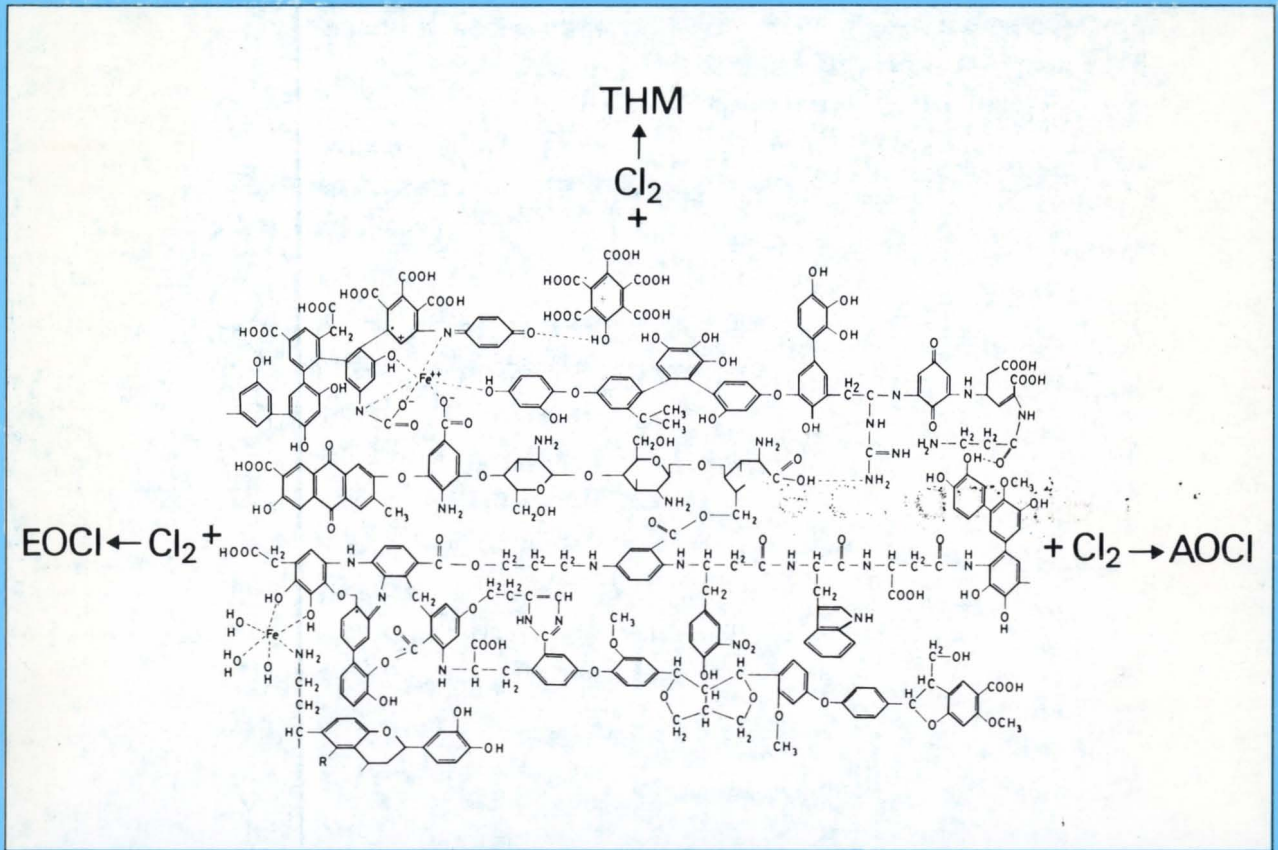


# neveneffecten van de chloring



NEVENEFFECTEN VAN DE CHLORING

Rapport van de Commissie Neveneffecten van de  
chloring

Mededeling nr. 74 van het KIWA

Eindredactie: dr. J.C. Kruithof

Nieuwegein, december 1984



INHOUD	1
VERANTWOORDING	6
SUMMARY	9
SAMENVATTING	18
1 INLEIDING	28
1.1 Historisch overzicht	28
1.2 Opzet van de mededeling	29
2 TOXICOLOGISCHE ASPECTEN VAN ENKELE DESINFECTIEMIDDELEN VOOR DRINKWATER	32
2.1 Inleiding	32
2.2 Chloor en nevenprodukten	33
2.3 Chloordioxyde en nevenprodukten	58
2.4 Chlooramine en nevenprodukten	68
2.5 Conclusies en aanbevelingen	72
Literatuur	75
3 CHLOORGEBRUIK BIJ DE NEDERLANDSE WATERLEIDINGBEDRIJVEN	84
3.1 Inleiding	84
3.2 Chloorgebruik voor de transport- chloring	85
3.3 Chloorgebruik voor de breekpunt- chloring	87
3.4 Chloorgebruik voor de proceschloring	88
3.5 Chloorgebruik voor de ijzer(II)-oxydatie	88
3.6 Chloorgebruik voor de nachloring	89
3.7 Totaal chloorgebruik	94
3.8 Discussie	95
3.9 Conclusies	99
Literatuur	101

4	GEHALOGENEERDE VERBINDINGEN IN NEDERLANDS DRINKWATER GEVORMD DOOR CHLORING	102
4.1	Inleiding	102
4.2	Drinkwater bereid uit grondwater	109
4.3	Drinkwater bereid uit geïnfil- treerd water	110
4.4	Drinkwater bereid uit spaar- bekkenwater	111
4.5	Discussie	112
4.6	Conclusies	122
	Literatuur	125
5	VORMING VAN GEHALOGENEERDE VER- BINDINGEN TIJDENS DE INDIVIDUELE CHLORINGEN EN OZONISATIE	126
5.1	Inleiding	126
5.2	Modelonderzoek	127
5.3	Vorming van gehalogeneerde ver- bindingen tijdens de transport- chloring	134
5.4	Vorming van gehalogeneerde ver- bindingen tijdens de breekpunt- chloring (overchloring)	141
5.5	Vorming van gehalogeneerde ver- bindingen tijdens de nachloring	149
5.6	Vorming van gehalogeneerde ver- bindingen tijdens ozonisatie	154
5.7	Discussie	157
5.8	Aanbevelingen	159
	Literatuur	161

6	VERWIJDERING VAN GEHALOGENEERDE VERBINDINGEN	162
6.1	Inleiding	162
6.2	Verwijdering van gehalogeneerde verbindingen door beluchting	162
6.3	Verwijdering van gehalogeneerde verbindingen door actieve kool- filtratie	166
6.4	Verwijdering van gehalogeneerde verbindingen door alternatieve adsorptiemiddelen	176
6.5	Verwijdering van gehalogeneerde verbindingen door oxydatie	179
6.6	Verlaging van het gehalte aan gehalo- geneerde verbindingen tijdens infil- tratie	180
6.7	Verwijdering van gehalogeneerde verbindingen door hyperfiltratie	185
6.8	Discussie	187
6.9	Aanbevelingen	190
	Literatuur	191
7	VERWIJDERING EN OMZETTING VAN THM- PRECURSORS	194
7.1	Inleiding	194
7.2	Precursorverwijdering door beluchting	195
7.3	Verwijdering van precursors door coagulatie	196
7.4	Precursorverwijdering door actieve koolfiltratie en ionenwisseling	200
7.5	Precursorverwijdering door toepas- sing van alternatieve adsorptie- middelen	213
7.6	Omzetting van precursors door ozonisatie	214
7.7	Precursorgedrag tijdens infiltratie	219

7.8	Precursorverwijdering door hyperfiltratie	222
7.9	Discussie	223
7.10	Aanbevelingen	226
	Literatuur	227
8	MOGELIJKHEDEN TOT AANPASSING VAN DE PROCESVOERING	230
8.1	Inleiding	230
8.2	Mogelijkheden tot beperking van het chloorgebruik in relatie tot de bedrijfsvoering	231
8.3	Toepassing van transportzuivering in plaats van transportchlooring	236
8.4	Technieken voor ammoniumverwijdering als alternatief voor de breekpuntchlooring	238
8.5	Filosofie betreffende de beperking/achterwegelating van de nachloring	243
8.6	Discussie	250
8.7	Aanbevelingen	251
9	TOEPASSING VAN ALTERNATIEVE DESINFECTIEMIDDELEN	253
9.1	Inleiding	253
9.2	Het gebruik van chloordioxyde	254
9.3	Het gebruik van monochlooramine	264
9.4	Conclusies	268
9.5	Aanbevelingen	268
	Literatuur	270
10	EVALUATIE	274
10.1	Inleiding	274
10.2	Toxicologische gegevens	275
10.3	Inventarisatie	276

10.4	Maatregelen	278
10.5	Alternatieven	280
10.6	Huidige stand van zaken	281
10.7	Toekomstige ontwikkelingen	282
11	AANBEVELINGEN	284
11.1	Aanbevelingen tot nader onderzoek	284
11.2	Prioriteitstelling	287
	Bijlage 1: Verklarende woordenlijst	289
	Bijlage 2: Gebruikte afkortingen	292



VERANTWOORDING

Deze mededeling die de stand van zaken weergeeft over de kennis van de neveneffecten van de chloring is opgesteld door de Commissie Neveneffecten van de Chloring.

Deze Commissie, die zich in de periode 1980-1984 aan deze taak gewijd heeft, was als volgt samengesteld:

- drs. G. Oskam, voorzitter,  
N.V. Waterwinningbedrijf Brabantse Biesbosch;
- dr. J.C. Kruithof, secretaris,  
Keuringsinstituut voor Waterleidingartikelen  
KIWA N.V.;
- drs. W. Bassie,  
N.V. Watermaatschappij Zuid-West-Nederland;
- J. Heijnen,  
Openbare Nutsbedrijven Enschede (tot november  
1982);
- ir. E.A. van Naerssen,  
Gemeentelijk Energiebedrijf Dordrecht;
- dr.ir. A.P. Meijers,  
N.V. Watertransportmaatschappij Rijn-  
Kennemerland;
- ir. J. van Puffelen,  
Duinwaterleiding van 's-Gravenhage;
- dr. J.J. Rook,  
Drinkwaterleiding Rotterdam;
- drs. L.J. Schultink,  
Provinciaal Waterleidingbedrijf van Noord-  
Holland;
- dr.ir. J.A. Schellart,  
Gemeentewaterleidingen Amsterdam (vanaf mei  
1982)
- ir. J.G.M.M. Smeenk,  
Gemeentewaterleidingen Amsterdam;

- ir. A.I.A. Soppe,  
Gemeentelijk Waterbedrijf Groningen;
- drs. L.A.C. Feij,  
Stichting Waterleidinglaboratorium Zuid;
- ir. J. Hrubec,  
Rijksinstituut voor Drinkwatervoorziening;
- ir. S.G. Bos, waarnemer,  
Staatstoezicht op de Volksgezondheid;
- dr. Trouwborst, waarnemer,  
Ministerie van Volksgezondheid en Milieuhygiëne,  
Staatstoezicht op de Volksgezondheid.

Tijdens de voorbereiding van de mededeling is door de volgende auteurs een bijdrage geleverd:

- dr. C.L.M. Poels: Toxicologische aspecten van enkele desinfectiemiddelen voor drinkwater;
- dr. J.C. Kruihof: Chloorgebruik bij de Nederlandse waterleidingbedrijven;
- dr. J.C. Kruihof: Gehalogeneerde verbindingen in Nederlands drinkwater gevormd door chloring;
- ir. J. Hrubec, dr. J.C. Kruihof, ir. E.A. van Naerssen, drs. G. Oskam en drs. L.J. Schultink: Vorming van gehalogeneerde verbindingen tijdens de individuele chloringen en ozonisatie;
- dr. J.C. Kruihof, dr. J.J. Rook en ir. J.G.M.M. Smeenk: Verwijdering van gehalogeneerde verbindingen;
- drs. W. Bassie, dr. J.C. Kruihof, ir. J. van Puffelen en ir. J.G.M.M. Smeenk: Verwijdering en omzetting van THM-precursors;
- drs. G. Oskam, dr. J.C. Kruihof, dr.ir. J. Schellart, ir. J.G.M.M. Smeenk en ir. A.I.A. Soppe: Mogelijkheden tot aanpassing van de procesvoering;
- ir. J. Hrubec: Toepassing van alternatieve desinfectiemiddelen.

Alle bijdragen zijn besproken in de Commissie "Neben-effecten van de chlooring" en daar waar nodig bijgesteld. Daarna zijn de hoofdstukken op elkaar afgestemd door een Redactiecommissie bestaande uit drs. L.A.C. Feij, dr. J.C. Kruithof, dr.ir. A.P. Meijers, drs. G. Oskam en ir. J. van Puffelen. De eindredactie, inleiding, evaluatie en samenvatting zijn verzorgd door dr. J.C. Kruithof.

## SUMMARY

After the discovery of trihalomethane (THM) production by drinking water chlorination, the Dutch Water Works and The Netherlands' Water Works' Testing and Research Institute KIWA N.V. have carried out many investigations in this field. In 1978 a first inventory of the available information was made by the KIWA Study Group "Chlorine". This inventory induced many investigations, which are coordinated by the new Committee "Side effects of Chlorination".

This report drafted by the Committee gives an overview of the results obtained since 1978. Usually only the results acquired by the Netherlands' Water Works and KIWA are presented. In some cases where no Dutch results are available, a literature overview is presented. This especially concerns the toxicological aspects of disinfectants and the feasibility of chlorine dioxide and monochloramine.

Chapter 2 reviews the toxicological aspects of the application of chlorine, chlorine dioxide and monochloramine. It has to be emphasized that few oxidized or halogenated reaction products have been identified, so only a very incomplete picture of the side effects can be given.

No literature data have been found showing that chlorine, chlorine dioxide or chloramine has an acute or chronic toxic effect on the consumer at practical concentration levels. The disinfectants itself cause no carcinogenic or mutagenic effects. Besides chloroform no carcinogenic or mutagenic reaction products have been established.

All disinfectants give rise to the formation of

mutagenic compounds at the same concentration level. Chlorine seems to induce a higher mutagenicity than chlorine dioxide or monochloramine although side effects of the last two disinfectants have hardly been investigated.

Epidemiological investigations show no causal relation between reaction products of chlorination and cancer. However some investigators suggest a relation between these products and the occurrence of tumors of bladder, large intestine and rectum. This suggestion and the increased mutagenic effect point to a potential risk for public health. For that reason a reduction of the content of reaction products must be pursued.

Further investigations into production, presence and relevance of genotoxic compounds together with epidemiological research into the relations between compounds present in the water and special types of cancer are needed. These results may lead to recommendations on toxicological grounds for a choice between either chlorine or chlorine dioxide or monochloramine.

Until now no disinfectant has to be preferred from a toxicological point of view. When chemical disinfection is needed preference has to be given to the agent of which the side effects can be prevented or eliminated most easily. Where possible chemical disinfection must be omitted completely (See chapter 8).

Chapter 3 deals with the amounts of chlorine used by the Dutch Water Works. In 1977/1978 it was recommended to reduce the side effects of chlorination by reduction of the chlorine dose for transport, breaking point and proces chlorination while maintaining post chlorination.

This recommendation led to a reduction of the amount of chlorine from 2100 tons in 1976 to 1250 tons in 1979 (41 %). The strongest reduction was attained by transport chlorination (23 %) followed by breaking point chlorination (9 %) and iron (II) oxidation (5 %). The amount of chlorine used for post chlorination was reduced by only 1 %.

The effect is mainly caused by omitting transport chlorination at low temperatures and by using a lower chlorine dose in summer.

A comparison of the side effects between the situation in 1976 and 1979 is hardly possible because of the few measurements carried out in 1976. Only for the THM-production a rough comparison is possible. In 1976 THM-concentrations much higher than 100 µg/l occurred, while in 1979 the highest concentration ever found was about 50 µg/l.

After 1979 on several locations the amount of chlorine used has further decreased. Some Water Works stopped post chlorination, while iron (II) oxidation was carried out with oxygen in the so called Lurgi process.

For the near future some water treatment plants consider the application of chlorine dioxide for transport disinfection.

Chapter 4 gives a review of the contents of chlorination by-products in drinking water in the Netherlands. In the period 1979/1980 the concentration of by-products of chlorination has been determined at all plants where chlorine is used. The results can be summarized as follows:

- The average THM-content in drinking water leaving the treatment plant varied between 1 and 38 µg/l. After a residence time in the distribution system of about 24 hours this content was found to be 3

to 45  $\mu\text{g}/\text{l}$ .

The THM-composition was found to be related to the pretreatment of the water. Chlorination following GAC filtration gives rise to the production of higher brominated compounds. Chlorination followed by infiltration or GAC filtration causes mainly chloroform.

A quantitative relationship between chlorine dose and THM content is not established. Transport chlorination hardly effects the THM content of drinking water, breaking point chlorination causes different effects, while post chlorination has a relatively large influence. The recommendation of 0.55  $\mu\text{mol}/\text{l}$  (70  $\mu\text{g}/\text{l}$  for chloroform) is nowhere exceeded.

- The THM formation potential (THMFP) of the drinking water varied between 0.4 and 2.9  $\mu\text{mol}/\text{l}$ . Only 1 to 50 % of the precursors are converted to THM. For the most ground water treatment plants and treatment plants processing infiltrated water this percentage is found to be 1 to 4 %; for surface water plants this percentage is as high as 21 to 50 %.

Since the THMFP is only partially converted to THM under practical conditions the chlorine dose determines the THM content of drinking water instead of the THMFP.

- The average extractable organochlorine (EOCl) content varied from 0 to 5  $\mu\text{g}/\text{l}$ , the adsorbable organochlorine (AOCl) content from 10 to 80  $\mu\text{g}/\text{l}$ . On a molar base this is about 0.8 to 30 times the THM content respectively. The conclusion is that especially the AOCl-content represents a very important group of halogenated compounds.

From the investigations it can be concluded that chlorine dose is a more important factor than THMFP

for THM formation. Post chlorination gives rise to the production of more brominated THM in water with a low organic carbon content. An important group of by-products are compounds contributing to the AOC1 concentration. Post chlorination with a relatively low chlorine dose causes high AOC1 contents. These two aspects indicate that post chlorination requires more attention in future.

Chapter 5 describes the effects and side effects of the individual chlorinations. The chapter is almost completely directed towards THM-production; EOC1 and AOC1 data are hardly available.

Laboratory experiments show a relationship between the breaking point curve and THM-production. Up to the top of the breaking point curve hardly any THM are formed. At slightly higher chlorine doses a strong THM production takes place. Further treatment leads to a strong THM formation at relatively low chlorine dose.

This phenomenon is affirmed by practical results. Transport chlorination with a chlorine/ammonia ratio of 2 to 3 gives rise to low THM contents; at a chlorine/ammonium ratio of about 20 the THM concentration is very high.

The same relation has been found with breakpoint chlorination experiments. A chlorine/ammonium ratio of 15 causes 10-20  $\mu\text{g}/\text{l}$  THM; a ratio of 36 yields 80  $\mu\text{g}/\text{l}$  THM.

Post chlorination causes relatively high THM contents, which are highest after advanced treatment and after application of more than one chlorination step.

In some cases ozonation seems to give rise to the formation of halogenated compounds, although the results are not very consistent.



Under current chlorination conditions transport chlorination causes low THM-contents, breaking point and post chlorination give rise to relatively high THM contents. Although only few EOCl and AOCl results are available it is clear that especially the AOCl-content represents a large group of by-products.

Chapter 6 deals with the removal of halogenated compounds. In spite of the conclusion that THM are poorly removed by adsorptive and oxidative processes, much attention has been paid to this subject.

At practical values of the air to water ratio intensive aeration removes THM rather poorly. GAC filtration removes THM completely, but for short filter runs only. GAC filtration can be applied to satisfy a THM criteria of 70  $\mu\text{g}/\text{l}$ . Alternative adsorbents give hopeful results. A practical application however seems far away.

Oxidation processes give no THM removal. During infiltration THM are removed by either volatilization, adsorption or biological degradation.

Hardly any results are available about the reduction of the EOCl and AOCl content. Reduction can be achieved by GAC filtration, infiltration or reverse osmosis.

Once again it has been established that THM removal from water cannot be achieved easily. Only by infiltration and GAC filtration during short filter runs a substantial THM removal can be achieved. The EOCl and AOCl content can be decreased by the same processes and reverse osmosis. More data for these two groups are needed.

In this chapter some additional information is included concerning the removal of trichloroethylene.

Intensive aeration, GAC filtration and combination of these processes offer perspectives for a high removal percentage.

In 1978 highest priority was given to THM precursor removal. For that reason many investigations have been carried out on this subject.

From all studied processes (aeration, coagulation, GAC filtration, ion exchange, alternative adsorption, ozonation, infiltration and reverse osmosis) only reverse osmosis proves to give a high removal percentage. All other processes give only a partial removal or only a substantial removal during short periods.

Investigations showed that a partial precursor removal does not lead to a reduction of the THM content under practical conditions and causes a shift to the production of brominated THM. This phenomenon is found by chlorination of coagulated water and especially by chlorination of a GAC filtrate after a short filter run.

For these two reasons precursor removal has been given a much lower priority. Much more attention has to be paid to THM production under practical conditions, especially at the end of the treatment system. As a measure for this THM production a "THMFP-consumer" determination is introduced. Once more it has been established that post chlorination has a substantial impact on chlorination side effects.

Besides THM precursors also other organic compounds are present in the water, which contribute to the EOC1 and especially the AOC1 content. Once again only few results are available.

Chapter 4 to 7 deal with production and removal of

halogenated compounds and with removal of THM precursors. Chapter 8 outlines the possibilities to reduce the use of chlorine in drinking water treatment.

The amount of chlorine used for transport chlorination may be reduced additionally by applying a transport purification instead. It has to be investigated if this option can get a general application.

The amount of chlorine being used for breaking point chlorination may be reduced by a selective water intake together with a biological removal of ammonia.

Much attention has been paid to the reduction or even the abolition of the post chlorination. When the bacteriological and virological condition of the water do not justify a post disinfection, the use of chlorine at this treatment stage can be omitted. This will be the case when several physical, mechanical and biological processes are present in the treatment process and especially when a slow sand filtration is used as a final barrier.

When the use of chemical disinfectants cannot be completely omitted application of alternative disinfectants may be considered. Chapter 9 is concerned with this subject. As in chapter 2 only aspects of chlorine dioxide and monochloramine are presented.

Chlorine dioxide is a strong disinfectant, which is not pH dependent. At ambient pH chlorine dioxide is a rather stable compound, which does not give rise to the production of THM. For these two reasons chlorine dioxide seems to be a good substitute for chlorine when transport or post disinfection is

required. Before application can be considered more information is needed about the production of toxic compounds and about the side effects of the anorganic reaction products chlorite and chlorate.

Monochloramine is a stable, rather weak disinfectant. It can have applications in transport disinfection where a complete disinfection is not necessary. Hardly any information is available about the possible side effects.

Prior to a decision about chlorine dioxide or chloramine being a substitute for chlorine, a toxicological evaluation of both disinfectants is needed.

At the end of the state of the art report the most important results are summarized. The following points are emphasized:

- The toxicological aspects of chlorine, chlorine dioxide and monochloramine have to be studied before application can be considered.
- The formation of high molecular organohalogens, play a very important part quantitatively.
- The importance of post chlorination with respect to the quantity and the composition of the by-products.
- The declined importance of removal of THM precursors. Of more relevance may be the removal of organics causing high molecular organohalogens upon chlorination.
- The abolition of transport and post chlorination or the use of chlorine dioxide or chloramine for this purpose.

Recommendations are given for further investigations.

## SAMENVATTING

Nadat in 1974 door verschillende onderzoekers in Nederland en in het buitenland is aangetoond dat bij de chloring van water trihalomethanen (THM) gevormd kunnen worden, hebben de Nederlandse waterleidingbedrijven en het KIWA veel onderzoek verricht op dit gebied. Een eerste inventarisatie van de beschikbare kennis heeft in 1978 plaatsgevonden door de ad hoc Werkgroep "Chloor" van het KIWA. Deze inventarisatie heeft geleid tot nader onderzoek, dat vanaf 1980 wordt begeleid door de Commissie "Neveneffecten van de chloring". Dit door de Commissie opgestelde rapport beoogt een overzicht te geven over de sinds 1978 verkregen resultaten. Meestal is volstaan met het weergeven van door de Nederlandse waterleidingbedrijven en het KIWA verkregen resultaten. Daar waar nodig wordt melding gemaakt van de buitenlandse literatuur. Dit betreft vooral de toxicologische aspecten van desinfectiemiddelen en de toepassing van alternatieve desinfectiemiddelen.

In hoofdstuk 2 is een evaluatie gegeven van de in de literatuur aanwezige informatie over de toxicologische aspecten van het gebruik van chloor, chloordioxyde en chlooramine. Vooraf zij het benadrukt dat slechts een zeer beperkt gedeelte van de geoxydeerde of gehalogeneerde reactieproducten is geïdentificeerd, zodat slechts een zeer onvolledig beeld van de toxicologische aspecten gegeven kan worden.

In de literatuur zijn geen gegevens voorhanden waaruit blijkt dat chloor, chloordioxyde, chlooramine bij de gebruikte doseringen en hun nevenproducten een acuut of chronisch toxisch effect op de consument uitoefenen.

De desinfectiemiddelen zelf zijn niet carcinogeen of mutageen. Naast chloroform zijn er ook geen carcinogene reactieprodukten aangetoond.

Wel is aangetoond dat toepassing van chloor, chloordioxyde en chlooramine leidt tot de vorming van mutagene stoffen, waarbij chloor een hogere mutageniteit lijkt te induceren dan vergelijkbare doses chloordioxyde of chlooramine. Aan de neven-effecten van chloordioxyde en chlooramine is echter duidelijk minder aandacht besteed.

Elders verricht epidemiologisch onderzoek heeft geen causaal verband aangetoond tussen door chlooring gevormde produkten en kanker. Wel suggereren sommige onderzoekers een relatie tussen reactieprodukten en tumoren van blaas, dikke darm en endeldarm. Deze suggestie en het verhoogde mutagene effect duiden op een potentieel gevaar voor de volksgezondheid. Een verlaging van het gehalte aan reactieprodukten dient dan ook nagestreefd te worden.

De betekenis van de gevonden effecten voor de gezondheid van de mens in relatie tot het gebruik van chloor is echter nog onvoldoende duidelijk om op grond hiervan stringente beslissingen te nemen. Verder onderzoek naar de vorming, aanwezigheid en betekenis van genotoxische stoffen alsmede epidemiologisch onderzoek naar de relatie tussen aanwezige stoffen en bepaalde vormen van kanker is gewenst. Deze resultaten kunnen leiden tot aanbevelingen op toxicologische gronden, waarbij een voorkeur kan worden uitgesproken voor chloor, chloordioxyde of chlooramine.

Tot op heden zijn er te weinig gegevens voorhanden om op toxicologische gronden een voorkeur uit te spreken. Indien een desinfectiemiddel noodzakelijk is, verdient dat middel de voorkeur waarbij de nadelen in de sterkste mate voorkomen of geëlimi-

neerd kunnen worden. Het verdient aanbeveling om de chemische desinfectie en met name de nadesinfectie, indien de mogelijkheden daartoe aanwezig zijn, achterwege te laten (zie hoofdstuk 8).

In hoofdstuk 3 is aandacht geschonken aan het chloorgebruik bij de Nederlandse waterleidingbedrijven. In 1977/1978 was één van de aanbevelingen om de neveneffecten van de chloring te beperken de reductie van het chloorgebruik bij transport-, breekpunt- en proceschloring onder handhaving van de nachloring. Mede gebaseerd op deze aanbeveling is in het tijdvak 1976-1979 het chloorgebruik sterk teruggebracht. Van 2100 ton per jaar in 1976 is dit teruggebracht tot 1250 ton per jaar in 1979; dit is een reductie van 41 %. De sterkste reductie is geëffectueerd bij de transportchloring (23 %), gevolgd door de breekpuntchloring (9 %) en de ijzer(II)-oxydatie (5 %). Conform de aanbeveling is in deze periode de reductie van het chloorgebruik voor de nachloring beperkt gebleven (1 à 2 %).

Uiteraard zijn deze reducties gekoppeld aan de door de bedrijven getroffen maatregelen. De sterkste reductie is veroorzaakt door het achterwege laten van de transportchloring bij lage temperatuur en door een minder hoge chloordosis in de zomer.

Een goede vergelijking van het door de chloring veroorzaakte neveneffect in 1976 en 1979 is nauwelijks mogelijk door een gebrek aan metingen in 1976. Alleen voor het THM-gehalte is een ruwe vergelijking te maken. In 1976 kwamen THM-gehalten ver boven de 100 µg/l voor, in 1979 was het hoogste gehalte 53 µg/l.

Ook na 1979 is op sommige locaties het chloorgebruik verder teruggedrongen. Mede door de veran-

derde inzichten is op enige locaties de nachloring afgebouwd, terwijl de ijzer(II)-oxydatie volgens het zogenaamde Lurgi-proces plaatsvindt. In de naaste toekomst kan verwacht worden dat op sommige locaties voor de transportchloring chloordioxyde in plaats van chloor zal worden toegepast.

Hoofdstuk 4 gaat in op de gehalten aan nevenprodukten van de chloring in het Nederlandse drinkwater. In de periode 1979/1980 zijn voor alle chloorgebruikende waterleidingbedrijven de gehalten aan nevenprodukten van de chloring bepaald. De verkregen resultaten zijn als volgt samen te vatten:

- het gemiddelde THM-gehalte in drinkwater bij het verlaten van het pompstation varieerde van 1-38 µg/l. Na een verblijftijd van 48 uur in het distributiesysteem bedroeg dit 3-45 µg/l. De samenstelling van het THM-gehalte blijkt samen te hangen met de mate van voorzuivering. Chloring na koolfiltratie leidt tot de vorming van sterk gebromeerde THM, chloring gevolgd door infiltratie of koolfiltratie leidt tot voornamelijk  $\text{CHCl}_3$  in het water.

Er ontbreekt een eenduidig kwantitatief verband tussen chloordosis en THM-gehalte. Kwalitatief gezien blijkt transportchloring nauwelijks, breekpuntchloring wisselend en nachloring sterk het THM-gehalte te beïnvloeden.

De concept-aanbeveling van de VEWIN voor het THM-gehalte van 0,55 µmol/l is nergens overschreden;

- de THMFP van het reine water bedroeg 0,4-2,9 µmol/l. Hiervan wordt 1-50 % omgezet in THM. Voor de meeste grondwater- en infiltratiebedrijven is dit percentage 1-4 %, voor de oppervlaktewaterbedrijven 21-50 %. De THMFP wordt



dus maar voor een deel omgezet in THM. Voor de praktijk is veeleer de chloordosis bepalend voor het THM-gehalte dan de THMFP;

- het gemiddelde EOCl-gehalte bedroeg 0-5 µg/l, het gemiddelde AOCl-gehalte 10-80 µg/l. Op molaire basis is dit 0,8 x, respectievelijk 30 x het THM-gehalte. Kwantitatief gezien speelt dus vooral het AOCl-gehalte een zeer belangrijke rol.

Uit het onderzoek is dus naar voren gekomen dat naast het THM-gehalte vooral het AOCl-gehalte een zeer belangrijke rol speelt in kwantitatief opzicht. Niet de THMFP maar vooral de chloordosis is in sterke mate bepalend voor het THM-gehalte. Dit blijkt eens te meer bij de nachloring van verregaand gezuiverd water, waarbij een verschuiving optreedt naar de vorming van meer gebromeerde THM. Hierdoor en door de hoge AOCl-gehalten staat juist de nachloring sterk ter discussie.

Naast de kwantificering van het totaaleffect van alle chloringen bij de drinkwaterbereiding is ook onderzoek verricht naar het effect per individuele chloring. Hieraan is aandacht besteed in hoofdstuk 5. Het hoofdstuk heeft bijna alleen betrekking op de vorming van THM; EOCl- en AOCl-gegevens zijn nagenoeg niet voorhanden.

Uit modelonderzoekingen blijkt dat er een relatie is tussen de breekpuntkromme en de THM-vorming. Tot de top in de breekpuntkromme worden nauwelijks THM gevormd, direct daarboven vindt een sterke THM-vorming plaats. Naarmate de zuivering voortschrijdt treedt bij lage chloordoseringen reeds een relatief sterke THM-vorming op.

Dit verschijnsel is bevestigd door in de praktijk verkregen resultaten. Bij transportchloring met een  $\text{Cl}_2/\text{NH}_4^+$ -verhouding van 2 à 3 worden lage THM

gehalten gevonden, bij een  $\text{Cl}_2/\text{NH}_4^+$ -verhouding van 20 is het THM-gehalte zeer hoog. Ook bij de breekpuntchloring is dit verband gevonden. Een  $\text{Cl}_2/\text{NH}_4^+$ -verhouding van 15 leidt tot een THM-gehalte van 10-20  $\mu\text{g}/\text{l}$ , een verhouding van 36 tot een THM-gehalte van 80  $\mu\text{g}/\text{l}$ .

Bij de nachloring worden relatief veel THM gevormd. Er komen gehalten voor van 0,015 - 0,176  $\mu\text{mol}/\text{l}$ . De hoogste gehalten zijn aangetroffen na verre-gaande zuivering en bij toepassing van meerdere chloringen.

Er zijn enige aanwijzingen dat in sommige gevallen ozonisatie leidt tot de vorming van gehalogeneerde produkten. Het beeld is echter geenszins eendui-dig.

Onder tegenwoordig gebruikelijke omstandigheden is de THM-vorming bij de transportchloring dus vrij beperkt. Relatief hoge THM-gehalten zullen voorko-men na breekpunt- en nachloring. Naast de THM-vor-ming zullen de  $\text{EOCl}$ - en vooral de  $\text{AOCl}$ -vorming een belangrijke rol kunnen spelen. Vooral per indivi-duele chloring zijn hiervoor echter nog slechts zeer weinig gegevens voorhanden.

Hoofdstuk 6 gaat in op de verwijdering van gehalo-geneerde verbindingen. Ondanks het feit dat in 1978 geconcludeerd is dat THM door adsorptieve en oxydatieve processen slechts matig verwijderd kun-nen worden, is hier relatief veel aandacht aan be-steed.

Met intensieve beluchting zijn THM bij praktische lucht/water verhoudingen tamelijk slecht te ver-wijderen. Koolfiltratie geeft, vooral voor chloro-form, slechts gedurende korte filterlooptijden een volledige verwijdering. Koolfiltratie is wel toe-pasbaar wanneer er gewerkt wordt met een criterium van bijvoorbeeld 70  $\mu\text{g}/\text{l}$ .

Hoopvolle resultaten zijn verkregen met behulp van alternatieve adsorptiemiddelen. Een praktische toepassing lijkt economisch echter nog niet haalbaar. Oxydatieve processen blijken nauwelijks een reductie van het THM-gehalte te effectueren. Infiltratie geeft een sterke reductie van het THM-gehalte, vooral voor wat betreft de meer gebroederde componenten.

Ook hier zijn slechts weinig gegevens voorhanden betreffende het EOCl- en AOCl-gehalte. Koolfiltratie geeft een reductie van beide gehalten, waarbij de filterlooptijden duidelijk langer zijn dan bij de THM-verwijdering. Ook infiltratie en hyperfiltratie geven een sterke reductie van het EOCl- en AOCl-gehalte.

THM zijn dus inderdaad moeilijk uit water te verwijderen. Alleen infiltratie en gedurende relatief korte filterlooptijden koolfiltratie bieden een enigszins gunstig perspectief. Een reductie van het AOCl- en EOCl-gehalte is te effectueren door koolfiltratie, infiltratie en hyperfiltratie. Op dit gebied zijn nadere gegevens dringend gewenst. Aanvullend zijn enige gegevens betreffende de verwijdering van trichlooretheen opgenomen. Zowel beluchting, koolfiltratie als toepassing van alternatieve adsorptiemiddelen bieden uitstekende perspectieven voor een goede verwijdering.

Een zeer hoge prioriteit kreeg in 1978 de omzetting c.q. verwijdering van THM-precursors. Op dit gebied is dan ook zeer veel onderzoek verricht, dat is samengevat in hoofdstuk 7. Het blijkt dat van alle bestudeerde processen te weten beluchting, coagulatie, koolfiltratie, ionenwisseling, alternatieve adsorptie, ozonisatie, infiltratie en hyperfiltratie alleen hyperfiltratie een zeer sterke precursorverwijdering geeft. Alle andere

processen geven een gedeeltelijke of slechts korte tijd een aanzienlijke reductie.

Uit het verrichte onderzoek is gebleken dat een gedeeltelijke THM-precursorreductie niet leidt tot een reductie van het THM-gehalte onder praktijkomstandigheden omdat niet het precursorgehalte maar de chloordosis hiervoor bepalend is. Tevens treedt een verschuiving op naar de vorming van sterker gebromeerde THM. Dit is geconstateerd na coagulatie, infiltratie en vooral bij koolfiltratie na korte filterlooptijden.

Door deze constatering heeft de verwijdering van THM-precursors een lagere prioriteit gekregen. Grote aandacht verdient de THM-vorming onder praktijkomstandigheden en wel vooral aan het eind van het proces. Hiertoe is een consumentgerichte bepaling (de THMFP-consument) geïntroduceerd, die deze vorming beschrijft. Eens te meer komt hierdoor de aandacht te liggen op de beperking van de nachloring.

Naast THM-precursors zijn er ook verbindingen die door chloring het EOCl- en vooral het AOCl-gehalte verhogen. Hierover is wederom bijzonder weinig informatie voorhanden. Er zijn aanwijzingen dat onder voor de nachloring gebruikelijke omstandigheden het organische stofgehalte en niet de chloordosis bepalend is voor het AOCl-gehalte. Dit aspect dient echter nader onderzocht te worden.

In de hoofdstukken 4 tot en met 7 is uitgebreid ingegaan op de vorming en verwijdering van gehalogeneerde verbindingen en de verwijdering van THM-precursors. Hoofdstuk 8 gaat in op enige mogelijkheden om in de procesvoering het chloorgebruik te reduceren en zodoende de neveneffecten te beperken.

Het chloorgebruik voor de transportchloring kan

verder worden beperkt door deze chloring te vervangen door een transportzuivering. Onderzocht dient te worden of deze al op een locatie in gebruik zijnde zuivering algemeen toepasbaar is.

Het chloorgebruik voor de breekpuntchloring kan sterk gereduceerd worden door een selectief waterinnamebeleid in samenhang met een biologische ammoniumverwijdering.

Veel aandacht verdient de beperking c.q. afschaffing van de nachloring. Indien de bacteriologische of virologische gesteldheid van het water hier geen aanleiding toe geeft zou de nachloring achterwege kunnen blijven. Dit kan plaatsvinden wanneer meerdere fysische, mechanische en biologische processen in het zuiveringsproces aanwezig zijn. Van groot belang hierbij lijkt een langzame zandfiltratie als laatste zuiveringsstap.

Wanneer de chemische desinfectie niet volledig kan worden afgeschaft kan de toepassing van een alternatief desinfectiemiddel worden overwogen. Hieraan is in hoofdstuk 9 aandacht besteed. Evenals in hoofdstuk 2 zijn ook hier alleen enige aspecten van chloordioxyde en monochlooramine behandeld.

Chloordioxyde heeft een sterk desinfecterend vermogen dat onafhankelijk is van de pH, heeft een lage vervalsnelheid en vormt geen THM. Chloordioxyde lijkt dan ook een goed alternatief voor toepassing bij transport- en nadesinfectie. Zoals reeds in hoofdstuk 2 vermeld, is er echter nog weinig bekend over de vorming van toxische organische stoffen en over de neveneffecten van de anorganische reactieproducten chloriet en chloraat.

Monochlooramine heeft een zwak desinfecterend vermogen en een lage vervalsnelheid. Het lijkt bruikbaar voor de transportdesinfectie waarbij geen volledige desinfectie nodig is. Er is slechts zeer

weinig bekend over de vorming van nevenprodukten. Van beide desinfectiemiddelen dienen de neveneffecten nader onderzocht te worden voordat tot een toepassing voor transport- en/of nadesinfectie kan worden overgegaan.

In een evaluatie zijn de belangrijkste resultaten nogmaals geaccentueerd. Hierbij ligt de nadruk op de volgende punten:

- de toxicologische aspecten van chloor, chloordioxyde en chlooramine die nader onderzocht dienen te worden;
- de vorming van hoogmoleculaire organohalogenen, gemeten als het AOCl-gehalte, die naast THM zowel kwantitatief als kwalitatief een zeer belangrijke rol spelen;
- het grote belang van de nachloring voor zowel de hoeveelheid als de samenstelling van de gevormde nevenprodukten;
- het afgenomen belang dat aan het THM-precursor-gehalte wordt toegekend. Wel van belang kan zijn de reductie van het gehalte aan verbindingen die bij chloring het AOCl-gehalte verhogen.
- de afschaffing van de transport- en nachloring of de vervanging van chloor hierbij door chlooramine of chloordioxyde.

De mededeling wordt afgesloten met enige aanbevelingen voor nader onderzoek die op deze onderwerpen zijn gebaseerd.

## 1 INLEIDING

### 1.1 Historisch overzicht

In 1974 is door verschillende onderzoekers zowel in Nederland als in het buitenland aangetoond dat bij de chloring van water trihalomethanen (THM) gevormd kunnen worden. De produktie van THM blijkt onder meer samen te hangen met de concentratie van in het water aanwezige humusstoffen (precursors). Uit bepaalde onderzoeken is het vermoeden gerezen dat THM uit toxicologisch oogpunt minder gewenst zouden zijn. Derhalve is het noodzakelijk gebleken te onderzoeken hoe deze en andere nadelige neveneffecten vermeden of beperkt kunnen worden. Om de beschikbare kennis over deze problematiek te inventariseren heeft het KIWA in 1977 de ad hoc Werkgroep "Chloor" ingesteld. Deze Werkgroep heeft in 1978 zijn eindrapport geschreven en hierin aanbevolen dat:

- voor desinfectie chloor slechts vervangen mag worden door een ander desinfectiemiddel dat minstens even effectief is en minder schadelijke neveneffecten heeft;
- THM onder in 1977 gebruikelijke procescondities niet door beluchting, adsorptie en oxydatie te verwijderen zijn;
- een verlaging van het THM-gehalte bereikt moet worden door beperking van het chloorgebruik en door precursorverwijdering voorafgaand aan de chloring.

Gebaseerd op deze aanbevelingen is door de waterleidingbedrijven in samenwerking met het KIWA veel onderzoek verricht.

Deze mededeling beschrijft de belangrijkste aspecten van het verrichte onderzoek.

## 1.2 Opzet van de mededeling

In de mededeling wordt achtereenvolgens aandacht besteed aan de toxicologische aspecten, het chloorgebruik, de kwantificering van de nevenprodukten in het drinkwater en de vorming van nevenprodukten tijdens een bepaald proces. Daarna worden de verwijdering van gehalogeneerde produkten en THM-precursors behandeld en tenslotte wordt ingegaan op de alternatieven voor het gebruik van chloor.

Hoofdstuk 2 behandelt de toxicologische aspecten van chloor, chloordioxyde en chlooramine. Er wordt uitgebreid ingegaan op de neveneffecten van chloor voor wat betreft de vorming van chloroform terwijl ook aandacht wordt geschonken aan de vorming van gebromeerde THM. In beperkte mate wordt ingegaan op de vorming van andere gehalogeneerde produkten. Bij het gebruik van  $\text{ClO}_2$  wordt nagenoeg alleen ingegaan op de eigenschappen van  $\text{ClO}_2$  zelf en op eigenschappen van de anorganische reactieprodukten chloriet en chloraat. Door gebrek aan gegevens wordt nauwelijks aandacht geschonken aan organische nevenprodukten.

Tenslotte wordt kort ingegaan op de neveneffecten van het gebruik van chlooramine.

Hoofdstuk 3 geeft een overzicht van het chloorgebruik bij de Nederlandse Waterleidingbedrijven voor de jaren 1976 en 1979. Achtereenvolgens wordt het chloorgebruik in beide jaren voor transport-, breekpunt- en proceschloring, ijzer(II)-oxydatie en nachloring behandeld. Ook het totale chloorverbruik wordt vermeld. Tenslotte wordt ingegaan op de reductie van het chloorverbruik, die na 1979 heeft plaatsgevonden.



Hoofdstuk 4 geeft een kwantificering van de neven-effecten van de chloring bij waterleidingbedrijven die bij de zuivering chloor gebruiken. Voor alle drinkwatertypen wordt het THM-gehalte bij het verlaten van het pompstation en na een verblijftijd van 48 uur in het distributiesysteem, de THMFP (een maat voor het gehalte aan THM-precursors), het EOCl- (extraheerbaar organisch chloor) en het AOCl- (adsorbeerbaar organisch chloor) gehalte gegeven voor de periode 1979/1980. Waar mogelijk worden deze gehalten vergeleken met de gehalten uit 1975/1976. De gegevens hebben betrekking op gezuiverd grondwater met nachloring, gezuiverd duinfiltraat met transport- en/of nachloring en gezuiverd spaarbekkenwater met transport- en/of breekpunt- en/of nachloring.

Hoofdstuk 5 behandelt de vorming van gehalogeneerde verbindingen. Eerst wordt een modelonderzoek beschreven voor de chloring van Biesbosch-, Andelse Maas- en IJsselmeerwater. Hieruit kan voor een momentopname worden vastgesteld welke THM-gehalten bij transport- en breekpuntchloring verwacht kunnen worden. Daarna wordt ingegaan op de beschikbare bedrijfsgegevens betreffende transport-, breekpunt- en nachloring. Ook wordt aandacht besteed aan de THM-vorming bij ozonisatie zonder verdere toepassing van chloor.

In hoofdstuk 6 wordt ingegaan op de verwijdering van gehalogeneerde verbindingen, hoofdstuk 7 behandelt de verwijdering en omzetting van THM-precursors. Achtereenvolgens wordt het effect beschreven van beluchting, coagulatie, actieve koolfiltratie, ionenwisseling, toepassing van alternatieve adsorptiemiddelen, ozonisatie, infiltratie en hyperfiltratie.

In hoofdstuk 8 en 9 worden enige alternatieven voor het gebruik van chloor gegeven. Dit betreft onder andere de ammoniumverwijdering door biologische processen en de toepassing van transportzuivering in plaats van transportchloring. Tevens wordt uitgebreid ingegaan op de gedachtengang die er toe kan leiden de chloordosering voor de nachloring af te bouwen.

Van de alternatieve desinfectiemiddelen wordt evenals in hoofdstuk 2 aandacht besteed aan  $\text{ClO}_2$  en chlooramine. Behandeld worden het desinfecterend vermogen, de organische en anorganische nevenprodukten terwijl een korte toxicologische evaluatie wordt gegeven.

De mededeling wordt afgesloten met een evaluatie van de verkregen resultaten en met aanbevelingen voor nader onderzoek.

2 TOXICOLOGISCHE ASPECTEN VAN ENKELE DESINFECTIEMIDDELEN VOOR DRINKWATER

2.1 Inleiding

Voor de ontsmetting van drinkwater kunnen verschillende desinfectiemiddelen gebruikt worden. In Nederland is chloor het meest toegepaste desinfectiemiddel. Door de ontdekking dat onder invloed van chloor haloformen en andere gehalogeneerde verbindingen in drinkwater voor kunnen komen (lit. 2.1, 2.2), is gezocht naar alternatieve desinfectiemiddelen die toxicologisch gezien minder neveneffecten hebben. De twee belangrijkste alternatieve desinfectiemiddelen zijn chloordioxyde en chlooramine. Naast hun bactericide werking, reageren alle chemische desinfectiemiddelen met in water aanwezige organische verbindingen. Deze reactie geeft aanleiding tot de vorming van gehalogeneerde en geoxydeerde verbindingen. Dit betekent dat naast de aanwezigheid van het toegepaste desinfectiemiddel ook deze "nevenprodukten" in het drinkwater kunnen voorkomen.

Een aantal nevenprodukten is geïdentificeerd met behulp van gaschromatografie en massaspectrometrie. Voor zover van deze stoffen toxiciteitsgegevens bekend zijn, zullen deze geëvalueerd worden. Van de fractie verbindingen waarvan de identiteit niet bekend is, en er mag verwacht worden dat hiertoe een groot deel van de gechloorde en geoxydeerde verbindingen behoort, is een toxicologische evaluatie niet mogelijk. Een en ander betekent dat slechts een beperkt beeld van de toxicologische aspecten van de drie genoemde desinfectiemiddelen kan worden gegeven.

## 2.2 Chloor en nevenprodukten

In Nederland bedraagt onder normale bedrijfsomstandigheden de chloorconcentratie in het leidingwater af pompstation niet meer dan 1,0 mg/l. Voordat het leidingwater de consument bereikt is de chloorconcentratie in de meeste gevallen dusdanig afgenomen, dat er geen chloor meer kan worden aangetoond (detectiegrens circa 0,01 mg/l). Een behandeling van de toxicologische aspecten van chloor zelf is dan ook niet nodig.

Toepassing van chloor als desinfectiemiddel voor drinkwater leidt tot de vorming van gehalogeneerde en geoxydeerde verbindingen. Over het voorkomen en de identiteit van de geoxydeerde verbindingen is nog zo weinig bekend dat een toxicologische evaluatie niet mogelijk is ook al kunnen deze een belangrijke rol spelen. Zij worden dan ook verder buiten beschouwing gelaten.

Over de gehalogeneerde verbindingen is veel meer bekend. Om praktische en historische redenen wordt onderscheid gemaakt tussen:

- a. trihalomethanen
- b. overige gehalogeneerde organische verbindingen.

### 2.2.1 Trihalomethanen

Van de verbindingen die onder invloed van chloring van water ontstaan, vormen de trihalomethanen de meest onderzochte groep, onder andere omdat zij goed analyseerbaar zijn en de concentraties van de vier trihalomethanen (chloroform, broomdichloormethaan, dibroomchloormethaan en bromoform) relatief hoog zijn.

Vooraf wanneer chloor toegepast wordt tijdens de beginfase van de drinkwaterbereiding (uit opper-

vlaktewater), komt chloroform in de hoogste concentratie voor. Concentraties rond de 0,1 mg/l chloroform zijn medio de zeventiger jaren herhaaldelijk aangetoond. Momenteel ligt de chloroformconcentratie in Nederland in de meeste gevallen beneden de 0,05 mg/l.

De toxicologische aspecten van chloroform zullen apart besproken worden omdat chloroform als een carcinogene stof bekend staat en veel gegevens bekend zijn over de toxicologische aspecten van chloroform. De overige drie trihalomethanen zullen gezamenlijk worden besproken.

#### Chloroform

##### a. 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 kan tot ademhalingsverlamming en vervolgens tot sterfte leiden. De narcotische concentratie van chloroform voor de mens ligt bij 63 g/m<sup>3</sup> in lucht; 90 g/m<sup>3</sup> in lucht leidt tot collaps. Bij langdurige narcose neemt de bloeddruk af en treedt beschadiging van de hartspieren op. Als nawerking treden vaak hart-, leverbeschadiging (geelzucht, leververvetting, celsterfte) en nierbeschadiging op. Wegens hart- en leverbeschadiging wordt chloroform niet meer gebruikt als narcoticum voor de mens.

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

Tabel 1 - Fysiologische reacties van de mens op verschillende concentraties van chloroform (lit. 2.3)

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

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

Onderzoek naar de acute toxiciteit van chloroform bij muizen gaf als resultaat dat de LD50, oraal\* 1120 mg/kg lichaamsgewicht bedroeg (lit. 2.4).

\* LD50, oraal: 1120 mg/kg betekent dat orale toediening van 1120 mg chloroform per kg lichaamsgewicht voor 50 % van de proefdieren (hier muizen) binnen 1 week dodelijk is.

Conclusie:

Gezien de waarden in tabel 1 en de LD50-waarde van chloroform voor muizen is duidelijk dat chloroform in concentraties van  $\leq 0,05$  mg/l niet acuut toxisch is voor de mens.

b. Chronische toxiciteit

Ten aanzien van de chronische toxiciteit van chloroform in lucht staan opvallend weinig gegevens ter beschikking, terwijl er nog minder gegevens zijn betreffende de orale chronische toxiciteit.

Door Schwetz (lit. 2.5) is aangetoond, dat chloroform bij inhalatie tijdens de zwangerschap van de rat reeds in een concentratie van  $147 \text{ mg/m}^3$  lucht in lichte mate toxisch was voor het embryo en de foet terwijl hogere concentraties in sterke mate embryotoxisch en foetotoxisch waren.

Oraal toegediende chloroform tijdens de zwangerschap van ratten in doses van  $126 \text{ mg/kg/dag}$  leidde tot gebrek aan eetlust en gewichtsverlies. Doses van  $316 \text{ mg/kg/dag}$  veroorzaakten lever- en nierbeschadiging.

Bij konijnen traden dezelfde verschijnselen op bij doseringsniveaus van respectievelijk  $63$  en  $100 \text{ mg/kg/dag}$ . Er werden geen vruchtbeschadigende afwijkingen gevonden (lit. 2.6).

Munson e.a (lit. 2.4) voerden een subchronische 90-dagen-test uit met muizen waarbij de chloroform oraal werd toegediend.

De laagste concentratie chloroform waarbij nog een effect werd vastgesteld bedroeg  $50 \text{ mg}$  per kg lichaamsgewicht per dag terwijl de hoogste concentratie waarbij geen effect gevonden werd  $12,5 \text{ mg/kg/dag}$  bedroeg. Aangezien de proefduur niet lang genoeg is geweest om de chronische toxiciteit

teit te bepalen (de proefduur bij muizen moet dan ongeveer 2 jaar zijn) mag hieruit geen toelaatbare hoeveelheid voor de mens berekend worden.

Jorgenson e.a (lit. 2.7) vonden bij een proef met ratten met concentraties van 900 en 1800 mg/l chloroform (overeenkomstig met circa 85 respectievelijk 135 mg/kg/dag) in drinkwater na 18 maanden afwijkingen in de samenstelling van het bloed alsmede in de activiteit van enkele serumenzymen. Effecten op de groei en sterfte die toegeschreven kunnen worden aan chloroform werden niet geconstateerd. Bij muizen werden tot een dosering van 1800 mg/l chloroform in het geheel geen effecten gevonden die toegeschreven kunnen worden aan chloroform.

#### Conclusie:

Uit de resultaten van de verschillende onderzoeken mag voorlopig geconcludeerd worden dat de chronische toxiciteit van chloroform zodanig is dat niet verwacht mag worden dat concentraties zoals die thans in drinkwater voorkomen (tot 0,05 mg/l) toxische effecten te zien zullen geven bij de mens.

#### c. Carcinogeniteit

De oudste proeven met betrekking tot de carcinogeniteit van chloroform dateren van 1945.

Eschenbrenner en Miller (lit. 2.8) voerden toen een experiment uit met vijf verschillende stammen muizen van beiderlei geslacht. De muizen ontvingen dertig orale doses van respectievelijk 0,1; 0,2; 0,4; 0,8 en 1,6 ml/kg chloroform. De chloroform was opgelost in olijfolie en de doses werden om de vier 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 alle vrouwtjes van de 0,4 en 0,8 ml/kg groepen werden niet metastaserende hepatomen en levercirrhose waargenomen. De lagere doseringen en de controlegroepen lieten geen hepatomas zien.

Door Roe e.a werden verschillende onderzoeken naar de chronische toxiciteit gedaan met behulp van muizen, ratten en honden (lit. 2.9 - 2.11). Aan mannelijke muizen werd 17 of 60 mg/kg/dag chloroform toegediend op 6 dagen per week, gedurende 80 weken. Bij mannelijke muizen van 3 stammen (C57 BL, CBA en CF/1) werd geen effect van de behandeling op enige vorm van neoplasma gevonden. In mannelijke muizen van een vierde stam (ICI) werd met de hoogste dosering chloroform een significante toename in de tumorfrequentie van de nieren waargenomen. Dosering van chloroform in arachide olie gaf alleen in de hoogste dosering nog een grotere toename in de niertumorfrequentie. De dosering van 17 mg/kg/dag  $\text{CHCl}_3$  gaf geen verhoging van de niertumorfrequentie ten opzichte van de controlegroep. In een studie met SPF Sprague Dawley ratten waaraan gedurende tachtig weken dagelijks 60 mg/kg  $\text{CHCl}_3$  in tandpasta werd toegediend bleek geen significant verhoogde tumorfrequentie ten opzichte van de controles waarneembaar. Wel dient te worden opgemerkt dat in deze proef 35 % der controledieren (34/98) tumoren vertoonden tegenover 39 % in de met  $\text{CHCl}_3$  behandelde (38/98).

In een derde experiment kregen Beagle-honden ge-

durende zeven jaar 30 mg/kg/dag chloroform toegediend in gelatinecapsules. Bij histopathologisch onderzoek werd een verhoogde frequentie van vetcysten vastgesteld. Een verhoogde tumorfrequentie kon niet worden aangetoond.

Uit een carcinogeniteitsonderzoek met chloroform bij ratten werd door Powers e.a (lit. 2.12) vastgesteld dat na 78 weken orale toediening van chloroform in maisolie niertumoren voorkwamen. De groep proefdieren die dagelijks doseringen van 180-200 mg/kg chloroform kreeg toegediend liet bij mannelijke ratten in 20 % en bij vrouwelijke ratten in 2 % van de gevallen niertumoren zien. De groep die 90-120 mg/kg chloroform kreeg toegediend vertoonde duidelijk minder tumoren.

Een overeenkomstig onderzoek bij muizen door Renne e.a (lit. 2.13) gaf het volgende resultaat te zien. Aan twee groepen mannelijke muizen werd respectievelijk 140 en 280 mg/kg/dag chloroform en aan twee groepen vrouwelijke muizen respectievelijk 240 en 480 mg/kg/dag chloroform toegediend. 63 % van de mannelijke proefdieren en 87 % van de vrouwelijke proefdieren vertoonden hepatocellulaire carcinomen. De effecten bleken duidelijk dosisgebonden; de groepen proefdieren, die de hoogste dosis kregen toegediend, bleken een hogere tumorfrequentie te hebben dan de groepen waarbij de lagere dosis werd toegepast. Dit fenomeen werd gevonden in alle experimenten waarin tumoren ten gevolge van chloroformblootstelling konden worden aangetoond.

Op grond van de in 1979 beschikbare gegevens heeft de IARC gesteld dat chloroform als een carcinogene stof moet worden beschouwd.

d. Risico evaluatie

Bij de evaluatie van de risico's van het optreden van tumoren in menselijke populaties worden twee extrapolaties uitgevoerd, met name:

1. de resultaten uit carcinogeniteitsproeven waarbij kleine groepen dieren (enkele tientallen proefdieren) worden blootgesteld aan hoge doseringen, worden geëxtrapoléerd naar een aanvaardbaar lage dagelijkse dosis die geen tumoren zou veroorzaken in een grote groep dieren (een populatie van  $10^5$ - $10^6$  proefdieren);
2. De aanvaardbare dagelijkse inname bij proefdieren wordt geëxtrapoléerd naar menselijke populaties.

Voor een dergelijke extrapolatie zijn kwalitatief en kwantitatief zeer betrouwbare gegevens essentieel.

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.

Een dergelijk onderzoek wordt momenteel uitgevoerd met ratten en muizen (lit. 2.7). Daarbij wordt chloroform aan drinkwater toegevoegd in een concentratiereeks van 0, 200, 400, 900 en 1800 mg/l, overeenkomend met 0 en ongeveer 20, 35, 85 en 135 mg/kg/dag. Deze resultaten zijn nog niet bekend.

Er zijn verschillende modellen die gebruikt kun-

Tabel 2\* - Bepaling van het maximale risico ten gevolge van chloroformopname\*\* (14)

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 (lit 2.14)

\*\* Gebaseerd op volwassenen

M = miljoen B = miljard

nen 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. 2.14).

#### 1. Margin of safety model

Dit door Weil (lit. 2.15) 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 proefdieren ter 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 mag opnemen.

Uitgaande van de laagste concentratie chloroform die nog tumoren induceerde, namelijk 90 mg/kg/dag en de veiligheidsfactor van 5000, zou een dagelijkse dosis van 0,02 mg/kg geen tumoren meer induceren bij de mens.

De volgende modellen zijn statistische modellen die bij een bepaalde maximale dagelijkse opname aan chloroform het maximale risico op kanker ten gevolge van deze opname bepalen.

- "Probit log model (slope 1) volgens Mantel en Bryan (lit. 2.16, 2.17)\*.

Voor de verdere berekeningswijze wordt verwezen naar de betreffende publikaties.

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/respons curve van 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.

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

- "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.

De lineaire modellen gaan uit van een genotoxisch werkingsmechanisme, dat wil zeggen dat er geen dosis zou bestaan die geen risico oplevert.

Tegenwoordig wordt het kankerrisico voor de mens vaak in de hoeveelheid van een kankerverwekkende stof, die een sterfterisico van 1 op de 100.000 of 1 op de  $10^6$  tijdens het gehele leven (gemiddeld 70 jaar) geeft, uitgedrukt. Tabel 3 geeft een overzicht van de hoeveelheden chloroform die volgens de verschillende modellen en auteurs een sterfterisico geven van 1 per 100.000 of 1 op de  $10^6$  gedurende het gehele leven. Naast een viertal waarden die omgerekend zijn uit tabel 2, zijn nog 2 recente waarden vermeld. Opvallend is dat de 3 lineaire modellen dicht bij elkaar gelegen waarden geven. Het lineaire model is ook in Nederland het meest aanvaarde model.

Tabel 3 - Hoeveelheden  $\text{CHCl}_3$ , die een sterfterisico aan kanker geven van 1 per 100.000 mensen ten gevolge van chloroformopname gedurende het gehele leven volgens verschillende modellen (uitgedrukt in  $\mu\text{g}$  chloroform per persoon per dag)

model	$\mu\text{g}$ chloroform pppd	opmerkingen
probit-Log (slope = 1)	6230-146	omgerekend uit tabel 2, lit 2.14
probit Log (actual slope)	$7 \times 10^6$	omgerekend uit tabel 2, lit 2.14
two step	374-353	omgerekend uit tabel 2, lit 2.14
linear	238-119	omgerekend uit tabel 2, lit 2.14
linear multi-stage model	82	Crump and Guess, lit. 2.18
linear multi-stage model	60	WHO, 1981, lit 2.19

Daarnaast moet ook worden opgemerkt dat men bij de beoordeling van de uitkomsten van statistische modellen de nodige voorzichtigheid dient te betrachten. Verschillende modellen kunnen sterk verschillende uitkomsten geven omdat de uitgangspunten en de bij de berekeningen betrokken factoren verschillend zijn (zie tabel 3).

Ofschoon de lineaire modellen het meest worden gehanteerd, moet toch worden opgemerkt dat zij van de meest extreme condities uitgaan en het maximaal berekende risico presenteren.

Conclusie:

Op grond van een aantal criteria en gebaseerd op dierexperimentele gegevens wordt chloroform als een carcinogene stof beschouwd. Uitgaande van deze dierexperimentele gegevens en voor een genotoxisch werkingsmechanisme is berekend dat het risico van sterfte door tumoren bij de mensen gevolg van een opname van 60-100 µg chloroform per dag gedurende 70 jaar één sterftegeval zou bedragen per 100.000 mensen.

e. Mutageniteit

Op twee uitzonderingen na was chloroform niet genotoxisch in kortdurende "in vitro" screeningstesten. De testprogramma's van chloroform toonden negatieve resultaten aan met bacteriële testen (Amestest en E-coli-testsystemen, lit. 2.20, 2.23 en 2.25), met "in vitro" zoogdiercel-testsystemen waarin puntmutaties, sisterchromatid exchanges (SCE), unscheduled DNA synthesis (UDS) en celtransformatie werden onderzocht (lit. 2.21 en 2.23). In gistceltesten was chloroform in zes onderzoeken niet mutageen. Eenmaal werd een mutageen effect waargenomen in gistcellen bij een concentratie waarbij 6 % van de cellen de behandeling had overleefd (lit. 2.22). Een host mediated assay waarbij bacteriën (Salmonella stam TA 1537) in de buikholte van muizen werden blootgesteld aan oraal toegediende chloroform leverde een mutageen effect op bij doseringen van 700 mg/kg of hoger.

In "in vitro" testen was chloroform, ook bij hogere doseringen negatief in de micronucleus-test bij muizen (lit. 2.23). Eenzelfde negatieve uitkomst gold voor de Drosophilatest. Evenmin kon worden aangetoond dat chloroform, noch de



"in vivo" gevormde metabolieten een significante interactie vertoonden met DNA.

De overeenkomst tussen alle waargenomen genotoxische effecten is dat ze alleen optreden bij chloroformconcentraties die sterk toxische effecten veroorzaakten.

Op basis van deze gegevens concludeerden verschillende auteurs dat de carcinogene werking van chloroform niet berust op genotoxische effecten van chloroform of diens normale metabolieten. Slechts toxische doseringen zouden kunnen leiden tot tumorvorming als gevolg van een veranderd metabolisme in lever en nier (lit. 2.23).

Verdere uitwerking van deze theorie is gewenst, omdat mechanistische aspecten van het tumorvormingsproces bepalend zijn voor de gekozen wijze van risico-evaluatie.

#### f. Epidemiologie

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/kg/dag chloroform via een hoestdrank gedurende enkele jaren leverbeschadiging veroorzaakt en
2. opname van 0,3-0,96 mg/kg/dag chloroform via tandpasta gedurende 1 tot 5 jaar geen leverbeschadiging veroorzaakt (lit. 2.24).

Hieruit mag men aannemen dat de chronische toxiciteit van chloroform na orale opname door de mens ligt tussen 1 en 30 mg/kg/dag chloroform.

De epidemiologische aspecten van de chloroformopname via drinkwater in relatie tot kanker zijn niet los te zien van de overige trihalomethanen

en hoogmoleculaire gehalogeneerde verbindingen. Deze epidemiologische aspecten worden besproken in paragraaf 2.2.3.

g. Conclusies ten aanzien van chloroform

Chloroform wordt als een carcinogene stof beschouwd. De meest veilige extrapolatie van het carcinogeniteitsrisico is gebaseerd op een genotoxisch werkingsmechanisme van chloroform. Dit heeft geleid tot een voorstel van de WHO om een dagelijkse inname van 60 µg chloroform per persoon per dag als aanvaardbaar te beschouwen, overeenkomend met 30 µg/l bij een consumptie van twee liter water per dag. Uitgangspunt hierbij is dat geen andere blootstelling aan chloroform optreedt. De risico-evaluatie is uit veiligheidsoverwegingen gebaseerd op een genotoxisch werkingsmechanisme.

Tot nu toe is er echter geen aanwijzing dat chloroform of diens normale metabolieten genotoxisch zijn. Slechts bij hoge concentraties zouden als gevolg van toxische effecten wel genotoxische verschijnselen kunnen optreden. Indien deze zienswijze door nader onderzoek wordt bevestigd, zou dit betekenen dat voor chloroform mogelijk wat hogere acceptatieniveaus aanvaardbaar zouden kunnen worden.

Overige trihalomethanen

De toxicologische aspecten van dibroomchloormethaan ( $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ ), broomdichloormethaan ( $\text{CHBrCl}_2$ ) en bromoform ( $\text{CHBr}_3$ ) zullen hieronder gezamenlijk behandeld worden.

a. Acute toxiciteit

De hoeveelheid gegevens met betrekking tot de

acute toxiciteit van  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CHBrCl}_2$  en  $\text{CHBr}_3$  is zeer gering en beperkt zich tot de onderzoeken van Munson e.a (lit. 2.4). Hij verkreeg de volgende resultaten (ter vergelijking is ook de acute toxiciteit van chloroform gegeven):

Tabel 4 - Acute orale toxiciteit van trihalomethanen voor muizen

THM	LD50, 7 dagen (mg/kg)
chloroform	1120
broomdichloormethaan	450
dibroomchloormethaan	1200
bromoform	1500

Opvallend is dat de acute toxiciteit van broomdichloormethaan ongeveer 3x hoger is dan die van de andere drie trihalomethanen terwijl deze drie trihalomethanen alle ongeveer even toxisch zijn.

Vergelijking van de in het drinkwater voorkomende concentraties aan trihalomethanen (orde van grootte enkele tientallen microgrammen per liter) met de waarden in tabel 4 toont aan dat er geen sprake is van een acute toxiciteit als gevolg van consumptie van drinkwater.

b. Chronische toxiciteit

Ook hier ontbreken zoals bij chloroform de resultaten van goed uitgevoerde proeven om de chronische toxiciteit te bepalen. Er kan slechts beschikt worden over enkele gegevens betreffende de subchronische toxiciteit zoals deze zijn bepaald door Munson e.a (lit. 2.4). Ter vergelijking is ook de subchronische toxiciteit van chloroform vermeld (zie tabel 5).

Tabel 5 - Subchronische toxiciteit van trihalo-  
methanen voor muizen (lit. 2.4)

Effect	THM	dosis (mg/kg)
LOAEL*	chloroform	50
"	broomdichloormethaan	50
"	dibroomchloormethaan	12,5
"	bromoform	50
NOAEL**	chloroform	12,5
"	broomdichloormethaan	12,5
"	dibroomchloormethaan	5
"	bromoform	12,5

De subchronische toxiciteit is bepaald gedurende een proefperiode van 90 dagen. De LOAEL was vooral gebaseerd op onderdrukking van de humorale immuniteit.

Bij deze proef kan echter geen NOAEL vastgesteld worden op grond waarvan men een aanvaardbare belasting voor de mens kan berekenen.

Desondanks is de geconstateerde subchronische toxiciteit van de THM zodanig laag dat, in relatie tot de concentraties die in drinkwater voorkomen, het niet te verwachten is dat trihalomethanen chronisch-toxisch zullen zijn voor de consument.

c. Carcinogeniteit

Er zijn geen carcinogeniteitsonderzoeken van

\* Lowest Observed Adverse Effect Level (laagste dosis waarbij een schadelijk effect gevonden werd)

\*\* No Observed Adverse Effect Level (hoogste dosis waarbij geen schadelijk effect gevonden werd)

dibroomchloormethaan, broomdichloormethaan en bromoform met zoogdieren uitgevoerd.

Een evaluatie van de carcinogene aspecten is dan ook niet mogelijk.

d. Mutageniteit

Dibroomchloormethaan, broomdichloormethaan en bromoform zijn mutageen in de Amestest met stam TA 100 (lit. 2.25). Dit betekent nog niet dat deze verbindingen eveneens mutageen zijn voor bijvoorbeeld zoogdieren. De aanwezigheid in drinkwater van gebromeerde trihalomethanen kan een potentieel risico inhouden voor de consument. Daarom is het aan te bevelen om te streven naar zo laag mogelijke concentraties van deze verbindingen in drinkwater.

e. Epidemiologie

Zie paragraaf 2.2.3.

f. Conclusies

De concentratie van de overige trihalomethanen in drinkwater is zo laag dat geen acuut of chronisch toxische effecten te verwachten zijn voor de drinkwaterconsument. Ofschoon er geen carcinogeniteitstudies aan de overige trihalomethanen zijn uitgevoerd, duiden de positieve resultaten met in vitro mutageniteitstesten erop dat de broombevattende trihalomethanen genotoxisch zijn. Streven naar zo laag mogelijke concentraties van broombevattende trihalomethanen in drinkwater is dan ook zeer gewenst.

## 2.2.2 Overige gehalogeneerde organische verbindingen

Het ontstaan van trihalomethanen als nevenprodukt

van de chloring heeft in de afgelopen jaren veel aandacht getrokken. Inmiddels is echter duidelijk geworden dat naast trihalomethanen ook andere nevenprodukten van de chloring kunnen ontstaan. De omvang van deze groep van verbindingen is nog niet geheel in te schatten, omdat de gehanteerde isolatiemethoden niet alle typen van verbindingen vangen.

Tot op heden is het meeste toxicologisch onderzoek aan deze niet-vluchtige nevenprodukten uitgevoerd aan de hand van bemonsteringen met behulp van XAD, in combinatie met de Amestest. In lipofiele en in matig hydrofiele isolaten zijn door verschillende auteurs mutagene effecten aangetoond die in verband worden gebracht met de chloring van water (lit. 2.40, 2.41, 2.59). Het mutagene effect dat ontstaat onder invloed van chloring wordt voornamelijk aangetoond met stam TA 100. In een aantal situaties is waargenomen dat het gevormde mutagene effect groter was in de matig hydrofiele fractie dan in de lipofiele fractie (lit. 2.40). Het is niet bekend of eventuele nevenprodukten met een sterker hydrofiel karakter nog aan de aandacht ontsnappen. De ontwikkeling van isolatiemethoden voor dergelijke verbindingen lijkt dan ook wenselijk.

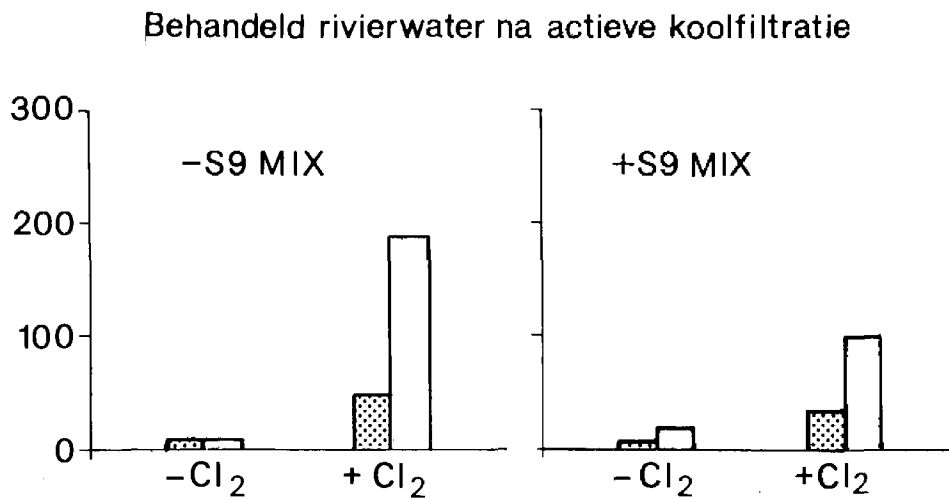
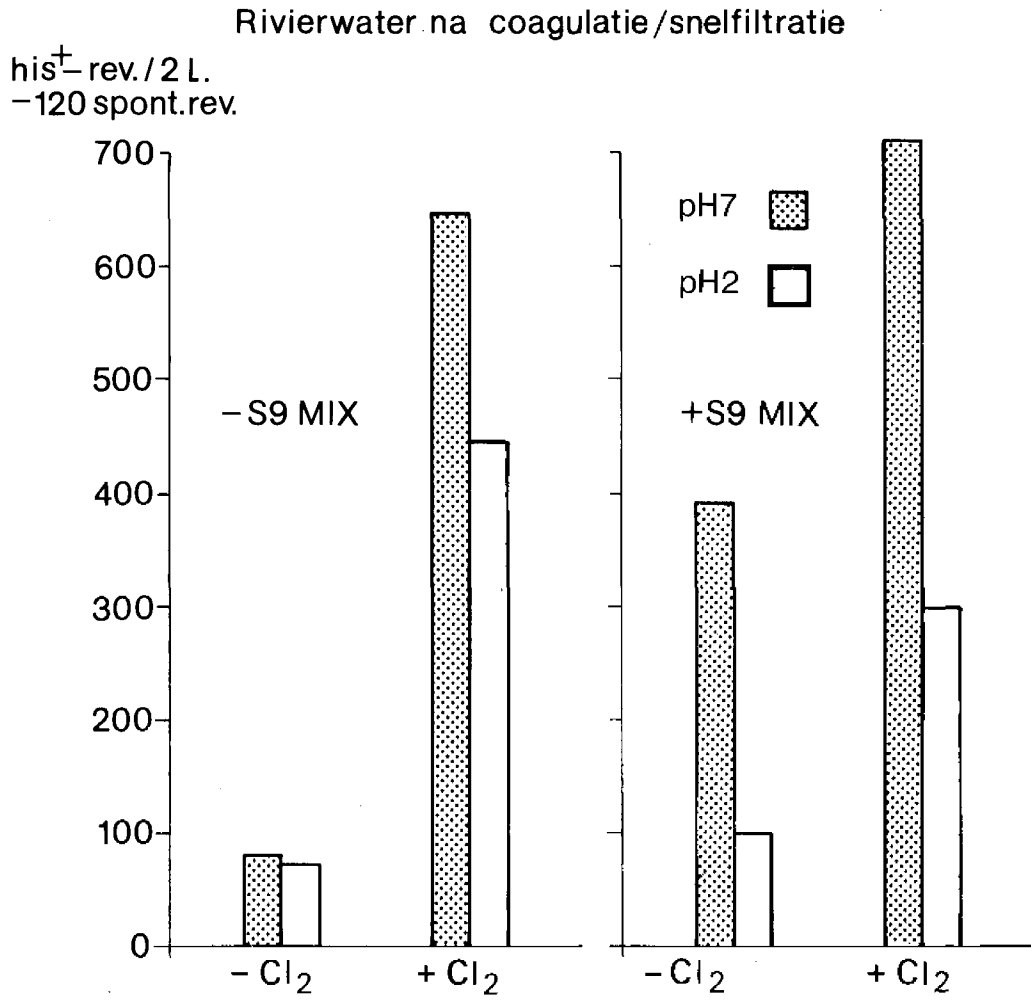
De gevormde gehalogeneerde verbindingen die verantwoordelijk kunnen zijn voor deze mutagene effecten zijn tot nu toe nog niet geïdentificeerd. Uit KIWA-onderzoek is gebleken dat in een bepaald watertype naast trihalomethanen geen gehalogeneerde verbindingen ontstonden bij de nachloring die met GC-MS geïdentificeerd konden worden, terwijl het AOCl-gehalte na stripping wel toenam. Dit zou een aanwijzing kunnen zijn dat de gevormde mutagene stoffen een moleculair gewicht hebben van meer dan 350 (lit. 2.40).

Er bestaat een relatie tussen de omvang van het mutagene effect ontstaan door chloring en de samenstelling van het gechloorde water. In oppervlaktewater na coagulatie en snelfiltratie ontstaat een veel hoger mutageen effect onder invloed van chloring dan wanneer dit water behandeld is met actieve kool (fig. 2.1, onderzoek in de proefinstallatie van het KIWA). In hetzelfde experiment bleek tevens dat filtratie over actieve kool gedurende enige tijd (circa 1000 bedvolumina) in staat was om alle met behulp van XAD isoleerbare stoffen, die met chloor reageren onder vorming van mutagene stoffen, uit het water te verwijderen. Na 3000 bedvolumina werden echter in het gechloorde effluent wel mutagene effecten aangetoond in de XAD pH 2 fractie (lit. 2.59).

De invloed van de chloordosering op de vorming van mutagene stoffen is nog nauwelijks onderzocht. Daarnaast is ook niet bekend of de aanwezigheid van bromide in het water invloed heeft op het door chloring veroorzaakte mutagene effect. Nader onderzoek van deze aspecten is gewenst.

De betekenis van mutagene effecten in de Amestest voor de consument kan op dit moment niet worden ingeschat. Deze effecten zullen moeten worden bevestigd in additionele mutageniteitstesten. Een belangrijk aspect hierbij zou kunnen zijn dat ten minste een deel van het mutagene effect in de Amestest kan worden geïnactiveerd door leverenzymen (lit. 2.59).

Gegevens over carcinogeniteitsonderzoek waarbij specifiek de nevenprodukten van chloring in de belangstelling stonden zijn beperkt en worden hier



13014.05.41

Figuur 2.1 - De invloed van chloring op het mutage-  
ne effect met TA 100 in verschillende  
stadia van de zuivering



niet nader besproken.

Het epidemiologisch onderzoek dat is besproken in paragraaf 2.2.1 geldt zeker ook voor deze groep van verbindingen, wellicht nog in sterkere mate dan voor de trihalomethanen.

### 2.2.3 Epidemiologie

Sinds de eerste publikaties betreffende de mogelijke associatie van kanker en gechloord drinkwater (lit. 2.26, 2.27) is intensief gezocht naar een correlatie tussen bepaalde vormen van kanker en de aanwezigheid in drinkwater van:

- chloroform of
- trihalomethanen of
- door chloring gevormde organische verbindingen.

Chloring van drinkwater leidt naast de vorming van chloroform en overige THM's ook tot de vorming van vele andere verbindingen. Er zal worden getracht de belangrijkste gegevens betreffende kanker en de aanwezigheid van al dan niet nader genoemde gehalogeneerde organische verbindingen (inclusief chloroform en de overige THM's) in drinkwater te behandelen. De volgende bevindingen werden in de literatuur vermeld en zijn als volgt samen te vatten:

Page e.a (lit. 2.27): een positieve correlatie tussen blaaskanker en kanker van maagdarmsstelsel en het gehalte aan chloor in het drinkwater

Buncher (lit. 2.28) : een positieve correlatie tussen drinkwater bereid uit oppervlaktewater en blaas-, lever- en pancreaskanker.

- Kuzina (lit. 2.26) : een significante correlatie tussen de drinkwaterkwaliteit en het optreden van darm- en blaaskanker en de totale kankersterfte.
- Cantor (lit. 2.29) : een positieve correlatie tussen het THM-gehalte van drinkwater en het optreden van blaaskanker (sterk positief), lever- en hersenkanker; een meer positieve correlatie naarmate de THM meer broom bevatten.
- Hogan (lit. 2.30) : een significante positieve correlatie tussen de chlo-roformconcentratie van drinkwater en blaaskanker.
- McGabe (lit. 2.31) : een correlatie tussen het chloroformgehalte van drinkwater en kankersterfte
- Carlo (lit. 2.32) : een significante positieve correlatie tussen het gehalte aan THM in drinkwater en pancreaskanker; geen correlatie tussen THM en kanker van slokdarm, maag, dikkedarm, einddarm en blaas.
- Kanarek (lit. 2.33) : een positieve correlatie tussen de chloordosis in drinkwater en kanker van de dikkedarm; geen correlatie met

kanker van andere organen (maagdarmkanaal, urinewegen, hersenen, longen, borst).

Amsel (lit. 2.34) : voor een gebied met relatief veel kanker van de dikke darm bij de inwoners, wordt verwacht dat de bijdrage daaraan door chlooring van het drinkwater gering of afwezig zal zijn.

Isacson (lit. 2.35) : een positieve correlatie tussen kanker van de einddarm en de THM-concentratie van drinkwater. Naarmate de THM's meer broom bevatten verdwijnt de correlatie. Geen correlatie tussen chlooring van drinkwater en kanker van de dikke darm.

Gottlieb (lit. 2.36): een sterke significante correlatie tussen gechloord oppervlaktewater en kanker van de einddarm, een zwak positieve correlatie met borstkanker en kanker van de hersenen, nieren en prostaat en geen correlatie met kanker van de slokdarm, maag, dikke darm en blaas.

Ook uit recent uitgevoerde zogenaamde "case control studies" is geen duidelijk oorzakelijk verband tussen organische stoffen in water en

kanker bij mensen vastgesteld (lit. 2.37; 2.38). Deze studies bevatten echter wel aanwijzingen die een dergelijk verband suggereren.

Zoals uit deze opsomming blijkt, worden de meeste resultaten tegengesproken. Ofschoon in vele studies tumoren van de blaas, dikke darm en rectum met waterkwaliteitsparameters worden geassocieerd ontbreekt er een consistent beeld. De oorzaak hiervan moet onder andere gezocht worden in het feit dat:

- de onderzoeken in verschillende gebieden en/of steden plaatsvonden;
- verschillende rekenmethoden gebruikt worden;
- verschillende opzetten van onderzoek toegepast worden;
- de blootstelling van mensen aan gehloorde organische verbindingen niet goed kan worden gekwantificeerd;
- de blootstelling van de mens in de tijd en per locatie sterk kan variëren, mede in relatie tot een latentietijd voor het optreden van kanker van 5 tot 40 jaren;
- kanker niet alleen door gebruik van water wordt veroorzaakt.

#### Conclusies

Noch uit de epidemiologische onderzoeken, noch uit de proefdierexperimenten is gebleken dat er een causaal verband bestaat tussen de aanwezigheid van gehalogeneerde organische stoffen in drinkwater en bepaalde vormen van kanker. Opvallend is echter wel dat relatief veel studies aanwijzingen bevatten die een verband suggereren tussen gehalogeneerde organische verbindingen in drinkwater en kanker van de blaas, dikke darm en/of het rectum. Epidemiologen ver-

wachten echter dat nauwer gedefinieerde zogenaamde "case control interview studies" meer duidelijkheid zullen verschaffen over een eventuele causale relatie (lit. 2.39). Dit zal echter bijzonder moeilijk zijn omdat de grootte van het te meten effect in de ruis van de te gebruiken meetmethodes valt. Vooralsnog mag worden geconcludeerd dat de bijdrage van de chloring van drinkwater aan kanker gering zal zijn, echter het is niet uitgesloten dat er een causale relatie bestaat. Verder onderzoek is dan ook wenselijk.

## 2.3 Chloordioxyde en nevenprodukten

### 2.3.1 Chloordioxyde

Een van de alternatieve desinfectiemiddelen voor chloor is chloordioxyde. Chloordioxyde wordt gedoseerd in hoeveelheden van 0,02-0,1 mg/l, terwijl in Nederland ook een mengdosering met chloor wordt toegepast. Bij de vorming van chloordioxyde kan in de praktijk ook een geringe hoeveelheid chloor ontstaan.

Van chloordioxyde is bekend dat het in water geen aanleiding geeft tot de vorming van trihalomethanen (Abdel-Rahman e.a (lit. 2.42)). Stevens bevestigt dit, maar constateert dat chloordioxyde wel aanleiding kan geven tot de vorming van gechloorde en niet-gechloorde verbindingen (lit. 2.43). Van de identiteit van deze verbindingen is vooralsnog zo weinig bekend dat een toxicologische evaluatie niet mogelijk is.

In het lichaam wordt chloordioxyde in korte tijd omgezet tot chloride ( $\text{Cl}^-$ ), chloriet ( $\text{ClO}_2^-$ ) en chloraat ( $\text{ClO}_3^-$ ). Na langdurige toediening van hoge

concentraties van chloordioxyde aan ratten (100 en 1000 mg/l) zijn verhoogde chloroformconcentraties in het bloed gevonden (lit. 2.42). Voor de toxicologische aspecten van chloroform wordt verwezen naar paragraaf 2.1.1.

De toxicologische aspecten van chloordioxyde en de twee belangrijkste anorganische nevenprodukten: chloriet en chloraat zullen nader besproken worden. Het ook gevormde chloride ( $\text{Cl}^-$ ) is bij de actuele concentratie dermate weinig toxisch dat het  $\text{Cl}^-$ -ion als zodanig buiten beschouwing gelaten wordt.

a. Acute toxiciteit van chloordioxyde

Acute toxiciteitsgegevens van chloordioxyde hebben alleen betrekking op opname via de longen. De Threshold Limit Value (TLV) en de MAC-waarde bedraagt 0,1 ppm of 0,3 mg/m<sup>3</sup>. (Bij het PWN heeft men de ervaring dat deze waarde te hoog ligt. Arbeiders die bij deze waarde werken krijgen na één uur braakneigingen (Schultink, pers. mededeling).

b. Chronische toxiciteit van chloordioxyde

Het belangrijkste onderzoek naar de langeduurtoxiciteit van chloordioxyde is uitgevoerd door Couri e.a (lit. 2.44). Toediening gedurende 1 jaar van respectievelijk 1, 10, 100 en 1000 mg/l chloordioxyde via het drinkwater aan ratten leidde in vergelijking met de controledieren tot de volgende bevindingen:

- bij alle doseringen werd een geringe afname van het lichaamsgewicht geconstateerd. Deze afname was in alle gevallen minder dan 15 %;
- tussen 2 en 9 maanden blootstelling van de ratten werden bij alle doseringen geringe afnames geconstateerd in het aantal rode bloed-

lichaampjes, de hematocrietwaarde, het hemoglobinegehalte en het gemiddelde gehalte aan hemoglobine per rood bloedlichaampje;

- bij alle concentraties werden veranderingen in de morfologie en een vermindering van de "osmotische fragiliteit" van de rode bloedlichaampjes geconstateerd. Bij hogere concentraties trad een milde hemolytische anemie op en verminderde de levensduur van de rode bloedlichaampjes.

Bercz (lit. 2.45) constateerde bij een expositie gedurende 60 dagen van apen (*Cercopithecus aethiops*) aan chloordioxydedoses van 50, 100, 200 en 400 mg/l drinkwater weinig effect. Met uitzondering van een voorbijgaande remming van de serum thyroxine activiteit (bij 100 en 400 mg/l) werden geen verschillen gevonden met de controles voor wat betreft:

- aantallen van de diverse bloedcellen
- hemoglobinegehalte
- methemoglobinegehalte
- osmotische fragiliteit
- gehalten aan serumbestanddelen (nierfunctie)
- serum enzym activiteiten (nier- en leverfunctie)

Het enige opvallende gegeven uit dit onderzoek was het feit dat bij direct inbrengen van chloordioxyde in de maag van de apen, reeds na 5 minuten 95 % van het chloordioxyde tot chloride was gereduceerd.

Uit de vermelde gegevens kan men concluderen dat de toxische effecten van chloordioxyde bij ratten en apen elkaar tegenspreken. De eventuele toxische effecten worden waarschijnlijk veroorzaakt door de omzettingsprodukten van chloordio-

xyde, namelijk chloriet en chloraat. Bij de toxicologische betekenis van chloordioxyde moet dan ook rekening gehouden worden met de geringe effecten die bij proefdieren geconstateerd zijn en met de eventuele toxiciteit van chloriet en chloraat.

c. Carcinogeniteit en mutageniteit

Er zijn geen aanwijzingen in de literatuur dat chloordioxyde zelf carcinogeen of mutageen zou zijn.

Chloordioxydebehandeling van zesentwintig organische stoffen behorend tot verschillende klassen van verbindingen leidde niet tot een mutageen effect in de Amestest en in een mutageniteitstest met gistcellen (lit. 2.46). Hierbij moet opgemerkt worden dat voor de meeste verbindingen slechts concentraties tot 150 microgram per petrischaal onderzocht werden. Uit deze resultaten trok Simmon de conclusie dat er ten gevolge van chloordioxydebehandeling geen potentieel carcinogene stoffen gevormd worden. Deze conclusie is echter gezien de proefopzet en het tamelijk beperkte aantal onderzochte stoffen, voorbarig.

Uit een onderzoek uitgevoerd door Bull (lit. 2.47) bleek dat een met chloordioxyde behandeld concentraat van organische stoffen uit Ohio Riverwater geen toename van het aantal huidtumoren bij muizen veroorzaakte. Ofschoon de inductie van tumoren in de huid van muizen een gevoelig systeem is, is dit voor de orale opname van stoffen via drinkwater geen representatieve test.



Een oriënterend onderzoek van Kool e.a. (lit 2.41) heeft aangetoond dat bij hoge doseringen van chloordioxyde aan Rijnwater mutagene verbindingen werden gevormd die worden geïsoleerd met XAD bij pH 7. Hoewel dit onderzoek gezien de doseringen van 5 en 15 mg/l niet relevant is voor praktijksituaties geeft dit wel aan dat chloordioxyde in principe aanleiding kan geven tot de vorming van mutagene stoffen. Naar analogie met de bevindingen ten aanzien van chloor, is onderzoek naar de vorming van meer hydrofiele verbindingen gewenst.

d. Epidemiologie

Er zijn enkele studies uitgevoerd waarbij mensen direct blootgesteld werden aan met chloordioxyde behandeld drinkwater.

Miday e.a (lit. 2.48) vergeleken 198 personen, die gedurende drie maanden bloot waren gesteld aan met chloordioxyde behandeld drinkwater, met een controlegroep. Het drinkwater bevatte als gevolg van de desinfectie met chloordioxyde 5 mg/l chloriet. Een uitgebreid en statistisch begeleid onderzoek naar effecten op een groot aantal bloedparameters leidde niet tot de vaststelling van significante verschillen tussen beide groepen.

Bianchine e.a (lit. 2.49) voerden een uitgebreid onderzoek uit met chloordioxyde, chloriet, chlooraat, chlooramine en chloor in het drinkwater. Dit drinkwater werd geconsumeerd door gezonde mensen en mensen die extra gevoelig waren voor "oxidant stress" door een deficiëntie van het enzym glucose-6-fosfaat dehydrogenase (G-6-PD) in de rode bloedlichaampjes.

De verschillende onderzoeken wezen op statistisch significante trends in de meetresultaten bij alle genoemde desinfectiemiddelen en nevenprodukten. Het probleem bij dit onderzoek was echter dat de nauwkeurigheid van de analysemethoden van biochemische parameters in de orde van grootte lag van de normale fluctuaties van biochemische processen en het onderzoek slechts een duur had van drie maanden. Ofschoon Bianchine niet kan uitsluiten dat bij langere blootstellingsduur bepaalde trends zich zullen voortzetten en versterkt worden, merkt hij op dat in zijn algemeenheid alle onderzochte stoffen bij een opname van 500 ml water per dag, waarin 5 mg/l van die stoffen aanwezig was, gedurende drie maanden relatief veilig zijn voor gezonde volwassen mensen (ook mensen met een G-6-PD-deficiëntie die verder gezond zijn).

Tuthill (lit. 2.50) tenslotte onderzocht sterfteraties van pasgeborenen in twee overeenkomstige gemeenschappen. Bij de ene werden hoge concentraties chloordioxyde voor de desinfectie van het drinkwater toegepast, terwijl bij de andere chloring plaatsvond. Hij vond een statistisch-significante positieve relatie tussen de blootstelling van de moeder aan met chloordioxyde behandeld drinkwater tijdens de zwangerschap en vroegtijdige geboorte, samengaand met een lager geboortegewicht en groter gewichtsverlies vlak na geboorte. Door de beperkte omvang van het onderzoek werden de resultaten meer "suggestief" dan "definitief" bevonden.

#### e. Conclusies

Door enkele auteurs zijn vage aanwijzingen gevonden dat chloordioxyde bij hogere concentra-

ties schadelijk kan zijn voor de mens en met name voor baby's. De eventuele schadelijkheid van chloordioxyde wordt waarschijnlijk veroorzaakt door zijn nevenprodukten chloriet en/of chloraat.

### 2.3.2 Nevenprodukten

Ofschoon onder invloed van chloordioxydebehandeling meerdere organische verbindingen gevormd worden (lit. 2.43) zal, bij gebrek aan gegevens, uitsluitend aandacht geschonken worden aan de toxicologische aspecten van chloriet en chloraat. Het gehalte aan chloriet ligt, bij een chloordioxydedosering van maximaal 0,2 mg/l, beneden de 0,1 mg/l. Het gehalte aan chloraat is in Nederland niet gemeten, maar zal waarschijnlijk niet hoger liggen dan het gehalte aan chloriet.

#### Chloriet

##### a. Acute toxiciteit

De acute toxiciteit van chloriet voor ratten is door Ammar (lit. 2.51) onderzocht. Hij stelde de volgende feiten vast met betrekking tot de orale opname via drinkwater:

- doses van 5 en van 20 g/l chloriet gedurende drie weken leiden tot een afname van het lichaamsgewicht en een vermindering van de water- en voedselopname bij de ratten. Er treedt geen sterfte op;
- een dosis van 20 g/l chloriet leidt tot een sterk abnormale morfologie van de rode bloedlichaampjes;
- een dosis van 20 g/l chloriet gedurende de 8e tot 15e dag van de zwangerschap leidt bij vrouwelijke ratten tot het krijgen van minder

foetussen, meer dode foetussen en meer foetusresorptie in de baarmoeder. Deze concentratie is dus duidelijk foeto-toxisch;

- dosis van 1 en 5 g/l chloriet lieten geen foeto-toxische werking zien;
- tot een doses van 20 g/l chloriet werden geen histologische afwijkingen in de zachte weefsels noch skeletafwijkingen gevonden.

Uit deze resultaten mag geconcludeerd worden dat er in Nederland, bij het in drinkwater voorkomende chlorietgehalte van maximaal 0,1 mg/l, geen sprake kan zijn van acute toxische effecten.

#### b. Chronische toxiciteit

De resultaten van slechts een tweetal kortdurende onderzoeken naar de subchronische toxiciteit met chloriet staan ter beschikking.

Omdat chloriet een oxydatiemiddel is, maakte Moore (lit. 2.52) bij zijn onderzoek gebruik van een speciale muizenstam die extra gevoelig is voor "oxidant stress" door een deficiëntie voor het enzym glucose-6-fosfaat dehydrogenase (G-6-PD) in de rode bloedcellen.

Hij constateerde dat chloriet in concentraties van 50 en 100 mg/l in het drinkwater na 30 dagen leidt tot veranderingen in het bloed, namelijk:

- toename van het gemiddelde volume;
- een hogere osmotische fragiliteit en een hoge activiteit van het enzym G-6-PD in rode bloedcellen;
- morfologische veranderingen van deze rode bloedcellen.

Genoemde concentraties hadden ook een nadelig effect op de groei van de foetussen tijdens de

lactatieperiode en er trad meer sterfte op van de foetussen. Daarnaast vond Moore geen schadelijk effect op de nieren en geen toename van de bloeddruk.

Een zelfde onderzoek bij schapen, waarvan bekend is dat zij meer gevoelig zijn voor "oxidant stress", leidde niet tot waarneembare nadelige effecten.

Bercz (lit. 2.45) vond bij doseringen van 50 tot 400 mg/l chloriet in het drinkwater bij apen (*Cercopithecus aethiops*) na 60 dagen geen blijvend effect op bloedparameters. Hij constateerde slechts een aanvankelijke verlaging van het hemoglobinegehalte en het aantal rode bloedlichaampjes. Tegen het einde van het onderzoek waren deze effecten weer verdwenen hetgeen verklaard wordt uit een stimulering van de erythropose (bloedvorming) onder invloed van chloriet. Uit deze onderzoeken kan men, gezien de korte proefduur, geen conclusies trekken met betrekking tot de chronische toxiciteit van chloriet. Wel zijn er aanwijzingen dat pasgeborenen een risicogroep vormen. Uit epidemiologisch onderzoek van mensen door Bianchine (zie paragraaf 2.3.1.d) is gebleken dat chlorietconcentraties van 5 mg/l in drinkwater bij een consumptie gedurende 3 maanden van 0,5 l water per dag geen effect hebben op gezonde volwassen mensen. Ook dit onderzoek had een korte proefduur zodat geen goede conclusies te trekken zijn ten aanzien van de chronische toxiciteit van chloriet voor de mens en voor baby's in het bijzonder. Een goed opgezet onderzoek naar de chronische toxiciteit inclusief prenatale blootstelling bij enkele soorten proefdieren, met relevante concentraties

in drinkwater is zeer gewenst.

c. Carcinogeniteit/mutageniteit

Er zijn geen gegevens beschikbaar met betrekking tot de genotoxiciteit van chloriet.

d. Epidemiologie

Zie paragraaf 2.3.1.d.

### Chloraat

a. Acute toxiciteit

Ook ten aanzien van chloraat staan weinig toxiciteitsgegevens ter beschikking. De acute orale toxiciteit ligt boven de 10 g/l drinkwater en is niet relevant voor de drinkwaterpraktijk.

b. Chronische toxiciteit

Met betrekking tot de chronische toxiciteit staan slechts enkele gegevens ter beschikking. Couri (lit. 2.44) constateerde dat ratten die gedurende één jaar blootgesteld waren aan een concentratie van 10 g/l chloraat in het drinkwater een geringe afname vertoonden van het lichaamsgewicht. Bovendien vond hij tussen de 2e en 9e maand van de proef een kleine afname in het aantal rode bloedlichaampjes, het hemoglobinegehalte, de hematocrietwaarde en de gemiddelde hemoglobineconcentratie in de rode bloedlichaampjes. Daarnaast traden afwijkingen op in de morfologie van de rode bloedlichaampjes.

Bercz (lit. 2.45) vond, tot een concentratie van 400 mg/l chloraat in het drinkwater, bij apen (*Cercopithecus aethiops*) na 60 dagen geen enkele invloed op bloedparameters.

Uit de resultaten mag geconcludeerd worden dat, hoewel er geen geschikte onderzoeken naar de chronische toxiciteit zijn uitgevoerd, er gezien de hoge testconcentraties in de proeven en de lage concentraties in het drinkwater, geen chronisch-toxische effecten van chloraat te verwachten zijn. Bovendien blijkt dat chloraat minder toxisch is dan chloriet.

c. Carcinogeniteit/mutageniteit

Er staan geen carcinogeniteitsgegevens over chloraat ter beschikking.

Recent zijn gegevens gepresenteerd die erop duiden dat natriumchloraat zowel mutageen is in de Amestest (stam TA 1535 + S9) als in de sex linked recessive lethal test met *Drosophila*. De micronucleustest gaf een negatief resultaat (lit. 2.53). De testconcentraties en een beschrijving van de proefuitvoering waren echter niet vermeld. Desalniettemin moet rekening gehouden worden met de mogelijkheid dat chloraat een genotoxische stof is.

d. Epidemiologie

Voor epidemiologische gegevens wordt verwezen naar paragraaf 2.3.1.d.

Hieruit blijkt dat chloraat in een dosis van 5 mg/l bij een consumptie gedurende 3 maanden van 500 ml water per dag niet schadelijk is voor gezonde volwassen mensen.

## 2.4 Chlooramine en nevenprodukten

Chlooramine is van de in dit hoofdstuk besproken desinfectiemiddelen toxicologisch het minst goed onderzocht. Aangezien behandeling van water met

chlooramine aanleiding geeft tot de vorming van enige organische nevenprodukten zullen deze apart behandeld worden.

#### 2.4.1 Chlooramine

Er staan zeer weinig toxiciteitsgegevens met betrekking tot chlooramine ter beschikking. De beschikbare gegevens zullen vermeld worden zonder onderscheid tussen acute en chronische toxiciteit.

##### a. Acute en chronische toxiciteit

- Eichelsdoerfer e.a (lit. 2.54) constateerden dat chlooramine in een concentratie van 4 mg/l meer irriterend was voor de oogslimvliezen van konijnen dan 20 mg/l vrij chloor.

- Chlooramines verkorten de levensduur van rode bloedlichaampjes bij de mens zowel in vivo als in vitro door de vorming van methemoglobine en door schade aan het energiemetabolisme. 1 mg/l chlooramine leidt in vitro tot de vorming van 8 % methemoglobine.

Vooraf dialysepatienten kunnen schade onder- vinden van de aanwezigheid van chlooramine in het drinkwater (Jacob e.a (lit. 2.55)). Met name nierdialyse is een gebied waar aandacht aan dit probleem geschonken dient te worden.

Moore en Calabrese (lit. 2.56) zijn van mening dat de chlooramineconcentratie in het drinkwater verschillende ordes van grootte hoger zou moeten zijn dan nu gebruikelijk is om aanlei- ding te kunnen geven tot de aanwezigheid van chlooramine in het bloed in een concentratie van 1 mg/l.

Moore en Calabrese constateren dat meer toxi-



citeitsgegevens noodzakelijk zijn om tot een goede risico-analyse te kunnen komen.

Met name moet rekening gehouden worden met risicogroepen zoals baby's en personen met G-6-PDH-deficientie.

- Bercz (lit. 2.45) constateerde na 60 dagen blootstelling van apen (*Cercopithecus aethiops*) aan concentraties van 400 mg/l chlooramine in het drinkwater dat er geen effecten op bloedparameters optreden.
  
- Bianchine (lit. 2.49) tenslotte vond na blootstelling van mensen (vrijwilligers) aan 5 mg/l chlooramine in drinkwater bij een consumptie van 500 ml water per dag gedurende 20 weken geen zodanige effecten dat geconcludeerd moet worden dat chlooramine schadelijk is voor de mens.

Samenvattend kan geconcludeerd worden dat de onderzoekresultaten, ondanks hun beperkingen, geen directe aanleiding geven tot de verwachting dat chlooramine bij normale doseringen in drinkwater schadelijk zal zijn voor de mens. De noodzakelijke zekerheid hieromtrent kan pas verkregen worden na uitvoering van goed opgezette onderzoeken naar de chronische toxiciteit waarbij de expositie reeds prenataal moet beginnen.

b. Carcinogeniteit en mutageniteit

Ten aanzien van de eventuele carcinogeniteit van chlooramine staan geen gegevens ter beschikking. Met betrekking tot de mutageniteit is het volgende bekend:

- Shih en Lederberg (lit. 2.57) toonden aan dat chlooramine zwak mutageen is in *Bacillus subtilis* (Arp C/Arp + reversie). Zij suggereren dat chlooramine invloed heeft op het DNA (desoxiribo nucleinezuur) omdat enkele "DNA-repair mutanten" gevoeliger waren voor chlooramine.
- Scully (lit. 2.58) constateerde dat onder invloed van een chlooraminedosering aan drinkwater een aantal nevenprodukten gevormd worden. Naast de vorming van een aantal niet mutagene stoffen, werd incidenteel ook N-chloropiperidine aangetoond. Deze verbinding is sterk positief in de Amestest (stam TA 100 en TA 1535) en veroorzaakt chromosoomaberratie in celcultures van ovaria van chinese hamsters.

Gezien de mutagene effecten van chlooraminebehandeling is het noodzakelijk systematisch onderzoek uit te voeren naar zowel de mutageniteit van chlooramine zelf als van de nevenprodukten van chlooramine in verschillende mutageniteitstesten.

#### 2.4.2 Nevenprodukten

Het enige gegeven dat beschikbaar is over de vorming van nevenprodukten bij de behandeling van drinkwater met chlooramine is afkomstig van Scully (lit. 2.58). Hij constateerde veelvuldig de vorming van de navolgende verbindingen:

aceetaldehyde, acetonitril, isobutylaldehyde, methylbutanol, barnsteen zuur en fenylazijnzuur.

Geen van deze verbindingen zal, in de concentraties waarin zij onder invloed van chlooramine gevormd kunnen worden, in toxicologisch opzicht schadelijk

zijn.

Daarnaast toonde Scully enkele malen de vorming aan van N-chloro-aniline

N-chloro-piperidine (zie paragraaf 2.4.1) en N-chloro-diethylamine.

De concentraties van deze stoffen waren zeer laag, de biologische activiteit van N-chloro-piperidine is echter zeer hoog (sterk mutageen).

Ook hier is een systematisch onderzoek nodig naar de vorming van nevenprodukten en hun biologische activiteit.

## 2.5 Conclusies en aanbevelingen

1. Gezien de concentraties die onder normale omstandigheden in drinkwater voorkomen zijn er geen duidelijke aanwijzingen in de literatuur gevonden die erop duiden dat chloor, chloordioxyde en chlooramine, alsmede hun nevenprodukten een acuut of chronisch toxisch effect op de consument kunnen uitoefenen.
2. Er zijn geen gegevens in de literatuur vermeld waaruit blijkt dat chloor, chloordioxyde of chlooramine zelf carcinogeen of mutageen zijn.
3. Met uitzondering van chloroform zijn er geen onderzoekresultaten bekend waaruit blijkt dat nevenprodukten die onder invloed van chloor-, chloordioxyde- of chlooraminetoediening aan water gevormd worden als een carcinogene stof aangeduid kunnen worden.
4. In kwalitatief opzicht duiden mutageniteitsonderzoeken met in vitro systemen erop dat zowel

dosering van chloor, chloordioxyde als chlooramine aan water aanleiding kunnen geven tot de vorming van nevenprodukten die mutageen zijn.

5. In kwantitatief opzicht lijkt het erop dat onder invloed van een chloordosering een hogere mutageniteit geïnduceerd wordt dan bij vergelijkbare doses chloordioxyde en chlooramine. De nevenprodukten van chloordioxyde- en chlooraminebehandeling van drinkwater zijn echter minder intensief onderzocht dan die van chloorbehandeling.
6. Er is op epidemiologische gronden nog geen causale oorzaak vastgesteld tussen de aanwezigheid van onder invloed van chloor gevormde organische gehalogeneerde en/of geoxydeerde verbindingen in drinkwater en kanker.
7. Een aantal epidemiologische onderzoeken suggereert dat er een associatie bestaat tussen de aanwezigheid van onder invloed van chloor gevormde organische chloorverbindingen en tumoren van de blaas, dikke darm en endeldarm.
8. De mogelijke associatie tussen de aanwezigheid van onder invloed van chloor gevormde organische chloorverbindingen in drinkwater en bepaalde vormen van kanker alsmede de positieve resultaten van in vitro mutageniteitstesten duiden op een potentieel gevaar voor de gezondheid van de drinkwaterconsument van deze nevenprodukten. Er dient dan ook te worden gestreefd naar terugdringing van de concentratie van genoemde verbindingen in drinkwater.

9. Uit toxicologisch oogpunt is op dit moment nog geen voorkeur uit te spreken voor een van de drie desinfectiemiddelen: chloor, chloordioxyde of chlooramine. Alle drie hebben overigens hun voor- en nadelen. Het ziet er naar uit dat het desinfectiemiddel waarbij de nadelen (de aanwezigheid van genotoxische nevenprodukten) het beste geelimineerd kunnen worden in de toekomst de voorkeur verdient voor de desinfectie van drinkwater.
  
10. Op toxicologische gronden is momenteel geen reden aanwezig om desinfectie van drinkwater achterwege te laten, als dit om bacteriologische redenen onmisbaar is. Enerzijds is desinfectie van drinkwater een absolute noodzaak om pathogene en andere organismen beneden onaanvaardbare aantallen in drinkwater te houden, anderzijds zijn de potentiële schadelijke effecten ten gevolge van desinfectie van een zodanige aard en omvang dat er geen dwingende noodzaak is voor al te ingrijpende maatregelen.
  
11. Verder onderzoek naar de vorming, aanwezigheid en betekenis van genotoxische stoffen die onder invloed van desinfectie van drinkwater gevormd worden, is zeer gewenst. Pas wanneer voldoende en duidelijke resultaten van deze onderzoeken beschikbaar zijn is het mogelijk op toxicologische gronden aanbevelingen te doen.

LITERATUUR

- 2.1 Rook, J.J.; Formation of Haloforms during Chlorination of natural Water. Water Treatment Exam. 23, 234-245, 1974.
- 2.2 Bellar, T.A.; Lichtenberg, J.J.; Kroner, R.C.; The Occurrence of Organohalides in Chlorinated Drinking Water. JAWWA 66, 703-706, 1974.
- 2.3 Patty, F.A.; Industrial Hygiene and Toxicology. Vol. II, 2<sup>o</sup> ed. Interscience Publishers, New York, 1963.
- 2.4 Munson, A.E.; Sain, L.E.; Sanders, V.M.; Kauffman, B.M.; White, K.L.; Page, D.G.; Baines, D.W. and Borzelleca, J.F.; Toxicology of organic drinking water contaminants: trichloromethane, bromodichloromethane, dibromochloromethane and tribromomethane. Environ. Health Persp., 46 117-126 (1982).
- 2.5 Schwetz, B.A.; Lung, B.K.J.; Gehring, P.J.; Embryo- and Fetotoxicity of inhaled Chloroform in Rats. Toxicol. Appl. Pharmacol. 28, 442-451, 1974.
- 2.6 Thompson, D.J.; Warner, S.D.; Robinson, V.B.; Teratology Studies on orally administered Chloroform in the Rat and Rabbit. Toxicol. Appl. Pharmacol. 29, 348-357, 1974.

- 2.7 Jorgenson, T.A.; Rushbrook, C.J.; Jones, D.C.L. Dose response Study of Chloroform carcinogenesis in the Mouse and Rat. Status Report. Environ Health Persp. 46, 141-150, (1982).
- 2.8 Eschenbrenner, A.B.; Miller, E.; Introduction of Hepatomas in Mice by repeated oral Administration of Chloroform, with Observation on Sex Differences. J. Nat. Can. Inst. 5, 251, 1945.
- 2.9 Roe, F.J.C.; Palmer, A.K.; Worden, A.N.; Van Abbé, N.J.; Safety Evaluation of Toothpaste containing Chloroform: I. Longterm Studies with Mice. Journal of Envir. Pathol. and Toxicol. 2.799-819
- 2.10 Palmer, A.K.; Street, A.E.; Roe, F.J.C.; Worden, A.N. and Van Abbé, N.J.; Safety Evaluation of Toothpaste containing Chloroform: II. Longterm Studies in Rats. Ibid. pp. 821-833
- 2.11 Heijwood, R.; Sortwell, R.J.; Noel, P.R.B., Street, A.E.; Pentice, D.E.; Roe, F.J.C.; Wadsworth, P.F.; Worden, A.N. and Van Abbé, N.J.; Safety Evaluation of Toothpaste containing Chloroform: III. Longterm Studies in Beagle Dogs. Ibid. pp. 835-851
- 2.12 Powers, M.B.; Volker, R.W.; Evaluation of the Oncogenic potential of Chloroform by longterm oral Administration. Toxicol. Appl. Pharmacol. 37, 179, 1976.

- 2.13 Renne, R.A.; Ferrel, J.F., Voelker, R.W.; Powers, M.B.; Pathology of longterm Oral Administration of Chloroform to Rodents. Toxicol. Appl. Pharmacol. 37, 179 (1976).
- 2.14 Tardiff, R.G.; Health effects of Organics: Risk and Hazard Assessment of ingested Chloroform. 90th Ann. Conf. Am. Water Works Assoc. 1976, New Orleans, 1976, pp. 1-17.
- 2.15 Weil, C.S.; Statistics of Safety Factors and scientific Judgement in the Evaluation of Safety for Man. Toxicol. App. Pharmacol. 21, 454-463, 1972.
- 2.16 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.
- 2.17 Mantel, N. et al; Thresholds in linear dose-respons Models for Carcinogenesis. J. Natl. Cancer Inst. 27 (1961), 203-215.
- 2.18 Crump, K.S. en Guess, H.A.; Drinking water and Cancer: review of recent findings and assesment of rioles. NTIS PB-128167
- 2.19 Guidelines for Drinking water Quality. Task-group on Guidelines for Drinking water Quality. WHO ICP/RCE 209 (3), 5973B, 15 mei 1981 (Draft document B)



- 2.20 Ueleke, H.T.; Werner, T.; Greim, H.; Kramer, M. Metabolic Activation of Haloalkanes and Tests in Vitro for Mutagenicity. *Xenobiotica*, 7, 393-400, 1977.
- 2.21 Sturrock, J.; Lack of Mutagenic Effect of Halothane or Chloroform on cultured Cells using the Azaguanine Test System. *Br. J. Anesth.*, 49, 207-210, 1977.
- 2.22 Callen, D.F.; Wolf, C.R.; Philpot, R.M.; Cytochrome P-450 mediated genetic Activity and Cytotoxicity of seven halogenated aliphatic Hydrocarbons in *Saccharomyces cerevisiae*. *Mut. Res.* 77, 55-63, 1980.
- 2.23 de Serres, F.J. en Ashby, J.; Evaluation of shortterm Tests for Carcinogens. "Progress in Mutation research, Volume I. Elsevier/North Holland (New York, Amsterdam, Oxford), 827 pp (1981).
- 2.24 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, 529-532, 1975.
- 2.25 Simmon, V.F.; Kanhanen, K.; Tardiff, R.G.; Mutagenic Activity of Chemicals identified in Drinking Water. In: *Progress in Genetic Toxicology*, Scott. D. et al (eds); Elsevier North Holland Biomedical Press (1977, pp. 249-258).

- 2.26 Kuzina, R.J.; Kuzma, C.M. and Buncher, C.R.; Ohio Drinking Water Source and Cancer Rates. Amer. J. Public Hth. 67, 725-729, 1977.
- 2.27 Page, T.; Harris, R.H.; Epstein, S.S.; Drinking Water and Cancer Mortality in Louisiana. Science. 193, 55-57, 1976.
- 2.28 Buncher, C.R.; Cincinnati Drinking Water- an Epidemiologic Study of Cancer Rates. Report for the Cincinnati Board of Health, 1975.
- 2.29 Cantor, K.P.; Hoover, R.; Mason, T.J.; McGabe, L.J.; Association of Cancer Mortality with Halomethanes in Drinking Water. J. Nat. Cancer Inst. 61, 979-985, 1978.
- 2.30 Hogan, M.D.; Chi, P.J.; Hoel, D.G.; Association between Chloroform Levels in Finished Drinking water Supplies and Various Site-Specific Cancer Mortality Rates. J. Environm. Pathol. Toxicol. 3, 873-887, 1979.
- 2.31 McGabe, L.J.; Association between Trihalomethanes in Drinking Water and Cancer Mortality. In: Water Chlorination, Environmental Impact and Health Effects. Ann. Arbor Science Public, Ann. Arbor 1978. Vol. 1 (1978), pp. 257.
- 2.32 Carlo, G.L.; Mettlin, C.J.; Cancer Incidence and Trihalomethane Concentrations in a Public Drinking Water System. Amer. J. Public Hlth. 70, 523-525, 1980.

- 2.33 Kanarek, M.S.; Young, T.B.; Drinking water treatment and Risk of Cancer death. Environ Health Perps. 46, 179-186 (1982).
- 2.34 Amsel, J.; Herrman, N.; Cherry, J.; Lynch, E.; Rosenwaike, J.; Case Control Study of Water Quality and Colon Cancer in Pennsylvania. Presented at the USEPA-Symposium "Health Effects of drinking Water Disinfectants and Disinfection By-Products". Cincinnati, 21-24 april 1984.
- 2.35 Isacson, P.; Bean, J.A.; Cancer Incidence and Drinking Water Disinfection in Iowa. Presented at the USEPA-Symposium "Health Effects of drinking Water Disinfectants and Disinfection By-Products". Cincinnati, 21-24 april 1984.
- 2.36 Gottlieb, M.S.; Carr, J.K. Case-Control Cancer Mortality Study and Chlorination of Drinking water in Louisiana. Environ Health Perp. 46, 167-198 (1982).
- 2.37 Alavanja, M., Goldstein, J. Susser, M. Water Chlorination, Environmental Impact and Health Effects. Vol. 2. Eds. Jolley Brungs and Cumming Am. Arbor, 1978. p.p. 395-409
- 2.38 Brenniman, G.R., Ansel, J. Lagos, J. et al. Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects. Vol. 3. Eds. Jolley, Brungs and Cumming, Am. Arbor, 1980, pp. 1043-1058
- 2.39 Cantor, K.P. Kopfler, F.C. Hoover, R.N., Stras-ser, P.H.; Cancer Epidemiology as related to Chemicals in Drinking water. From: mutagenicity testing and related analytical techniques. Frey

and Brinkman Eds. Gordon and Breach Science Publishers, London, 1981, pp. 67-85

- 2.40 Van der Gaag, M.A., Noordsij, A, Poels, C.L.M., Schippers, J.C.; Oriënterend Onderzoek met analytisch chemische en genotoxicologische Methoden ter Beoordeling van Waterzuiveringsprocessen. *H<sub>2</sub>O* 15, 539-546 (1982)
- 2.41 Kool, H.J., van Kreyl, C.F., van Kranen, H.J. de Greef, E. Toxicity assessment of organic Compounds in Drinking water in The Netherlands. *Sci. of Total Envir.* 18, 135-153, 1981
- 2.42 Abdel-Rahman, M.S.; Couri, D.; Bull, R.J. Metabolism and Pharmacokinetics of Alternate Drinking Water Disinfectants. *Environ Health Persp.* 46, 19-24 (1982).
- 2.43 Stevens, A.A.; Reaction Products of Chlorine-dioxide. *Environ Health Persp.* 46, 101-110 (1982)
- 2.44 Couri, D.; Abdel-Rahman, M.S.; Bull, R.J.; Toxicological Effects of Chlorinedioxide, Chlorite and Chlorate. *Health Persp.* 46, 13-18 (1982).
- 2.45 Bercz, J.P.; Jones, L, Garner, L.; Murray, D.; Ludwig, D.A., Boston, J. Subchronic Toxicity of Chlorinedioxide and related Compounds in the non-Humane Primate. *Environ Health Persp.* 46, 47-56 (1982).

- 2.46 Simmon, V.F.; Spangford, R.J.; Eskford, S.L.; McClury, V.; The Effects of Reactions of Chlorinedioxide in Water. Vol. 2. US Dept. of Commerce NTIS-PB-294796.  
March 1979.
- 2.47 Bull, R.J.; Health Effects of Alternate Disinfectants and their Reaction Products.  
Journ. AWWA 72, 299, 1980.
- 2.48 Miday, R.K.; Michail, G.E.; Bercz, J.; Miller, R.G.; Greathouse, D.G.; Kraemer, D.F.; Lucas, J.B.; Chlorinedioxide Water Disinfection: A Prospective Epidemiologic Study. Gegevens gepresenteerd op het US-EPA Symposium: "Health Effects of Drinking Water Disinfectants and Disinfectant By-Products". Cincinnati, 21-24 april 1981.
- 2.49 Lubbers, J.R.; Bianchine, J.R.; Chauan, S.; Controlled Clinical Evaluations of Alternate Water Disinfectants and their Inorganic Reaction Products. Environ. Health Persp. 46, 57-62 (1982).
- 2.50 Tuthill, R.W.; Moore, G.S.; Calabrese, E.G.; Giusti, R.M.; Health Effects among Newborns after Prenatal Exposure to Chlorinedioxide Disinfected Drinking Water. Environ. Health Persp. 46, 57-62 (1982).
- 2.51 Couri, D.; Miller, C.H.; Bull, R.J.; Delphia, J.M.; Ammar, E.M.; Preliminary Assessment of Maternal Toxicity, Embryo Toxicity and Teratogenic Potential of Sodiumchlorite in Sprague-Dawley Rats. Environ. Health Persp. 46, 25-31 (1982).

- 2.52 Moore, G.S.; Calabrese, E.J.; Toxicological Effects of Chlorite in the Mouse. Environ. Health Persp. 46, 31-38 (1982)
- 2.53 Eckhardt, K.; Gocke, E.; King, M.T.; Wild, D.; Mutagenic activity of chlorate, bromate and iodate. Mutation Res. 97, 185 (1982)
- 2.54 Eichelsdoerfer, D.; Hovak, J.; Dirznagel, K.; Schmid, D.; the Irritant Effect (Conjunctivitis) of Chlorine and Chloramines in Swimming-pool Water. Vom Wasser, 45, 17-28, 1975.
- 2.55 Jacob, H.S.; Eaton, J.W.; Yawata, Y.; Shortened red blood Cell Survival on uremic Patients: Beneficial and deleterious Effects of Dialysis. Kidney International (Suppl.) 2, 139-143, 1975.
- 2.56 Moore, G.S.; Calabrese, E.G.; The health effects of Chloramines in Potable Water Supplies: a Literature Review. J. Environm. Pathol. and Toxicol. 4, 257-263, 1980.
- 2.57 Shih, K.; Lederberg, J.; Chloramine Mutagenesis in Bacillus subtilis. Science, 192, 1141-1143, 1976.
- 2.58 Scully, F.E.; Bempong, M.A.; Organic N-Chloramines in Drinking Water. Chemistry and Toxicology Environ. Health Persp. 46, 111-116 (1982).
- 2.59 Van der Gaag, M.A., Noordsij, A., Oranje, J.P.; Presence of mutagens in Dutch Surface water and Effects of Water treatment processes for Drinking water preparation. In Mutagens in our Environment, Sorsa en Vañnio, Eds. (Alan R. Liss, New York) p. 277-286 (1982).

3 CHLOORGEBRUIK BIJ DE NEDERLANDSE WATERLEIDINGBEDRIJVEN

3.1 Inleiding

Bij de drinkwatervoorziening wordt op meerdere plaatsen chloor toegepast voor uiteenlopende doeleinden. Dit betreft:

- a. transportchlooring om drukverliezen door aangroei aan de leidingwand te verhinderen;
- b. breekpuntchlooring voor oxydatie van ammonium, oxydatie van organische stoffen en desinfectie;
- c. proceschlooring om de zuivering zonder biologische storingen te laten verlopen;
- d. oxydatie van ijzer(II)sulfaat tot het ijzer(III)zout (ijzer(II)oxydatie);
- e. nachlooring als "einddesinfectie" en/of om groei van bacteriën en hogere organismen in het leidingnet te beheersen.

Door de ad hoc Werkgroep "Chloor" (lit. 3.1) is het chloorgebruik in de bedrijfstak geïnventariseerd aan de hand van een enquête. Deze enquête is in begin 1977 uitgevoerd betreffende de gegevens over het jaar 1976.

Tevens heeft de Werkgroep de op dat moment aanwezige technologische informatie verzameld en geïnterpreteerd. Gebaseerd op deze interpretatie zijn aanbevelingen geformuleerd om het gebruik van chloor zoveel mogelijk te beperken.

Hiervoor zijn de volgende mogelijkheden aangegeven:

- vervanging van de transportchlooring door een transportzuivering of door een transportdesinfectie met chlooramine of chloordioxyde;
- vervanging van de breekpuntchlooring door biologische processen;

- vervanging van de ijzer(II)oxydatie met chloor door een oxydatie met zuurstof.

De nachcloring diende echter vooralsnog gehandhaafd te worden. Gebaseerd op deze aanbevelingen is vooral in het tijdvak 1976-1979 bij de waterleidingbedrijven een grote vermindering van het chloorgebruik geëffectueerd. Om deze reden heeft de Commissie "Neveneffecten van de Chloring" besloten de enquête ten aanzien van het chloorgebruik te herhalen.

De herhaling van deze enquête heeft medio 1980 plaatsgevonden voor de gegevens over het jaar 1979. Aan de enquête zijn enige vragen toegevoegd over de sinds 1976 genomen maatregelen om het chloorgebruik te beperken, de gevolgen hiervan en de maatregelen, die nog overwogen worden voor de toekomst.

In dit hoofdstuk worden de resultaten van beide enquêtes weergegeven. Aansluitend zijn de in een later stadium aangebrachte wijzigingen opgenomen. De omvang van deze wijzigingen is echter niet meer via een enquête vastgesteld. Tenslotte zal waar mogelijk kort worden ingegaan op de beperking van de neveneffecten van de chloring door de geëffectueerde reductie van het chloorgebruik. De neveneffecten van de chloring zullen uitgebreid worden behandeld in de hoofdstukken 4 en 5 voor de gehalten aan nevenprodukten in drinkwater respectievelijk voor de te verwachten neveneffecten per type chloring.

### 3.2 Chloorgebruik voor de transportchloring

Transportchloring wordt toegepast door de Watertransportmaatschappij Rijn-Kennemerland (WRK), de N.V. Waterwinningbedrijf Brabantse Biesbosch (WBB), de Duinwaterleiding van 's-Gravenhage (DWL 's-Gravenhage) en de Watermaatschappij Zuid-West-



Nederland (WMZ). Het chloorgebruik van deze bedrijven voor de transportchlooring in 1976 en 1979 is weergegeven in tabel 3.1.

Tabel 3.1 - Chloorgebruik voor de transportdesinfectie

Bedrijf	1976		1979	
	Dosis mg/1	Totaal-gebruik ton/jaar	Dosis mg/1	Totaal-gebruik ton/jaar
WRK	2,4	300	wi 0 zo 2,5	160
WBB	wi 0 zo 4-7	400	wi 0 zo 1,4	100
DWL 's-Gravenhage				
Brakel - Berg Ambacht	1,5	55	1,5	55
Berg Ambacht - Scheveningen	wi 0 zo 2,2	66,5	wi 0 zo 0,55	14,7
WMZ				
Ouddorp	wi 0 zo 1	2	wi 0 zo 1	1,0
Haamstede	-	-	wi 0 zo 1	0,8
Totaal	-	823,5	-	331,5

Het totale chloorgebruik in 1976 van 823,5 ton/jaar nam af tot 331,5 ton/jaar in 1979. Dit komt neer op een reductie van bijna 60 %. Bij de WBB bedroeg de reductie zelfs 75 %. Deze reductie heeft twee oorzaken. In 1976 lieten 's winters WBB, WMZ en de DWL 's-Gravenhage op het traject Berg Ambacht - Scheveningen de chlooring volledig

achterwege. In 1979 liet 's winters ook de WRK de chloring achterwege.

Daarnaast zijn de doseringen in de zomer aanzienlijk verlaagd (bv de WBB van 4-7 mg/l naar 1,4 mg/l en DWL 's-Gravenhage van 2,2 mg/l naar 0,5 mg/l).

### 3.3 Chloorgebruik voor de breekpuntchloring

Breekpuntchloring wordt toegepast door het Gemeentelijk Energiebedrijf Dordrecht (GEB), het Provinciaal Waterleidingbedrijf van Noord-Holland (PWN) te Andijk, de Drinkwaterleiding Rotterdam (DWL-R) op het produktiebedrijf Berenplaat en vanaf 1979 bij de Waterleidingmaatschappij "Noord-West-Brabant" (WNWB) op het produktiebedrijf te Zevenbergen.

Het chloorgebruik van deze bedrijven voor de breekpuntchloring is weergegeven in tabel 3.2.

Tabel 3.2 - Chloorgebruik voor de breekpuntchloring

Bedrijf	1976		1979	
	Dosis mg/l	Totaal- gebruik ton/jaar	Dosis mg/l	Totaal- gebruik ton/jaar
GEB	9	65	2,1	14,6
PWN	9	171	7,9	155
DWL-R	4,3	400	3,6	266
WNWB	-	-	1,7	5,5
Totaal	-	636	-	441,1

Uit tabel 3.2 blijkt dat er in 1979 ten opzichte van 1976 een reductie in het chloorgebruik is opgetreden van 636 ton/jaar naar 441,1 ton/jaar. Dit is een reductie van 30,7 %. Bij het GEB bedroeg de

reductie zelfs 77,5 %.

De totale afname van het chloorgebruik is dus aanzienlijk kleiner dan bij de transportchlooring. Tevens is een groot deel van de reductie veroorzaakt door een vermindering van de produktie van het bedrijf Berenplaat van de DWL Rotterdam. Gezien de reden van toepassing van de breekpuntchlooring (ammoniumverwijdering) is een grote reductie echter ook niet te verwachten.

### 3.4 Chloorgebruik voor de proceschlooring

Proceschlooring wordt alleen toegepast door de WMZ op het produktiebedrijf Braakman. Het zij echter vermeld dat de in paragraaf 3.3 beschreven breekpuntchlooring veelal ook de functie van een proceschlooring heeft.

Het chloorgebruik op het produktiebedrijf Braakman is weergegeven in tabel 3.3.

Tabel 3.3 - Chloorgebruik voor de proceschlooring

Bedrijf	1976		1979	
	Dosis mg/l	Totaal- gebruik ton/jaar	Dosis mg/l	Totaal- gebruik ton/jaar
WMZ Braakman	3	18	3	18
Totaal	-	18	-	18

In beide jaren is voor deze toepassing dus 18 ton chloor gebruikt.

### 3.5 Chloorgebruik voor de ijzer(II)oxydatie

De ijzer(II)oxydatie met chloor is toegepast door de DWL-Rotterdam op het produktiebedrijf

Berenplaat en door de WMZ op het produktiebedrijf Braakman. Het chloorgebruik van deze bedrijven voor de ijzer(II)oxydatie is weergegeven in tabel 3.4

Tabel 3.4 - Chloorgebruik voor de ijzer(II)oxydatie

Bedrijf	1976		1979	
	Dosis mg/l	Totaal- gebruik ton/jaar	Dosis mg/l	Totaal- gebruik ton/jaar
DWL-R Berenplaat	4,3	400	4,3	318
WMZ Braakman	10	30	10	3
Totaal	-	430	-	321

Uit tabel 3.4 blijkt dat het chloorgebruik voor de ijzer(II)oxydatie in 1979 25,3 % lager was dan in 1976. Evenals bij de afname in het chloorverbruik bij de breekpuntchloring is deze reductie voor een groot deel veroorzaakt door een afname van de waterproduktie van het produktiebedrijf Berenplaat. Daarnaast is bij het bedrijf Braakman, dat voornamelijk proceswater aflevert in 1979 tien keer zo weinig drinkwater geproduceerd als in 1976.

Ook bij deze reden van toepassing is, gebaseerd op dezelfde hoeveelheid water, een sterke reductie ook niet te verwachten, tenzij wordt overgegaan op een ander oxydatieproces.

### 3.6 Chloorgebruik voor de nachloring

Alle aan de enquête deelnemende bedrijven te weten GEB Dordrecht, PWN, Gemeentewaterleidingen Amsterdam (GW), DWL Rotterdam, Gemeentelijk Water-

bedrijf Groningen (GWG), DWL 's-Gravenhage, WMZ, WNWB, Openbare Nutsbedrijven Enschede (ONE), N.V. Leidsche Duinwater Maatschappij (LDM) en de Waterleidingmaatschappij Overijssel (WMO) pasten in 1976 en 1979 een nadesinfectie toe. Hierbij zij echter opgemerkt dat DWL 's-Gravenhage en LDM slechts incidenteel chloorden, terwijl PWN voor de nadesinfectie geen chloor maar een mengsel van chloor en chloordioxyde doseerde.

Het chloorgebruik van de bedrijven die een nadesinfectie toepassen is weergegeven in de tabellen 3.5 en 3.6. Tabel 3.5 geeft het chloorgebruik voor de oppervlaktewaterverwerkende bedrijven, tabel 3.6 geeft het chloorgebruik voor de bedrijven die grondwater of geïnfiltreerd water zuiveren.

Voor de produktiebedrijven die voor de nadesinfectie chloordioxyde gebruiken wordt het  $\text{ClO}_2/\text{Cl}_2$ -mengsel opgegeven als mg/l chloor. De gebruikte hoeveelheid natriumchloriet is weergegeven in tabel 3.7.

Tabel 3.5 - Chloorgebruik voor de nachloring voor de bedrijven die oppervlaktewater zuiveren

Bedrijf	1976		1979	
	Dosis mg/l	Totaal- gebruik ton/jaar	Dosis mg/l	Totaal- gebruik ton/jaar
GEB	2	13	1,3	11,7
PWN Andijk	0,3*	6	0,03*	0,6
GW Driemond	0,5	10	0,4	8,4
DWL Berenplaat	0,5	45	0,45	33,3
Kralingen	0,8	30	0,6	20,2
GWG De Punt	0,25	2,5	0,4-0,5	5,2
WMZ Braakman	2	12	2	12
WNWB Zevenbergen	-	-	0,5	1,6
Totaal	-	118,5	-	93

\* De aangegeven dosis heeft betrekking op een ClO<sub>2</sub>/Cl<sub>2</sub>-dosering.

Tabel 3.6 - Chloorgebruik voor de nachloring  
voor bedrijven die grondwater of geïn-  
filtreerd water zuiveren

Bedrijf	1976		1979	
	Dosis mg/l	Totaal- gebruik ton/jaar	Dosis mg/l	Totaal- gebruik ton/jaar
ONE Weerselose- weg	0,5	7	0,5	4
PWN				
Bergen	0,3*	4	0,14*	1,9
Wijk aan Zee	0,3*	1,2	0,08*	0,6
Castricum	0,3*	4,5	0,18*	1,9
GW Leiduin	0,8	48	0,6	33,4
DWL 's-G	0,8	15	normaal 0 zo nodig 0,7-1,0	-
LDM Katwijk	inc	-	inc 0,6-0,9	-
WMZ				
Ouddorp	0,15	0,3	0,2	0,4
Haamstede	-	-	0,2	0,2
WMO Diepenveen	0,6	2	0,6	2
Totaal	-	82	-	44,4

\* De aangegeven dosis heeft betrekking op een  
ClO<sub>2</sub>/Cl<sub>2</sub>-dosering.

Tabel 3.7 - Natriumchlorietgebruik, benodigd voor de nadesinfectie met chloordioxyde

Bedrijf	1976 Totaalgebruik ton/jaar	1979 Totaalgebruik ton/jaar
PWN		
Andijk	8	0,8
Bergen	4,9	2,3
Wijk aan Zee	-	0,7
Castricum	4	2,4
Totaal	16,9	6,2

Bij de oppervlaktewaterverwerkende bedrijven daalde het chloorgebruik voor de nadesinfectie van 118,5 ton/jaar naar 93 ton/jaar. Dit is een reductie van 21,5 %. Bij de grondwater- en infiltratiebedrijven daalde het gebruik van 82 ton/jaar naar 44,4 ton/jaar, wat een reductie is van 46 %.

In totaal werd voor de nadesinfectie in 1976 200,5 ton chloor gebruikt, in 1979 was dit 137,4 ton. Dit is een afname van 31,5 %. Het chlorietgebruik daalde van 16,9 ton/jaar naar 6,2 ton/jaar, wat neerkomt op een reductie van 63,3 %.

Ondanks de aanbeveling van de ad hoc Werkgroep "Chloor" dat de nachloring gehandhaafd dient te blijven is er bij deze chloring toch een redelijk grote afname in het chloorgebruik te constateren. Deze daling is veroorzaakt door:

- de sturing van de chloordosis op een iets scherper criterium;
- de optimalisering van de zuivering waardoor de chloorbehoefte van het water geringer werd;
- introductie van additionele zuiveringsstappen zoals bijvoorbeeld actieve koolfiltratie.



Daarnaast heeft de DWL 's-Gravenhage in 1979 in het geheel niet gehoord.

De enige toename in het chloorgebruik vond plaats bij het GWG. Deze toename is veroorzaakt door een verstoring van het biologisch evenwicht in de langzame zandfilters na aanvulling en vervanging van het zand in deze filters in de winter van 1976/1977. In combinatie met een verhoogde drinkwaterproduktie uit oppervlaktewater maakte dit een verhoging van de chloordosis noodzakelijk van 0,25 mg/l naar 0,4 mg/l. Incidenteel is bij wijziging van de waterinname uit de Drentsche Aa 0,5 mg/l gedoseerd. Zowel in 1976 als in 1979 bleef het restchloorgehalte na 8 uur  $\leq$  0,1 mg/l.

### 3.7 Totaal chloorgebruik

In de paragrafen 3.2 tot en met 3.6 zijn voor alle toegepaste chloringen de totale chloorverbruiken in 1976 en 1979 en de reductie van het gebruik weergegeven. Tabel 3.8 geeft het totale gebruik per chloring, de reductie voor iedere chloring en de reductie ten opzichte van het totaalgebruik weer.

Het totale chloorgebruik is dus van 2108 ton/jaar in 1976 teruggebracht tot 1249 ton/jaar in 1979. Dit is een totale reductie van 40,7 %. Veruit de grootste bijdrage hieraan wordt geleverd door de reductie van de transportchloring (23,3 %), gevolgd door de breekpuntchloring (9,2 %) en de ijzer(II)-oxydatie (5,2 %). Bij de laatste twee processen speelt de afname in de waterproduktie echter een belangrijke rol.

Tabel 3.8 - Totaal chloorgebruik

Chloring	Gebruik 1976 ton/jaar	Gebruik 1979 ton/jaar	Reductie %	Reductie tov het totaal gebruik %
Transportchloring	823,5	331,5	59,7	23,3
Breekpuntchloring	636	441,1	30,7	9,2
Proceschloring	18	18	0	0
IJzer(II)oxydatie	430	321	25,3	5,2
Nadesinfectie oppervlaktewater	118,5	93	21,5	1,2
grondwater + infiltraat	82	44,4	45,9	1,8
Totaal	2108	1249	40,7	40,7

### 3.8 Discussie

#### 3.8.1 Aanpassing van de bedrijfsvoering

Zoals uit paragraaf 3.2 tot en met 3.7 blijkt is op meerdere lokaties het chloorverbruik sterk teruggelopen. Aan deze reductie lagen de volgende maatregelen ten grondslag:

- WBB heeft bij temperaturen boven 10 °C de als breekpuntchloring uitgevoerde transportchloring vervangen door een chloring met een veel lagere dosis. Bij een temperatuur lager dan 10 °C wordt helemaal niet meer gechloord;
- WRK chloorde in 1976 het gehele jaar. In 1979 is

de chloring gestopt bij temperaturen lager dan 11 °C;

- DWL 's-Gravenhage heeft de transportchloring op het traject Bergambacht - Scheveningen sterk teruggebracht;
- GEB Dordrecht heeft de transportchloring voor het grondwater gestopt en heeft het chloorgebruik voor de breekpuntchloring sterk teruggebracht;
- ONE heeft het chloorgebruik voor de nachloring met circa 50 % teruggebracht. Ook andere bedrijven (GW) hebben een iets scherper criterium gehanteerd;
- PWN heeft de ClO<sub>2</sub>-dosis sterk gereduceerd na introductie van actieve koolfiltratie;
- daarnaast hebben WBB en GWG een meer selectief waterinnamebeleid gevoerd gebaseerd op een NH<sub>4</sub>-respectievelijk UV-criterium.

Alleen GWG heeft zich tijdelijk genoodzaakt gezien de chloordosis te verhogen doordat na de aanvulling van de langzame zandfilters een verstoring van het biologisch evenwicht optrad.

### 3.8.2 Verdere aanpassingen in de procesgang na 1979 en mogelijke aanpassingen in de toekomst

Naast de in paragraaf 3.8.1 vermelde vóór 1979 ingevoerde aanpassingen in het chloorgebruik hebben ook na 1979 enige bedrijven nog een aantal maatregelen doorgevoerd. Dit betreft de volgende aanpassingen:

- WMZ heeft na uitgebreid bacteriologisch, virologisch en hydrologisch onderzoek de nachloring te Haamstede gestopt. In de tweede helft van 1982 heeft ook GW, bij wijze van proef, een aanvang gemaakt met de afbouw van de nachloring. Sedert maart 1983 wordt het water zonder verdere chlo-

ring gedistribueerd. Op deze materie wordt in hoofdstuk 8 nader ingegaan.

- DWL Rotterdam heeft op het productiebedrijf Berenplaat begin 1983 de ijzer(II)oxydatie met gasvormig/vloeibaar chloor vervangen door een oxydatie met luchtzuurstof (het zogenaamde Lurgiproces). Dit heeft geleid tot een additionele reductie van 15 % in het totale chloorgebruik van de Berenplaat.
- GEB Dordrecht is eind 1982 overgeschakeld van Wantijwater op Biesboschwater en past sinds begin 1983 actieve koolfiltratie toe. Hierdoor is het chloorgebruik aanzienlijk teruggebracht.
- WRK heeft in 1983 het temperatuurcriterium voor de transportchloring verlegd van 12 °C naar 15 °C en heeft in 1984 de transportchloring nagenoeg geheel achterwege gelaten.
- DWL 's-Gravenhage past vanaf 1982 op het traject Andel-Bergambacht geen transportchloring meer toe bij een watertemperatuur lager dan 8 °C. Vanaf 1984 wordt op het traject Bergambacht-Scheveningen totaal niet meer gehoord.

Door al deze maatregelen is het totale chloorgebruik bij de Nederlandse waterleidingbedrijven verder teruggebracht. In het kader van deze mededeling zullen deze reducties echter niet nader worden gekwantificeerd.

Ook in de naaste toekomst overwegen enige bedrijven nog een aantal maatregelen. Enige voorbeelden zijn:

- DWL 's-Gravenhage en WBB onderzoeken in hoeverre het mogelijk is de transportdesinfectie uit te voeren met behulp van chloordioxyde.
- ONE gaat in 1984 actieve koolfiltratie toepassen en hoopt daardoor de dosis voor de nachloring te kunnen verlagen.
- WMZ overweegt evenals te Haamstede ook te

Ouddorp de nachloring te stoppen.

- GWG heeft besloten de chloring onder normale bedrijfsomstandigheden achterwege te laten na vernieuwing van het coagulatiesysteem voor de zuivering van het oppervlaktewater (Drentsche Aa).
- WNWB is in 1984 een onderzoek gestart met als doel de nachloring te vervangen door een langzame zandfiltratie of een desinfectie met UV-straling. Tevens wordt onderzocht of eveneens de breekpuntchloring achterwege kan blijven.

### 3.8.3 Invloed van de getroffen maatregelen op het THM-gehalte

In de periode 1976-1979 is het chloorgebruik bij de Nederlandse waterleidingbedrijven sterk gereduceerd. Hierbij rijst de vraag in hoeverre door de beperking van het chloorgebruik tevens de neveneffecten van de chloring zijn beperkt. Hierbij doet zich het probleem voor dat in 1976 de neveneffecten van de chloring nog nauwelijks werden gemeten. Voor enige steden zijn door het RID gemeten THM-gehalten bekend, EOCl- en AOCl-gehalten zijn in het geheel niet voorhanden.

Niettemin is waar mogelijk gepoogd de in 1976 gemeten THM-gehalten te vergelijken met de gemiddelde THM-gehalten uit de periode 1979/1980. De resultaten zijn vermeld in tabel 3.9.

Tabel 3.9 - THM-gehalten in drinkwater in 1976 en 1979/1980

Plaats	THM-gehalte (in distributie- systeem, inci- dentele meting)	gem. THM-gehalte (af pompstation)
	1976 µg/l	1979/1980 µg/l
Groningen	1	4
's-Gravenhage	< 1	< 1
Wijk aan Zee	> 4-15	2
Enschede	14	3
Amsterdam	22-36	8-24
Andijk	> 81-146	23
Rotterdam	61-73	30
Dordrecht	82-147	38

De gegevens over de periode 1979/1980 zijn ontleend aan SWE-rapport 323 van het KIWA (lit. 3.2) en zullen in hoofdstuk 4 uitgebreid worden behandeld.

Het zij benadrukt dat de gepresenteerde cijfers uiterst voorzichtig geïnterpreteerd dienen te worden. Niettemin is het duidelijk dat over de gehele lijn gezien het THM-gehalte duidelijk gedaald is. Dit geldt vooral voor het drinkwater waar in het zuiveringsproces een breekpuntchloring voorkomt. Verder lijkt de nachloring met een vrij lage chloordosis een relatief sterke invloed te hebben op het THM-gehalte in het drinkwater.

Op al deze zaken zal in de volgende hoofdstukken uitgebreid worden teruggekomen.

### 3.9

#### Conclusies

Ongeveer 35 % van het Nederlandse drinkwater wordt

in een of meerdere fasen met chloor behandeld. In 1976 bedroeg het totale chloorgebruik 2108 ton/jaar, in 1979 was dit met 40,7 % gereduceerd tot een hoeveelheid van 1249 ton/jaar.

Deze reductie is vooral geëffectueerd door een sterke beperking van de transportchloring (23,3 %). De reductie van het chloorverbruik bij breekpuntchloring (9,2 %) en ijzer(II)oxydatie (5,2 %) berusten voornamelijk op een afname van de hoeveelheid geproduceerd water. De reductie van het chloorgebruik in de nachloring (1,2 % voor oppervlaktewater, 1,8 % voor grondwater en geïnfiltreerd water) is vrij beperkt gebleven. Incidenteel zijn ook hier echter aanzienlijke reducties doorgevoerd.

De reducties zijn uiteraard gekoppeld aan door de bedrijven getroffen maatregelen. De grootste reductie is verkregen door het achterwege laten van de transportchloring onder 8-11 °C en ook door 's zomers minder sterk te chloren.

De getroffen maatregelen hebben geleid tot een aanzienlijke reductie in het THM-gehalte. Waar in 1976 gehalten hoger dan 100 µg/l voorkwamen lag het gemiddelde gehalte in 1979/80 onder de 40 µg/l. Een nauwkeurige vergelijking is echter niet mogelijk doordat over 1976 slechts weinig gegevens beschikbaar zijn.

Ook na de tweede inventarisatie zijn enige beperkingen in het chloorgebruik doorgevoerd. Dit betreft de afschaffing van de nachloring, de ijzer(II)oxydatie via het Lurgi-proces en de verhoging van het temperatuurcriterium voor de transportdesinfectie.

In de naaste toekomst hebben het gebruik van ClO<sub>2</sub> voor de transportdesinfectie en waar mogelijk de beperking of afschaffing van de nachloring een hoge prioriteit.

LITERATUUR

- 3.1 Sybrandi J.C., Meijers A.P., Graveland A.,  
Poels C.L.M., Rook J.J., Piet G.J.: Problema-  
tiek Haloformen. Mededeling nr. 57 van het  
KIWA, Rijswijk, mei 1978.
- 3.2 Kruithof J.C., Paassen J.A.M. van: Analytisch  
onderzoek naar de neveneffecten van de chlo-  
ring bij waterleidingbedrijven, die bij de  
zuivering chloor gebruiken.  
SWE-rapport 323 van het KIWA, 1981.



4 GEHALOGENEERDE VERBINDINGEN IN NEDERLANDS DRINKWATER GEVORMD DOOR CHLORING

4.1 Inleiding

Bij de bereiding van drinkwater wordt door een aantal waterleidingbedrijven op verschillende plaatsen in het zuiveringsproces chloor toegepast. Bij chlooring kan een reactie optreden tussen vrij chloor en in het water aanwezige precursors onder vorming van THM. Uit oogpunt van de volksgezondheid is het voorkomen van deze verbindingen minder gewenst.

Om deze reden heeft de ad hoc Werkgroep "Chloor" (lit. 4.1) de aanbeveling gedaan het analytisch chemisch onderzoek naar het voorkomen van THM te intensiveren.

Tevens is door de ad hoc Werkgroep "Chloor" een hoge prioriteit gegeven aan de verwijdering van precursors voor THM voordat deze met chloor in aanraking komen.

Na 1978 is het duidelijk geworden dat er bij de chlooring naast THM tevens hoogmoleculaire organohalogenen worden gevormd. Er waren medio 1979 reeds aanwijzingen dat deze laatste groep van verbindingen zowel in kwantitatief opzicht als qua toxicologische aspecten zeer belangrijk zou kunnen zijn.

Om bovenstaande redenen is allereerst een gecoördineerd analytisch onderzoek uitgevoerd naar de aanwezigheid van THM in drinkwater bij alle daarvoor in aanmerking komende waterleidingbedrijven. Ter beoordeling van het precursorgehalte in drinkwater is de THMFP-precursor (Tri Halo Methane Formation Potential) bepaald. Deze THMFP is bepaald na een reactietijd van 28 uur, een pH van 8 en een restchloorgehalte na 48 uur van minstens

5 mg/l. Tevens zijn de kleur, de UV-extinctie en het TOC-gehalte bepaald om na te gaan of er een relatie bestaat tussen een van deze parameters en de THMFP. Om een indruk te verkrijgen over het gehalte aan hoogmoleculaire organohalogenen is ook de bepaling van het AOCl (Adsorbeerbaar Organo Chloor)-gehalte aan het onderzoek toegevoegd. Ook is het EOCl (Extraheerbaar Organo Chloor)gehalte bepaald.

Tenslotte zijn het chloorverbruik tijdens de THMFP-bepaling en de chloordosis in het bedrijf vastgesteld.

In de periode september 1979 - juli 1980 zijn in dit kader door 10 waterleidingbedrijven op 14 produktielokaties de volgende bepalingen uitgevoerd:

- a. het THM-gehalte in gechloord drinkwater bij het verlaten van het pompstation en na een verblijftijd van circa 48 uur in het distributiesysteem;
- b. de THMFP van het drinkwater;
- c. de TOC, UV-extinctie en kleur van het drinkwater;
- d. het AOCl- en EOCl-gehalte in het gechloorde drinkwater;
- e. het chloorverbruik tijdens de THMFP-bepaling;
- f. de chloordosis in het waterleidingbedrijf.

De aan het onderzoek deelnemende bedrijven met de betreffende produktiebedrijven en behandelde watertypen zijn weergegeven in tabel 4.1. De bedrijven zijn gerangschikt volgens watertype. Bedrijf 1 en 2 zijn grondwaterverwerkende bedrijven, bedrijf 3 tot en met 8 zuiveren geïnfiltrerd oppervlaktewater en bedrijf 9 tot en met 14 zuiveren spaarbekkenwater. De landelijke situering van de deelnemende produktiebedrijven is weergegeven in figuur 4.1.

Tabel 4.1 - Deelnemende bedrijven aan het analytisch onderzoek naar de neveneffecten van de chloring met de betreffende produktiebedrijven en watertypes

Nr.	Waterleidingbedrijf	Produktiebedrijf	afkorting	Watertype
1	Waterleidingmaatschappij Overijssel N.V. (WMO)	Diepenveen	WMO	Grondwater
2	Gemeentelijk Waterbedrijf Groningen (GWG)	De Punt	GWG	Grondwater + Drentsche Aa-water
3	Duinwaterleiding van 's-Gravenhage (DWL 's-G)	Scheveningen	DWL 's-G	Geïnfiltreerd Maaswater
4	Provinciaal Waterleidingbedrijf van Noord-Holland (PWN)	Wijk aan Zee	PWN(W)	Geïnfiltreerd Lekkanaalwater
5	N.V. Watermaatschappij Zuid-West-Nederland (WMZ)	Ouddorp	WMZ(O)	Geïnfiltreerd Haringvlietwater
6	Openbare Nutsbedrijven Enschede (ONE)	Weerseloseweg	ONE	Geïnfiltreerd Twentekanaalwater
7	N.V. Watermaatschappij Zuid-West-Nederland (WMZ)	Haamstede	WMZ(H)	Geïnfiltreerd Haringvlietwater
8	Gemeentewaterleidingen Amsterdam (GW)	Leiduin	GW(L)	Geïnfiltreerd Lekkanaalwater
9	Gemeentewaterleidingen Amsterdam (GW)	Driemond	GW(D)	Bethunepolder water
10	Drinkwaterleiding Rotterdam (DWL R)	Kralingen	DWLR(K)	Biesboschwater
11	Provinciaal Waterleidingbedrijf van Noord-Holland (PWN)	Andijk	PWN(A)	IJsselmeerwater
12	N.V. Waterleidingmaatschappij Noord-West-Brabant (WNWB)	Zevenbergen	WNWB	Biesboschwater
13	Drinkwaterleiding Rotterdam (DWL R)	Berenplaat	DWLR(B)	Biesboschwater
14	Gemeentelijk Energiebedrijf Dordrecht (GEB D)	Baanhoek	GEBD	Wantywater

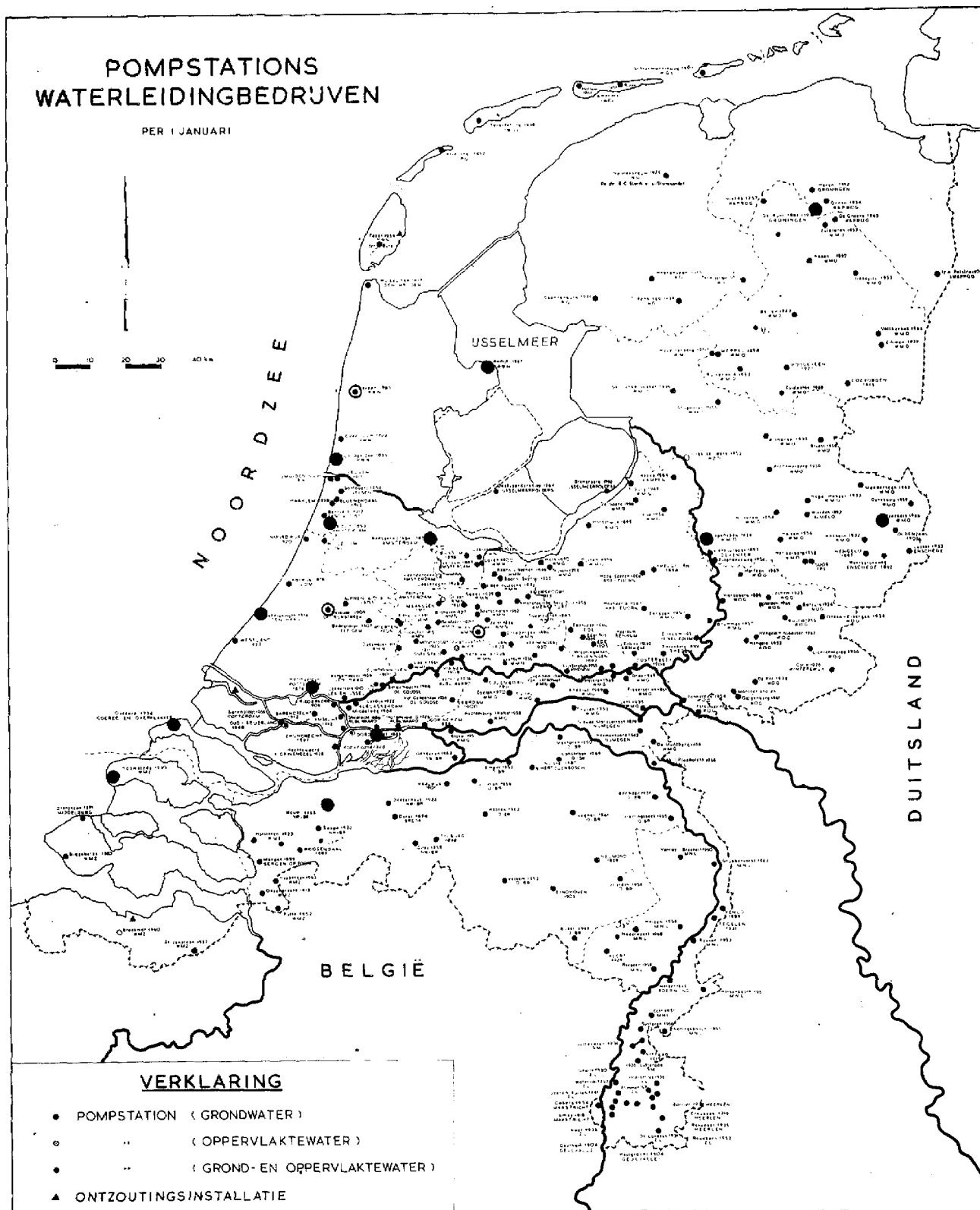
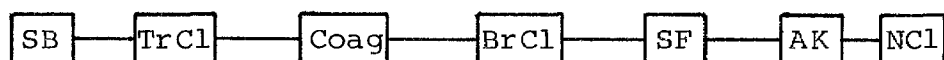


Fig. 4.1 - Situering deelnemende produktiebedrij-  
ven

Alle onderzoeksresultaten staan vermeld in SWE-rapport 323 van het KIWA (lit. 4.2). Een voorbeeld op welke wijze de gegevens in dit rapport zijn verwerkt volgt hier voor bedrijf 12 (WNWB):

Processchema



(SB = spaarbekken; TrCl = transportchlooring;  
BrCl = breekpuntchlooring; SF = snelfiltratie;  
AK = actieve koolfiltratie; NCl = nachlooring.)

Chlooringen:

transportchlooring: winter 0 mg/l  
zomer 1,8 mg/l, contacttijd 48 uur  
breekpuntchlooring: 1,7 mg/l, contacttijd 30-90 min  
nachlooring 0,5 mg/l, contacttijd 4-15 uur

Analysegegevens (zie tevens fig. 4.1 en 4.2)

- THM-gehalte bij het verlaten van het pompstation

	conc (µg/l)		
	min	max	gem
CHCl <sub>3</sub>	3,7	13,0	8,7
CHBrCl <sub>2</sub>	2,3	12,0	6,8
CHBr <sub>2</sub> Cl	2,3	9,6	5,9
CHBr <sub>3</sub>	1,2	5,8	4,1
TTHM	11,0	39,2	25,5

- THM-gehalte na 48 uur in het distributiesysteem

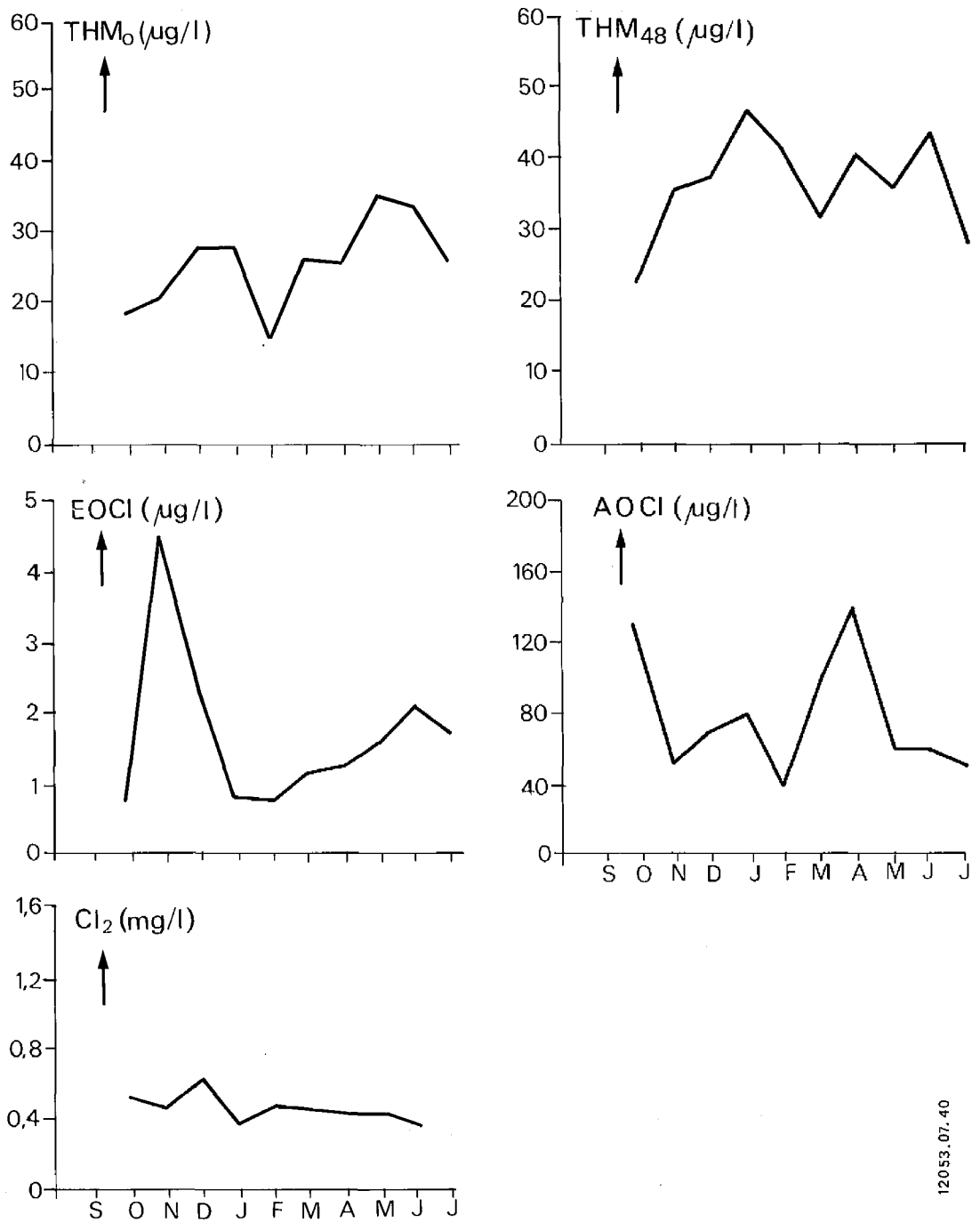
	conc (µg/l)		
	min	max	gem
CHCl <sub>3</sub>	7,1	16,0	10,9
CHBrCl <sub>2</sub>	2,6	15,0	9,7
CHBr <sub>2</sub> Cl	5,0	13,0	9,9
CHBr <sub>3</sub>	4,2	10,0	7,0
TTHM	22,6	50,4	37,7

- THMFP-prec.

	conc (µg/l)		
	min	max	gem
CHCl <sub>3</sub>	15,0	34,0	25,6
CHBrCl <sub>2</sub>	12,0	30,0	22,6
CHBr <sub>2</sub> Cl	12,0	19,0	17,0
CHBr <sub>3</sub>	3,0	5,4	4,1
TTHM	42,9	89,3	69,2
THMFP (µmol/l)	0,269	0,580	0,450

	min	max	gem
- EOC1-gehalte (µg/l)	0,8	4,5	1,7
- AOC1-gehalte (µg/l)	40	140	78
- TOC-gehalte (mg C/l)	1,3	3,4	2,1
- UV-extinctie (m <sup>-1</sup> )	1,9	3,9	2,7
- kleur (mg Pt/l)	< 5	< 5	-

In het vervolg van dit hoofdstuk wordt volstaan met het vermelden van de gesommeerde THM-gehalten. Voor de samenstelling hiervan wordt verwezen naar lit. 4.2.



12053.07.40

Fig. 4.2 - Gegevens chloordosis en neveneffecten van de chlooring bedrijf 12

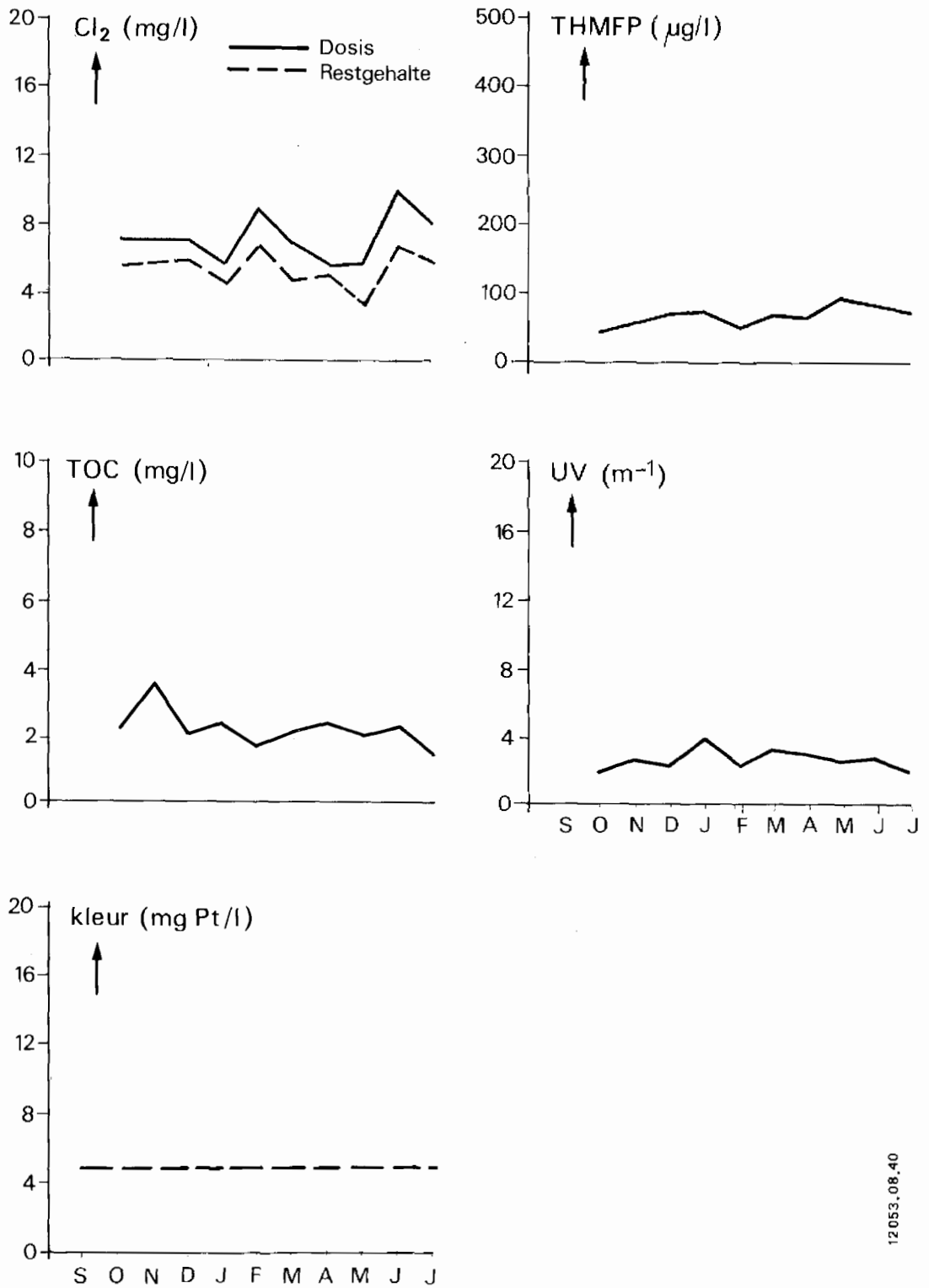


Fig. 4.3 - Chloordosis en chloorverbruik THMFP-bepaling en precursorgegevens bedrijf 12



In dit kader zal verder worden volstaan met het vermelden van de meest belangrijke gegevens. Achtereenvolgens zullen voor drinkwater bereid uit grondwater, geïnfiltreerd water en spaarbekkenwater de chloordoseringen en de minimale, maximale en gemiddelde waarden worden gegeven voor het THM-gehalte na 0 en 48 uur (THM<sub>0</sub> en THM<sub>48</sub>), de THMFP, het EOCl- en AOCl-gehalte en tevens TOC, UV-extinctie en kleur. In een discussie zullen de verkregen resultaten worden geëvalueerd.

#### 4.2 Drinkwater bereid uit grondwater

WMO en GWG bereiden drinkwater (gedeeltelijk) uit grondwater en passen bij de zuivering nachcloring toe. De uit het onderzoek naar de neveneffecten van de chloring verkregen resultaten zijn weergegeven in tabel 4.2.

Tabel 4.2 - Neveneffecten van de chloring bij drinkwater bereid uit grondwater

Parameter	WMO			GWG		
	min	max	gem	min	max	gem
THM <sub>0</sub> (µg/l)	0,8	4,8	2,6	1,1	13,2	4,3
THM <sub>48</sub> (µg/l)	1,6	4,7	3,0	-	-	-
THMFP (µmol/l)	0,85	1,14	1,00	0,21	3,19	1,07
EOCl (µg/l)	0,1	0,6	0,4	0,1	0,5	0,3
AOCl (µg/l)	50	60	55	20	70	42
TOC (mg/l)	0,3	4,9	2,9	3,1	4,7	3,7
UV (m <sup>-1</sup> )	0	13,3	9,7	6,1	12,0	7,8
kleur (mg Pt/l)	12	15	13	5	7	6
Cl <sub>2</sub> -totaal (mg/l)	0,6			0,4-0,5		
Cl <sub>2</sub> -nachcloring (mg/l)	0,6			0,4-0,5		

4.3 Drinkwater bereid uit geïnfiltriseerd water

DWL 's Gravenhage, PWN te Wijk aan Zee, WMZ te Ouddorp, ONE, WMZ te Haamstede en GW te Leiduin bereiden drinkwater uit geïnfiltriseerd oppervlaktewater en passen op een of meerdere plaatsen in de zuivering chloor toe (zie tabel 4.6). De uit het onderzoek naar de neveneffecten van de chloring verkregen meest belangrijke resultaten zijn weergegeven in tabel 4.3. Het tussen aanhalingstekens aangegeven chloorgebruik betreft het gebruik van een chloordioxyde/chloormengsel.

Tabel 4.3 - Neveneffecten van de chloring bij drinkwater bereid uit geïnfiltriseerd oppervlaktewater

Parameter	DWL 's-G			PWN(W)			WMZ(O)		
	min	max	gem	min	max	gem	min	max	gem
THM <sub>0</sub> (µg/l)	0	5,0	0,8	0	5,1	2,0	0	4,4	2,6
THM <sub>48</sub> (µg/l)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
THMFP (µmol/l)	0,38	0,61	0,50	-	-	0,49	0,80	1,69	1,27
EOCl (µg/l)	< 0,1	0,4	< 0,1	1,1	2,8	2,1	<0,1	1,1	0,4
AOCl (µg/l)	<10	50	13	10	40	25	10	80	36
TOC (mg/l)	2,5	4,2	3,4	2,2	5,3	3,4	1,5	8,1	4,3
UV (m <sup>-1</sup> )	5,5	8,6	6,3	3,8	6,0	5,0	-	-	-
kleur (mg Pt/l)	4	23	7	<1	10	4	8	13	10
Cl <sub>2</sub> -totaal (mg/l)	1,5 t/m 2,05			2,0+"0,08"			1,2		
Cl <sub>2</sub> -nachloring (mg/l)	0			"0,08"			0,2		

Parameter	ONE			WMZ(H)			GW(L)		
	min	max	gem	min	max	gem	min	max	gem
THM <sub>0</sub> (µg/l)	0	4,9	2,9	0	25,1	3,7	15,0	34,5	23,7
THM <sub>48</sub> (µg/l)	0	9,4	5,8	-	-	-	9,9	30,8	21,2
THMFP (µmol/l)	2,29	3,33	2,87	0,32	0,74	0,50	0,68	1,09	0,92
EOCl (µg/l)	< 0,1	2,0	0,6	< 0,1	1,8	0,5	1,7	11,0	5,1
AOCl (µg/l)	10	40	23	10	50	13	< 10	40	20
TOC (mg/l)	5,6	6,5	6,0	0,7	3,1	1,6	2,5	3,4	3,0
UV (m <sup>-1</sup> )	14,5	19,5	16,1	-	-	-	5,0	6,1	5,6
kleur (mg Pt/l)	10	15	13	3	5	-	2,5	2,5	2,5
Cl <sub>2</sub> -totaal (mg/l)	< 0,5			1,2			2,6-3,1		
Cl <sub>2</sub> -nachloring (mg/l)	< 0,5			0,2			0,6		

#### 4.4 Drinkwater bereid uit spaarbekkenwater

GW te Driemond, DWLR te Kralingen, PWN te Andijk, WNWB, DWLR aan de Berenplaat en GEBD bereiden drinkwater uit oppervlaktewater en passen op een of meer plaatsen chloor toe in de zuivering (zie tabel 4.6). De uit het onderzoek naar de neveneffecten van de chloring verkregen resultaten zijn samengevat in tabel 4.4.

Tabel 4.4 - Neveneffecten van de chloring bij drinkwater bereid uit oppervlaktewater

Parameter	GW(D)			DWLR(K)			PWN(A)		
	min	max	gem	min	max	gem	min	max	gem
THM <sub>0</sub> (µg/l)	2,3	17,4	8,0	6,5	27,1	16,4	10,4	39,6	22,5
THM <sub>48</sub> (µg/l)	5,1	14,9	8,2	13,5	35,3	22,3	7,7	40,6	21,4
THMFP (µmol/l)	0,93	3,55	2,37	0,30	0,68	0,46	-	-	0,34
EOCl (µg/l)	0,4	1,7	0,8	1,0	4,8	2,8	1,3	3,1	2,2
AOCl (µg/l)	-	-	30	< 10	30	18	10	90	40
TOC (mg/l)	4,1	5,6	4,8	1,7	2,5	2,1	1,6	5,7	2,9
UV (m <sup>-1</sup> )	6,7	8,6	7,5	1,7	2,2	1,9	0,9	1,9	1,4
kleur (mg Pt/l)	< 5	< 5	-	< 1	2	-	< 1	5	-
Cl <sub>2</sub> -totaal (mg/l)	0,4			0,6 t/m 2,4			7,9+" 0,03"		
Cl <sub>2</sub> -nachloring (mg/l)	0,4			0,6			"0,03"		

Parameter	WNWB			DWLR (B)			GEBD		
	min	max	gem	min	max	gem	min	max	gem
THM <sub>0</sub> (µg/l)	11,0	39,2	25,5	16,2	49,5	29,5	22,6	48,8	37,7
THM <sub>48</sub> (µg/l)	22,6	50,4	37,7	27,5	50,6	38,4	21,9	53,3	44,7
THMFP (µmol/l)	0,27	0,58	0,45	0,54	1,38	0,87	0,69	1,14	0,93
EOCl (µg/l)	0,8	4,5	1,7	0,4	6,0	3,0	1,8	3,3	2,5
AOCl (µg/l)	40	140	78	20	90	59	40	120	79
TOC (mg/l)	1,3	3,4	2,1	2,6	3,5	3,1	2,5	3,0	2,8
UV (m <sup>-1</sup> )	1,9	3,9	2,7	4,3	5,3	5,0	4,0	5,0	4,7
kleur (mg Pt/l)	5	5	-	1,0	2,4	1,8	3,0	5,0	4,3
Cl <sub>2</sub> -totaal (mg/l)	2,2 t/m 4,0			4,0 t/m 5,85			3,4		
Cl <sub>2</sub> -nachloring (mg/l)	0,4			0,6			1,3		

#### 4.5 Discussie

##### 4.5.1 THM-gehalte in drinkwater bij het verlaten van het pompstation en na 48 uur in het distributiesysteem

In paragraaf 4.2 tot en met 4.4 zijn de THM-gehalten per bedrijf weergegeven. Bij het verlaten van het pompstation zijn de volgende minimale, maximale en gemiddelde THM-waarden aangetroffen (zie tabel 4.5).

Tabel 4.5 - Minimale, maximale en gemiddelde THM-gehalten (in µg/l) in met chloor behandeld drinkwater bij verlaten van het station

	Alle water-typen	Grondwater	Infiltraat*	Oppervlakte-* water
THM <sub>min</sub>	0 -22,6	0,8- 1,1	0 -0 en 15,0	2,3 en 6,5-22,6
THM <sub>max</sub>	4,4-49,5	4,8-13,2	4,4-25,1 en 34,5	17,4 en 27,1-49,5
THM <sub>gem</sub>	0,8-37,7	2,6- 4,3	0,8-3,7 en 23,7	8,0 en 16,4-37,7

\* Gezien het duidelijk afwijkende karakter is voor zowel infiltraat als oppervlaktewater een lokatie apart vermeld.

Uit de tabel blijkt dat in drinkwater bereid uit grondwater en geïnfiltreerd water veruit de laagste THM-gehalten voorkomen. In drinkwater bereid uit oppervlaktewater komen relatief hoge THM-gehalten voor. Afwijkend zijn de THM-gehalten bij GW(L) en GW(D) die opvallend hoog voor geïnfiltreerd water, respectievelijk opvallend laag voor oppervlaktewater zijn.

Uit de gegevens is geen kwantitatief verband af te leiden tussen de chloordosis en het THM-gehalte. Kwalitatief gezien lijkt een transportchloring voor infiltratie nauwelijks en een transportchloring bij oppervlaktewater een vrij beperkte invloed op het THM-gehalte te hebben.

Breekpuntchloring heeft, vooral in afwezigheid van koolfiltratie een vrij sterke invloed. Nachloring met een relatief lage chloordosis gaat samen met een hoog THM-gehalte. DWL 's-Gravenhage die na twee transportchloringen infiltreert en daarna niet meer chloort heeft een gemiddeld THM-gehalte van 0,8 µg/l.

PWN(A) past na breekpuntchloring koolfiltratie toe gevolgd door een ClO<sub>2</sub>/Cl<sub>2</sub>-dosering. Het THM-gehalte (gem 22,5 µg/l) wordt daar veroorzaakt door de doorslag van koolfilters. GEBD met breekpunt- en nachloring heeft het hoogste gemiddelde THM-gehalte (37,7 µg/l).

De THM-samenstelling is per produktielokatie sterk verschillend. Dit wordt in tabel 4.6 geïllustreerd aan de hand van het CHBr<sub>3</sub>-gehalte in drinkwater bij het verlaten van het pompstation.

Tabel 4.6 - Het minimale, maximale en gemiddelde CHBr<sub>3</sub>-gehalte te zamen met de adsorptieve en oxydatieve processtappen en het gemiddelde TOC-gehalte

Bedrijf	CHBr <sub>3</sub> (µg/l)			Aanwezige O <sub>3</sub> , Cl <sub>2</sub> en Ak- processen	TOC <sub>gem</sub> (mg/l)
	min	max	gem		
WMO	0	0,1	0	NCl	2,9
GWG	0	0	0	NCl	3,7
DWL 's G	0	0	0	TrCl - TrCl - PAC	3,4
PWN(W)	0	0,9	0,1	TrCl - ClO <sub>2</sub>	3,4
WMZ(O)	0	1,0	0,4	TrCl - O <sub>3</sub> - GAC - NCl	4,3
ONE	0	4,9	2,9	NCl	6,0
WMZ(H)	0	"14,5"	1,8	TrCl - O <sub>3</sub> - GAC - NCl	1,6
GW(L)	2,9	7,5	5,6	TrCl - PAC - NCl	3,0
GW(D)	0	4,0	0,9	O <sub>3</sub> - NCl	4,8
DWLR(K)	2,3	10,1	6,0	TrCl - O <sub>3</sub> - GAC - NCl	2,1
PWN(A)	0	0,7	0,2	BrCl - AK - ClO <sub>2</sub>	2,9
WNWB	1,2	5,8	4,1	TrCl - BrCl - GAC - NCl	2,1
DWLR(B)	0	2,8	1,2	TrCl - BrCl - PAC - NCl	3,1
GEBD	1,4	7,8	3,2	BrCl - O <sub>3</sub> - NCl	2,8

Bij WMO, GWG, DWL 's G, PWN(W), WMZ(O) en PWN(A) worden voornamelijk sterker chloorhoudende THM in het drinkwater gevonden. Bij de bedrijven ONE, WMZ(H), GW(L), GW(D), DWLR(K), WNWB, DWLR(B) en GEBD worden sterker gebromeerde THM gevonden. Het gemiddelde CHBr<sub>3</sub>-gehalte varieert hierbij van 0 - 6,0 µg/l.

DWL 's G en PWN(A) hebben een laag CHBr<sub>3</sub>-gehalte. Hieruit is af te leiden dat door infiltratie en koelfiltratie gebromeerde THM beter worden verwijderd.

Opvallend is dat bij DWLR(K) en WNWB waar de nanchloring vooraf wordt gegaan door actieve koelfiltratie veruit de hoogste bromoformgehaltenes worden

aangetroffen. Dit verschijnsel gaat ook samen met het laagste TOC-gehalte. Op dit fenomeen zal in hoofdstuk 7 nader worden ingegaan.

Ook hier valt het afwijkende karakter van GW(L) op. In vergelijking met de andere infiltratiebedrijven wordt hier een zeer hoog  $\text{CHBr}_3$ -gehalte gevonden. De  $14,5 \mu\text{g/l}$   $\text{CHBr}_3$  bij WMZ(H) is een eenmalige waarneming in oktober 1979. Daarnaast is geen waarde boven de  $2,9 \mu\text{g/l}$  aangetroffen.

Helaas zijn van het ruwe en het reine water nauwelijks bromidegehalten bekend. Wellicht kan de meting van deze parameter te zamen met het TOC-gehalte het inzicht in de THM-samenstelling na chlooring verder verdiepen.

Negen bedrijven hebben het THM-gehalte gemeten na een verblijftijd van 48 uur in het distributiesysteem. Dit betreft grondwaterbedrijf WMO, infiltratiebedrijven ONE en GW(L) en alle oppervlaktewaterbedrijven. De na 48 uur aangetroffen minimale, maximale en gemiddelde THM-gehalten zijn weergegeven in tabel 4.7.

Tabel 4.7 - Minimale, maximale en gemiddelde THM-gehalte (in  $\mu\text{g/l}$ ) in drinkwater na 48 uur in het distributiesysteem

	Alle water- typen	Grondwater	Infiltraat	Oppervlakte- water
$\text{THM}_{\text{min}}$	0 - 27,5	1,6	0 en 9,9	5,1 - 27,5
$\text{THM}_{\text{max}}$	4,7 - 53,3	4,7	9,4 en 30,8	14,9 - 53,3
$\text{THM}_{\text{gem}}$	3,0 - 44,7	3,0	5,8 en 21,2	8,2 - 44,7

Ook nu blijkt dat in drinkwater bereid uit grondwater en geïnfiltreerd water relatief lage en in drinkwater bereid uit oppervlaktewater relatief hoge THM-gehalten voorkomen. Ook nu hebben GW(L)

en GW(D) afwijkende waarden.

Bij de bedrijven ONE, DWLR(K), WNWB, DWLR(B) en GEBD treedt een significante navorming van THM op. De gemiddeld nagevormde hoeveelheid THM en CHBr<sub>3</sub> zijn te zamen met de chloordosis voor de nachloring en het zuiveringssysteem weergegeven in tabel 4.8.

Tabel 4.8 - De gemiddeld nagevormde hoeveelheid THM en CHBr<sub>3</sub> in het distributiesysteem te zamen met chloordosis en zuiveringssysteem

Bedrijf	Chloordosis	Proces	THM (µg/l)	CHBr <sub>3</sub> (µg/l)
ONE	0,5	NCl	2,9	0
DWLR(K)	0,6	TrCl-O <sub>3</sub> -GAC-NCl	5,9	2,6
WNWB	0,5	TrCl-BrCl-GAC-NCl	12,2	2,9
DWLR(B)	0,45	TrCl-BrCl-PAC-NCl	8,9	0,6
GEBD	1,3	BrCl-O <sub>3</sub> -NCl	7,0	0,3

Er is geen duidelijk kwantitatief verband aanwezig tussen de chloordosis en de navorming aan THM. Ook een verband tussen het restchloorgehalte na 1 uur en de THM-navorming blijkt niet aanwezig. Na koolfiltratie en nachloring wordt in het distributiesysteem relatief veel bromoform gevormd.

#### 4.5.2 De THMFP-precursor van drinkwater

In paragraaf 4.2 tot en met 4.4 zijn voor alle bedrijven de THMFP-precursor gegeven. In tabel 4.9 is de gemiddelde THMFP-precursor nogmaals gegeven te zamen het gemiddelde THM-gehalte bij het verlaten van het pompstation. Beide gehalten zijn uitgedrukt in µmol/l. Ook is weergegeven welk percentage ten opzichte van de THMFP in de praktijk als THM wordt aangetroffen.



Tabel 4.9 - Het gem. THM-gehalte bij het verlaten van het pompstation, de gem. THMFP en de procentuele omzetting van de THMFP in de praktijk

Bedrijf	THM <sub>0</sub> (µmol/l)	THMFP(µmol/l)	$\frac{\text{THM}_0}{\text{THMFP}} \times 100$
WMO	0,020	1,004	2,0
GWG	0,031	1,066	2,9
DWL 's G	0,005	0,502	1,0
PWN(W)	0,013	0,486	2,7
WMZ(O)	0,015	1,272	1,2
ONE	0,023	2,869	0,8
WMZ(H)	0,018	0,504	3,6
GW(L)	0,131	0,915	14,3
GW(D)	0,051	2,367	2,2
DWLR(K)	0,095	0,458	20,7
PWN(A)	0,173	0,343	50,4
WNWB	0,158	0,450	35,1
DWLR(B)	0,197	0,865	22,8
GEBD	0,232	0,929	25,0

Uit de tabel blijkt dat de gemiddelde THMFP varieert van 0,34 - 2,87 µmol/l. De THMFP voor gezuiverd grondwater is bij de onderzochte twee bedrijven circa 1 µmol/l, voor gezuiverd infiltraat 0,49 - 2,87 µmol/l en voor gezuiverd oppervlaktewater 0,34 - 2,37 µmol/l.

Zeer opvallend is dat voor de meeste grondwater- en infiltratiebedrijven slechts 0,8 à 3,6 % van de THMFP in de praktijk wordt omgezet. Voor de meeste oppervlaktewaterbedrijven is dit 20,7 - 50,4 %. Een afwijkend gedrag vertonen weer infiltratiebedrijf GW(L) en oppervlaktewaterbedrijf GW(D) met respectievelijk 14,3 en 2,2 %. In alle gevallen wordt echter onder praktijkomstandigheden een groot deel van de THMFP niet in THM omgezet. Dit

wijst erop dat onder normale procesomstandigheden niet de THMFP maar de chloordosis bepalend is voor het THM-gehalte in drinkwater. Hierbij zijn vooral de nachloring en in mindere mate de breekpuntchloring van belang. Hierop zal in hoofdstuk 7 nader worden ingegaan.

Uit deze resultaten is af te leiden dat de precursorverwijdering (THMFP-reductie) een minder hoge prioriteit verdient en dat de chloordosis bij de nachloring juist van groot belang is, zodat reductie van het chloorgebruik of een alternatieve desinfectiestap ( $\text{ClO}_2$ ) overwogen dienen te worden.

#### 4.5.3 Het EOCl- en AOCl-gehalte in drinkwater bij het verlaten van het pompstation

Naast THM worden bij de chloring ook nog andere gehalogeneerde verbindingen gevormd. Een deel van deze verbindingen kan worden gekarakteriseerd door het EOCl-gehalte (lipofiele gechloreerde verbindingen) en door het AOCl-gehalte (bijvoorbeeld gechloreerde humusstoffen). In paragraaf 4.2 tot en met 4.4 zijn de minimale, maximale en gemiddelde EOCl- en AOCl-gehalten weergegeven per productiebedrijf. Tabel 4.10 geeft deze gehalten geordend naar watertype.

Tabel 4.10 - Minimale, maximale en gemiddelde EOCl- en AOCl-gehalten (in  $\mu\text{g/l}$ ) in drinkwater bij verlaten van het pompstation

	Alle watertypen	Grondwater	Infiltraat	Oppervlaktewater
EOCl <sub>min</sub>	0,1 - 1,8	0,1	0,1 - 1,7	0,4 - 1,8
EOCl <sub>max</sub>	0,4 - 11,0	0,5 - 0,6	0,4 - 11,0	1,7 - 6,0
EOCl <sub>gem</sub>	0,1 - 5,1	0,3 - 0,4	0,1 - 5,1	0,8 - 3,0
AOCl <sub>min</sub>	10 - 50	20 - 50	10 - 10	10 - 40
AOCl <sub>max</sub>	30 - 140	60 - 70	40 - 80	30 - 140
AOCl <sub>gem</sub>	13 - 79	42 - 55	13 - 36	18 - 79

Uit de tabel blijkt dat in drinkwater bereid uit grondwater en geïnfiltreerd water de laagste EOCl- en AOCl-gehalten voorkomen. Een uitzondering vormt weer bedrijf GW(L) dat een relatief zeer hoog EOCl-gehalte heeft.

Het EOCl-gehalte bedraagt gemiddeld 0,1-5,1 µg/l. Zeer regelmatig komen gehalten voor boven de 1 µg/l. Het AOCl-gehalte bedraagt gemiddeld 13-79 µg/l, hetgeen relatief gezien vrij hoog is. Om een indruk te verkrijgen over de molaire verhouding van de gevormde EOCl- en AOCl-gehalten tot de gevormde THM en over de in totaal gevormde hoeveelheid organohalogenen zijn de gemiddelde waarden te zamen met de jaarproduktie aan drinkwater over 1979 weergegeven in tabel 4.11.

Tabel 4.11 - Het gemiddelde THM-, EOCl- en AOCl-gehalte bij het verlaten van het pompstation en de jaarproduktie aan drinkwater over 1979

Bedrijf	Jaarproduktie m <sup>3</sup> /jaar	THM <sub>gem</sub> µmol/l	EOCl <sub>gem</sub> µmol/l	AOCl <sub>gem</sub> µmol/l	<u>EOCl</u> THM	<u>AOCl</u> THM
WMO	2,9 x 10 <sup>6</sup>	0,020	0,011	1,55	0,55	77,5
GWG	12,6 x 10 <sup>6</sup>	0,031	0,009	1,18	0,29	32,8
DWL 's G	45 x 10 <sup>6</sup>	0,005	0,003	0,37	0,60	74,0
PWN(W)	3,6 x 10 <sup>6</sup>	0,013	0,059	0,70	4,54	53,8
WMZ(O)	2,7 x 10 <sup>6</sup>	0,015	0,011	1,01	0,73	67,3
ONE	6,5 x 10 <sup>6</sup>	0,023	0,017	0,65	0,74	28,3
WMZ(H)	2,9 x 10 <sup>6</sup>	0,018	0,014	0,37	0,78	20,6
GW(L)	57,7 x 10 <sup>6</sup>	0,131	0,144	0,56	1,10	4,8
GW(D)	21,6 x 10 <sup>6</sup>	0,051	0,023	0,85	0,45	16,7
DWLR(K)	33,1 x 10 <sup>6</sup>	0,095	0,079	0,51	0,83	5,4
PWN(A)	21,6 x 10 <sup>6</sup>	0,173	0,062	1,13	0,36	6,5
WNWB	2,5 x 10 <sup>6</sup>	0,158	0,048	2,20	0,30	13,9
DWLR(B)	72,7 x 10 <sup>6</sup>	0,197	0,085	1,66	0,43	8,4
GEBD	9 x 10 <sup>6</sup>	0,232	0,070	2,23	0,30	9,6

Het gemiddelde EOCl-gehalte varieert dus van  $< 0,003 - 0,144 \mu\text{mol/l}$ . Molair gezien is dit gem. 0,8 keer het THM-gehalte. Het AOCl-gehalte varieert van  $0,37 - 2,23 \mu\text{mol/l}$ . Gemiddeld is dit op molaire basis 30 x het THM-gehalte.

Hieruit is tevens de verhouding af te leiden tussen het organohalogeengehalte in de verschillende groepen. Daar ieder THM-molecuul drie halogeenaatomen bevat is de verhouding tussen het gehalte aan halogeen in EOCl en THM circa 0,3. Voor AOCl en THM bedraagt deze verhouding circa 10.

Gezien de aard van de verbindingen die het EOCl-gehalte vertegenwoordigen en het ongedefinieerde karakter van de verbindingen die met het AOCl-gehalte worden bepaald is nader onderzoek naar beide groepen van verbindingen dringend gewenst.

#### 4.5.4 Totale hoeveelheid gehalogeneerde verbindingen in drinkwater in de periode 1979-1980

In de periode september 1979 - augustus 1980 is circa  $294,4 \times 10^6 \text{ m}^3$  drinkwater geproduceerd, dat op enige wijze met chloor behandeld is.

In dit water varieerde het THM-gehalte van  $0,005 - 0,232 \mu\text{mol/l}$ . Dit is in de totale hoeveelheid geproduceerd water 33.000 mol THM/jaar of ongeveer 4000 kg THM per jaar. Het EOCl-gehalte varieerde van  $< 0,003 - 0,144 \mu\text{mol/l}$ . Dit betekent een totale hoeveelheid van circa 715 kg extraheerbaar organochloor.

Het AOCl-gehalte varieerde van  $0,37 - 2,23 \mu\text{mol/l}$ . Dit betekent een totale hoeveelheid van 10105 kg adsorbeerbaar organochloor. In de betreffende periode is dus circa 15000 kg organochloor via het reine water gedistribueerd.

De totale THMFP in het gedistribueerde water bedroeg 268090 mol THM/jaar. Hiervan is dus

33000 mol omgezet in THM. Dit betekent een conversie van 12,4 %.

4.5.5 Relatie tussen THMFP en UV-extinctie, TOC en kleur

Tenslotte is onderzocht of de tamelijk gecompliceerde THMFP-bepaling vervangen zou kunnen worden door de bepaling van UV-extinctie, TOC-gehalte of kleur. De verzamelde resultaten van de 14 bedrijven zijn weergegeven in tabel 4.12.

Tabel 4.12 - Gemiddelde waarden voor THMFP, UV-extinctie, TOC-gehalte en kleur van de 14 bedrijven

Bedrijf	THMFP µmol/l	UV m <sup>-1</sup>	TOC mg/l	Kleur mg Pt/l	THMFP UV	THMFP TOC	THMFP kleur
WMO	1,004	9,7	2,9	13	0,10	0,35	0,08
GNG	1,066	7,8	3,7	6	0,14	0,29	0,18
DWL 's G	0,502	6,3	3,4	7,2	0,08	0,15	0,07
PWN(W)	0,486	5,0	3,4	3,8	0,10	0,14	0,13
WMZ(O)	1,272	-	4,3	9,8	-	0,30	0,13
ONE	2,869	16,1	6,0	12,9	0,18	0,48	0,22
WMZ(H)	0,504	-	1,6	-	-	0,32	-
GW(L)	0,915	5,6	3,0	2,5	0,16	0,31	0,37
GW(D)	2,367	7,5	4,8	-	0,32	0,49	-
DWLR(K)	0,458	1,9	2,1	-	0,24	0,22	-
PWN(A)	0,343	1,4	2,9	-	0,25	0,12	-
WNWB	0,450	2,7	2,1	-	0,17	0,21	-
DWLR(B)	0,865	5,0	3,1	1,8	0,17	0,28	0,48
GEBD	0,929	4,7	2,8	4,3	0,20	0,33	0,22

Uit de tabel blijkt dat voor geen van de parameters een eenduidige relatie aanwezig is. Voor bepaalde bedrijven of watertypen kan de THMFP wel bepaald worden aan de hand van bijvoorbeeld het TOC-gehalte. Voor een landelijke vergelijking is dit echter niet mogelijk.

4.6

Conclusies

Het in de vorige paragrafen beschreven onderzoek over de periode september 1979 - juli 1980 kan als volgt worden samengevat.

1. Het THM-gehalte in het reine water bij verlaten van het pompstation bedroeg gemiddeld 0,8 - 37,7 µg/l.
2. Het THM-gehalte na een verblijftijd van 48 uur in het distributiesysteem bedroeg gemiddeld 3,0 - 44,7 µg/l.
3. Op zes bedrijven worden voornamelijk chloorhoudende THM gevormd, op 8 bedrijven worden ook sterker gebromeerde THM gevormd. Het CHBr<sub>3</sub>-gehalte bij deze 8 bedrijven is gemiddeld 0,9 - 6,0 µg/l.
4. Op vijf lokaties wordt een hoeveelheid THM hoger dan 1 µg/l nagevormd in het distributiesysteem. Het nagevormde THM-gehalte bedroeg 2,9 - 12,2 µg/l, waarvan 0 - 2,9 µg/l CHBr<sub>3</sub>.
5. De gemiddelde THMFP van het reine water varieerde van 0,34 - 2,87 µmol/l. Hiervan wordt 0,8 - 50,4 % omgezet in THM. De omzetting bedraagt 0,8 - 3,6 % voor de meeste grondwater- en infiltratiebedrijven en 20,7 - 50,4 % voor de oppervlaktewaterbedrijven.
6. Het EOCl-gehalte in het reine water bedroeg gemiddeld 0,1 - 5,1 µg/l.
7. Het AOCl-gehalte in het reine water bedroeg gemiddeld 13-79 µg/l.
8. In de periode september 1979 - augustus 1980 is in totaal 4000 kg THM, 715 kg EOCl en 10105 kg AOCl gevormd.
9. In totaal zijn in de periode september 1979 - augustus 1980 268090 mol THM-precursors gedistribueerd. Hiervan was 12,4 % (33000 mol) omgezet in THM.

10. Er is geen duidelijke kwantitatieve relatie tussen de THMFP enerzijds en de UV-extinctie, TOC en kleur anderzijds.

Het onderzoek heeft tevens geleid tot de volgende algemene conclusies:

- a. er is geen algemeen geldende getalmatige relatie tussen de chloordosis en het THM-gehalte. Transportchloring blijkt nauwelijks, breekpuntchloring wisselend en nachloring sterk het THM-gehalte te beïnvloeden.
- b. De samenstelling van het THM-gehalte blijkt sterk afhankelijk van de zuivering. Bij chloring na koolfiltratie wordt veruit het hoogste bromoformgehalte aangetroffen.
- c. Bij chloring gevolgd door infiltratie of koolfiltratie worden voornamelijk chloorhoudende THM in het water aangetroffen.
- d. Op molaire basis is het EOCl-gehalte 0,8 x het THM-gehalte en het AOCl-gehalte 30 x het THM-gehalte.
- e. Het THM-gehalte is het laagst bij drinkwater bereid uit grondwater en geïnfiltreerd water en het hoogst bij drinkwater bereid uit oppervlaktewater.
- f. Vooral bij de oppervlaktewaterbedrijven treedt bij nachloring navorming van THM in het distributiesysteem op. Ook bij deze navorming worden na koolfiltratie en nachloring meer broomhoudende THM gevonden.
- g. De concept-aanbeveling van de VEWIN voor de norm van het THM-gehalte van 0,55  $\mu\text{mol/l}$  is in geen enkel geval overschreden. Wel wordt het richtniveau voor gehalogeneerde koolwaterstoffen (niet pesticiden) van 1  $\mu\text{g/l}$  overschreden.
- h. De THMFP wordt maar voor een deel omgezet in

THM. In de praktijk is veeleer de chloordosis bepalend voor het THM-gehalte dan het precursorgehalte.

Het verrichte onderzoek geeft aanleiding tot de volgende aanbevelingen:

1. onderzoek naar de beperking of de afschaffing van de nachloring.
2. Onderzoek naar de werking en neveneffecten van alternatieven voor chloor.
3. Onderzoek naar de invloed van het bromidegehalte op de samenstelling van het THM-gehalte en op de samenstelling van het gehalte aan hoogmoleculaire organohalogenen (AOX).
4. Onderzoek naar de neveneffecten van de chemische desinfectie met behulp van toxiciteitstesten.



LITERATUUR

- 4.1 Sybrandi J.C., Meijers A.P., Graveland A.,  
Poels C.L.M., Rook J.J., Piet G.J.: Problema-  
tiek Haloformen. Mededeling nr. 57 van het  
KIWA, Rijswijk mei 1978.
- 4.2 Kruithof J.C., Paassen J.A.M. van: Analytisch  
onderzoek naar de neveneffecten van de chlo-  
ring bij waterleidingbedrijven die bij de zui-  
vering chloor gebruiken. SWE-rapport 323 van  
het KIWA, 1981.

5 VORMING VAN GEHALOGENEERDE VERBINDINGEN TIJDENS DE  
INDIVIDUELE CHLORINGEN EN OZONISATIE

5.1 Inleiding

In hoofdstuk 3 is de reductie van het chloorgebruik in de periode 1976-1979 beschreven. Waar mogelijk is tevens ingegaan op de reductie van het THM-gehalte in deze periode. In hoofdstuk 4 is uitgebreid aandacht besteed aan de gehalten aan nevenprodukten van de chloring voor waterleidingbedrijven, die bij de zuivering chloor gebruiken. Voor de periode september 1979 - juli 1980 zijn de THM-, EOCl- en AOCl-gehalten vermeld die in het reine water voorkwamen. In dit hoofdstuk zal worden ingegaan op de vorming van gehalogeneerde verbindingen in één bepaalde zuiveringsstap. Er zal voornamelijk worden ingegaan op de THM-vorming; gegevens betreffende het EOCl- en AOCl-gehalte zijn nauwelijks voorhanden. Allereerst zal een modelonderzoek voor de chloring van Biesbosch-, IJsselmeer-, Andelse Maas- en Lekkanaalwater worden beschreven. Hieruit wordt een indruk verkregen welke THM-gehalten na transport-, breekpunt- en nachloring verwacht kunnen worden. Daarna wordt ingegaan op de neveneffecten van de transportchloring bij zes bedrijven, van de breekpuntchloring bij vier bedrijven en de neveneffecten van de nachloring bij elf bedrijven. Hierbij is het vooral voor de nachloring moeilijk een scheiding aan te geven tussen het neveneffect van de nachloring en van voorafgaande zuiveringsstappen.

Tenslotte zal worden ingegaan op de vorming van gehalogeneerde verbindingen door ozonisatie al of niet na een voorafgaande breekpuntchloring.

5.2 Modelonderzoek

5.2.1 Modelonderzoek met ongezuiverd Biesbosch-,  
IJsselmeer- en Andelse Maaswater

In 1979 zijn eenmalig chloringsexperimenten uitgevoerd met ongezuiverd Biesbosch-, IJsselmeer- en Andelse Maaswater (lit. 5.1-5.3). Hierbij is voor alle watertypen de THM-vorming bepaald voor een groot aantal chloordoseringen (0,25-25,0 mg/l) en reactietijden (0,25-96 uur). Tevens is aandacht besteed aan de invloed van de pH op de THM-vorming in het pH-gebied van 7,0 tot 10,0 en aan de relatie tussen de breekpuntkromme en de THM-vorming. Daartoe is voor alle watertypen de breekpuntkromme bepaald.

Fig. 5.1.a geeft het THM-gehalte voor reactietijden tot 5 uur, fig. 5.1.b geeft het THM-gehalte voor reactietijden tot 96 uur voor de chloring van Biesboschwater.

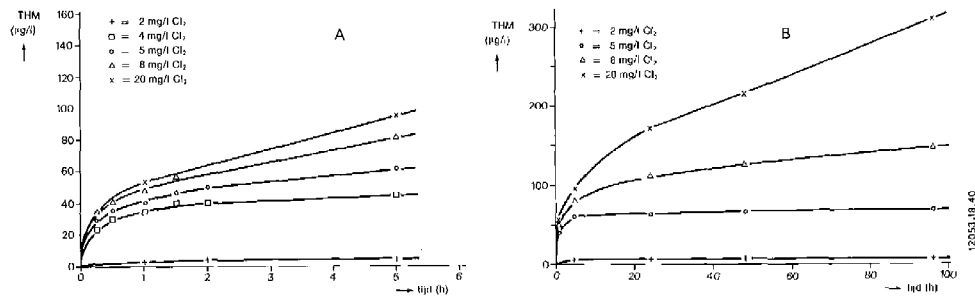


Fig. 5.1 - Het THM-gehalte van Biesboschwater als functie van de tijd bij verschillende chloordoseringen, datum 5 juli 1979

Uit de figuur blijkt dat voor reactietijden tot 5 uur de THM-gehalten oplopen tot circa 100 µg/l bij de hoogste chloordosis. Na 96 uur wordt als hoogste THM-gehalte 311 µg/l aangetroffen.

Tevens is voor alle watertypen de THM-vorming als functie van de chloordosis te zamen met de breekpuntkromme bepaald.

Fig. 5.2 geeft deze curven voor de chloring van IJsselmeerwater voor een reactietijd van 4 uur.

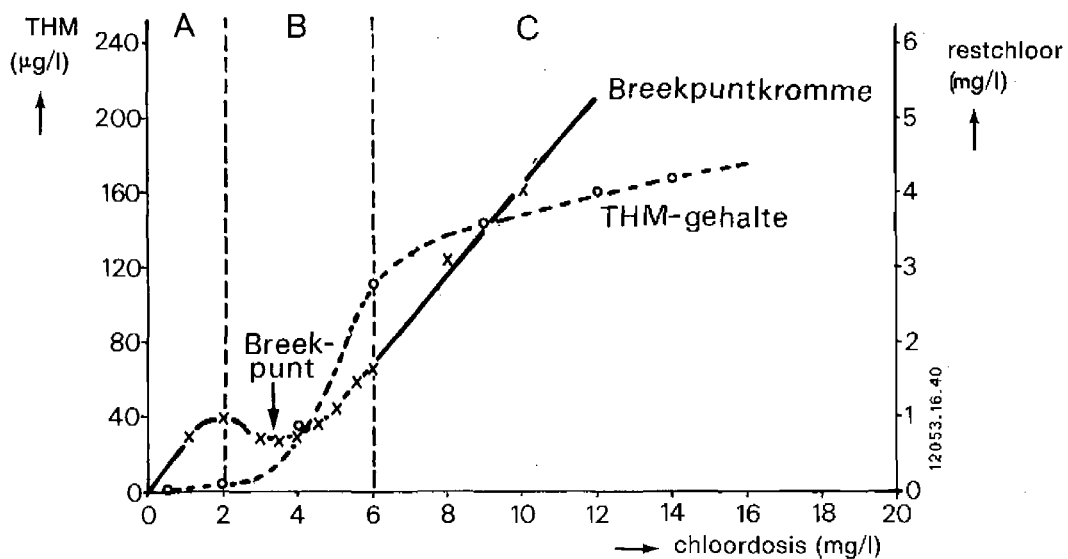


Fig. 5.2 - THM-concentratie en restchloorgehalte bij de chloring van IJsselmeerwater, datum 5 oktober 1979

Uit de afbeelding blijkt dat tot de top in de breekpuntkromme relatief weinig THM worden gevormd. Op dit punt is het eerste vrije chloor in het water aantoonbaar. Direct boven dit punt treedt een sterke THM-vorming op; bij hogere dose-

ringen neemt het THM-gehalte nog maar weinig toe. Er zijn dus drie gebieden bij oplopende chloordosis te onderscheiden; een gebied A onder het breekpunt waarbij geen vrij chloor aantoonbaar is met nauwelijks THM-vorming, een gebied B iets onder en direct boven het breekpunt met een zeer sterke THM-vorming en een gebied C bij hoge chloordoseringen met een beperkte extra THM-vorming. Voor de drie genoemde ruwwatertypen en tevens voor Lekkanaalwater zijn eenmalig de gebieden A, B en C bepaald. Tabel 5.1 geeft de breedte van deze gebieden uitgedrukt in mg/l gedoseerd chloor alsmede de THM-vorming per mg gedoseerd chloor.

Tabel 5.1 - THM-vorming voor verschillende watertypen

	A		B		C	
	Cl <sub>2</sub> - dosis mg/l	µgTHM mgCl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub> - dosis mg/l	µgTHM mgCl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub> - dosis mg/l	µgTHM mgCl <sub>2</sub>
Lekkanaal	0-2,8	2,5	2,8-4,3	14	4,3-8	3
Biesbosch	0-2	2	2-6	20	6-20	1
Andelse Maas	0-4	1	4-9	12,5	9-25	1-1,5
IJsselmeer	0-2	2	2-6	35	6-14	5

In gebied A, waar geen vrij chloor in het water aantoonbaar is, reageert het gedoseerde chloor met snel reagerende stoffen. De breedte van het gebied wordt meestal bepaald door de aanwezigheid van ammoniumverbindingen. Daarnaast wordt een kleine hoeveelheid THM gevormd door een concurrerende reactie van chloor met snel reagerende THM-precursors. Per milligram gedoseerd chloor wordt in dit gebied slechts 1-2,5 µg/l THM gevormd.

In gebied B is aan de directe chloorbehoefte van het water beantwoord. In dit gebied reageert gedu-

rende langere tijd aanwezig vrij chloor met organische stoffen waaronder THM-precursors. De breedte van dit gebied is een maat voor de hoeveelheid tamelijk snel met chloor reagerende organische stoffen. Het aantal  $\mu\text{gTHM}/\text{mg Cl}_2$  geeft een eerste karakterisering van het type organische stoffen. Per milligram gedoseerd chloor wordt in dit gebied 12,5-35  $\mu\text{g}/\text{l}$  THM gevormd.

Chloor en organische stoffen blijven gedurende zeer lange reactietijden met elkaar reageren onder andere onder vorming van THM. Dit verschijnsel wordt geïllustreerd door de beperkte THM-vorming in gebied C.

Het zij benadrukt dat de in tabel 5.1 weergegeven metingen slechts op een momentopname berusten, zodat de getalmatige resultaten niet algemeen geldig zullen zijn. Het geschetste verband tussen breekpuntkromme en THM-vorming met een onderverdeling in drie gebieden van THM-vorming zal kwalitatief gezien altijd voorkomen.

Voor de transportchlooring lag in 1976 de chloordosis veelal in gebied B. Daarna is de chloordosis sterk gereduceerd en ligt nu bijna altijd in gebied A. Bij de transportchlooring treedt bij de huidige procesvoering dus waarschijnlijk slechts een beperkte THM-vorming op.

Voor de breekpuntchlooring lag in 1976 de chloordosis in gebied B of zelfs in gebied C. Ook voor deze toepassing is de chloordosis sterk gereduceerd, maar ligt nog altijd boven het breekpunt dus in gebied B. Breekpuntchlooring gaat dus altijd samen met een aanzienlijke THM-vorming.

Voor de nachlooring zijn uit deze experimenten geen conclusies te trekken. Hierop zal in de volgende paragraaf nader worden ingegaan.

Uit de experimenten komt een zeer duidelijke pH-afhankelijkheid naar voren (lit. 5.1 tot en met

5.3). Het THM-gehalte kan bijvoorbeeld bij breekpuntchloring sterk gereduceerd worden door een pH-verlaging van 7,8 naar 7,0. Dit kan een reductie in het THM-gehalte opleveren van 25 %.

Dat het ammoniumgehalte een belangrijke rol speelt is reeds gebleken uit het verloop van het THM-gehalte en de breekpuntkromme. Wanneer chlooramines afzonderlijk worden bereid en daarna worden gedoseerd treedt er totaal geen THM-vorming op. Bij dosering van chloor aan ammoniumhoudend water is de THM-vorming zeer beperkt. Hieruit blijkt nogmaals dat bij transportchloring met lage chloordoseringen lage THM-gehalten verwacht mogen worden.

#### 5.2.2 Modelonderzoek met gezuiverd en gedeeltelijk gezuiverd Lekkanaalwater

Om de invloed van de zuivering op de THM-vorming bij chloring na te gaan heeft het KIWA in 1979 chloringsexperimenten uitgevoerd met ongezuiverd en gezuiverd Lekkanaalwater (lit. 5.4). De resultaten voor ongezuiverd water, snelfiltraat en koolfiltraat zijn samengevat in tabel 5.2.

Tabel 5.2 - THM-vorming in ruw Lekkanaalwater en in Lekkanaalwater na snelfiltratie en actieve koolfiltratie

	A		B		C	
	Cl <sub>2</sub> - dosis mg/l	µgTHM mgCl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub> - dosis mg/l	µgTHM mgCl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub> - dosis mg/l	µgTHM mgCl <sub>2</sub>
ruwwater	0-2,8	2,5	2,8-4,3	14	4,3-8	3
snelfiltraat	0-2,5	1,5	2,4-4,5	12	4,5-8	1
koolfiltraat	0-0,8	3	0,8-1,5	12	1,5-5	1

Uit de breedte van gebied B blijkt dat het ruwe water en het snelfiltraat nagenoeg dezelfde THM-vorming geven bij chloring. Het koolfiltraat heeft een duidelijk afwijkend karakter. De THM-vorming als functie van de chloordosis te zamen met de breekpuntkromme voor koolfiltraat is weergegeven in fig. 5.3.

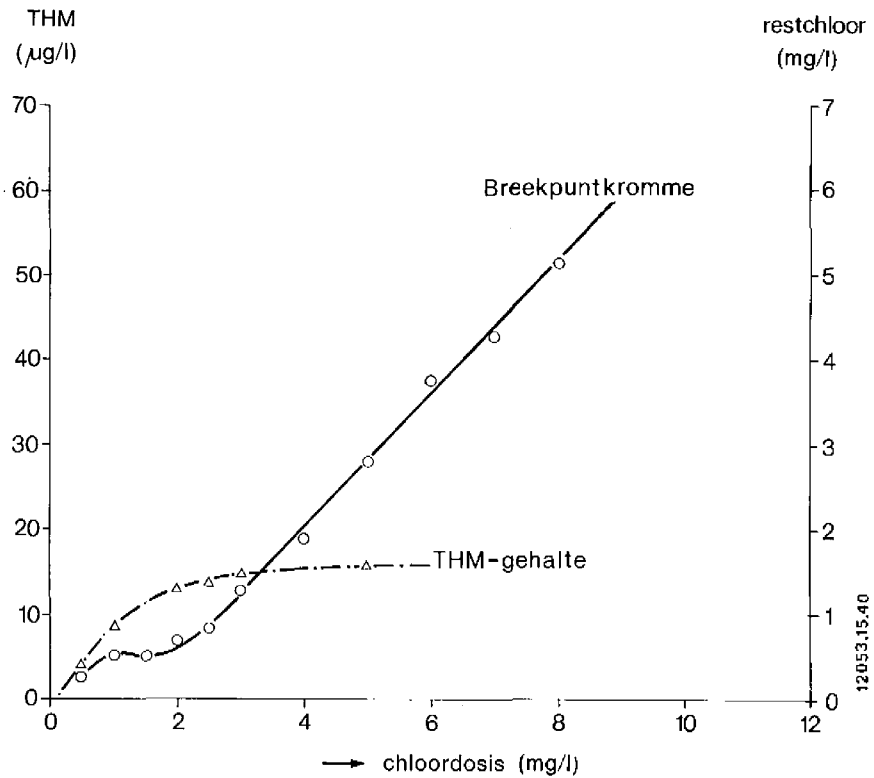


Fig. 5.3 - THM-gehalte en restchloroorgehalte voor koolfiltraat bereid uit Lekkanaalwater

Reeds bij zeer lage chloordoseringen is in het water vrij chloor aantoonbaar. Uit de figuur blijkt dan ook dat reeds bij zeer lage chloordosis relatief veel THM worden gevormd. Dit heeft als consequentie dat ook bij de nachloring van verregaand gezuiverd water reeds bij een lage chloordosis relatief hoge THM-gehalten voor zullen komen. Dit THM-gehalte is alleen te reduceren door een verlaging van het desinfectiecriterium. Dit criterium is vastgelegd aan de hand van het restvrijchloroorgehalte na een zekere contacttijd (bijvoorbeeld



0,2 mg/l vrij chloor na een contacttijd van 20 minuten). Gezien het feit dat de desinfectiecriteria in 1976 en 1979 veelal gelijk waren, is te verwachten dat ook de THM-vorming bij de nachloring in beide jaren nagenoeg niet veranderd zal zijn.

### 5.2.3 Discussie

Uit de modelexperimenten is gebleken dat er een verband te leggen is tussen de THM-vorming als functie van de chloordosis en de breekpuntkromme. Beneden het breekpunt treedt, zolang er geen vrij chloor aantoonbaar is, nauwelijks THM-vorming op, direct onder en boven het breekpunt treedt een sterke THM-vorming en bij doseringen ver boven het breekpunt treedt nog slechts een beperkte extra THM-vorming op. Dit heeft als consequentie dat bij transportchloring met lage chloordoseringen de THM-vorming zeer beperkt kan blijven. Breekpuntchloring gaat altijd samen met relatief hoge THM-gehalten.

Naarmate het water verder gezuiverd wordt (en dus bijvoorbeeld minder ammoniumionen bevat) verschuift het breekpunt naar lagere chloordoseringen. Hierdoor zal in verregaand gezuiverd water reeds bij lage chloordoseringen vrij chloor aantoonbaar zijn en dit zal een relatief sterke THM-vorming veroorzaken.

Dit heeft als consequentie dat bij de nachloring van het reine water met lage doseringen toch relatief hoge THM-gehalten voor kunnen komen.

Of deze op modelexperimenten gebaseerde conclusies in de praktijk bevestigd zullen worden zal blijken in de volgende paragrafen.

### 5.3 Vorming van gehalogeneerde verbindingen tijdens de transportchloring

#### 5.3.1 Inleiding

Voor de drinkwatervoorziening van westelijk Nederland wordt voor een groot deel gebruik gemaakt van het oppervlaktewater van Rijn (Lek), Maas en Haringvliet. Daar oppervlaktewaterbron en produktiebedrijf niet bij elkaar liggen, dient het water over aanzienlijke afstanden getransporteerd te worden. Daar het water slechts gedeeltelijk of zelfs in het geheel niet wordt voorgezuiverd, wordt in het algemeen een transportchloring toegepast om aangroei aan de buiswand van onder andere slijmvormige bacteriën en hogere organismen zoals mossels en sponzen te voorkomen.

Soms vinden chloring en transport plaats na opslag in spaarbekkens (WBB) of voorafgaand aan infiltratie in de duinen (WRK, WMZ), soms vindt een combinatie van beide plaats (DWL Den Haag):

- Het waterwinningbedrijf Brabantse Biesbosch (WBB) onttrekt het ruwe water aan de Maas (Amer) te Kerksloot. Tot en met 1979 vond opslag plaats in twee bekkens met een verblijftijd van circa 4 maanden, tegenwoordig vindt opslag plaats in drie bekkens met een gemiddelde verblijftijd van 6 à 7 maanden. In het laatste bekken (verblijftijd 5 weken) vindt een hardheidscorrectie plaats met behulp van een natronloogdosering. Voor transport wordt het water met zwavelzuur gestabiliseerd op een pH van 9.

Het water wordt getransporteerd naar de produktielokaties Berenplaat en Kralingen van de DWL Rotterdam, naar het oppervlaktewaterbedrijf te Zevenbergen van de N.V. Waterleidingmaat-

schappij "Noord-West-Brabant" en sinds eind 1982 naar de produktielokatie Baanhoek van het GEB Dordrecht.

In 1974 werd gechloord gedurende het gehele jaar met een chloordosis van circa 5 mg/l. In 1979 bedroeg de dosis voor de transportchloring 1 mg/l bij temperaturen hoger dan 6 °C (april-december). Vanaf 1980 is dit temperatuurcriterium verhoogd tot 10 °C (mei-november).

- De Watertransportmaatschappij Rijn-Kennemerland (WRK) onttrekt het ruwe water, dat van origine Rijnwater is, aan het Lekkanaal. Het water wordt achtereenvolgens gecoaguleerd en na bezinking gefiltreerd. Het water wordt getransporteerd naar het zuiveringsbedrijf Leiduin van GW en naar Castricum ten behoeve van het PWN. In de periode 1976-1979 is de chloordosering nagenoeg constant gebleven ( 2,5 mg/l) doch sinds 1978 heeft de chloring alleen plaatsgevonden bij een watertemperatuur hoger dan 10 °C. Vanaf 1983 wordt alleen gechloord bij een watertemperatuur hoger dan 15 °C. In 1984 is transportchloring bij wijze van proefneming nagenoeg geheel achterwege gebleven.
- De Watermaatschappij Zuid-West-Nederland (WMZ) onttrekt het ruwe water aan het Haringvliet. Het water werd tot 1976 gechloord met een chloordosis van 2 - 3 mg/l en zonder verdere zuivering getransporteerd naar Ouddorp. Vanaf 1976 bedraagt de chloordosis 1 - 1,5 mg/l bij een watertemperatuur hoger dan 8 °C. In Ouddorp wordt een gedeelte van het water geïnfiltreerd; de rest wordt zonder verdere chloring getransporteerd naar Haamstede om aldaar geïnfiltreerd te worden.
- De Duinwaterleiding van 's-Gravenhage (DWL 's-G) onttrekt water aan de Maas te Heusden. Het water

wordt met 9 mg/l ijzer(II) behandeld en daarna circa 2,5 maand opgeslagen in de afgedamde Andelse Maas. Na onttrekking te Brakel wordt het water getransporteerd naar Bergambacht waarbij in 1979 een transportchloring met een chloordosis van 1,5 mg/l werd toegepast. Vanaf 1982 wordt alleen gechloord bij een watertemperatuur hoger dan 8 °C.

In Bergambacht werd het water na filtratie opnieuw gechloord en getransporteerd naar Scheveningen waar infiltratie plaatsvindt. Voor 1978 bedroeg de chloordosis aldaar 2 - 3 mg/l, na deze tijd is de chloordosis teruggebracht tot 0,5 mg/l bij een watertemperatuur hoger dan 8 °C (april - november). Vanaf 1984 wordt op dit traject in het geheel geen transportchloring meer toegepast.

### 5.3.2 Resultaten

Voor de bedrijven die een transportchloring toepassen zijn van het water voor transport en chloring de kwaliteitsgegevens over 1979 verzameld die een rol zouden kunnen spelen bij de vorming van gehalogeneerde verbindingen. Dit betreft de parameters TOC,  $\text{KMnO}_4$ -getal, kleur, chlorofylgehalte, ammoniumgehalte, pH en temperatuur. De gegevens zijn weergegeven in tabel 5.3.

Tabel 5.3 - Gemiddelde waarden van de kwaliteitsgegevens over 1979 van water voor transport en chloring

Gemiddelde kwaliteit  1979	WBB	WRK	WMZ Ouddorp en Haamstede	DWL 's-G	
				Brakel	Berg ambacht
TOC (mg/l)	3,8	3,1	5,0	6,2	5,9
KMnO <sub>4</sub> (mg/l)	11	11	15	15	14,5
Kleur (mgPt/l)	9	8	21	15	13,5
Chlorofyl (µg/l)	5	< 1	12	12	2
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/l)	0,31	0,10	0,53	0,49	0,24
pH	9,0	7,8	7,9	7,85	7,7
Temperatuur (°C)	10,5	12,5	12	10,5	10,5

Daarnaast zijn de gegevens verzameld betreffende de gemiddelde transportduur, chloordosis, rest-chloorgehalte na transport en tevens het gemiddelde THM en EOC1-gehalte na transport. Deze gegevens zijn vermeld in tabel 5.4.

Tabel 5.4 - Chloringscondities en neveneffecten van de transportchloring voor 1979

Bedrijf Transporttraject		Transport duur (h)	Chloor- dosis (mg/l)	Rest- chloor- gehalte (mg/l)	THM (µg/l)	EOC1 (µg/l)
WRK	Nieuwegein - Leiduin	24	2,5	0,1-0,2	≤100	3,1
WMZ	Haringvliet - Ouddorp	2-4	1-1,5	<0,1	2	2,6
	Haringvliet - Haamstede	15	1-1,5	<0,1	< 1	1,5
DWL 's-G	Brakel - Bergambacht	11	1,5	0,2	4	-
	Bergambacht - Scheveningen	12	0,5	0,1	9	-
WBB	Biesbosch - Berenplaat	8	1	0,35	6	1,4
	Biesbosch - Kralingen	13,5	1	0,35	6	1,1
	Biesbosch - Zevenbergen	48	1	0,03-0,08	13	1,0

Uit de tabel blijkt dat de WRK bij transportchloring veruit het hoogste gemiddelde THM-gehalte en ook het hoogste EOCl-gehalte produceert ( $\leq 100$   $\mu\text{g/l}$  resp. 3,1  $\mu\text{g/l}$ ). Alle andere THM-gehalten liggen beduidend lager (4 - 13  $\mu\text{g/l}$ ) terwijl alle andere EOCl-gehalten wel lager zijn maar in dezelfde grootte-orde liggen.

### 5.3.3 Discussie

Uit de in paragraaf 5.3.2 vermelde resultaten is af te leiden dat er voor de onderzochte watertypen geen eenduidig verband bestaat tussen de THM-vorming en het gehalte aan organische stoffen weergegeven als TOC-gehalte,  $\text{KMnO}_4$ -verbruik of kleur.

DWL 's-G en WMZ produceren bij een vergelijkbare chloordosis minder THM dan WBB en WRK ondanks het feit dat de organische stofgehalten voor de eerste twee bedrijven hoger zijn. Hetzelfde geldt voor het chlorofylgehalte.

Uit de beschikbare gegevens is ook geen eenduidige relatie af te leiden tussen de pH en de THM-vorming. WBB handhaaft tijdens transport veruit de hoogste pH, maar het THM-gehalte ligt niet beduidend hoger dan bij de andere bedrijven.

Ook tussen chloordosis en contacttijd enerzijds en THM-gehalte anderzijds is voor de gehanteerde chloordoseringen geen duidelijke relatie aantoonbaar, al lijken bij langere contacttijden de hoogste THM-gehalten op te treden.

Bij de modelexperimenten, die in paragraaf 5.2.1 beschreven zijn, is een onderverdeling gemaakt in drie gebieden van THM-vorming. De breedte van gebied A bleek vooral bepaald te worden door de aanwezigheid van ammoniumverbindingen. De aanwezigheid van ammonium is dan ook in sterke mate bepalend voor de waargenomen verschijnselen. Dit

blijkt ook hier het geval te zijn.

Voor alle transporten is het ammoniumgehalte voor transport, de chloordosis, de verhouding hiertussen en het THM-gehalte na transport weergegeven in tabel 5.5.

Tabel 5.5 - Het ammoniumgehalte voor transport, de chloordosis en het THM-gehalte na transport

Bedrijf	Traject	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/l)	Cl <sub>2</sub> - dosis (mg/l)	$\frac{Cl_2}{NH_4^+}$	THM (µg/l)
WRK	Nieuwegein - Leiduin	0,10	2	20	<100
DWL 's-G	Bergambacht - Scheveningen	0,24	0,5	2,1	9
WBB	Biesbosch - Kralingen	0,31	1,0	3,2	6
DWL 's-G	Brakel - Bergambacht	0,49	1,5	3,1	4
WMZ	Haringvliet - Ouddorp	0,53	1,25	2,3	2
	Haringvliet - Haarstede	0,53	1,25	2,3	<1

Alle bedrijven met een gewichtsverhouding chloor/ammonium van 2 à 3 produceren minder dan 10 µg/l THM. Deze bedrijven vormen voornamelijk monochlooramine, dat niet met THM-precursors reageert. Alleen tijdens de chloordosering wordt een beperkte hoeveelheid THM gevormd door dan nog aanwezig vrij chloor.

Bij de WRK is de chloor/ammoniumverhouding echter 20. Hier is dus gedurende zeer lange tijden vrij chloor aanwezig, dat met THM-precursors reageert en tot hoge THM-gehalten leidt.

Uit deze gegevens blijkt dat de chloor/ammoniumverhouding zeer sterk bepalend is voor de THM-vorming, hetgeen ook al uit de modelexperimenten was af te leiden. Dit wordt ondersteund door het verloop van het ammoniumgehalte en de THM-vorming in Biesboschwater tijdens het transport naar de

Berenplaat en Kralingen. Het ammoniumgehalte en het THM-gehalte voor 1979 zijn weergegeven in figuur 5.4. Vanaf medio april is de transportchloring gestart met een dosis van 1,0 mg/l.

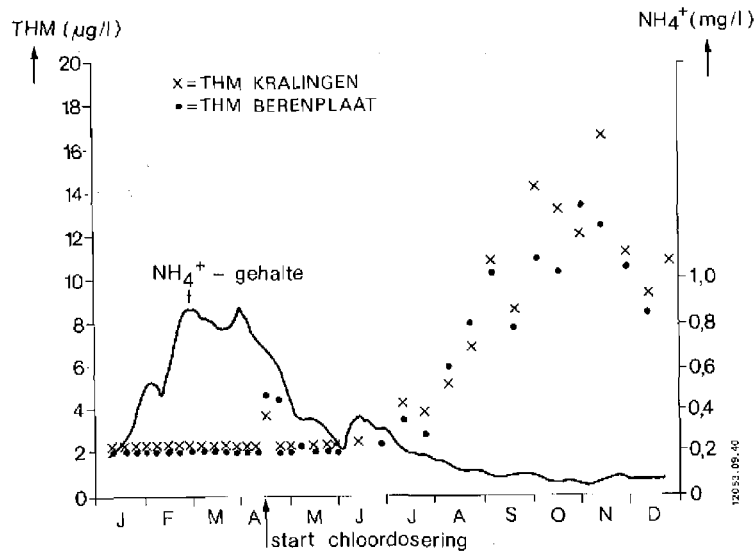


Fig. 5.4 - Ammoniumgehalte in Biesboschwater en het THM-gehalte na transportchloring met 1,0 mg/l chloor

Uit figuur 5.4 blijkt dat pas als het ammoniumgehalte tot 0,1 mg/l of lager daalt (chloor/ammoniumverhouding  $\gg 10$ ) de THM-vorming een duidelijke toename vertoont door de aanwezigheid van vrij chloor. Bij ammoniumgehalten boven 0,2 mg/l (chloor/ammoniumverhouding  $< 5$ ) vindt preferent monochlooraminevorming en dus slechts een zeer beperkte THM-vorming plaats.

Uit het voorgaande dringt zich de gedachte op dat voor transportchloring van het chlooramineproces



gebruik gemaakt zou moeten worden. Bij een dosering van 1 mg/l actief chloor hoort een ammoniumgehalte van 0,25 mg/l dat (gedeeltelijk) gedoseerd zou kunnen worden. Voor de navolgende zuivering hoort een dergelijk ammoniumgehalte geen enkel probleem op te leveren. Onderzocht dient nog te worden in hoeverre door chlooramine hoogmoleculaire organohalogeenvormingen worden gevormd en of de conserverende werking van chlooramine voldoende is.

Over het EOCl-gehalte zijn relatief weinig gegevens voorhanden. Het lijkt erop dat reeds bij lage chloordoseringen 1 - 2 µg/l EOCl wordt gevormd, waarna het gehalte nog maar weinig stijgt bij verdere chloring. Betreffende het AOCl-gehalte zijn in het geheel geen gegevens voorhanden.

#### 5.4 Vorming van gehalogeneerde verbindingen tijdens de breekpuntchloring (overchloring)

##### 5.4.1 Inleiding

Vier waterleidingbedrijven passen bij de bereiding van drinkwater uit oppervlaktewater een breekpuntchloring toe. Deze vier bedrijven zijn:

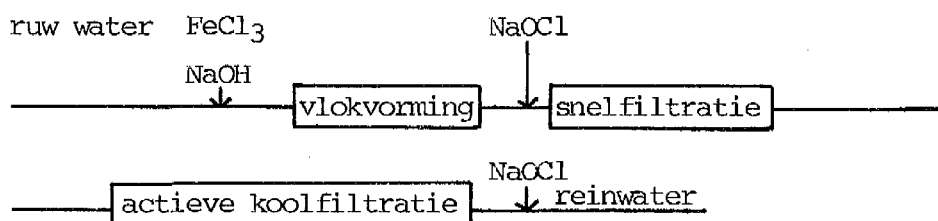
1. de N.V. Waterleidingmaatschappij Noord-West-Brabant (WNWB) in het oppervlaktewaterbedrijf te Zevenbergen;
2. de Drinkwaterleiding Rotterdam (DWL R) in het produktiebedrijf Berenplaat;
3. het Gemeentelijk Energiebedrijf Dordrecht (GEB) in het produktiebedrijf Baanhoek
4. het Provinciaal Waterleidingbedrijf van Noord-Holland (PWN) in het zuiveringsbedrijf te Andijk.

Door deze vier bedrijven wordt de breekpuntchloring om de volgende redenen toegepast:

- a. alle bedrijven passen de breekpuntchloring toe om ammonium af te breken, GEB doet dit alleen bij lage temperatuur;
- b. alle bedrijven passen de chloring toe uit oogpunt van desinfectiedoeleinden;
- c. GEB en PWN passen de chloring tevens toe voor de bestrijding van de groei van de driehoeksmossel en voor de verwijdering van fyto- en zoöplankton bij de zuivering.

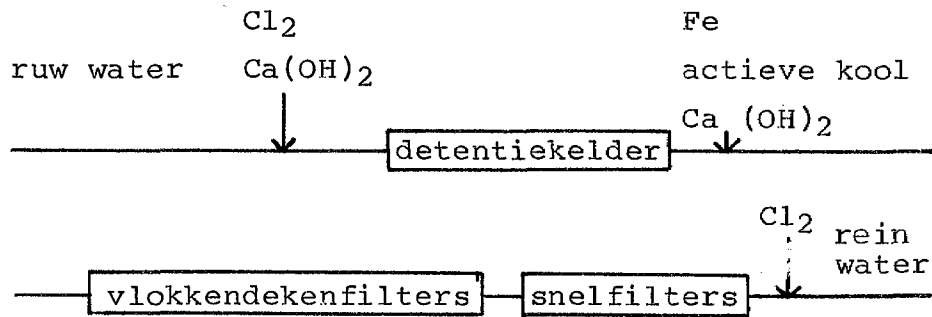
Het ruwe water, het zuiveringsschema, de chloordosis, de plaats van de chloring in het proces en het restchloorgehalte na een zekere contacttijd zijn per bedrijf zeer verschillend:

- WNWB zuivert te Zevenbergen Biesboschwater met behulp van het volgende zuiveringsproces



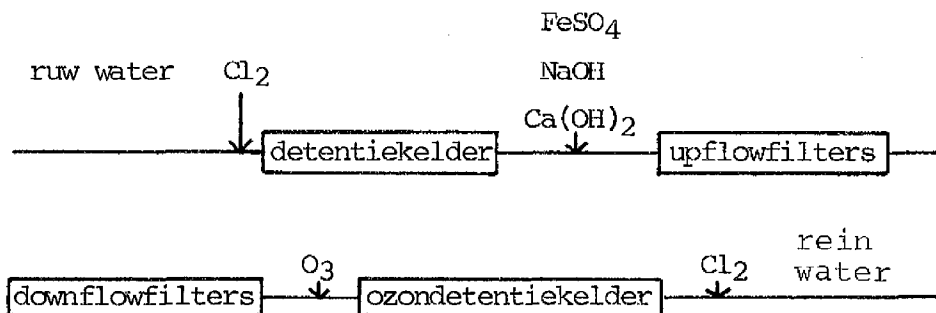
Het bedrijf paste in 1980 voor de breekpuntchloring een chloordosis van 0,5 - 1,1 mg/l toe met een gemiddelde chloordosis van 0,8 mg/l. De chloordosis is bepaald aan de hand van een restvrijchloorgehalte van 0,2 mg/l voor de koolfilters. De contacttijd van het chloor bedroeg hierbij 30 - 90 minuten.

- DWL R zuivert op de Berenplaat Biesboschwater met behulp van het volgende zuiveringsproces



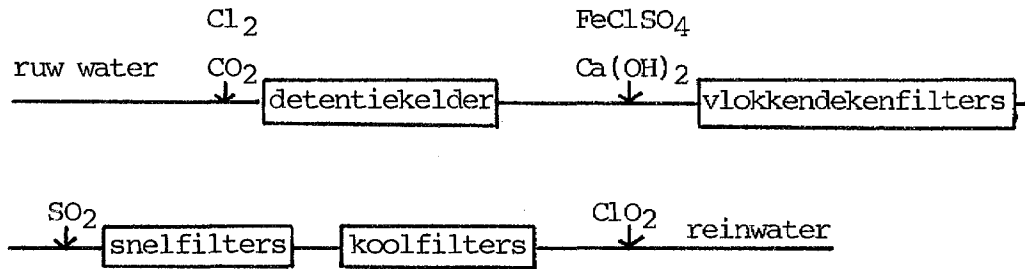
Het bedrijf paste in 1978/1979 een chloordosis toe van 1,4 - 8,2 mg/l met een gemiddelde dosis van 3,3 mg/l. De chloordosis is bepaald aan de hand van een resttotaalchloorgehalte na de chloordetentiekelder van 0,8 - 1,2 mg/l. De contacttijd van het chloor bedroeg 30 minuten.

- GEB zuiverde in 1979/1980 aan de Baanhoek Wantijwater met behulp van het volgende zuiveringsproces



Het bedrijf paste in 1978/1979 voor de breekpuntchloring een chloordosis toe van 0,4 - 7,4 mg/l met een gemiddelde dosis van 2,4 mg/l. De chloordosis is bepaald aan de hand van een restvrijchloorgehalte na de chloordetentiekelder van 0,2 - 0,3 mg/l. De contacttijd van het chloor bedroeg 30 - 60 min.

- PWN zuivert te Andijk IJsselmeerwater met behulp van het zuiveringsproces:



Het bedrijf paste in 1978/1979 voor de breekpuntchloring een chloordosis toe van 4,2 - 10,5 mg/l met een gemiddelde dosis van 7,5 mg/l. De chloordosis is bepaald aan de hand van een resttotaalchloorgehalte na de chloorcontactkelders van 1,5 - 2 mg/l en een resttotaalchloorgehalte voor de snelfilters van 0,3 - 0,5 mg/l. De contacttijd van het chloor bedroeg 180 min.

Van de vier bedrijven gebruikte in 1978/1979 alleen WNWB te Zevenbergen chloorbleekloog, de andere bedrijven gebruikten chloorgas. De gemiddelde chloordosis loopt sterkt uiteen (WNWB 0,8 mg/l, PWN 7,5 mg/l) terwijl ook de minimaal en maximaal toegepaste doseringen sterk verschillen.

Opvallend is het feit dat WNWB en GEB op een rest aan vrij chloor sturen, terwijl DWL en PWN op resttotaalchloor als parameter sturen.

#### 5.4.2 Resultaten

Voor de bedrijven die een breekpuntchloring toepassen zijn voor het ruwe water en het gechloorde water de kwaliteitsgegevens over de periode 1978-1979 verzameld voor zover deze een rol zouden kunnen spelen bij de vorming van gehalogeneerde verbindingen. Dit betreft de parameters TOC,  $\text{KMnO}_4$ -getal, COD, UV-extinctie, ammoniumgehalte, bromidegehalte, pH en temperatuur. Voor WNWB zijn

de gegevens over 1980 opgenomen. De gegevens zijn vermeld in tabel 5.6

Tabel 5.6 - Gemiddelde waarden van de kwaliteitsgegevens in 1978-1979 (voor WNWB 1980) voor en na breekpuntchloring

Parameter	WNWB			DWL			GEB			PWN		
	voor	na	Δ	voor	na	Δ	voor	na	Δ	voor	na	Δ
TOC (mg/l)	3,3	3,3	0	3,9	3,7	0,2	-	-	-	8,8	8,8	0
KMnO <sub>4</sub> (mg/l)	8,3	7,1	0,8	12	10	2	11,3	-	-	20	18	2
COD (mg/l)	6	6	0	12	-	-	-	-	-	24	23	1
UV (m <sup>-1</sup> )	-	5,4	-	9	7	2	8	-	-	16	13	3
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/l)	< 0,05	< 0,05	0	0,22	< 0,03	> 0,19	0,19	-	(0,18)	0,21	< 0,03	> 0,18
Br <sup>-</sup> (μg/l)	140	90	50	115	55	60	-	-	-	125	10	115
pH	8,2	8,2	0	8,9	8,4	0,5	-	-	-	8,7	8,3	0,4
T (°C)	8,0	8,0	-	10,7	10,7	-	-	-	-	10,5	10,5	-

- = niet bepaald

Daarnaast zijn de gegevens verzameld betreffende het THM-, VOCl-, EOCl- en AOCl-gehalte voor en na breekpuntchloring. Deze gehalten zijn te zamen met de chloordosis en het restchloorgehalte na 30 minuten weergegeven in tabel 5.7

Uit de tabel blijkt dat het PWN veruit de hoogste gehalten aan gehalogeneerde verbindingen heeft, gevolgd door DWL, WNWB en GEB. Helaas zijn slechts zeer weinig VOCl- en AOCl-metingen beschikbaar. Uit de bij het PWN verrichte analyses kan voorzichtig geconcludeerd worden dat de AOCl/THM-verhouding lager is dan voor gechloord rein water (zie hoofdstuk 4).

#### 5.4.3 Discussie

Uit de in paragraaf 5.4.2 beschreven resultaten is

Tabel 5.7 - Chloringscondities en neveneffecten van de breekpuntchloring voor 1978-1979 (voor WNWB 1980)

Parameter	WNWB			DWL			GEB			FVN		
	voor	na	Δ	voor	na	Δ	voor	na	Δ	voor	na	Δ
Cl <sub>2</sub> -geh. (mg/l)	0,8	0	0,8	3,3	0,3	3,0	2,4	0,3	2,1	7,5	1,7	5,8
CHCl <sub>3</sub> (µg/l)	3,1	9,0	5,9	3,0	12,8	9,8	<0,1	2,6	2,6	<0,1	30,5	30,5
CHBrCl <sub>2</sub> (µg/l)	1,4	7,3	5,9	0,7	7,3	6,6	<0,1	3,5	3,5	<0,1	28	28
CHBr <sub>2</sub> Cl (µg/l)	0,6	4,4	3,8	<0,5	3,6	3,6	<0,1	2,8	2,8	<0,1	17,5	17,5
CHBr <sub>3</sub> (µg/l)	<0,1	1,7	1,7	<0,5	0,7	0,7	<0,1	0,1	0,1	<0,1	5	5
THM (µg/l)	5,1	22,4	17,3	3,7	24,4	20,7	<0,1	8,9	8,9	<0,1	81	81
VOCl (µg/l)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<1	(85)	(85)
EOCl (µg/l)	0,5	1,5	1,0	1,5	4,0	2,5	-	-	-	1,0	10,5	9,5
AOCl (µg/l)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	70	60

af te leiden dat er een positieve correlatie is tussen de grootte van de chloordosering en het gehalte aan THM na chloring. Figuur 5.5 geeft de chloordosis en het THM-gehalte bij GEB voor de periode 1978-1980.

Uit de figuur blijkt dat in grote lijnen het THM-gehalte de chloordosis volgt. Het mag dus verwacht worden dat een beperking van de chloordosering zal leiden tot een verlaging van het THM-gehalte.

Uit modelproeven (zie paragraaf 5.2.1) is gebleken dat de vorming van THM een functie van de tijd is, waarbij de produktie gedurende de eerste 30 minuten zeer aanzienlijk is. Bij de FVN is in de praktijk echter geen duidelijk verschil gevonden in het THM-gehalte na 30 en 60 minuten. Onnodige verlenging van de contacttijd is echter af te raden. De chloordosis wordt in sterke mate bepaald door het ammoniumgehalte van het water. Het ammoniumge-

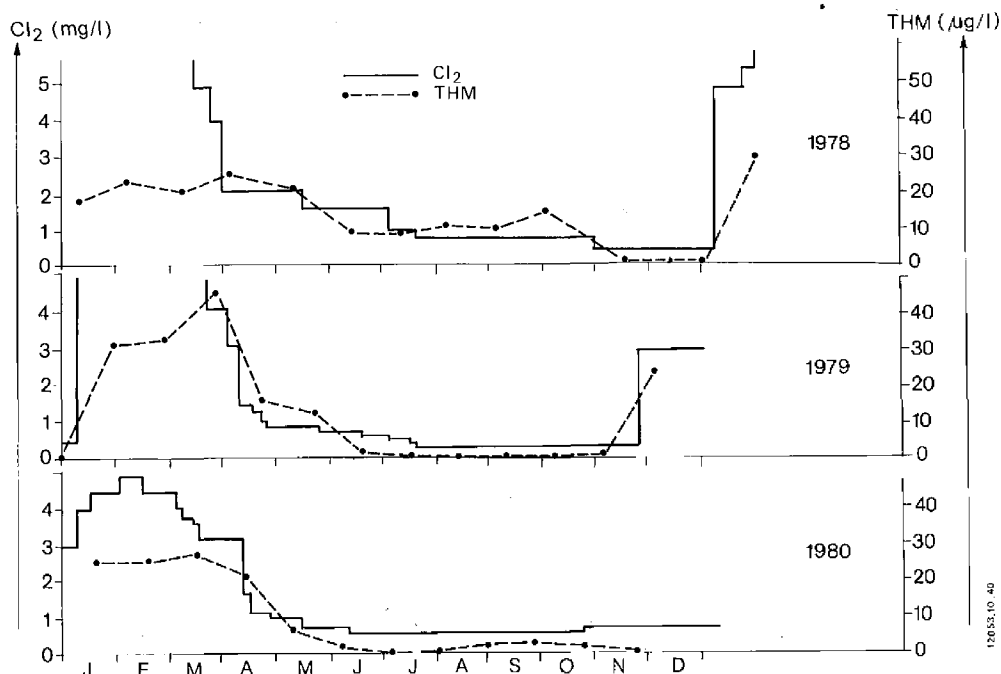


Fig. 5.5 - De chloordosis voor de breekpuntchloring en het THM-gehalte na de chloring bij het GEB in de periode 1978-1980

halte voor de breekpuntchloring, de chloordosis, het THM- en het EOCl-gehalte na breekpuntchloring zijn weergegeven in tabel 5.8.

Tabel 5.8 - Het ammoniumgehalte voor breekpuntchloring, de chloordosis en het THM- en EOCl-gehalte na breekpuntchloring

Bedrijf	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> gem mg/l	Cl <sub>2</sub> -dosis, gem mg/l	$\frac{Cl_2, \text{gem}}{NH_4^+, \text{gem}}$	THM µg/l	EOCl µg/l
WNWB	< 0,05	0,8	>16	17,3	1,0
DWL	0,22	3,3	15	20,7	2,5
GEB	0,19	2,4	13	8,9	-
EWN	0,21	7,5	36	81	9,5

Evenals bij de transportchloring blijkt hier een sterke invloed van de  $\text{Cl}_2/\text{NH}_4^+$ -verhouding. Bedrijven met een  $\text{Cl}_2/\text{NH}_4^+$ -verhouding van circa 15 produceren een THM-gehalte van 10-20  $\mu\text{g}/\text{l}$  en een  $\text{EOCl}$ -gehalte van 1 à 3  $\mu\text{g}/\text{l}$ . PWN met een  $\text{Cl}_2/\text{NH}_4^+$ -verhouding van 36 heeft veel hogere THM- en  $\text{EOCl}$ -gehalten (resp. 81 en 9,5  $\mu\text{g}/\text{l}$ ). Ook voor de breekpuntchloring ontbreken voldoende gegevens betreffende het  $\text{AOCl}$ -gehalte.

Naast het ammoniumgehalte kan ook de pH een rol spelen. Rook (lit. 5.5) heeft aangetoond dat pH-verlaging leidt tot een reductie van het chloorgebruik en daarmee tot een verlaging van het gehalte aan nevenprodukten. Bij vergelijking van de bedrijfsgegevens valt het op dat bij het GEB, waar het te behandelen water de laagste pH heeft, ten opzichte van chloordosis en chloor/ammoniumverhouding het laagste THM-gehalte voorkomt.

Verwacht mag worden dat een pH-verlaging van 8,6 naar 7 een THM-reductie van 15 à 30 % kan effectueren, terwijl tevens het chloor een sterker desinfecterend vermogen heeft.

Directe relaties tussen het organische stofgehalte en de THM-vorming zijn bij de bedrijven die breekpuntchloring toepassen niet aangetoond. Wel mag verwacht worden dat IJsselmeerwater met een TOC-gehalte van 8,8  $\text{mg}/\text{l}$  en een sterke algenbloei een hogere chloordosis nodig heeft dan de overige watersoorten met een TOC-gehalte van 3 à 4  $\text{mg}/\text{l}$ . Deze hogere chloordosering leidt dan weer tot een hoger THM-gehalte.

Een lager chloorverbruik leidt niet altijd tot een lager THM-gehalte. Bij de overgang van Maaswater op Biesboschwater daalde het chloorgebruik bij de DWL Rotterdam aanzienlijk. Het THM-gehalte van het



gechloorde water daalde echter nauwelijks. De pH-verhoging van 7,8 tot 9 en de transportchloring kunnen hier echter mede een rol in gespeeld hebben.

Uit het voorgaande blijkt dat bij de breekpuntchloring relatief hoge THM- en EOCl-gehalten voorkomen. Van groot belang is ook hier de chloor/ammoniumverhouding. Hoge verhoudingen leiden tot hoge THM- en EOCl-gehalten. Tevens zou de pH een rol van enige betekenis kunnen spelen.

Een belangrijke reductie van de neveneffecten kan dus bereikt worden door een beperking van het chloorgebruik. Door de DWL en het PWN is daartoe de eis voor het chloorgehalte na de detentiekelders verlaagd, terwijl GEB alleen 's-winters chloor doseert. Een pH-verlaging is uit kostenoverwegingen nog nergens ingevoerd. Gezien de belangrijkste toepassing van de breekpuntchloring zal echter altijd enig vrij chloor in het water aanwezig zijn. Dit zal altijd samengaan met een relatief sterke vorming van nevenprodukten.

## 5.5 Vorming van gehalogeneerde verbindingen tijdens de nachloring

### 5.5.1 Inleiding

Elf produktiebedrijven pasten in 1979/1980 bij de bereiding van drinkwater een nachloring toe. Deze bedrijven zijn:

1. de Waterleidingmaatschappij Overijssel N.V. (WMO) te Diepenveen
2. het Gemeentelijk Waterbedrijf Groningen (GWG) bij De Punt
3. de N.V. Watermaatschappij Zuid-West-Nederland (WMZ) te Ouddorp
4. de Openbare Nutsbedrijven Enschede (ONE) aan

- de Weerseloseweg
5. de N.V. Watermaatschappij Zuid-West-Nederland (WMZ) te Haarstede
  6. Gemeentewaterleidingen Amsterdam (GW) te Leiduin
  7. Gemeentewaterleidingen Amsterdam (GW) te Driemond
  8. de Drinkwaterleiding Rotterdam (DWL R) te Kralingen
  9. de N.V. Waterleidingmaatschappij Noord-West-Brabant (WNWB) te Zevenbergen
  10. de Drinkwaterleiding Rotterdam (DWL R) aan de Berenplaat
  11. het Gemeentelijk Energiebedrijf Dordrecht (GEB) aan de Baanhoek.

De eerste zeven bedrijven passen alleen een nachloring toe of een combinatie van transportchloring gevolgd door infiltratie en nachloring, waarbij na de infiltratie geen THM voorkomen. Bedrijf 8 tot en met 11 passen meerdere chloringen toe. Bedrijf 1 zuivert grondwater, bedrijf 2 en 11 gemengd grondwater en oppervlaktewater, de andere bedrijven zuiveren oppervlaktewater.

Het PWN (bedrijf 12 en 13) past in zijn bedrijven een nadesinfectie met  $\text{ClO}_2$  toe. Hierop zal in deze paragraaf niet worden ingegaan.

Door de bedrijven wordt de nachloring om de volgende redenen toegepast:

- a. alle bedrijven passen de nachloring toe voor de bestrijding van micro-organismen;
- b. acht bedrijven (2, 3, 5, 6, 7, 8, 9 en 10) passen de nachloring toe voor het onschadelijk maken van hogere organismen;
- c. vier bedrijven (7, 8, 10 en 11) passen een nachloring toe om in het distributiesysteem een restchloorgehalte te handhaven;
- d. vier bedrijven (2, 4, 8 en 10) zien in de na-

chloring een mogelijkheid om een incidentele desinfectie van het leidingnet toe te passen.

### 5.5.2 Resultaten

Van de bedrijven die een nachloring toepassen zijn voor de periode 1979-1980 gegevens verzameld betreffende de minimale, maximale en gemiddelde chloordosis, het restchloorgehalte na 20 minuten en het criterium waarop de chloordosis gestuurd wordt. Deze gegevens zijn weergegeven in tabel 5.9.

Tabel 5.9 - Chloordosis, restchloorgehalte na 20 minuten en het criterium voor de nachloring in de periode 1979-1980

Bedrijf	Chloordosis			Restchloor- gehalte			Criterium
	(mg/l)			(mg/l)			
	min	max	gem	min	max	gem	
1 WMO	0,75	1,20	0,86	-	-	0,02	0,1 à 0,15 mg/l na 2 uur
2 GWG	0,25	0,50	0,45	0,25	0,38	0,28	-
3 WMZ-O	0,05	0,25	0,18	0	0,05	0,03	0,05 mg/l na 2 min
4 ONE	0,04	0,14	0,09	0	0,06	0,02	0,1 mg/l na 15 min
5 WMZ-H	0,10	0,30	0,22	0	0,10	0,03	0,05 mg/l na 2 min
6 GW-L	0,57	0,70	0,67	0,18	0,40	0,23	0,2 mg/l na 20 min
7 GW-D	0,01	0,60	0,19	0,02	0,35	0,09	0,2 mg/l na 20 min
8 DWL-K	-	-	0,46	-	-	0,33	0,05 mg/l na 48 uur
9 WNWB	0,32	0,62	0,42	0,22	0,53	0,33	0,2 mg/l na 20 min
10 DWL-B	-	-	0,46	-	-	0,23	0,05 mg/l na 48 uur
11 GEB	0,46	1,20	0,80	0,25	0,90	0,49	0,2 mg/l na 18 uur

Als chloordosis is opgegeven het bepaalde chloorgehalte direct na dosering, zodat de actuele dosis iets hoger kan liggen. Uit de tabel blijkt het gemiddelde chloorgehalte direct na de dosering te

variëren van 0,09 - 0,86 mg/l, na 20 minuten is het restchloorgehalte 0,02 - 0,49 mg/l. Naast het chloorgebruik van het water worden deze grote verschillen in sterke mate veroorzaakt door de gehanteerde criteria voor de chloring.

Tevens zijn de gegevens verzameld betreffende het THM-gehalte. Voor de bedrijven 1 tot en met 7, waar het water voor de nachloring geen THM bevat zijn alleen de gehalten na de nachloring vermeld. Voor de bedrijven 8 tot en met 11 is het gehalte voor en na de nachloring en tevens het verschil vermeld.

Tabel 5.10 - Chloordosis, restchloorgehalte en THM-gehalte voor en na de nachloring in 1979-1980

Bedrijf	gem. chloor-	gem. restchloor-	THMgem		
	dosis	gehalte na			
	mg/l	20 minuten	µmol/l		
		mg/l			
1	0,86	0,02	0,020		
2	0,45	0,28	0,031		
3	0,18	0,03	0,015		
4	0,09	0,02	0,023		
5	0,22	0,03	0,018		
6	0,67	0,23	0,131		
7	0,19	0,09	0,051		
8	0,46	0,33	voor	na	
			0,038	0,095	0,057
9	0,42	0,33	0,100	0,158	0,058
10	0,46	0,23	0,171	0,197	0,026
11	0,80	0,49	0,056	0,232	0,176

Uit de tabel blijkt dat het bij de nachloring gevormde THM-gehalte varieert van 0,015 - 0,176 µmol/l. Veruit de hoogste gehalten komen voor bij bedrijf 6 en bedrijf 11.

In hoofdstuk 4 zijn voor het reine gechloorde water tevens de EOCl- en AOCl-gehalten vermeld. Gezien het feit dat er slechts zeer weinig gegevens van het ongechloorde water beschikbaar zijn zal er aan deze parameters in deze paragraaf geen aandacht worden geschonken.

### 5.5.3 Discussie

Uit de in paragraaf 5.5.2 vermelde gegevens blijkt dat het THM-gehalte varieert van 0,015 - 0,176  $\mu\text{mol/l}$ . De laagste THM-gehalten komen voor bij bedrijven, die drinkwater bereiden uit grondwater of water na bodempassage en met een relatief lage dosis voor de nachloring kunnen volstaan. Bedrijf 7, dat ook geïnfiltreerd water zuivert, vormt hierop een uitzondering.

De hoogste THM-gehalten komen voor bij de oppervlaktewaterverwerkende bedrijven die meestal meerdere chloringen toepassen. Opvallend hierbij is het verloop van het THM-gehalte bij de bedrijven 10 en 11, die beide een breekpuntchloring toepassen.

Bedrijf 10 heeft na de breekpuntchloring een hoog THM-gehalte en dit gehalte wordt bij de nachloring nog slechts weinig verhoogd. Bedrijf 11 daarentegen heeft na de breekpuntchloring een relatief laag THM-gehalte maar verhoogt dit gehalte sterk bij de nachloring.

Op de samenstelling van de THM is al uitgebreid ingegaan in hoofdstuk 4. Zonder getalmatige illustraties zal hier worden volstaan met het vermelden van de verschuiving naar de vorming van sterker gebromeerde THM bij verregaande zuivering. Hierdoor worden na koolfiltratie (bedrijf 8 en 9) meer

broomhoudende THM gevormd.

Uit de resultaten volgt geen duidelijke relatie tussen het THM-gehalte en de chloordosis of het restchloorgehalte na 20 minuten. Ook is er geen duidelijke seizoensafhankelijkheid aanwezig. Ter illustratie enige voorbeelden:

- bedrijf 2 vormt bij gelijke chloordosis in de zomer meer THM dan in de winter, in bedrijf 6 is echter het tegendeel het geval;
- bedrijf 10 vormt bij een variabele chloordosis en een gelijk restchloorgehalte een constante hoeveelheid THM, bedrijf 8 en 11 vormen bij een stijgende chloordosis en een gelijk restchloorgehalte meer THM.

Uit de resultaten zijn dus weinig eenduidige conclusies te trekken terwijl er naast de THM-gegevens weinig metingen voorhanden zijn.

Op de reden van toepassing van de nachloring, de beperking van de dosis voor deze chloring en alternatieven voor deze chloring zal in hoofdstuk 8 uitgebreid worden teruggekomen.

## 5.6 Vorming van gehalogeneerde verbindingen tijdens ozonisatie

### 5.6.1 Inleiding

Behalve bij de chloring is in sommige gevallen ook bij ozonisatie een toename van het gehalte aan gehalogeneerde verbindingen geconstateerd. In deze paragraaf zal dit verschijnsel worden geïllustreerd aan de hand van enige Duitse en Nederlandse gegevens.

### 5.6.2 Resultaten

Het ontstaan van enkele laagmoleculaire gehalogeneerde verbindingen tijdens ozonisatie is voor het eerst geconstateerd door Stieglitz e.a. (lit. 5.6) bij het onderzoek naar het gedrag van gechloreerde organische stoffen tijdens de zuivering van Rijnwater in enkele Duitse waterleidingbedrijven. In het kader van dit onderzoek werden enkele halogeenvormingen bepaald en enige organochloorbepalingen uitgevoerd na diverse zuiveringsstappen. Fig. 5.6 geeft het verloop van het gaschromatografisch bepaalde organochloorgehalte.

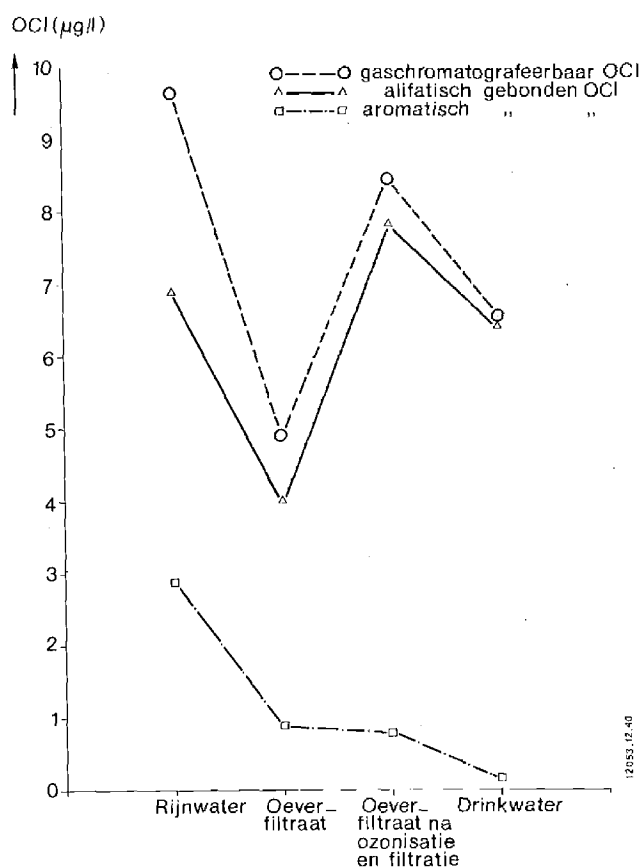


Fig. 5.6 - Verloop van het totale, alifatische en aromatische organochloorgehalte (gaschromatografisch bepaald) bij de zuivering van oeverfiltraat

In figuur 5.6 is na de ozonisatie een duidelijke verhoging te zien van het alifatisch gebonden chloor. Van de specifieke verbindingen nam het gehalte toe van chloroform, tetrachloormethaan, trichlooretheen, tetrachlooretheen, tetrachloorbutadieen en hexachloorbutadieen. In Nederland hebben De Greef e.a. (lit. 5.7) onderzoek verricht naar het ontstaan van organische microverontreinigingen bij ozonisatie. Hierbij is in Zwijndrecht en in Dordrecht water voor en na ozonisatie onderzocht. In Zwijndrecht wordt ozonisatie toegepast op oeverfiltraat dat een droogfiltratie heeft ondergaan. Het gehalte aan enige gehalogeneerde stoffen is zowel voor als na ozonisatie gemeten. Uit de metingen lijkt er een lichte stijging op te treden in het THM-gehalte en in het tri- en tetrachlooretheengehalte.

Bij het GEB te Dordrecht wordt water voorafgaand aan de ozonisatie gechloord, gecoaguleerd en gefiltreerd. Opvallend is de toename van het gehalte aan enige broom- en joodhoudende verbindingen. Deze toename in het gehalte van gebromeerde THM is ook geconstateerd bij de ozonisatie van grondwater uit Dordrecht. Hierbij nam het  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ -gehalte toe van 0 tot 1,5 à 1,7  $\mu\text{g}/\text{l}$ .

### 5.6.3 Discussie

Uit de resultaten blijkt dat in sommige gevallen een kleine toename wordt geconstateerd van het gehalte aan gehalogeneerde verbindingen. Meestal betreft dit een toename van broom(jood)houdende THM. De oorzaak is wellicht de oxydatie van bromide zoals bij de chloring is aangetoond (lit. 5.5, 5.8), al dient het benadrukt te worden dat een rechtstreekse oxydatie van bromide door ozon niet op-



treedt. Niet altijd wordt een concentratietoename na ozonisatie geconstateerd. Bij hier niet behandelde ozonisatie-experimenten te Leiduin en Helvoirt is namelijk geen toename gevonden.

De vorming van gechloreerde verbindingen bij ozonisatie is nog moeilijker te verklaren. Wellicht speelt de afbraak van hoogmoleculaire, gechloreerde verbindingen tijdens isolatie en analyse hierin een rol en berust het verschijnsel op een artefact.

Samenvattend kan gesteld worden dat in sommige gevallen na ozonisatie een toename is geconstateerd in het gehalte aan gehalogeneerde verbindingen. Dit betreft de vorming van hoogstens enige  $\mu\text{g/l}$  veelal gebromeerde verbindingen.

De verklaringen voor de vorming van deze verbindingen zijn tamelijk speculatief.

## 5.7

### Discussie

In dit hoofdstuk is aandacht besteed aan de vorming van gehalogeneerde stoffen tijdens transport-, breekpunt- en nachloring en tijdens ozonisatie. Voor alle processen zijn veel analyses van het THM-gehalte beschikbaar, andere parameters (VOCl-, EOCl- en AOCl-gehalte) zijn in veel mindere mate bepaald, vooral voor het reine water voorafgaand aan de nachloring. Aan deze gegevens, aangevuld met toxiciteitstesten bestaat dringend behoefte.

De in dit hoofdstuk vermelde resultaten zijn als volgt samen te vatten:

- Uit het modelonderzoek komt een relatie naar voren tussen de breekpuntkromme en de THM-vorming. Tot de top in de breekpuntkromme worden nauwelijks THM gevormd, direct onder en boven het

breekpunt vindt een sterke THM-vorming plaats. Bij hogere chloordoseringen neemt het THM-gehalte nog maar weinig toe. Naarmate de zuivering voortschrijdt treedt bij steeds lagere chloordoseringen een relatief sterke THM-vorming op, zodat te verwachten is dat de nachloring van rein water samengaat met relatief hoge THM-gehalten. De THM-vorming is pH afhankelijk; bij lage pH worden minder THM gevormd.

- Uit de gegevens over de transportchloring komt een sterke invloed van het ammoniumgehalte naar voren. Bij  $\text{Cl}_2/\text{NH}_4$ -verhoudingen van 2 à 3 is het THM-gehalte laag, een  $\text{Cl}_2/\text{NH}_4$ -verhouding van 20 leidt tot hoge gehalten (tot 100  $\mu\text{g}/\text{l}$ ). Alle andere onderzochte parameters lijken geen duidelijke invloed te hebben.
- Ook bij de breekpuntchloring is de  $\text{Cl}_2/\text{NH}_4$ -verhouding sterk bepalend voor de neveneffecten. Bij een  $\text{Cl}_2/\text{NH}_4$ -verhouding van 15 is het THM-gehalte 10 - 20  $\mu\text{g}/\text{l}$ ; bij een verhouding van 36 stijgt het THM-gehalte tot 80  $\mu\text{g}/\text{l}$ . Daarnaast lijkt de pH enige invloed op het THM-gehalte te hebben.
- Bij de nachloring van rein water worden relatief veel THM gevormd. Het gehalte ligt tussen 0,015 - 0,176  $\mu\text{mol}/\text{l}$ . De hoogste gehalten komen voor bij de nachloring van gezuiverd oppervlaktewater, waar meestal meerdere chloringen worden toegepast.  
Er is geen duidelijk kwantitatief verband tussen het THM-gehalte enerzijds en de chloordosis, het restchloorgehalte na 20 minuten, de grondstof en het seizoen anderzijds.
- Bij ozonisatie worden incidenteel enige gehalogeneerde verbindingen in lage concentraties gevormd. Over de wijze van vorming bestaat geen duidelijk beeld.

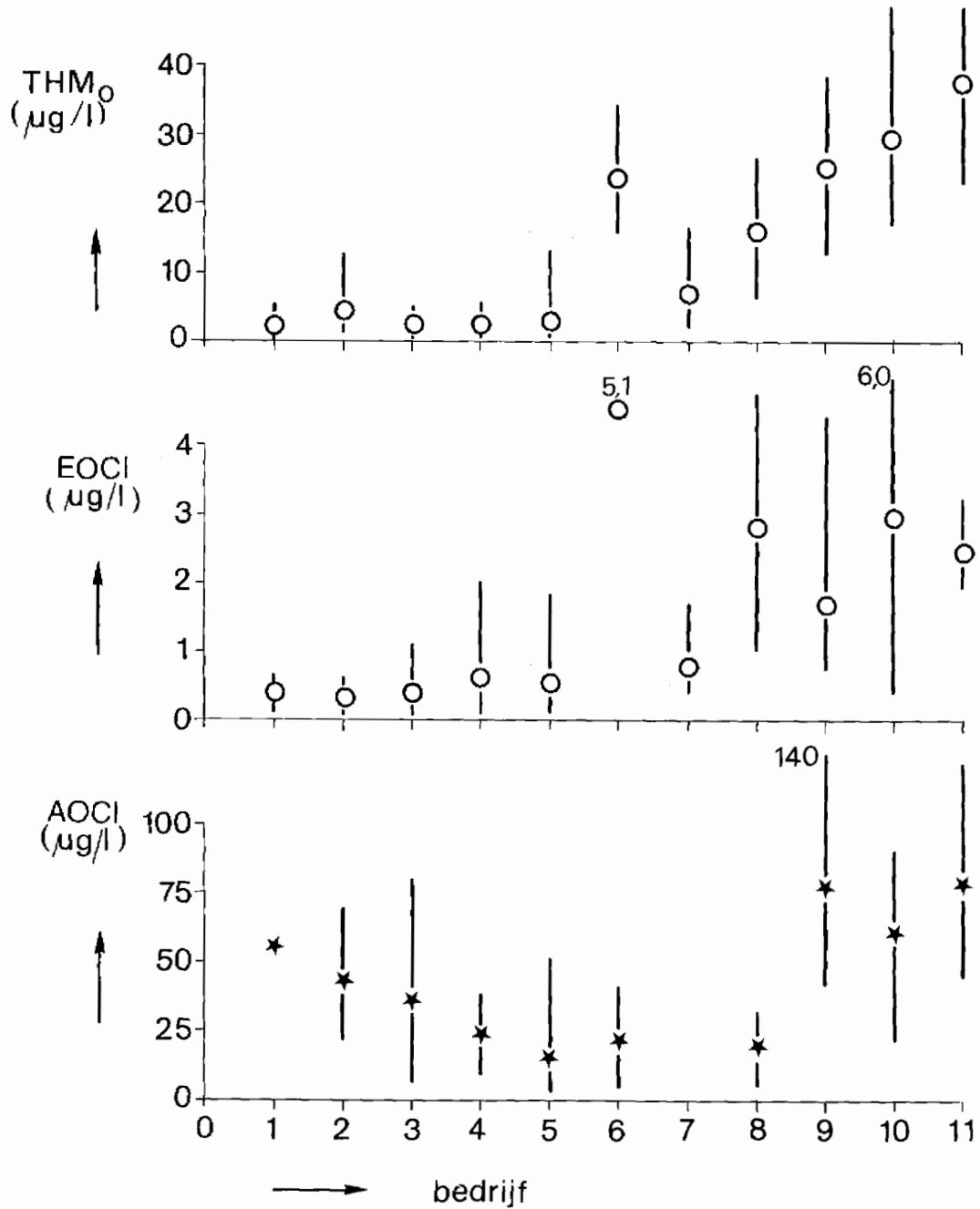
Samenvattend kan gesteld worden dat de THM-vorming bij de transportchloring sterk beperkt kan worden door de  $\text{Cl}_2/\text{NH}_4^+$ -verhouding te verlagen. Relatief hoge THM-gehalten zullen voorkomen bij de breekpuntchloring en bij de nachloring. Er zijn weinig  $\text{VOCl-}$ ,  $\text{EOCl-}$  en  $\text{AOCl-}$  gegevens voorhanden die betrekking hebben op de individuele chloringen. Wel zijn over de periode 1979-1980 gegevens beschikbaar voor het reine water (zie hoofdstuk 4). Ter illustratie is het gemiddelde THM-,  $\text{EOCl-}$  en  $\text{AOCl-}$  gehalte en de spreiding over het jaar weergegeven in figuur 5.7.

Hieruit blijkt nogmaals dat de meeste neveneffecten voorkomen bij de oppervlaktewaterverwerkende bedrijven (bedrijf 8 tot en met 11) die breekpunt- en nachloring toepassen.

## 5.8 Aanbevelingen

De in dit hoofdstuk beschreven resultaten geven aanleiding tot de volgende punten van onderzoek:

- onderzoek naar de mogelijkheden het chloorgebruik voor de transportdesinfectie te beperken. Hierbij doen zich achtereenvolgens de volgende mogelijkheden voor:
  - a. toepassing van een transportzuivering,
  - b. toepassing van een intermitterende chloring,
  - c. een transportdesinfectie met chlooramine of chloordioxyde,
- onderzoek naar de neveneffecten van de nachloring door de uitvoering van organohalogeerbepalingen en toxiciteitstesten;
- onderzoek naar de mogelijkheden de nachloring te beperken, te vervangen door een behandeling met chloordioxyde of af te schaffen;
- onderzoek naar de vorming van gehalogeneerde verbindingen bij ozonisatie.



12053.02.40

Fig. 5.7 - THM, EOCl- en AOCl-gehalten bij de Nederlandse waterleidingbedrijven. Periode: september 1979 - juli 1980

LITERATUUR

- 5.1 Kruihof J.C. en Paassen J.A.M. van: De vorming van trihalomethanen bij de chloring van Biesboschwater. SWE-rapport 242 van het KIWA, september 1980.
- 5.2 Kruihof J.C. en Paassen J.A.M. van: De vorming van trihalomethanen bij de chloring van IJsselmeerwater - SWE-rapport 243 van het KIWA, september 1980.
- 5.3 Kruihof J.C. en Paassen J.A.M. van: De vorming van trihalomethanen bij de chloring van Andelse Maaswater. SWE-rapport 244 van het KIWA, januari 1980.
- 5.4 Kruihof J.C. en Paassen J.A.M. van: De vorming van trihalomethanen in ongezuiverd en gezuiverd Lekkanaalwater. SWE-rapport 251 van het KIWA, april 1980.
- 5.5 Rook J.J.: Het ontstaan van trihalomethanen bij de behandeling van drinkwater met chloor. Proefschrift Landbouwhogeschool Wageningen, 1978.
- 5.6 Stieglitz L., Roth W., Kühn W., Leger W.: Das Verhalten van Organohalogen Verbindungen bei der Trinkwasseraufbereitung. Vom Wasser 47, 347-377 (1977).
- 5.7 Greef E. de, Hrubec J., Morris J.C.: Ozone and halogenated organic compounds. In "Oxidation Techniques in Drinking Water Treatment", Karlsruhe 1979.
- 5.8 Graveland A., Kruihof J.C., Nuhn P.A.N.M.: Production of volatile halogenated compounds by chlorination after carbon filtration. SWE-rapport 332 van het KIWA, april 1981.

6 VERWIJDERING VAN GEHALOGENEERDE VERBINDINGEN

6.1 Inleiding

Ondanks het feit dat de ad hoc Werkgroep "Chloor" tot de conclusie kwam dat THM onder in 1977 gebruikelijke procescondities niet door processen zoals beluchting, adsorptie en oxydatie te verwijderen of om te zetten zijn, is toch veel onderzoek verricht om de mogelijkheden hiertoe na te gaan.

Dit hoofdstuk beschrijft de verwijdering van gehalogeneerde verbindingen tijdens beluchting, actieve koolfiltratie, adsorptie aan alternatieve adsorptiemiddelen, ozonisatie, infiltratie en hyperfiltratie.

Bijna het gehele hoofdstuk heeft betrekking op de verwijdering of omzetting van THM. Over andere nevenprodukten die bij de chloring gevormd worden (individuele produkten of groepen van produkten weergegeven als het EOCl- of AOCl-gehalte) zijn nauwelijks gegevens beschikbaar. Wel zijn incidenteel gegevens opgenomen over de verwijdering van TCE (trichlooretheen) en tetrachlooretheen gezien het aanverwante karakter van deze verbindingen.

De werking van de onderzochte processen zal nader worden beschouwd en er zullen aanbevelingen worden gedaan voor nader onderzoek.

6.2 Verwijdering van gehalogeneerde verbindingen door beluchting

6.2.1 Inleiding

Beluchting is in de chemische industrie en waterbehandeling een veel gebruikt proces voor de verwijdering van ammoniak, kooldioxyde en waterstofsulfide. Het aandachtsveld heeft zich uitgebreid

tot de verwijdering van specifieke organische microverontreinigingen uit drinkwater. Tot 1976 is voornamelijk algemene literatuur verschenen, waarbij een voorspelling van het beluchttingsrendement is gedaan aan de hand van de constante van Henry (H). Dilling (lit. 6.1) vindt hierbij dat de halfwaardetijd voor beluchting bij  $H > 1$  evenredig is met de wortel uit het molecuulgewicht en onafhankelijk is van H.

Vanaf 1976 is steeds meer literatuur verschenen, die betrekking heeft op de verwijdering van THM en andere gehalogeneerde koolwaterstoffen zoals tri- en tetrachlooretheen.

#### 6.2.2 Verwijdering van THM

Rook (lit. 6.2.) beschrijft de verwijdering van chloroform in een cascadebeluchter met een hoogte van 4 meter. Hij vindt een verwijdering van 89 % bij een lucht/waterverhouding van 11:1 en een reductie van 50 % bij een verhouding van 3,2:1.

Love ea (lit. 6.3) beschrijven experimenten in een tegenstroombeluchter met een diameter van 37 mm. Zij vinden reducties van het chloroformgehalte van 53 % bij een lucht/waterverhouding van 8:1 tot 83 % bij een verhouding van 20:1. Deze gegevens worden bevestigd door Symons ea (lit. 6.4) die een chloroformreductie van 80 % vinden bij een lucht/waterverhouding van 20:1. Zij concluderen tevens voor acht gehalogeneerde koolwaterstoffen dat er een correlatie is tussen de oplosbaarheid en de beluchtingsefficiency. Ook McCarty ea (lit. 6.5) vinden reducties van het chloroformgehalte tot circa 80 %.

Houel ea (lit. 6.6) verwijderen chloroform voor 97,5 %. Hiervoor hebben ze echter een lucht/waterverhouding van 1750:1 nodig. Singley e.a.

(lit. 6.7) beschrijven de verwijdering van negen vluchtige stoffen waaronder  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CHBrCl}_2$  en  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$  door beluchting. Zij stellen dat beluchting mogelijk is als de constante van Henry  $H > 0,05$ . Voor de drie genoemde THM vinden zij in een gepakte tegenstroombeluchter de volgende rendementen (zie tabel 6.1).

Tabel 6.1 - Beluchttingsrendementen voor THM

Component	Bedhoogte m	Gem.conc. $\mu\text{g}/\text{l}$	verhouding lucht/water	verw. %
$\text{CHCl}_3$	1,3	33	0,7-6,5	44-69
	1,8	45	0,7-5,3	61-85
	2,8	32	0,8-6,4	56-87
$\text{CHBrCl}_2$	1,3	8	0,7-6,5	42-83
	1,8	11	0,7-5,3	47-91
	2,8	9	0,8-6,4	55-98
$\text{CHBr}_2\text{Cl}$	1,3	3	0,8-5,2	32-79
	1,8	3	2,7-5,3	74-88
	2,8	2	1,1-6,4	62-96

Trihalomethanen zijn dus door beluchting voor circa 80 % te verwijderen met lucht/waterverhoudingen oplopend tot 20:1. Voor verwijdering van 97,5 %  $\text{CHCl}_3$  is een extreem hoge lucht/waterverhouding nodig.

### 6.2.3 Verwijdering van trichlooretheen en tetrachlooretheen.

Nadat in 1976 verbindingen als tri- en tetrachlooretheen in grondwater zijn aangetroffen is ook de verwijdering van deze stoffen door beluchting onderzocht. Van der Laan (lit. 6.8) vindt



in een plaatbeluchter een TCE-verwijdering van 74-99 % bij lucht/waterverhoudingen van 22:1 - 80:1. Ook Doets (lit. 6.9) vindt zeer hoge verwijderingsrendementen voor TCE. Bij een dubbele beluchting in een koeltorenbeluchter vindt hij reducties tot 96 %. Bij een geperforeerde vacuumplaatbeluchter vindt hij zelfs rendementen hoger dan 99 %. Voor tetrachlooretheen liggen deze verwijderingen zelfs nog iets hoger.

Ook Symons ea (lit. 6.4) vinden zeer hoge verwijderingspercentages voor tri- en tetrachlooretheen. Figuur 6.1 geeft de verwijdering als functie van de lucht/waterverhouding (L/W) voor een contacttijd van 10 minuten voor de stoffen  $C_2Cl_4$ ,  $C_2HCl_3$ ,  $CCl_4$  en  $CHCl_3$ .

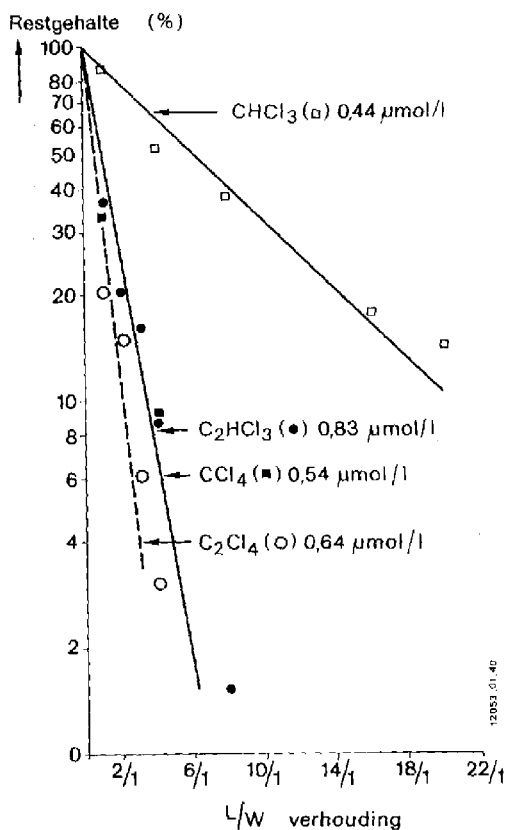


Fig. 6.1 - De verwijdering van  $C_2Cl_4$ ,  $C_2HCl_3$ ,  $CCl_4$  en  $CHCl_3$  als functie van de lucht/waterverhouding L/W.

Beluchting biedt dus zeer goede mogelijkheden om verbindingen als  $C_2Cl_4$  en  $C_2HCl_3$  uit het water te verwijderen. Rendementen van 99 % bij niet al te hoge lucht/waterverhoudingen zijn haalbaar.

### 6.3 Verwijdering van gehalogeneerde verbindingen door actieve koolfiltratie

#### 6.3.1 Inleiding

In Nederland waren medio 1983 negen koolfilterinstallaties in gebruik (lit. 6.10). Drie daarvan worden gevoed met gechloord water te weten de installatie bij de Drinkwaterleiding van Rotterdam te Kralingen (alleen 's zomers), de installatie bij de Waterleidingmaatschappij "Noord-West-Brabant" en de filters bij het Provinciaal Waterleidingbedrijf van Noord-Holland te Andijk. De verwijdering van THM in deze koolfilterinstallaties is uitgebreid onderzocht, over de verwijdering van hoogmoleculaire gehalogeneerde verbindingen is veel minder bekend. Allereerst zal de THM-verwijdering voor de drie genoemde installaties behandeld worden. Daarna zal kort worden ingegaan op de verwijdering van TCE en van hoogmoleculaire verbindingen, bepaald als de reductie van het AOC1-gehalte.

#### 6.3.2 Verwijdering van THM

Bij de Drinkwaterleiding van Rotterdam wordt te Kralingen koolfiltratie toegepast in cilindrische stalen druktanks met een diameter van 6 m en een hoogte van 9 m (lit. 6.11). De hoogte van het koolbed is 4 m. De filters zijn in 1977 in gebruik genomen, waarbij het water een schijnbare contacttijd heeft van 13 min.

De koolfiltratie wordt toegepast op gezuiverd Biesboschwater dat achtereenvolgens de volgende zuiveringsstappen heeft doorlopen: transportchloring (in 1977 met 5,5 mg/l, later met circa 1 mg/l), vlokvorming, vlokafscheiding, ozonisatie en dubbellaagsfiltratie.

Tabel 6.2 geeft de THM-doorslag van de bedrijfsfilters in 1977 voor een aantal looptijden en doorstroomde bedvolumina.

Tabel 6.2 - THM-doorslag door actieve kool bij de DWL te Kralingen in 1977

Looptijd dagen	Aantal bed- volumina	CHCl <sub>3</sub> µg/l	CHBrCl <sub>2</sub> µg/l	CHBr <sub>2</sub> Cl µg/l	CHBr <sub>3</sub> µg/l
18	2000	1,2	1,0	0	0
47	5200	8,9	2,5	0,3	0
74	8000	24,1	8,4	2,2	0
109	11500	32,6	12,0	3,8	0,1
140	14500	33,2	14,6	4,7	0,4
gem ingangs- concentratie		35 <sub>+5</sub>	24 <sub>+3</sub>	11,5 <sub>+1</sub>	1,8 <sub>+0,8</sub>

Na ruim 10 weken (8000 bv) treedt er voor CHCl<sub>3</sub>, CHBrCl<sub>2</sub> en CHBr<sub>2</sub>Cl reeds een aanzienlijke doorslag op. De doorslag is het hoogst voor CHCl<sub>3</sub> (70 %), gevolgd door CHBrCl<sub>2</sub> (35 %) en CHBr<sub>2</sub>Cl (20 %). De eerste CHBr<sub>3</sub>-doorslag treedt op na bijna 6 weken (11500 bv).

Vooraf CHCl<sub>3</sub> en CHBrCl<sub>2</sub> worden slechts matig geadsorbeerd. Een gevolg hiervan is het optreden van elutieverschijnselen wanneer de influentconcentratie daalt. Een voorbeeld hiervan is gegeven voor de adsorptie van chloroform in de winter van 1977/1978. Nadat circa 17000 bv het filter hadden

gepasseerd werd de transportchloring gestopt. Hierna daalde het THM-gehalte in het influent naar 0 µg/l. Het effluent bleef echter CHCl<sub>3</sub> bevatten (zie fig. 6.2.)

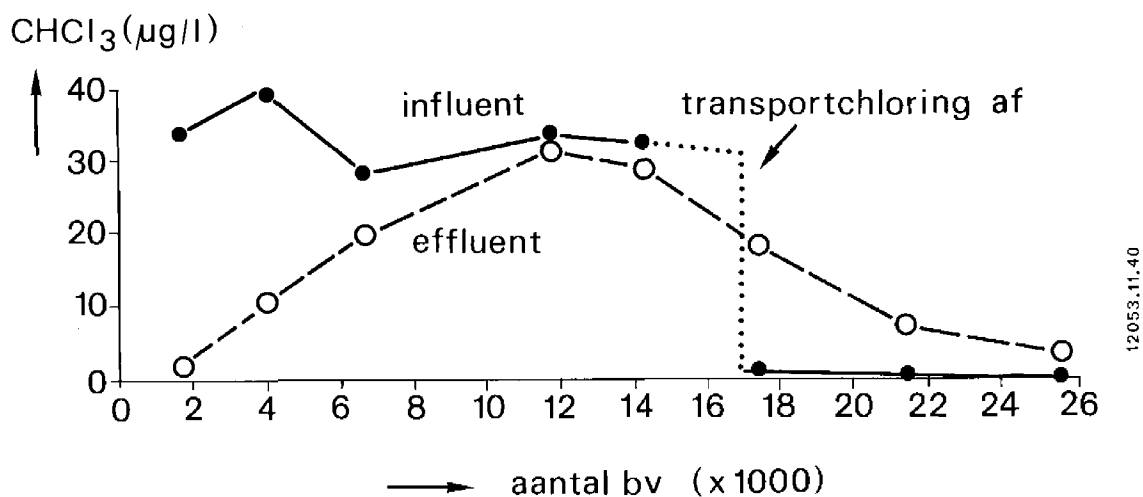


Fig. 6.2 - Het CHCl<sub>3</sub>-gehalte voor en na koolfiltratie bij de DWL te Kralingen (per 1977/1978)

Het CHCl<sub>3</sub>-vrije water elueert het zwak gebonden CHCl<sub>3</sub> uit het koolfilter. Dit verschijnsel komt ook, zij het in mindere mate, bij de drie gebroederde THM voor.

Bij de N.V. Waterleidingmaatschappij "Noord-West-Brabant" wordt te Zevenbergen koolfiltratie toegepast in betonnen bakken met een oppervlak van 27,8 m<sup>2</sup> (lit. 6.12). De hoogte van het koolbed is 2,12 m. De filters zijn in 1979 in gebruik genomen waarbij de contacttijd van het water gemiddeld

circa 25 min. bedraagt.

De koolfiltratie wordt toegepast op gezuiverd Biesboschwater dat achtereenvolgens de volgende zuiveringsstappen heeft doorlopen: transportchloring met 1 mg/l chloor, vlokvorming, flotatie, breekpuntchloring en dubbellaagsfiltratie. In 1979 bedroeg het gemiddelde THM-gehalte in het dubbellaagsfiltraat 44 µg/l, in 1980 was dit gehalte circa 25 µg/l.

Het verloop van de cumulatieve THM-gehaltenes als functie van de tijd en het aantal bedvolumina is weergegeven in fig. 6.3.

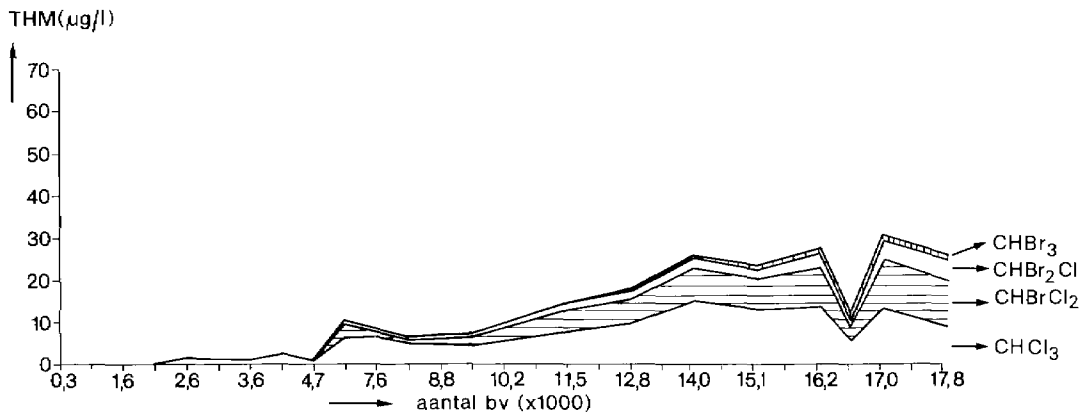


Fig. 6.3 - Het cumulatieve THM-gehalte als functie van de tijd en het aantal bedvolumina in het koolfiltraat van de WNWB te Zevenbergen (per 1980).

Uit figuur 6.3 blijkt dat gedurende 6 weken (2100 bv) geen doorslag optreedt. Daarna treedt

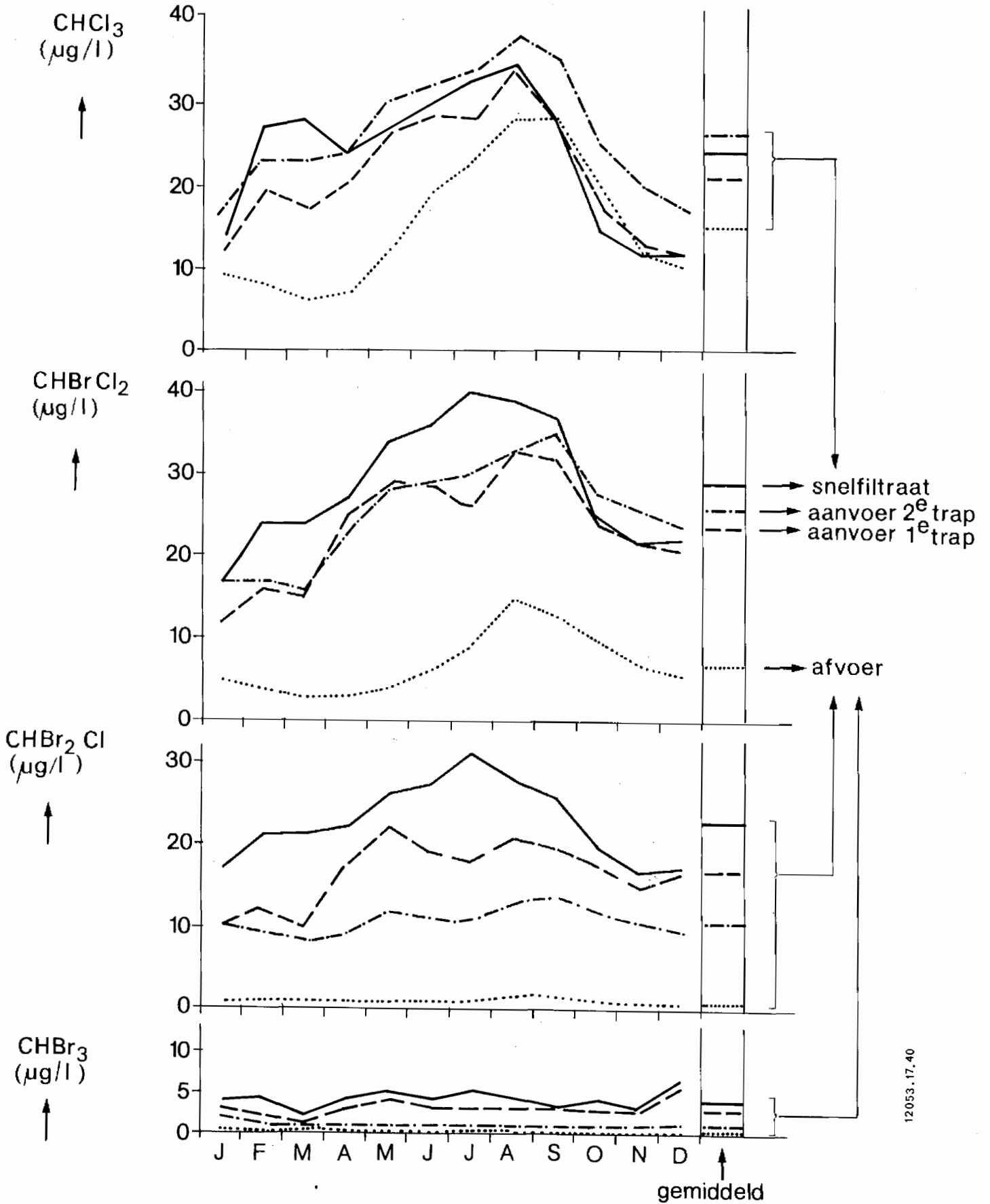
eerst doorslag van  $\text{CHCl}_3$  op, na 16 weken (4700 bv) gevolgd door  $\text{CHBrCl}_2$  en  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ . De doorslag van  $\text{CHBr}_3$  is de gehele periode zeer beperkt ( $<1 \mu\text{g/l}$ ). Ook hier treedt na langere looptijden (40 weken, 14000 bv) elutie op van voornamelijk  $\text{CHCl}_3$  en  $\text{CHBrCl}_2$ . Deze elutie wordt veroorzaakt door de reductie van de dosis voor de breekpuntchloring, die heeft geleid tot een reductie van het THM-gehalte in het influent van 44 naar  $25 \mu\text{g/l}$ .

Bij het Provinciaal Waterleidingbedrijf van Noord-Holland wordt te Andijk koolfiltratie toegepast in betonnen bakken met een oppervlak van  $27 \text{ m}^2$ . De laagdikte van de kool is 3 m. De filters zijn in twee groepen van twaalf in serie opgesteld en hebben een contacttijd met het water van 20 à 30 minuten. Het debiet over de filters is constant en gelijk aan  $3000 \text{ m}^3/\text{h}$ . Bij een produktie van  $2250 \text{ m}^3/\text{h}$  wordt  $750 \text{ m}^3/\text{h}$  koolfiltraat gerecirculeerd.

De koolfilters worden eerst vijf à zes maanden als tweede trapsfilter geplaatst. Hierna worden ze als eerste trap gebruikt, terwijl een vers/geregeneerd filter als tweede trapsfilter daarachter wordt geschakeld.

De koolfiltratie wordt toegepast op gezuiverd IJsselmeerwater dat achtereenvolgens de volgende zuiveringsstappen heeft doorlopen: breekpuntchloring, vlokvorming, vlokverwijdering en filtratie.

De bedrijfsgegevens over het jaar 1980 zijn weergegeven in fig. 6.4. Achtereenvolgens zijn voor  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CHBrCl}_2$ ,  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$  en  $\text{CHBr}_3$  de gehalten gegeven in het snelfiltraat, de aanvoer van het eerste trapskoolfilter, de aanvoer van het tweede trapskoolfilter en het effluent.



12053.17.40

Fig. 6.4 - Het CHCl<sub>3</sub>, CHBrCl<sub>2</sub>, CHBr<sub>2</sub>Cl en CHBr<sub>3</sub>-gehalte als functie van de tijd in snelfiltraat, aanvoer 1<sup>e</sup> en 2<sup>e</sup> trap en effluent van de koolfilters bij de PWN te Andijk (per 1980).

Uit fig. 6.4 blijkt er bij de eerste trapskoolfilters over de gehele proefperiode elutie optreedt van  $\text{CHCl}_3$  en  $\text{CHBrCl}_2$ , wel treedt er nog een aanzienlijke reductie op in het  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ - en  $\text{CHBr}_3$ -gehalte. In de tweede trapsfilters treedt over de gehele periode THM-verwijdering op. Gemiddeld bedraagt de THM-verwijdering na de tweetrapskoolfiltratie 70 % (op gewichtsbasis) gemeten over het jaar 1980. Hierbij werd gemiddeld het  $\text{CHCl}_3$ -gehalte teruggebracht van 26,5 naar 15  $\mu\text{g/l}$ ,  $\text{CHBrCl}_2$  van 28,5 naar 7  $\mu\text{g/l}$ ,  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$  van 23  $\mu\text{g/l}$  naar 1  $\mu\text{g/l}$  en tenslotte  $\text{CHBr}_3$  van 4 naar 0  $\mu\text{g/l}$ .

Trihalomethanen zijn dus slechts in beperkte mate door koolfiltratie te verwijderen. Reeds na relatief korte looptijden van de filters treedt doorslag op van  $\text{CHCl}_3$  en  $\text{CHBrCl}_2$ .  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$  en  $\text{CHBr}_3$  worden beduidend beter geadsorbeerd.

Daarnaast treedt voor  $\text{CHCl}_3$  en  $\text{CHBrCl}_2$  elutie op. Dit gebeurt in perioden dat er geen transportchlorering wordt toegepast (zodat het influentgehalte 0  $\mu\text{g/l}$  is) of doordat door verlaging van de chloordosis (bijvoorbeeld voor de breekpuntchlorering) het influentgehalte in de tijd is gedaald. Ook kan elutie optreden in de eerste trap van een tweetrapskoolfiltratie. Koolfiltratie is dus een minder geschikte zuiveringstechniek om alle THM gedurende langere perioden volledig te verwijderen. Uiteraard zijn er wel goede toepassingsmogelijkheden wanneer genoeg wordt genomen met een gedeeltelijke verwijdering en er wordt gestuurd op een criterium van enige tientallen  $\mu\text{g/l}$ . In dat geval zullen de looptijden toenemen naarmate de THM meer broomhoudend zijn. Wel dient benadrukt te worden dat bij nachloring na koolfiltratie reeds bij korte filterlooptijden een sterke THM-vorming



treedt, waarbij voornamelijk gebromeerde THM worden gevormd. Deze THM-vorming bij nachloring wordt behandeld in paragraaf 5.5.2.

### 6.3.3 Verwijdering van TCE

Bij het Waterleidingbedrijf Midden-Nederland wordt te Zeist koolfiltratie toegepast in cilindrische stalen druktanks met een diameter van 3,2 m en een hoogte van 4 m (lit. 6.8, 6.11). De hoogte van het koolbed is 1,5 m. De filters zijn in 1978 in gebruik genomen, waarbij het water een schijnbare contacttijd heeft van twee keer 6 min. (pseudo moving bed principe).

De koolfiltratie wordt toegepast op gezuiverd grondwater dat achtereenvolgens de volgende zuiveringsstappen heeft doorlopen: intensieve beluchting, ontijzering/ontmanganing en na-ontzuring.

De toepassing van koolfiltratie is voorafgegaan door een onderzoek op proefinstallatieschaal met een contacttijd van 8 minuten. Hierbij is het bed in een gefixeerde vorm gespoeld. De resultaten van dit onderzoek zijn weergegeven in figuur 6.5.

Uit figuur 6.5 blijkt dat bij het destijds voorgestelde bedrijfscriterium voor doorslag van 6  $\mu\text{g}/\text{l}$  een looptijd werd bereikt van circa 4 maanden (20.000 bv). De evenwichtsbelading van de kool bedroeg 50 g TCE/kg kool bij een influentconcentratie van 550  $\mu\text{g}/\text{l}$  aan TCE.

Gemeentewaterleidingen Amsterdam past te Hilversum koolfiltratie toe in cilindrische tanks met een diameter van 3,0 m en een hoogte van 4,0 m. De hoogte van het koolbed is 2,5 m. De contacttijd is 17 minuten.

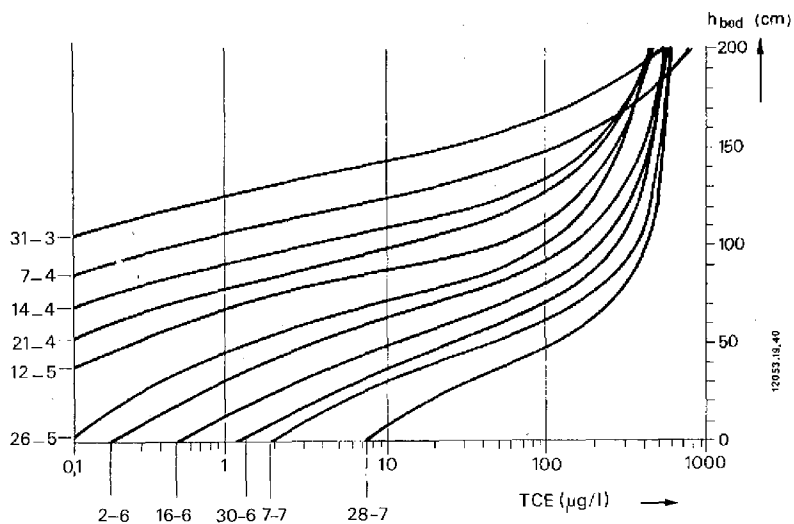


Fig. 6.5 - Doorbraakkrommen van TCE voor koolfiltratie bij de WMN te Zeist

Bij proefinstallatie-onderzoek met een influentconcentratie aan TCE van 30 µg/l bedroeg de looptijd 216 dagen (17500 bv) wanneer als norm voor de maximale doorslag 1 µg/l wordt aangehouden. Bij de huidige procesvoering met een influentgehalte aan TCE van 1,6-8,9 µg/l is de gemiddelde looptijd twaalf maanden, eveneens met een criterium van 1 µg/l.

TCE is dus goed door actieve koolfiltratie te verwijderen. Bij influentgehalten aan TCE van 550 µg/l zijn looptijden van 3 à 4 maanden mogelijk. Bij een influentgehalte van 10-30 µg/l kunnen de looptijden oplopen tot boven de twaalf maanden wanneer een norm voor de maximale doorslag van 1 µg/l wordt aangehouden.

Actieve kool is dus zeer geschikt voor de verwijdering van TCE. Wel dient opgemerkt te worden dat de WMN een teruggang in adsorptiecapaciteit constateert bij regeneratie van de kool.

#### 6.3.4 Verwijdering van hoogmoleculaire gehalogeneerde verbindingen

De laatste tijd wordt steeds meer aandacht geschonken aan de aanwezigheid van hoogmoleculaire organohalogenen in het water. Deze groepen van organische stoffen worden veelal gekarakteriseerd door somparameters zoals het extraheerbaar en adsorbeerbaar organische chloorgehalte (EOCl resp. AOCl).

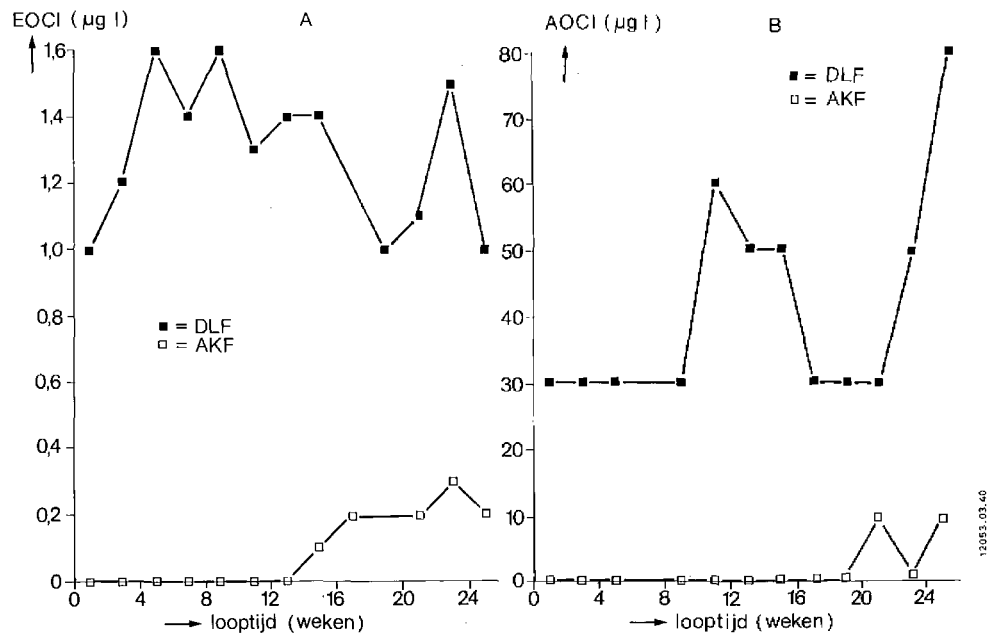


Fig. 6.6 - Het verloop van het EOCl (A) en AOCl (B) gehalte voor en na koolfiltratie bij het WNWB te Zevenbergen (periode '80/'81)

Ter illustratie is hier voor de koolfilterinstallatie bij het WNWB te Zevenbergen het EOCl- en AOCl-gehalte gegeven als functie van de looptijd van het koolfilter (lit. 6.13). Zie voor de condities paragraaf 6.3.2.

Uit fig. 6.6 blijkt dat zowel het EOCl- als het AOCl-gehalte gedurende relatief lange looptijden van de filters volledig worden verwijderd. De eerste doorslag van het EOCl-gehalte treedt op na 12 weken (3300 bv). De eerste doorslag van het AOCl-gehalte treedt op na 18 weken (4600 bv).

Uit de gepresenteerde resultaten kan worden afgeleid dat door actieve koolfiltratie het EOCl- en AOCl-gehalte sterk gereduceerd worden. Het zij echter benadrukt dat er tot op heden slechts een beperkt aantal gegevens beschikbaar is, zodat de conclusies met grote voorzichtigheid gehanteerd dienen te worden.

Tevens dient opgemerkt te worden dat bij een op de koolfiltratie volgende chloring zowel het EOCl- als het AOCl-gehalte reeds bij korte filterlooptijden (4 weken, 1200 bv) sterk stijgt.

#### 6.4 Verwijdering van gehalogeneerde verbindingen door alternatieve adsorptiemiddelen

##### 6.4.1 Inleiding

In 1976 is een aantal adsorptiemiddelen geïntroduceerd, die qua samenstelling het midden houden tussen actieve kool en polymere adsorptiemiddelen (lit. 6.14). Een van deze middelen, Ambersorb XE-340, wordt aanbevolen voor de verwijdering van chloroform, pesticiden, chloorethylether en tetrachloorkoolstof. De regeneratie kan plaatsvinden

door een behandeling met stoom, na 5 regeneraties moet een behandeling met methanol plaatsvinden. Meerdere Amerikaanse onderzoekers maken gebruik van Ambersorb XE-340 voor de verwijdering van THM en andere gehalogeneerde koolwaterstoffen uit water.

#### 6.4.2 Verwijdering van THM

Symons ea (lit. 6.4) beschrijven de verwijdering van  $\text{CHCl}_3$  en  $\text{CHBrCl}_2$  uit water door adsorptie aan XE-340. De resultaten zijn samengevat in tabel 6.3.

Tabel 6.3 - Verwijdering van  $\text{CHCl}_3$  en  $\text{CHBrCl}_2$  door XE-340.

Stof	Conc. ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )	Contact-tijd (min)	Aantal b.v.	Looptijd tot 10 % doorslag (dagen)	TOC ( $\text{mg}/\text{l}$ )
$\text{CHCl}_3$	55	6,2	5342	23	6
	40	10,0	11088	77	1-2
	65	5,0	6048	21	1-2
$\text{CHBrCl}_2$	28	6,2	11615	50	6
	14	10,0	14688	102	1-2
	26-39	5,0	12097	42	1-2

Er treedt dus een goede verwijdering van beide THM op, die sterk afhankelijk is van contacttijd en TOC-gehalte. Bij verlaging van het influentgehalte treedt desorptie op. Regeneratie met stoom herstelt het vermogen om  $\text{CHCl}_3$  te adsorberen, zij het dat de looptijden wel korter worden.

Ook Snoeyink (lit. 6.15), O'Connor ea (lit. 6.16) en Oulmans (lit. 6.17) hebben in een reeks van vijftien adsorptiemiddelen de toepassing van XE-340 voor de verwijdering van THM onderzocht. Gebaseerd op de ladingsgewijze experimenten van Snoeyink en de experimenten op proefinstallatieschaal van O'Connor concludeert Oulmans dat XE-340 THM het best adsorbeert. O'Connor heeft geconstateerd dat na regeneratie met stoom de capaciteit van XE-340 afnam. De resultaten worden echter versluierd door het feit dat na de regeneratie met een kortere contacttijd is gewerkt. THM zijn dus door gebruik van XE-340 gedurende lange filterlooptijden voor meer dan 90 % te verwijderen. Variërende influentconcentraties kunnen echter elutie veroorzaken. De regeneratie met stoom is nog een punt van nader onderzoek.

6.4.3 Verwijdering van TCE en andere gehalogeneerde koolwaterstoffen

Symons ea (lit. 6.4) hebben naast de verwijdering van THM ook de adsorptie van acht andere gehalogeneerde verbindingen onderzocht. De belangrijkste gegevens van dit onderzoek zijn vermeld in tabel 6.4.

Tabel 6.4 - Verwijdering van TCE, C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, CCl<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub> en CCl<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub> door XE-340, TOC <1 mg/l

Stof	Conc (µg/l)	Contact- tijd (min)	looptijd tot 10 % doorslag (dagen)
TCE	120-276	9	>126
C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	60-205	5	>146
CCl <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	41-74	5	>146
CCl <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	172-286	5	>146

Bij lage TOC-gehalten treedt dus gedurende zeer lange filterlooptijden een uitstekende verwijdering op. Bij hogere TOC-gehalten neemt de werking echter enigszins af. Ook in dit geval treedt bij variërende influentconcentraties elutie op. XE-340 lijkt dus een zeer geschikt adsorptiemiddel voor de verwijdering van TCE uit grondwater met een laag TOC-gehalte.

#### 6.4.4 De toepassing van andere adsorptiemiddelen

De laatste jaren zijn verschillende poreuze polymeren geïntroduceerd, waarvoor een goede verwijdering van gehalogeneerde verbindingen geclaimd wordt. Enige voorbeelden zijn Syn 46 en Syn 72, Polysorb en Lyposorb. Over de efficiëntie van deze middelen zijn echter nog geen nadere gegevens voorhanden.

Daarnaast zijn enige experimenten uitgevoerd met Compalox (aluminiumoxyde). Ook van dit middel is echter voor de verwijdering van gehalogeneerde verbindingen geen directe toepassing te verwachten.

#### 6.5 Verwijdering van gehalogeneerde verbindingen door oxydatie

Aan de verwijdering van gehalogeneerde verbindingen door oxydatie is weinig aandacht besteed omdat de te verwachten omzetting veelal gering is.

Symons (lit. 6.18) en Symons en Stevens (lit. 6.19) beschrijven de invloed van ozon en chloordioxyde op het THM-gehalte. Zij constateren dat deze oxydatiemiddelen het gehalte aan THM niet beïnvloeden.

Love ea (lit. 6.3) constateren zelfs een verhoging van het THM-gehalte als de ozonisatie wordt voor-

afgegaan door een chloring. Dit verschijnsel is reeds behandeld in paragraaf 5.6.

Kruithof en Van Paassen (lit. 6.20) hebben geconstateerd dat behandeling van water met chlooramine niet leidt tot een verandering van het THM-gehalte.

Door de toepassing van oxydatiemiddelen zoals chloordioxyde en chlooramine is dus geen verandering van het THM-gehalte te verwachten. Hoogstens treedt bij het werken met onzuivere (met chloor verontreinigde) middelen een kleine stijging op.

Ook door ozonisatie is, behalve door een beluchtingseffect, geen reductie van het THM-gehalte te verwachten. Wel kan in sommige gevallen een stijging van het THM-gehalte worden verwacht.

## 6.6 Verlaging van het gehalte aan gehalogeneerde verbindingen tijdens infiltratie

### 6.6.1 Inleiding

Over de verlaging van het gehalte aan gehalogeneerde verbindingen tijdens infiltratie zijn slechts weinig gegevens voorhanden. Enige informatie is beschikbaar van Gemeentewaterleidingen Amsterdam, de Duinwaterleiding van 's-Gravenhage en het Provinciaal Waterleidingbedrijf van Noord-Holland. Alle drie bedrijven geven informatie over de afname van het THM- en EOCl-gehalte. Gemeentewaterleidingen en de DWL Den Haag geven tevens enige gegevens betreffende de AOCl- en AOBr-afname. Bij de verwijdering wordt geen onderscheid gemaakt tussen de verwijdering door beluchting in de infiltratiekanalen en de afname door de infiltratie. Vooral voor de verwijdering van THM kan beluchting een zeer belangrijke rol spelen. Reducties van 90 % behoren tot de mogelijkheden.



### 6.6.2 Gedrag van THM

Uit bij Gemeentewaterleidingen verricht onderzoek blijkt dat er bij infiltratie een sterke afname van het THM-gehalte optreedt. Hierbij blijkt dat de meer gebromeerde THM beter verwijderd worden dan  $\text{CHCl}_3$ .

Na een gemiddelde verblijftijd in de bodem van zestig dagen bleken in het water slechts sporen  $\text{CHCl}_3$  aanwezig ( $<1 \mu\text{g/l}$ ); de overige THM werden niet aangetoond.

Ook bij de Duinwaterleiding van 's-Gravenhage treedt een aanzienlijke reductie van het THM-gehalte op. Na beluchting en infiltratie is het THM-gehalte echter niet altijd tot onder de detectiegrens teruggebracht. Soms komen na infiltratie THM-gehalten van circa  $5 \mu\text{g/l}$  voor. Hierbij worden alleen  $\text{CHCl}_3$  en  $\text{CHBrCl}_2$  aangetoond, sterker gebromeerde THM zijn niet aanwezig.

De concentratie-verandering van THM door infiltratie is ook bepaald door het PWN. Fig. 6.7 geeft het verloop van de  $\text{CHCl}_3$ -concentratie na een verblijftijd van een week in het infiltratiegebied.

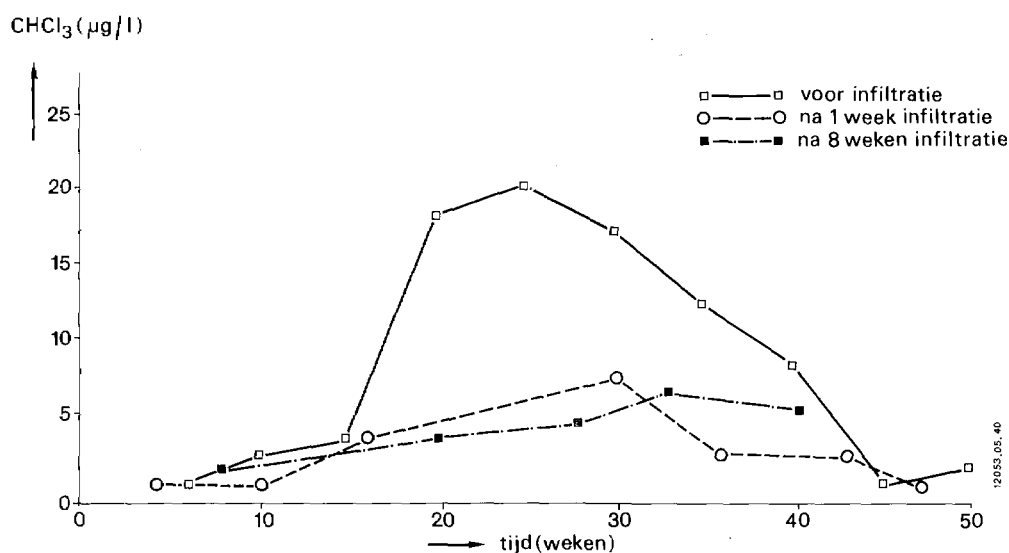


Fig. 6.7 - Verwijdering van  $\text{CHCl}_3$  door infiltratie bij het PWN (gecorrigeerd voor de verblijftijd)

Ook hier treedt een aanzienlijke  $\text{CHCl}_3$ -reductie op waarbij weer geen onderscheid tussen beluchting en infiltratie gemaakt kan worden. Er treedt na 8 weken verblijftijd altijd enige doorslag op, waarbij de doorslagcurve het patroon van de invoercurve volgt, rekening houdend met de verblijftijd van 8 weken. De verwijdering van  $\text{CHBrCl}_2$  volgt min of meer hetzelfde verloop. De verwijdering van  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$  is gegeven in figuur 6.8.

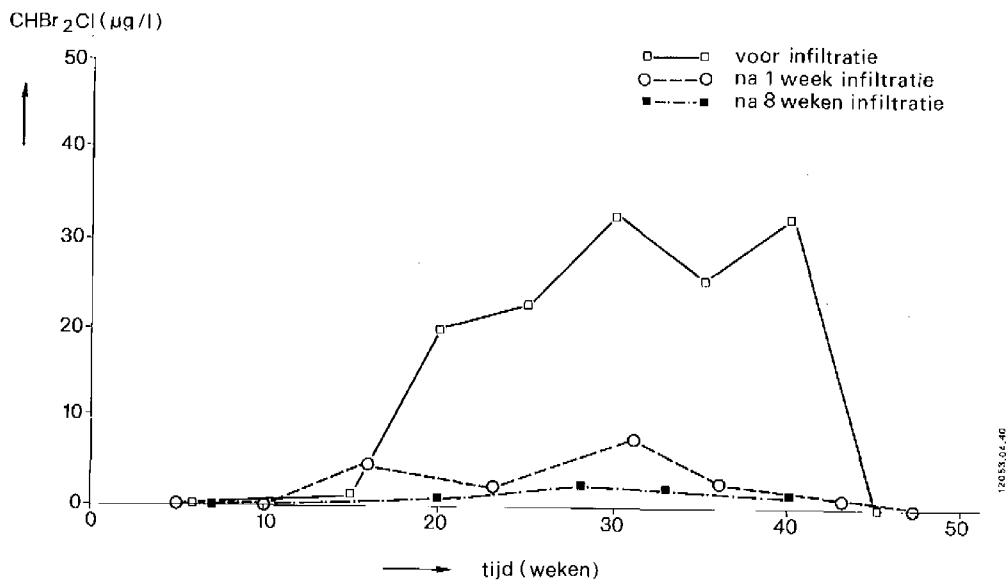


Fig. 6.8 - Verwijdering van  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$  door infiltratie bij het PWN (gecorrigeerd voor de verblijftijd)

Het blijkt dat tussen een en acht weken verblijftijd en voor  $\text{CHCl}_3$  een desorptie optreedt van 100-200% terwijl er voor  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$  nog een verwijdering van circa 60 % optreedt. Voor  $\text{CHBrCl}_2$  bedraagt de verwijdering nog circa 25 %. Ook hier zijn dus

aanwijzingen voor een grotere concentratieverlaging van meer broomhoudende THM. In het onttrokken water kunnen geen THM meer worden aangetoond.

THM worden dus voor een belangrijk deel door infiltratie verwijderd. Hierbij heeft de beluchting die aan de infiltratie voorafgaat een belangrijk aandeel. De verwijdering wordt beter naarmate de THM meer broomhoudend zijn. In twee gevallen bevat het water na infiltratie geen THM, in een geval treedt incidenteel 10-25 % doorslag op van de meer gechloreerde THM.

### 6.6.3 Verlaging van het EOCl-, AOCl- en AOBr-gehalte

Bij Gemeentewaterleidingen blijkt een aanzienlijke reductie van het EOCl-gehalte op te treden. Reeds na 50 cm bodempassage blijkt de verlaging al 75 % te zijn; na de volledige infiltratie is de afname 100 %.

Deze goede verwijdering hangt ongetwijfeld samen met het lipofiele karakter van de in deze groep voorkomende verbindingen.

Ook bij de Duinwaterleiding treedt een verlaging van het EOCl-gehalte op (zie fig. 6.9).

Het restgehalte is hier echter aanzienlijk en bedraagt circa 45 % van de influentwaarde.

Bij het PWN treedt een aanzienlijke afname van het EOCl-gehalte op. De reductie is groter dan in Den Haag en bedraagt gemiddeld circa 80 %.

Evenals het THM gehalte wordt dus ook het EOCl-gehalte door infiltratie duidelijk teruggebracht. Opvallend is de relatief kleine reductie bij de DWL Den Haag (55 %) ten opzichte van de 80 % bij het PWN en de 100 % bij GW.

Tenslotte is door GW de afname van het AOCl- en

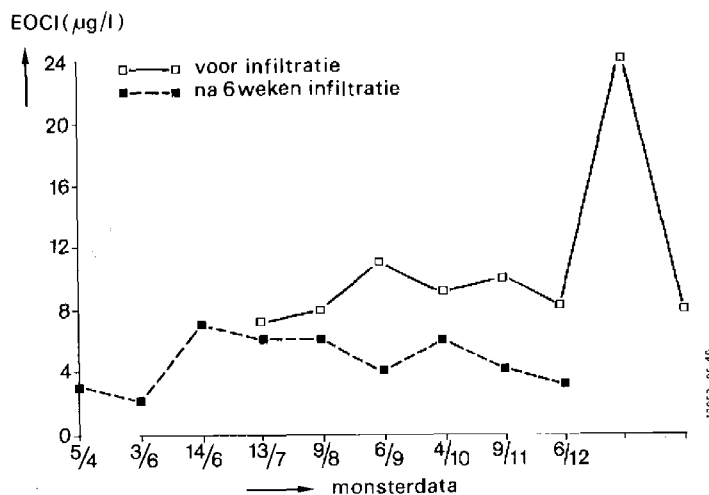


Fig. 6.9 - Het EOC1-gehalte voor en na infiltratie bij de DWL Den Haag (gecorrigeerd voor de verblijftijd)

AOBr- gehalte bij infiltratie gemeten. Zie voor de resultaten fig. 6.10.

Uit de figuur blijkt dat de reductie van het AOCl-gehalte tot zeven weken verblijftijd circa 35 % bedraagt; voor het AOBr-gehalte is dit 60 %. Tot een verblijftijd van circa drie weken is er geen verschil tussen aerobe en anaerobe omstandigheden.

Voor de infiltratie te Den Haag zijn ook enkele gegevens over het gedrag van AOCl en AOBr tijdens infiltratie bekend. Hieruit blijkt dat de gemiddelde reductie van AOCl na circa zeven weken verblijftijd nihil is (drie waarnemingen in 1981). Voor AOBr werd een reductie van 60 % gevonden (een waarneming in 1981).

Ook voor de AOCl en AOBr lijkt er dus een sterkere

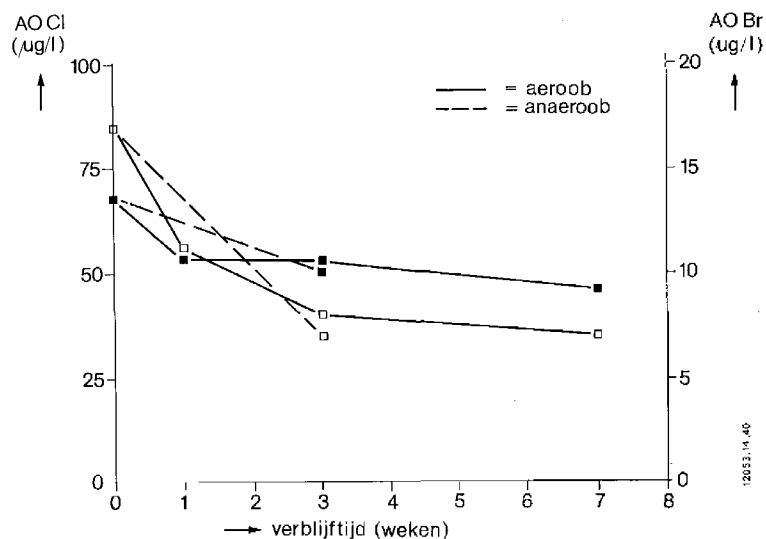


Fig. 6.10 - Het gedrag van het AOCl(■)- en AOBr(□)-gehalte bij infiltratie in de duinen (GW, lit. 6.23)

afname van het gehalte aan broomhoudende produkten op te treden. Het aantal beschikbare metingen is echter zeer beperkt.

## 6.7 Verwijdering gehalogeneerde produkten door hyperfiltratie

### 6.7.1 Inleiding

Hyperfiltratie is in staat organische stofparameters zoals het permanganaatgetal en het TOC-gehalte terug te brengen tot een niveau dat gelijk of lager is dan de detectiegrens. Hieruit kan echter nog niet worden afgeleid dat ook alle verbindingen volledig worden verwijderd. In deze paragraaf zal

worden ingegaan op de verwijdering van THM en andere laagmoleculaire verbindingen en op de reductie van het AOCl-gehalte.

### 6.7.2 Verwijdering van THM en andere gehalogeneerde verbindingen

Schippers e.a. (lit. 6.21) hebben Rijnwater gechloord met 5 mg/l chloor. Direct na de chloring is het water onderworpen aan hyperfiltratie met cellulose-acetaatmembranen. Na vierentwintig uur is in de voeding en het hyperfiltraat de overmaat chloor weggenomen met behulp van  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . In het water zijn de concentraties van de gehalogeneerde verbindingen bepaald.

De THM-concentratie wordt verlaagd, maar dit is voornamelijk veroorzaakt door de verwijdering van hoogmoleculaire precursors voor THM en niet door verwijdering van THM zelf.

De verwijdering van THM wordt geïllustreerd aan de hand van tabel 6.6. Hierin is de verwijdering van THM gegeven voor hyperfiltratie met cellulose-acetaat en met polyamide membranen (lit. 6.22).

Tabel 6.6 - Verwijdering van THM door hyperfiltratie

Verbinding	Celluloseacetaat		Polyamide	
	Concentratie ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )		Concentratie ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )	
	Voeding	Produkt	Voeding	Produkt
$\text{CCl}_4$	0,1	< 0,1	0,3	< 0,1
$\text{CHCl}_3$	24	24	23	4
$\text{CHBrCl}_2$	37	36	34	6
$\text{CHBr}_2\text{Cl}$	23	23	22	3
$\text{CHBr}_3$	3,7	3,7	3	0,5
THM	87,8	86,7	82,3	13,5

Door hyperfiltratie met celluloseacetaatmembranen treedt dus geen enkele verwijdering op, de verwijdering met polyamidemembranen is duidelijk beter (groter dan 80 %).

### 6.7.3 Verlagings van het AOCl-gehalte

Tenslotte is enige malen de reductie van het AOCl-gehalte bepaald zowel voor celluloseacetaat als voor polyamidemembranen. Het blijkt dat door beide membraantypen het AOCl-gehalte van 70 µg/l wordt teruggebracht tot het niveau van de detectiegrens (<10 µg/l).

Hyperfiltratie is dus wel geschikt voor de verwijdering van hoogmoleculaire gehalogeneerde verbindingen.

## 6.8 Discussie

In dit hoofdstuk is aandacht besteed aan de verwijdering van gehalogeneerde verbindingen tijdens beluchting, actieve koolfiltratie, adsorptie aan alternatieve adsorptiemiddelen, oxydatie, infiltratie en hyperfiltratie. In algemene zin valt op te merken dat voor alle zuiveringsstappen veel gegevens beschikbaar zijn over de verwijdering van THM. Voor bepaalde technieken is ook de verwijdering van TCE uitgebreid onderzocht. Veel minder informatie is beschikbaar over de verwijdering van hoogmoleculaire verbindingen. Gezien de recent naar voren gekomen eigenschappen van deze verbindingen verdient deze materie sterk de aandacht.

Over de individuele processen valt het volgende op te merken:

#### - Beluchting

Met beluchting zijn THM voor circa 80 % te verwijderen met lucht/waterverhoudingen van 20:1.

TCE is vrij eenvoudig voor 99 % te verwijderen.

- Adsorptie aan actieve kool

Koolfiltratie geeft een matige verwijdering van THM. Al snel slaat  $\text{CHCl}_3$  door gevolgd door de andere THM. De adsorptie is beter naarmate de THM meer broomhoudend zijn. Door reductie van het THM-gehalte in het influent, bijvoorbeeld door stopzetting van de transportchloring of door reductie van de chloordosis bij breekpuntchloring, kan elutie van THM optreden. Dit is vooral het geval voor de meer chloorhoudende THM:  $\text{CHCl}_3$  en  $\text{CHBrCl}_2$ .

Met koolfiltratie is dus niet gedurende lange filterlooptijden een sterke THM-reductie te effectueren. Niettemin is koolfiltratie goed bruikbaar wanneer er gestuurd wordt op een bepaald criterium (bijvoorbeeld van 70  $\mu\text{g/l}$ , zoals het geval is bij de PWN te Andijk).

TCE wordt door koolfiltratie goed verwijderd. Gedurende lange filterlooptijden (bijvoorbeeld een jaar) is het mogelijk het effluentgehalte lager dan 1  $\mu\text{g/l}$  te houden.

Over de reductie van het  $\text{EOCl}$ - en  $\text{AOCl}$ -gehalte is relatief weinig bekend. Incidentele metingen wijzen erop dat de verwijdering beter is dan de THM-verwijdering.

- Adsorptie aan alternatieve adsorptiemiddelen

Van de alternatieve adsorptiemiddelen is vooral aandacht besteed aan het koolstofhoudende adsorptiemiddel op polymeerbasis XE-340. Zowel  $\text{CHCl}_3$  als TCE blijken zeer goed verwijderd te worden vooral bij een verder laag TOC-gehalte. Het zij echter vermeld dat de produktiekosten circa 10 x zo hoog liggen als voor actieve kool en dat het onwaarschijnlijk is dat de fabrikant het middel in de naaste toekomst op de markt zal brengen.



- Oxydatie

Over de verwijdering van THM door gebruik van ozon, chloordioxyde en chlooramine is weinig bekend. De beschikbare resultaten duiden erop dat er nauwelijks een verwijderende werking te verwachten is.

- Infiltratie

Infiltratie geeft een sterke afname van het THM-, EOCl- en AOCl-gehalte. Bij doorslag slaan in eerste instantie de vluchtige chloorhoudende verbindingen door. Er zijn tot op heden echter slechts weinig gegevens voorhanden, waarbij het tevens niet duidelijk is wat de bijdrage aan de verwijdering is van de aan de infiltratie voorafgaande beluchting.

- Hyperfiltratie

Door hyperfiltratie met cellulose-acetaatmembranen worden THM niet verwijderd, het gebruik van polyamidemembranen geeft veel betere resultaten.

Het AOCl-gehalte wordt zeer sterk gereduceerd.

Samenvattend kan gesteld worden dat het THM-gehalte sterk afneemt tijdens infiltratie terwijl toepassing van koolfiltratie een zekere verwijdering geeft. Wellicht bieden alternatieve adsorptiemiddelen meer mogelijkheden eventueel in combinatie met een voorafgaande beluchting.

TCE is zeer goed door beluchting en koolfiltratie te verwijderen. Ook gebruik van alternatieve adsorptiemiddelen kan interessante mogelijkheden bieden.

Over de reductie van het AOCl-gehalte is weinig bekend. Hyperfiltratie geeft goede resultaten terwijl ook infiltratie en actieve koolfiltratie goede toepassingsmogelijkheden lijken te hebben. Verder dient de aandacht gevestigd te worden op het effect van een eventuele nachloring. Hierbij kunnen altijd weer relatief hoge gehalten aan ge-

halogeneerde produkten worden gevormd.

## 6.9 Aanbevelingen

De in dit hoofdstuk beschreven resultaten gegeven aanleiding tot de volgende punten van onderzoek:

- Onderzoek naar de verwijdering van hoogmoleculaire gehalogeneerde verbindingen bijvoorbeeld door adsorptietechnieken en door infiltratie.
- Toepassing van alternatieve adsorptiemiddelen zoals XE-340 voor de verwijdering van TCE. Hierbij verdienen vooral de regeneratie-aspecten de aandacht.
- In algemene zin is meer informatie gewenst over de infiltratie, zoals bijvoorbeeld de invloed van de beluchting voorafgaand aan de infiltratie en de aard van de in het bodempakket verlopende processen.
- Verder verdienen combinaties van processen de aandacht bijvoorbeeld de combinatie beluchting-koolfiltratie voor de verwijdering van THM of TCE.
- Onderzoek naar de invloed van de nachloring volgend op een verwijdering van gehalogeneerde verbindingen.

LITERATUUR

- 6.1 Dilling, W.L.: Interphase transfer processes II. Evaporation rates of chloromethanes, ethanes and propylenes from dilute aqueous solutions. *Env Sc and Techn* 11, 405-409 (1977).
- 6.2 Rook, J.J.: Haloforms in drinking water. *JAWWA* 68, 168-172 (1976).
- 6.3 Love, O.T., Carswell, J.K., Miltner R.J., Symons J.M.; Treatment for the prevention or removal of trihalomethanes in drinking water. Interim guide for the control of chloroform and other trihalomethanes, Appendix 3, 1976.
- 6.4 Symons J.M., Carswell J.K., Demarco J, Love O.T.: Removal of organic contaminants from drinking water using techniques other than granular activated carbon alone. Progress report USEPA, Cincinnati Ohio 1979.
- 6.5 McCarty P.L., Sutherland K.H., Graydon J, Reinhard M.: Volatile organic contaminants removal by air stripping. Presented at the seminar on controlling organics in drinking water. AWWA Annual Conference, San Francisco (1979).
- 6.6 Houel, N. Pearson F.H., Selleck R.E.: Air-stripping of chloroform from water: *J of the Env. Eng. Div., Proc. of the ASCE*, 105, 777-781 (1979).
- 6.7 Singley J.E., Ervin A.L., Mangane M.A., Allan J.M., Land H.H.: Trace organics removal by air stripping. *Env. Sc. and Eng. Inc.* (1980).
- 6.8 Laan J. van der: Onderzoek naar de verwijdering van trichlooretheen uit water door intensieve beluchting en door filtratie over geactiveerde kool *H<sub>2</sub>O* 12, 141-146 (1979).

- 6.9 Doets A.R.: Verwijdering van trichlooretheen en tetrachlooretheen uit het grondwater op het pompstation Hilversum door middel van beluchting en actieve koolfiltratie.
- 6.10 Werkgroep actieve kool: Stand van zaken bij de toepassing van actieve kool voor de drinkwaterbereiding in Nederland. Mededeling nr. 64 van het KIWA, 1982.
- 6.11 Meyers A.P., Rook J.J., Schultink L.J., Smeenk J.G.M.M., Laan J. v.d., Poels C.L.M.: Objectives and procedures for GAC-treatment: JAWWA 71, 628-637 (1979).
- 6.12 Kruithof J.C. en Paassen J.A.M. van,: Onderzoek naar de vorming en verwijdering van THM en precursors voor THM door actieve koolfiltratie. SWE-rapport 298 van het KIWA, december 1980.
- 6.13 Kruithof J.C. en Paassen J.A.M. van: Onderzoek naar de vorming en verwijdering van organohalogeenvverbindingen in het Zevenbergse zuiveringsproces. SWE-rapport 358 van het KIWA, oktober 1981.
- 6.14 Röhm and Haas Company: Ambersorb Carbonaceous Adsorbents, Technical Notes blz. 1-20 (1977).
- 6.15 Snoeyink V.L., Chusdyk W.A., Beckman D.D., Boening P.H., Temperly T.J.: Bench Scale Evaluation of resins and activated carbon for water purification. AWWA-research Foundation, USEPA Cincinnati Ohio (1980).
- 6.16 O'Connor J.T., Badorek D, Thiem L: The removal of trace organics from drinking water using activated carbon and polymeric adsorbents. AWWA research Foundation, USEPA, Cincinnati Ohio (1980).

- 6.17 Oulman C.S.: Trace organics removal using activated carbon and polymeric adsorbents, AWWA research Foundation, USEPA, Cincinnati 1980.
- 6.18 Symons J.,: Utilization of various treatment unit processes and treatment modifications for trihalomethane control. Proceedings from the Control of Organic Chemical Contaminants in Drinking Water, Cincinnati Ohio, 1980.
- 6.19 Symons J., Stevens A.A.: Physical-Chemical Pretreatment for the removal of precursors. Proceedings from the Conference on Oxidation Techniques in Drinking Water Treatment. Karlsruhe, 1979.
- 6.20 Kruithof J.C., Paassen J.A.M. van, : De vorming van trihalomethanen bij de chloring van Andelse Maaswater blz. 7, SWE-rapport van het KIWA nr. 244, 1980.
- 6.21 Schippers J.C., Bom C.A., Verdouw J.,: Five years experience with a reverse osmosis plant for the treatment of river Rhinewater. Proceedings of the 6th International Symposium "Fresh Water from the Sea" 3, 363-375 (1978).
- 6.22 Schippers J.C., Kostense A.,: Kwaliteitsverbetering door hyperfiltratie H<sub>2</sub>O 14, 610-616 (1981).
- 6.23 Piet G.J., Smeenk J.G.M.M.: Behaviour of Organic Pollutants in Pretreated Rhine Water during Dune Filtration. First national Conference on Ground Water Quality Research. October 7/10-1981, Houston, Texas.

7 VERWIJDERING EN OMZETTING VAN THM-PRECURSORS

7.1 Inleiding

Een van de aanbevelingen van de ad hoc Werkgroep "Chloor" met een zeer hoge prioriteit was de verwijdering van precursors voor THM door middel van bijvoorbeeld coagulatie, ozonisatie, anionenwisseling, actieve koolfiltratie en membraanfiltratie, voordat deze met chloor in aanraking komen. Aan deze verwijderingsmogelijkheden is vanaf 1978 veel aandacht besteed.

Dit hoofdstuk beschrijft achtereenvolgens de precursorverwijdering door beluchting, coagulatie, koolfiltratie, ionenwisseling en adsorptie aan alternatieve middelen. Daarna wordt ingegaan op de omzetting van precursors door ozonisatie, het gedrag van precursors bij infiltratie en precursorverwijdering door hyperfiltratie.

Bij de beschrijving van de verwijdering en omzetting van precursors doet zich het probleem voor op welke wijze het precursorgehalte vastgelegd dient te worden. Algemeen wordt aangenomen dat precursors natuurlijke stoffen zijn zoals bijvoorbeeld humusstoffen. Van oudsher wordt het gehalte aan deze stoffen vastgesteld door bepaling van parameters zoals het TOC-gehalte, het  $\text{KMnO}_4$ -getal, de UV-extinctie of de kleur. Het is echter niet zeker dat deze organische stofgehalten parallel lopen aan het precursorgehalte. Voor verwijderingsprocessen zal dit vaak het geval zijn, voor omzettingsprocessen echter niet.

Om deze reden is een specifieke test ontwikkeld om het precursorgehalte te bepalen, de bepaling van de zgn. THMFP ("TriHaloMethane Formation Potential"). In de loop der tijd is deze test echter niet eenduidig uitgevoerd. Er zijn grote verschil-

len opgetreden in temperatuur, pH, reactietijd en chloordosis. Noodgedwongen zullen de resultaten van alle toegepaste THMFP-bepalingen worden opgenomen, terwijl waar nodig ook organische stofparameters zullen worden vermeld.

In de loop van het onderzoek kwam naar voren dat veelal het precursorgehalte en dus de THMFP-precursor niet bepalend was voor het THM-gehalte dat bij de consument werd afgeleverd. Dit heeft geleid tot de ontwikkeling van de bepaling van THMFP-consument, een bepaling die uitgaat van pH, reactietijd en chloordosis zoals deze in de praktijk gehanteerd worden. Ook op deze THMFP-consument zal in dit hoofdstuk worden ingegaan.

Aan het eind van het hoofdstuk zullen de onderzochte processen nader worden beschouwd en zullen aanbevelingen worden gedaan voor nader onderzoek.

## 7.2 Precursorverwijdering door beluchting

In de periode dat ervan uit werd gegaan dat naast humusstoffen ook bepaalde vluchtige stoffen (bijvoorbeeld aceton) een bijdrage aan de THMFP-precursor konden leveren, is enige malen onderzocht of door beluchting het precursorgehalte te verlagen was. Zowel Symons e.a. (lit. 7.1) als Singley e.a. (lit. 7.2) vonden echter geen significante verwijderingen bij lucht/watervedhoudingen oplopend tot 50:1.

Hieruit blijkt dat vluchtige stoffen dus geen belangrijke bijdrage leveren aan de THMFP-precursor en dat precursors niet door beluchting te verwijderen zijn.

### 7.3 Verwijdering van precursors door coagulatie

Het coagulatie-proces wordt in vrijwel elk zuiveringsstelsel voor oppervlaktewater ten behoeve van de drinkwatervoorziening toegepast. Naast de verwijdering van troebelheid als hoofddoelstelling is de algemeen geldende ervaring dat tevens verwijdering van organische stoffen optreedt. Deze verwijdering is veelal vastgesteld aan de hand van een reductie van het TOC-gehalte, het  $\text{KMnO}_4$ -getal, de UV-extinctie of de kleur. De mate van verwijdering hangt sterk af van de vlokmiddeldosis en van de pH, terwijl tevens de aard van de organische stoffen in het te behandelen water van essentieel belang is. De verwijderingspercentages, bepaald als reductie van het TOC-gehalte, liggen vaak op het niveau van enige tientallen procenten. Het is echter de vraag of deze organische stofverwijdering ook geldt voor de precursorverwijdering, uitgedrukt als de THMFP-precursor.

Love e.a. (lit. 7.3) vinden een gedeeltelijke precursorverwijdering door coagulatie. Hierbij blijkt ijzer(III)chloride een beter resultaat te geven dan aluminiumsulfaat. De door hen waargenomen verschuiving naar meer gebromeerde THM wordt veroorzaakt door de reactie-omstandigheden bij de THMFP-bepaling. Deze resultaten zijn opgenomen in het eindrapport van de ad hoc Werkgroep "Chloor" (lit. 7.4). Sindsdien heeft onderzoek bij het KIWA en de bedrijven wat meer informatie opgeleverd, waarvan de interpretatie echter sterk bemoeilijkt wordt door de niet-uniform uitgevoerde THMFP-bepaling.



Rook (lit. 7.5) constateerde een sterke daling van het precursorgehalte, gemeten als het chloroformgehalte na 24 uur met een chloordosis van 5 mg/l. In een proefinstallatie met lamellenbezinking daalde het chloroformgehalte met circa 50 % bij een ijzerdosis van 5-10 mg/l en een pH van 7,8. Het TOC-gehalte daalde hierbij met 20 %, het  $\text{KMnO}_4$ -getal met 50 %. Hogere ijzerdoseringen leidden niet tot een verdere reductie van het chloroformgehalte (hier een maat voor het precursorgehalte) en het permanganaatgetal, terwijl TOC-gehalte, UV-extinctie en kleur nog wel enigszins afnamen. Deze daling van het precursorgehalte is ook bij vele andere onderzoeken waargenomen. Hierbij is echter bijna nooit een verwijderingspercentage van 50 % geëffectueerd, hetgeen mede verklaard kan worden door de door Rook gebruikte THMFP-bepaling. Kruithof en Van Paassen (lit. 7.6) vonden in het zuiveringsproces te Kralingen namelijk een veel kleinere reductie van het precursorgehalte. De THMFP-precursor, bepaald na een reactietijd van 48 uur en met een restchloorgehalte na 48 uur van 5 mg/l, daalde van 214  $\mu\text{g/l}$  voor het ruwe water naar 188  $\mu\text{g/l}$  na coagulatie. Dit is een reductie van 12 %. Hierbij moet worden aangetekend dat het water na coagulatie niet over een snelfilter is geleid, maar direct na lamellenbezinking is bemonsterd.

Tevens is bij dit onderzoek een THMFP-consumentbepaling uitgevoerd met een kortere reactietijd en een lagere chloordosis. Deze THMFP-consument, die overigens geen maat is voor het precursorgehalte, maar voor de hoeveelheid THM welke als gevolg van de nadesinfectie in het drinkwater kan voorkomen bleek bij coagulatie niet te dalen. Hieruit blijkt dat er na coagulatie nog voldoende snel reagerende precursors aanwezig zijn om onder praktijkomstan-

digheden evenveel THM te vormen als voor de coagulatie. Deze ervaring is ook opgedaan met Biesboschwater in het zuiveringsproces te Zevenbergen (lit. 7.7) en met Lekkanaalwater te Nieuwegein.

Het KIWA heeft de precursorverwijdering door coagulatie uit Lekkanaalwater onderzocht met behulp van het standaard bekerglasapparaat (lit. 7.24) met als variabelen de pH en de metaalzoutdosering. De resultaten zijn vermeld in tabel 7.1.

Uit de tabel blijkt dat de pH in de range van 6,2 tot 8,5 slechts een geringe invloed heeft op de THMFP-precursor bij een ijzerdosis van 4 mg/l en een aluminiumdosis van 2 mg/l. Met een ijzerdosering van 4 mg/l is bij een pH van 7 tot 8 de THMFP-reductie ongeveer 20 %, met een aluminiumdosering van 2 mg/l bij een pH van 6,5 tot 7,0 ongeveer 30 %. Verhoging van de aluminiumdosis van 2 naar 5 mg/l heeft geen verdere THMFP-reductie tot gevolg, terwijl de organische stofparameters wel verder dalen. Een stijging van de ijzerdosis van 4 naar 8 mg/l leidt wel tot een additionele THMFP-reductie van 10 %. Gezien het eenmalige karakter van de metingen hebben de constatering een zeer voorlopig karakter.

GEB Dordrecht heeft enige experimenten uitgevoerd met Rijnwater na opslag in een spaarbekken ten aanzien van de verwijdering van precursors door coagulatie in een vlokkingfilter. Bij een ijzerdosis van 10 mg/l en een pH van 7,5 daalt de THMFP met circa 50 % van 1,20  $\mu\text{mol/l}$  tot 0,65  $\mu\text{mol/l}$ .

Hoewel het aantal gegevens nog erg beperkt is en de bepaling voor de THMFP-precursor niet gestan-

Tabel 7.1 - Coagulatie van Lekkanaalwater uitgevoerd in het standaard bekerglasapparaat

Fe mg/l	Al mg/l	pH -	kleur mg Pt/l	UV m <sup>-1</sup>	TOC mg C/l	THMFP µg/l
0	0	7,6	16,2	9,0	4,4	229
4	0	6,2	12,7	7,1	3,7	179
4	0	6,8	13,1	7,6	-	179
4	0	7,2	12,3	7,5	3,8	184
4	0	7,7	13,9	8,0	4,2	184
4	0	8,1	13,9	8,3	4,2	192
4	0	8,5	13,9	8,2	4,7	192
0	2	6,4	9,2	6,5	2,4	158
0	2	6,8	9,6	6,3	2,4	158
0	2	7,2	11,2	7,0	2,8	156
0	2	7,6	13,1	7,8	3,0	170
0	2	7,9	12,7	7,6	3,0	173
0	2	8,3	13,5	7,8	3,1	171
0	0	-	13,5	8,6	4,4	252
2	0	7,7	13,1	8,1	3,5	221
3	0	7,9	11,2	7,5	3,4	208
4	0	7,8	11,2	7,5	-	208
5	0	7,8	10,0	6,9	3,2	195
6	0	7,8	9,6	6,7	3,2	195
8	0	7,9	10,4	6,6	3,0	182
0	1	7,2	10,8	7,2	3,7	218
0	1,5	7,1	9,6	6,5	3,8	211
0	2	7,1	9,2	6,2	-	203
0	2,5	7,0	8,5	6,0	-	205
0	3	7,0	8,5	5,9	-	196
0	5	7,0	7,8	5,4	-	215

daardiseerd is uitgevoerd, kunnen toch enige voorlopige conclusies worden getrokken. Het coagulatieproces is in staat de THMFP-precursor te reduceren. De verwijderingspercentages komen globaal overeen met die voor de organische stofparameters zoals  $\text{KMnO}_4$ -getal, TOC-gehalte, UV-extinctie en kleur. Eenduidige kwantitatieve verbanden zijn echter gezien het beperkte aantal metingen niet aantoonbaar.

De mate van precursorverwijdering is afhankelijk van de grootte van de ijzerdosis en in lichte mate van de pH. Het lijkt er echter op dat precursorverwijdering (dus verlaging van de THMFP-precursor) door coagulatie niet leidt tot lagere THM-gehalten bij chloring in de praktijk (dus verlaging van de THMFP-consument), waarbij relatief lage chloordoseringen en kortere reactietijden worden toegepast. Nader onderzoek op dit gebied is gewenst.

#### 7.4 Precursorverwijdering door actieve koolfiltratie en ionenwisseling

##### 7.4.1 Inleiding

Over de verwijdering van organische stoffen door actieve koolfiltratie gemeten als bijvoorbeeld de TOC-reductie of de verlaging van de UV-extinctie is de laatste jaren zeer veel gepubliceerd. Als voorbeeld zij verwezen naar Meyers e.a. (lit. 7.8) die bedrijfsgegevens presenteren van de DWL Rotterdam te Kralingen, het PWN te Andijk en proefinstallatiegegevens van GW uit Leiduin. In deze paragraaf zullen we ons beperken tot de verwijdering van precursors gemeten als een reductie van de THMFP-precursor. Hierbij zullen enige gegevens van proefinstallatie-onderzoek te Dordrecht

en praktijkonderzoek te Zevenbergen worden gepresenteerd. Daarna zal worden ingegaan op het verloop van de THMFP-consument voor en na koolfiltratie zoals gemeten bij proefinstallatie-onderzoek te Leiduin en praktijkonderzoek te Zevenbergen. Tenslotte zal worden ingegaan op de reductie van de THMFP-precursor door ionenwisseling, waarbij de werking van een ionenwisselaar vergeleken zal worden met de adsorptie aan actieve kool.

#### 7.4.2 Reductie van de THMFP-precursor door actieve koolfiltratie

In 1979 is bij GEB Dordrecht onderzoek verricht naar de verwijdering van precursors voor THM uit gezuiverd oppervlakte- en grondwater door actieve koolfiltratie. De contacttijd in de koolfilters bedroeg 20 minuten, de schijnbare lineaire snelheid was 3 m/h. De reductie van de THMFP-precursor is gegeven in fig. 7.1 voor gezuiverd oppervlaktewater.

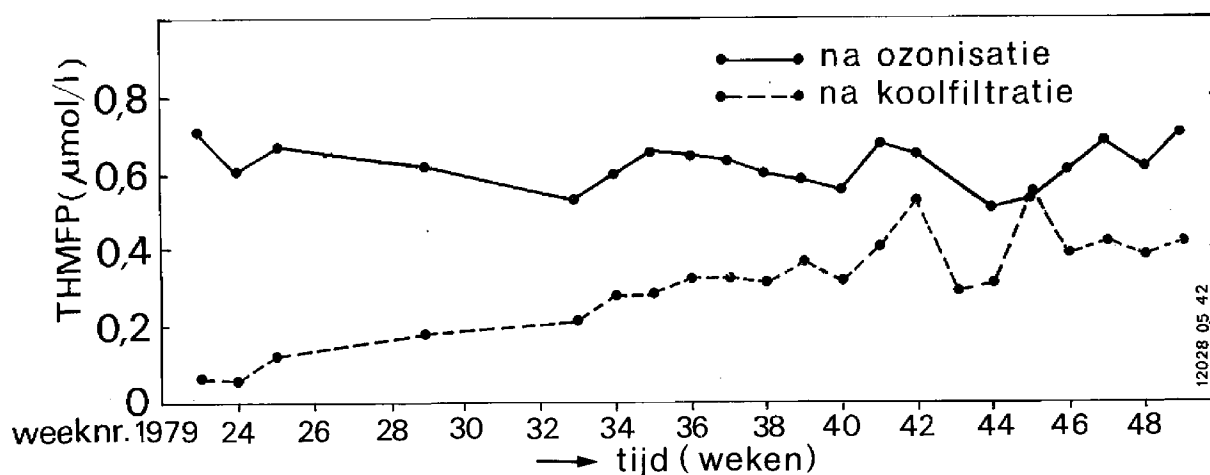


Fig. 7.1 - De verwijdering van THM-precursors door koolfiltratie te Dordrecht  
Voorzuivering: coagulatie, snelfiltratie, ozonisatie (1979)

In het gezuiverde oppervlaktewater bedraagt de THMFP-precursor 0,64  $\mu\text{mol/l}$ . Door koolfiltratie treedt de eerste 10-12 weken (5500 bv) een reductie op van minimaal 60 %. Daarna wordt de reductie minder en stabiliseert zich op circa 35-40 % tot aan het einde van de looptijd na 6 maanden (13.000 bv).

In het gezuiverde grondwater bedraagt de THMFP-precursor 1,08  $\mu\text{mol/l}$ . Door koolfiltratie treedt initieel een reductie van 90 % op. Dit percentage daalt geleidelijk tot na 11 weken (5500 bv) een reductie van 45 % is bereikt.

Bij de N.V. Waterleidingmaatschappij "Noord-West-Brabant" wordt te Zevenbergen koolfiltratie toegepast op gezuiverd Biesboschwater (lit.7.9). Van dit water is de THMFP-precursor bepaald bij een pH van 8 door een chlooradditie van 35 mg/l. Het THM-gehalte is bepaald na een reactietijd van 48 uur. De THMFP-precursor bleek te variëren van 150-240  $\mu\text{g/l}$  en voor het grootste deel uit  $\text{CHCl}_3$  te bestaan. Alle variaties werden ook geconstateerd als variaties in het  $\text{CHCl}_3$ -gehalte. Dit is verklaarbaar door de gekozen reactie-omstandigheden voor de THMFP-precursorbepaling.

In het koolfiltraat is de THMFP-precursor bepaald als functie van de looptijd van het filter. De resultaten zijn gegeven in fig. 7.2.

Uit figuur 7.2 is af te leiden dat de THMFP als functie van de looptijd van het filter oploopt van 20 tot 160  $\mu\text{g/l}$ . Alleen gedurende zeer korte filterlooptijden (3 weken, 900 bv) treedt een sterke THMFP-reductie op. De precursorverwijdering wordt snel minder en bedraagt na 28 weken (10000 bv) circa 20 % om daarna redelijk constant te worden.

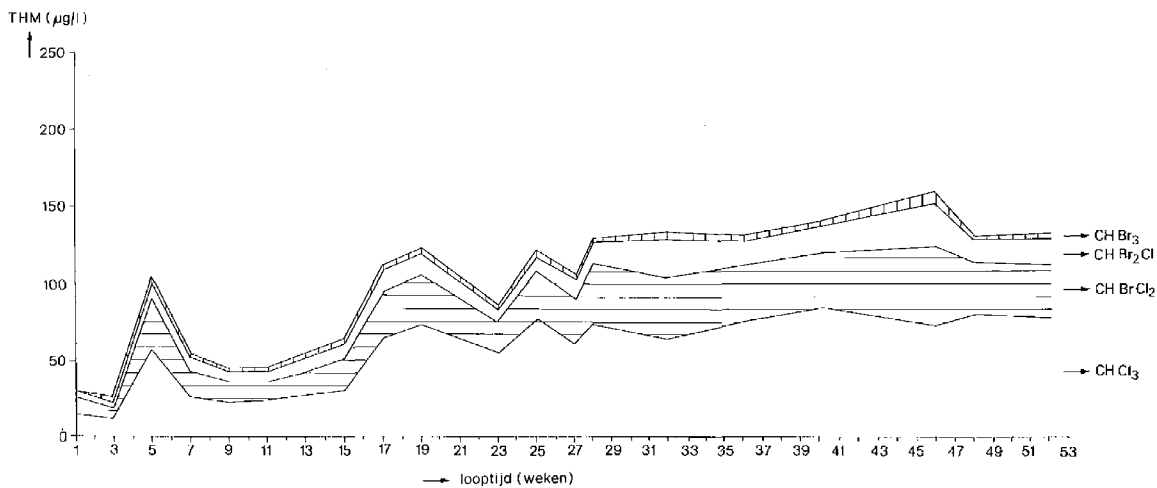


Fig. 7.2 - De cumulatieve THMFP-precursor als functie van de looptijd van het koolfilter bij de WNWB te Zevenbergen (1980)

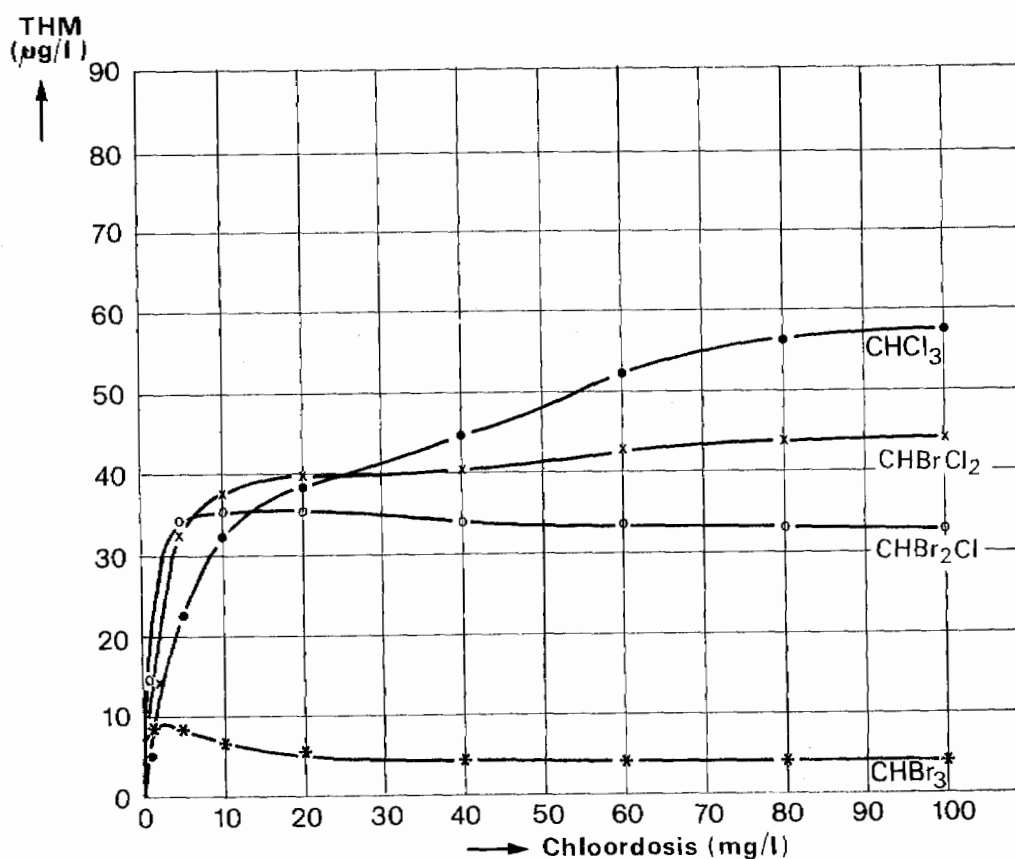
Voorzuivering: Transportchloring, vlok-vorming, flotatie, breekpuntchloring en dubbellaagsfiltratie

Door koolfiltratie blijkt dus slechts gedurende korte filterlooptijden een aanzienlijke precursor-reductie geëffectueerd te worden.

Daarnaast heeft een precursorverwijdering uiteraard alleen zin als dit ook leidt tot een vermindering van het THM-gehalte onder praktijkomstandigheden. Met andere woorden: een reductie van de THMFP-precursor heeft alleen zin als dit ook leidt tot een reductie van de THMFP-consument.

### 7.4.3 Reductie van de THMFP-consument door actieve koolfiltratie

Zoals reeds opgemerkt heeft een reductie van de THMFP-precursor alleen zin als dit ook leidt tot een vermindering van de THMFP-consument, waarbij een lagere chloordosis en een kortere contacttijd worden gehanteerd. Dat de chloordosis van groot belang is blijkt uit figuur 7.3 waarin voor een koolfiltraat te Leiduin het THM-gehalte als functie van de chloordosis gegeven is.



12054.09.40

Fig. 7.3 - THM-gehalte als functie van de chloordosis in een koolfiltraat te Leiduin

Het blijkt dat het CHBr<sub>3</sub>-gehalte een maximum vertoont voor een chloordosis van 0,5 mg/l, het CHBr<sub>2</sub>Cl-gehalte bij een chloordosis van 10 mg/l



terwijl het  $\text{CHBrCl}_2$ - en  $\text{CHCl}_3$ -gehalte ook bij zeer hoge chloordoseringen blijven stijgen. De chloordosis heeft dus niet alleen invloed op het totale THM-gehalte, maar ook op de verhouding tussen de gehalten aan de individuele THM. Vooral onder praktijkomstandigheden is de chloordosis van groot belang voor deze verhouding.

Dit verschijnsel heeft mede geleid tot de introductie van een THMFP-consumentbepaling. Ook bij deze bepaling is de uitvoering echter niet overal gelijk. Gemeentewaterleidingen doseert 0,3-0,6 mg/l chloor en stuurt op een restchloorgehalte van 0,2 mg/l chloor na een contacttijd van 20 minuten. KIWA en WNWB voeren de bepaling met een gefixeerde chloordosis (bv 0,5 mg/l uit). Beide bepalingen geven echter een goede indicatie van het THM-gehalte dat de consument kan verwachten.

De resultaten van het proefinstallatie-onderzoek te Leiduin zijn weergegeven in figuur 7.4. In alle gevallen is de THMFP-consument weergegeven als functie van de tijd (lit. 7.10).

In figuur 7.4 komen de volgende afkortingen voor:

- AK = actieve koolfiltratie
- LZF = langzame zandfiltratie
- HR = hardheidsreductie
- O<sub>3</sub> = ozonisatie.

Uit de figuur blijkt dat de systemen 1-4 met koolfiltratie, die het laagste TOC-gehalte (1,7-2,1 mg/l) en de laagste THMFP-precursor (40-80 µg/l) hebben in alle gevallen de laagste  $\text{CHCl}_3$ - en de hoogste  $\text{CHBr}_3$ -gehalten geven, terwijl ook de totale THMFP-consument vrij hoog is. De systemen 5-8 zonder koolfiltratie met hogere TOC-gehalten (2,4-2,9 mg/l) en hogere THMFP-precursor

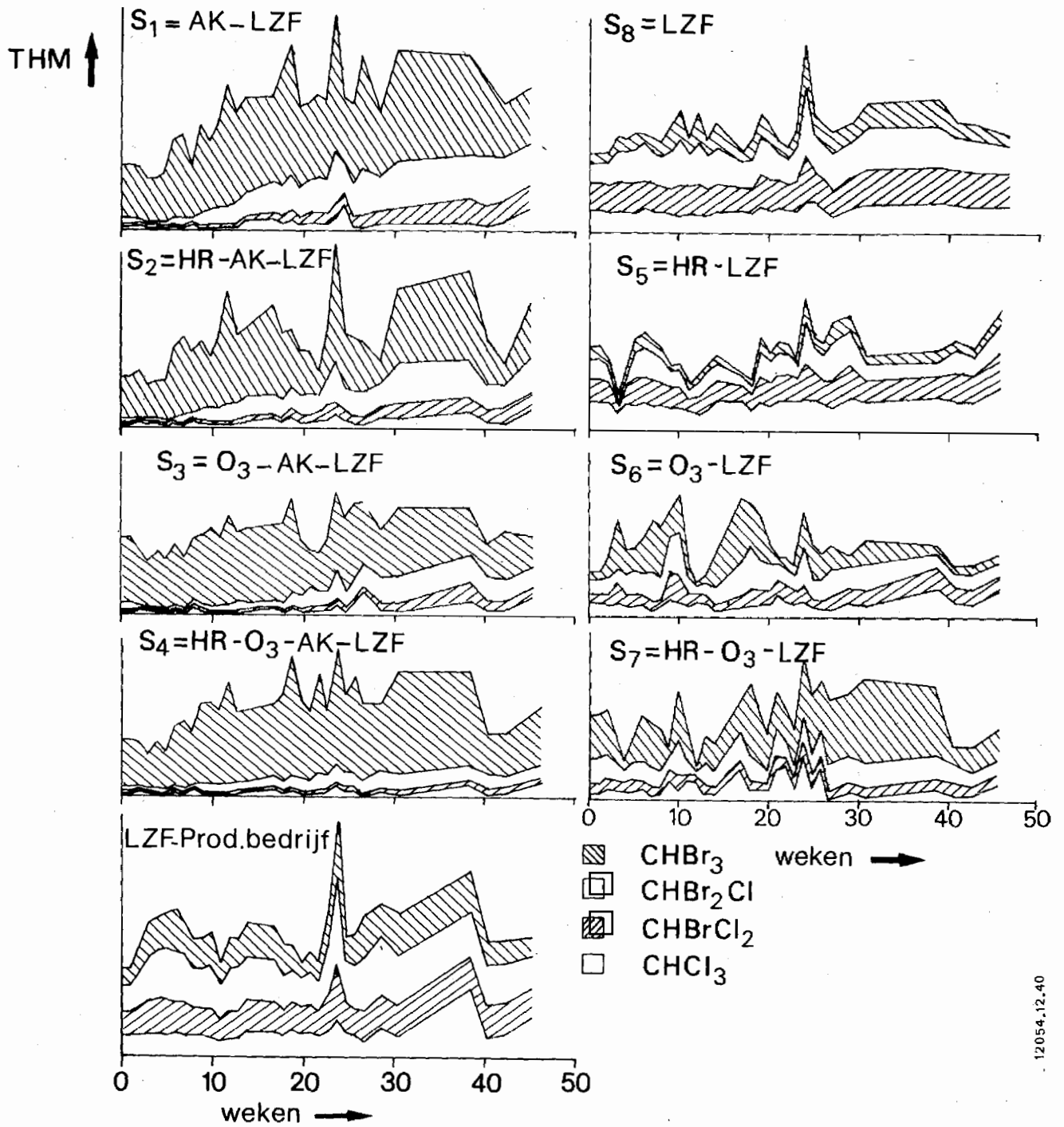


Fig. 7.4 - THMFP-consument in water na LZF met voorafgaande koolfiltratie (S1-S4) en zonder koolfiltratie (S5-S8) in de proefinstallatie te Leiduin

(75-150  $\mu\text{g/l}$ ) geven daarentegen veel lagere  $\text{CHBr}_3$ -gehalten, terwijl ook de THMFP-consument lager is. Koolfiltratie leidt dus tot de laagste THMFP-precursor. Dit gaat echter samen met hoge  $\text{CHBr}_3$ -gehalten en een relatief hoge THMFP-consument.

Een soortgelijk onderzoek is uitgevoerd door het WNWB en het KIWA in het produktiebedrijf te Zevenbergen (lit. 7.9, 7.10). Allereerst is in dubbellaagsfiltraat en in koolfiltraat de THM-vorming bepaald als functie van de chloordosis. De resultaten zijn vermeld in fig. 7.5.

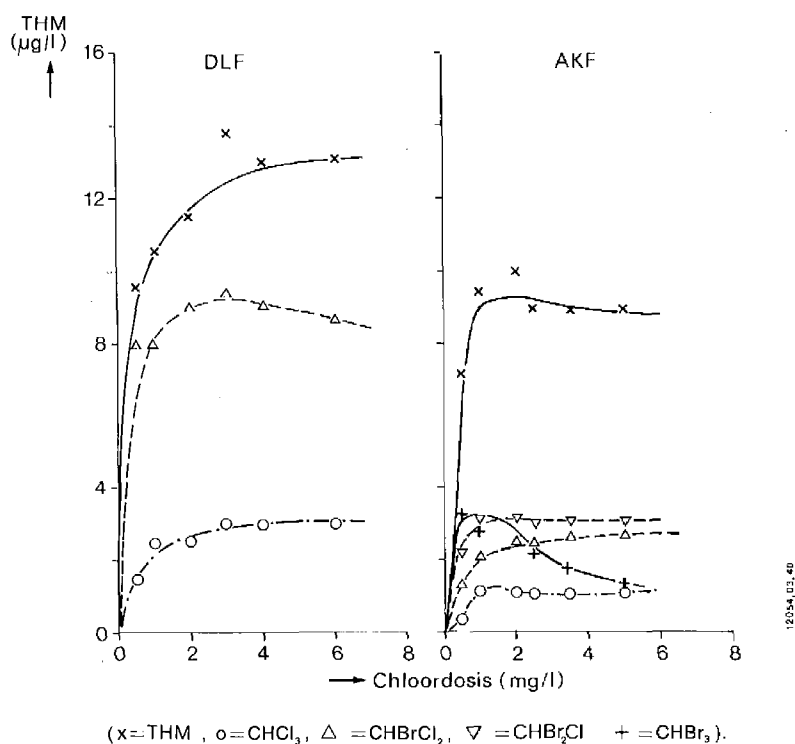


Fig. 7.5 - De vorming van THM als functie van de chloordosis in dubbellaagsfiltraat en koolfiltraat te Zevenbergen

Uit figuur 7.5 blijkt dat in reeds gechloord dubbellaagsfiltraat bij verdere chloring alleen  $\text{CHCl}_3$

en  $\text{CHBrCl}_2$  worden gevormd. In het koolfiltraat worden alle THM gevormd, waarvan  $\text{CHCl}_3$  in de laagste concentraties. Het  $\text{CHBr}_3$ -gehalte verloopt via een maximum bij een chloordosis van 0,5-1,0 mg/l. Voor een lage chloordosis (0,5 mg/l) is het THM-gehalte in het koolfiltraat iets hoger dan in het dubbellaagsfiltraat.

Daarnaast is zowel voor het dubbellaagsfiltraat en voor het koolfiltraat de THMFP-consument bepaald. De THMFP-consument van het dubbellaagsfiltraat bedroeg 13-25  $\mu\text{g/l}$  met  $\text{CHCl}_3$  in de hoogste concentraties gevolgd door  $\text{CHBrCl}_2$ ,  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$  en  $\text{CHBr}_3$ . De THMFP-consument van het koolfiltraat is gegeven in figuur 7.6

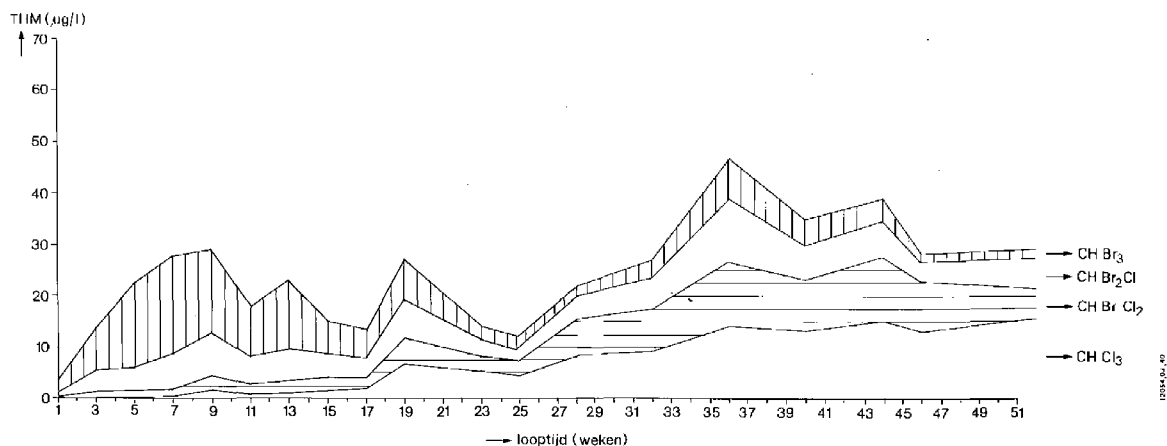


Fig. 7.6 - De cumulatieve THMFP-consument in een koolfiltraat als functie van de looptijd te Zevenbergen

De THMFP-consument stijgt van 5 tot 30  $\mu\text{g/l}$ . Ver-

uit de hoogste gehalten worden aangetroffen van  $\text{CHBr}_3$  (tot maximaal 20  $\mu\text{g/l}$ ) gevolgd door  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CHBrCl}_2$  en  $\text{CHCl}_3$ .

Vergeleken met het dubbellaagsfiltraat is er dus een sterke verschuiving naar de vorming van meer gebromeerde THM. Deze verschuiving is het sterkst voor relatief korte filterlooptijden (3-11 weken, 900-3100 bv).

Zoals reeds vermeld in paragraaf 7.4.2 leidt koolfiltratie dus tot een THMFP-precursorreductie. Deze reductie gaat echter niet samen met een THMFP-consumentreductie en geeft een verschuiving naar de vorming van meer gebromeerde THM. Deze verschuiving is het sterkst bij relatief korte filterlooptijden.

Het verschijnsel is nogmaals geïllustreerd aan de hand van figuur 7.7 (lit. 7.11).

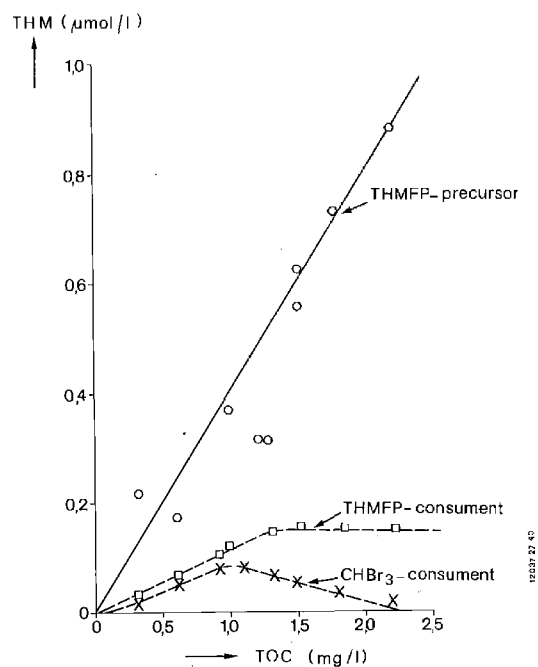


Fig. 7.7 - THMFP-precursor, THMFP-consument en  $\text{CHBr}_3$ -consument als functie van het TOC-gehalte in koolfiltraat te Zevenbergen

De THMFP-precursor blijft stijgen als functie van het TOC-gehalte. De THMFP-consument (met een vaste chloordosis) stijgt tot een bepaalde TOC-waarde om daarna constant te worden. De  $\text{CHBr}_3$ -consument stijgt tot een iets lagere TOC-waarde om daarna te dalen.

Alleen een precursorverwijdering tot een THMFP-precursor lager dan circa  $0,5 \mu\text{mol/l}$  leidt tot een reductie van de THMFP-consument. Dit valt samen met een TOC-reductie tot  $1,2 \text{ mg/l C}$ . Bij dit TOC-gehalte treedt in aanwezigheid van circa  $70 \mu\text{g/l}$  bromide een maximale vorming van  $\text{CHBr}_3$  op.

Bovengenoemd voorbeeld is getalmatig gezien niet algemeen geldig is. De tendenzen zijn dit echter wel. Alleen een sterke THMFP-precursorreductie leidt tot een reductie van de THMFP-consument. Tevens treedt in aanwezigheid van bromide-ionen bij een daling van de THMFP-precursor een verschuiving op naar meer gebromeerde THM in de THMFP-consument.

Een beperkte precursorverwijdering leidt dus niet tot het gewenste resultaat. Hierdoor heeft precursorverwijdering en opstellen van een uniform voorschrift voor de THMFP-precursorbepaling een minder hoge prioriteit gekregen. Van groter belang is de uniforme bepaling van de THMFP-consument. Bovendien krijgt de beperking van de nachloring door deze ontwikkeling een veel hogere prioriteit.

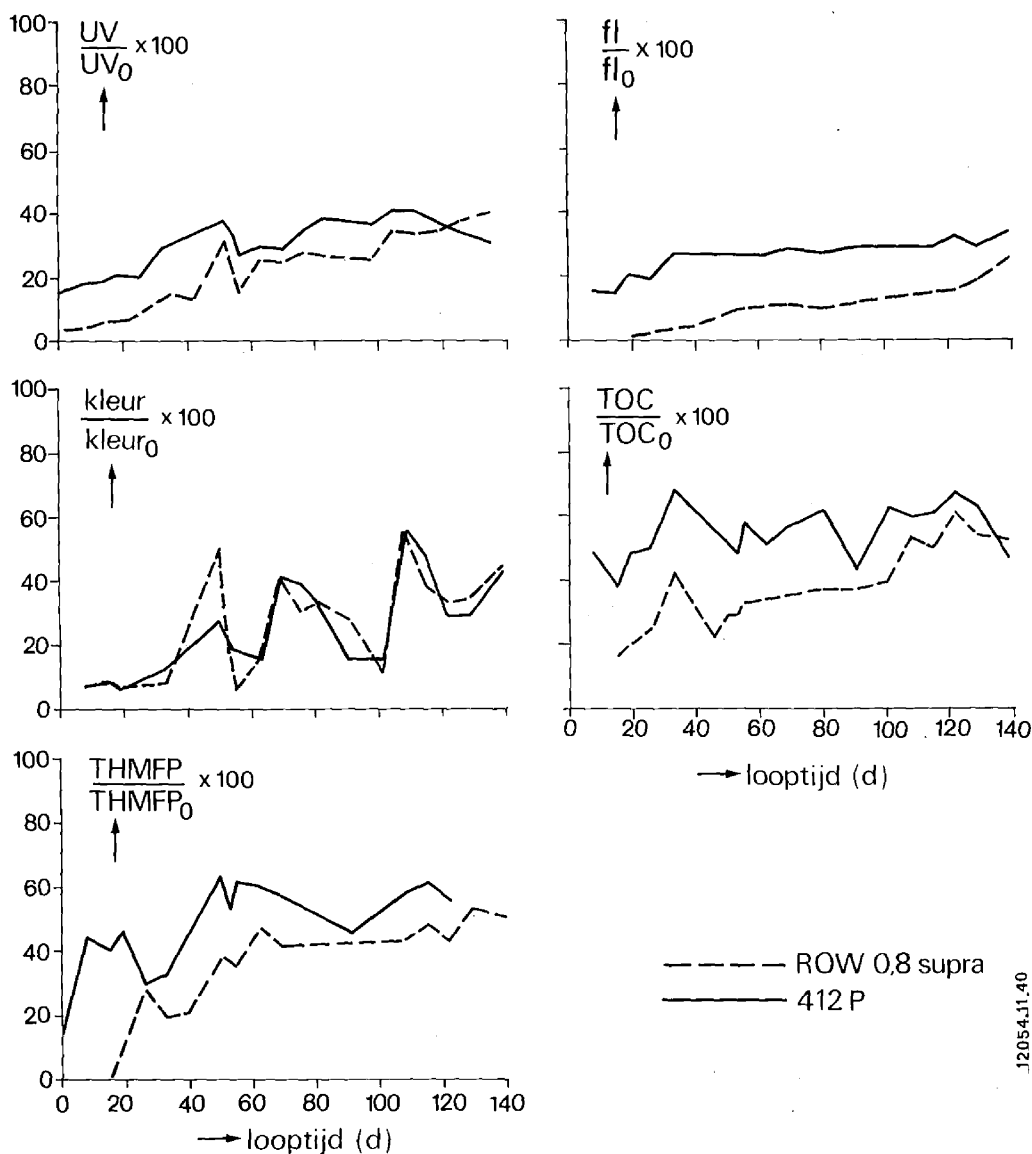
#### 7.4.4 Precursorverwijdering door ionenwisseling in vergelijking met actieve kool

In de literatuur is op vele plaatsen de verwijdering van humusstoffen door ionenwisseling beschreven. Veelal is de afname van de humuszuurconcent-

tratie weergegeven door de afname van kleur, UV-extinctie of TOC-gehalte terwijl bij enige meer recente artikelen tevens de THMFP is bepaald. Hier volgen enige van de meest belangrijke literatuurplaatsen.

- Gauntlett (lit. 7.12) vergelijkt de werking van ionenwisselaars met die van actieve kool aan de hand van UV- en TOC-reductie. Hij spreekt een sterke voorkeur uit voor het gebruik van actieve kool.
- Anderson en Maier (lit. 7.13 en 7.14) constateren dat sterk basische ionenwisselaars het TOC-gehalte tot onder de detectielimiet kunnen terugbrengen zolang de wisselaar in de chloride- of bicarbonaatvorm is. Bij omzetting in de sulfaatvorm begint TOC-doorslag op te treden. Ze geven een kostprijsberekening waarbij ionenwisseling gunstig afsteekt ten opzichte van koolfiltratie.
- Ook Kölle (lit. 7.15) heeft veel onderzoek gedaan naar het gebruik van sterk basische wisselaars. Vanaf 1978 past Kölle (lit. 7.16) deze in de praktijk toe en vindt een reductie van het TOC-gehalte van 50 %.
- Rook en Evans (lit. 7.17) bestuderen de werking van zwak basische ionenwisselaars. Bij looptijden van 1000-1800 bv per cyclus vinden ze een THMFP-reductie van 60 %.

Door Kruihof en Van Paassen (lit. 7.18) is op ladingswijze en continue wijze op laboratoriumschaal de precursorverwijdering door elf ionenwisselaars en drie koolsoorten onderzocht. Dit heeft geleid tot een onderzoek op proefinstallatieschaal met de beste ionenwisselaar en de beste koolsoort. De resultaten van dit onderzoek zijn weergegeven in figuur 7.8.



J2054.11.40

Fig. 7.8 - Procentuele doorslag van UV-extinctie (a), fluorescentie-emissie (b), kleur (c), TOC (d) en THMFP (e) als functie van de looptijd voor de wisselaar 412 P en de koolsoort ROW 0,8 s



Voor beide adsorptiemiddelen is de reductie bepaald van UV-extinctie, fluorescentie-emissie, kleur, TOC en THMFP. Er is geen duidelijk verschil in kleurverwijdering voor beide middelen. Voor alle andere parameters geeft de actieve kool de beste verwijdering te zien. Geen enkele parameter vertoonde echter gedurende langere looptijden van de filters een sterke afname.

De ionenwisselaar is geregenereerd na een looptijd van 20, 40 en 80 dagen (2750, 5500 en 11000 bv). Na regeneratie nam de werking van de ionenwisselaar voor geen van de parameters in sterke mate toe.

Door ionenwisseling is dus evenals door koolfiltratie slechts een beperkte precursorverwijdering te effectueren. Ook deze reductie zal dus niet leiden tot een reductie van de THMFP-consument. Daar ionenwisseling bovendien een iets mindere verwijdering geeft dan koolfiltratie en zich bovendien nog problemen voor kunnen doen met de afzet van de regeneratievloeistof verdient verder onderzoek naar de precursorverwijdering door ionenwisseling een lage prioriteit.

#### 7.5 Precursorverwijdering door toepassing van alternatieve adsorptiemiddelen

Naast de verwijdering van gehalogeneerde verbindingen is Ambersorb XE 340 ook getoetst voor de verwijdering van precursors. Symons e.a. (lit. 7.1) hebben gevonden dat adsorptie aan XE 340 en coagulatie uit ruw water dezelfde precursorverwijdering geven. Uit gecoaguleerd water geeft XE-340 geen verdere precursorverwijdering.

Ook O'Connor e.a. (lit. 7.19) hebben de precursorverwijdering door XE-340 onderzocht. Ook zij vonden geen reductie van het precursorgehalte, gemeten als een TOC-afname.

Ambersorb XE 340 is dus geen geschikt middel voor precursorverwijdering.

## 7.6 Omzetting van precursors door ozonisatie

Ozon kan bij de drinkwaterbereiding voor verschillende doeleinden worden toegepast. Ozon heeft namelijk een sterke bacterie- en virusdodende werking. Daarnaast is het echter ook zeer geschikt voor de omzetting van reuk- en smaakstoffen of de gedeeltelijke afbraak van gekleurde humusstoffen. Gebaseerd op deze laatste toepassing is het goed denkbaar dat ozonisatie leidt tot een afbraak van precursors.

Hierbij doen zich twee mogelijkheden voor:

- ozon reageert op de plaatsen van het humuszuurmolecuul, die bij chloring de THM-vorming veroorzaken en zet deze om in niet-reactieve plaatsen;
- ozon zet precursors om in gemodificeerde humusverbindingen, die in een navolgende zuiveringsstap zoals bijvoorbeeld coagulatie beter worden verwijderd.

In deze paragraaf zal alleen aan het eerste punt aandacht worden besteed. De bepaling van het precursorgehalte heeft plaatsgevonden met behulp van een THMFP-bepaling. De hierbij voorkomende verschillen in bepalingssomstandigheden zijn reeds meermalen gesignaleerd. Om deze reden zijn tevens gegevens betreffende de reductie van kleur, UV-extinctie, TOC- en  $\text{KMnO}_4$ -verbruik toegevoegd.

Love (lit. 7.3) en Symons en Stevens (lit. 7.20) bepaalden de THMFP voor en na ozonisatie. De THMFP

is bepaald met een chloordosis van 8 mg/l en een contacttijd van 6 dagen. De belangrijkste resultaten zijn samengevat in tabel 7.2.

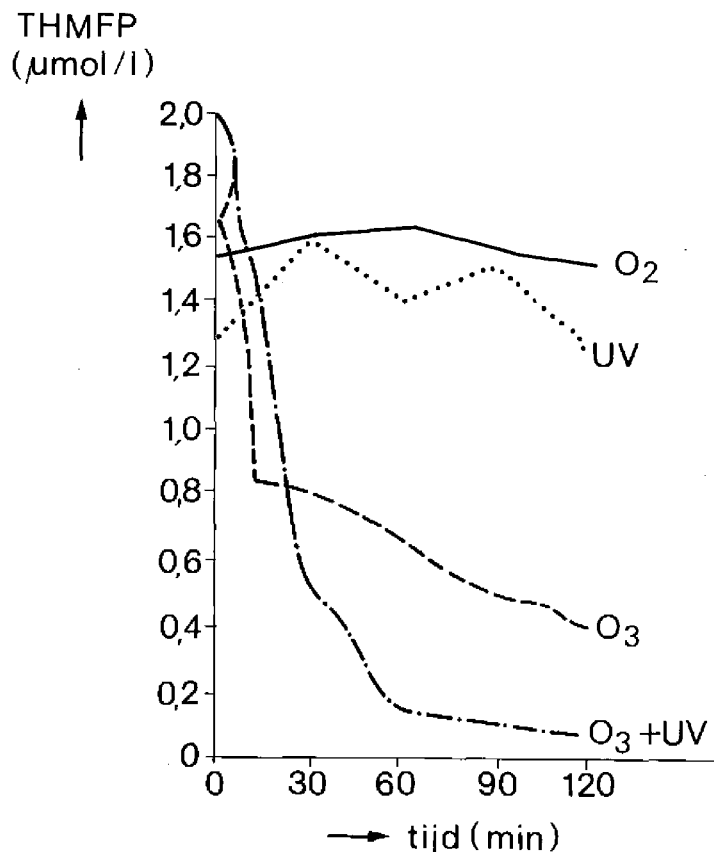
Tabel 7.2 - Effect van ozonisatie op de THMFP-precursor (lit. 7.20)

Watertype	Ozon-dosis mg/l	CHCl <sub>3</sub> µg/l	CHBrCl <sub>2</sub> µg/l	CHBr <sub>2</sub> Cl µg/l	THMFP µg/l
Dubbellaagsfiltraat	0	6	14	4	24
	0,7	15	8	3	26
Dubbellaagsfiltraat	0	12	9	2	23
	8	14	8	8	30
Dubbellaagsfiltraat	0	91	26	6	123
	227	62	7	1	70
Koolfiltraat	0	2	3	1	5
	0,7	3	3	2	8
Koolfiltraat	0	4	4	2	10
	20,9	5	4	2	11

Uit de tabel blijkt dat voor alle ozondoseringen tot 20 mg/l bij een contacttijd van 5 à 6 minuten de THMFP een lichte stijging te zien gaf. Alleen bij een ozondosis van meer dan 200 mg/l trad een THMFP-reductie van circa 40 % op.

De THMFP-precursor nam sterk af als functie van de contacttijd. Bij een zeer hoge ozondosis van 43 mg/l daalde de THMFP van 0,5 µmol/l na een contacttijd van 30 minuten naar minder dan 0,1 µmol/l na een contacttijd van 6 uur. Daarnaast hebben Love (lit. 7.3) en Symons en Stevens (lit. 7.20) de gecombineerde werking van ozon en UV-straling op de precursorverwijdering bestudeerd.

De resultaten zijn vermeld in figuur 7.9



12054.08.40

Fig. 7.9 - Effect van ozon en UV-straling op de THMFP

Uit de figuur blijkt dat vooral met gecombineerd gebruik van ozon en UV-straling goede resultaten bereikt kunnen worden. Na een contacttijd van 2 uur loopt de precursoromzetting op tot circa 95 %. Rook (lit. 7.5) vindt resultaten die niet overeenkomen met de Amerikaanse onderzoeken. Zowel voor een ozondosis van 2,5 mg/l als van 20,0 mg/l vindt hij een positieve correlatie tussen de THM-vorming en de contacttijd. Hij bepaalt de THMFP hierbij met een chloordosis van 6 mg/l en een contacttijd van 6 uur.

Tegenstrijdigheid in resultaten wordt ook geconstateerd door Trussell (lit. 7.21). Er worden zowel THMFP-toenames van 30 % als afnames van 90 % geconstateerd. Voor een ozondosis van 2 mg/l wordt

zowel een THMFP-toename van 13 % als een afname van 22 % gevonden. Proefomstandigheden en aard van de organische stof zullen hier ongetwijfeld een belangrijke rol bij spelen.

In Nederland gebruiken vijf bedrijven zowel ozon als chloor bij de drinkwaterbereiding. In tabel 7.3 zijn van deze bedrijven gegevens samengevat die een rol zouden kunnen spelen bij een eventuele precursorverwijdering. Wanneer per kolom twee getallen zijn aangegeven slaat het eerste getal op de situatie voor ozonisatie, het tweede geldt voor de situatie na ozonisatie.

Uit de tabel blijkt dat er bijna geen organische stof (TOC) wordt verwijderd, maar dat de organische stof wel sterk wordt gemodificeerd (kleur, UV).

Uit de spaarzaam beschikbare THMFP-gegevens blijkt de precursorverwijdering per bedrijf nogal te wisselen. Er worden toenames van 40 % tot reducties van 45 % gevonden. Een verband tussen precursorverwijdering enerzijds en ozondosis, contacttijd of waterkwaliteit anderzijds is op basis van de beschikbare gegevens niet te leggen.

Over de precursoromzetting door ozonisatie zijn dus weinig eenduidige gegevens voorhanden. Onder voor de drinkwaterbereiding gebruikelijke condities wordt slechts een geringe verwijdering of zelfs een toename geconstateerd. Alleen bij zeer hoge doseringen, ongebruikelijk lange contacttijden of additioneel gebruik van UV-straling lijkt verregaande precursoromzetting mogelijk.

Tabel 7.3 - Omzetting van precursors door ozonisatie in Nederland

Parameter	GEB D		LJM	DML		GW				WMZ						
	Bedrijf			Bedrijf	Bedrijf	Bedrijf	Proefinstallatie		Bedrijf							
	Oranjelaan	Baanhoek	-	Kralingen	Weesp	Weesp	Weesp	Leiduin		Haamstede	Oudorp					
								3,1	3,0							
TOC mg/l	15	11	7	4	32	23	8	1	7,2	6,8	3,1	2,6	2,8	1,9	5,4	5,2
kleur mg Pt/l									17	5	19	8	8	5	22	13
KMnO4 mg/l	12	11	7	6	28	25	8	7	16	13	19	16	8	6	18	15
UV m <sup>-1</sup>	13	8	5	4	29	25	6	5	17	11	17	11	7	3		
AOCl mg/m <sup>3</sup>											30	10				
THMFP mmol/m <sup>3</sup>	0,9	0,6	0,9	1,0			2	1,1	2,3	1,9	3,1	2,7	1,0	0,7	0,5	0,7
- aantal bep.	1	1	4	4			1	1	5	5	15	15	40	40	2	2
- reductie %	33 %		-10 %				45 %		18 %		13 %		30 %		-40 %	
O <sub>3</sub> -dosis mg/l	1,5		1,5		2		3,2		2,2		4		4		1	
contacttijd min.					2				20		30		20		20	
restozon mg/l	0		0		0		0,4		0,05		0,1-0,2		0,4		0	

## 7.7 Precursorgedrag tijdens infiltratie

Het precursorgedrag tijdens infiltratie is onderzocht door Gemeentewaterleidingen, de Duinwaterleiding van 's-Gravenhage, de Openbare Nutsbedrijven Enschede en de WMZ. Alle bedrijven voeren de THMFP-bepaling op een andere manier uit. GW buffert het water op een pH van 8 en voegt chloor toe tot een restchlorgehalte van 0,5 mg/l na 24 uur. Het monster wordt 24 uur bij 25 °C bewaard.

DWL Den Haag voegt aan een ongebufferde oplossing 5,3 mg/l chloor toe, waarna de oplossing gedurende 18 uur bij 25 °C wordt bewaard. ONE en WMZ voegen aan een ongebufferde oplossing zoveel chloor toe, dat het restgehalte na 48 uur 5 mg/l is. Het monster is 48 uur op 25 °C bewaard. Later zijn de monsters gebufferd op een pH van 8.

Bij de interpretatie van de gegevens dient met deze verschillen in bepaling rekening te worden gehouden. Verschuiving naar de vorming van meer gebromeerde THM duidt mede op de hantering van een te lage chloordosis voor een juiste THMFP-precursorbepaling.

Door GW is slechts een beperkt aantal metingen uitgevoerd bij een verblijftijd in de bodem van twee maanden. De kwaliteitsparameters voor en na infiltratie zijn vermeld in tabel 7.4. De gegevens na infiltratie zijn de gemiddelde waarden over tien uitmondingsbakken.

Uit de tabel blijkt een verschuiving naar de vorming van meer gebromeerde THM, hetgeen samenhangt met een precursor (TOC) reductie en een relatief lage chloordosis. De THMFP-reductie blijkt 27 % te zijn; de AOHPF, een maat voor de hoogmoleculaire organohalogenen die gevormd kunnen worden, blijkt

Tabel 7.4 - Kwaliteitsparameters voor en na infiltratie te Leiduin

Parameter	Voor infiltratie	Na infiltratie
TOC mg/l	3,5	2,7
KMnO <sub>4</sub> mg/l	9	11
AOH* mg/l	0,02	0,03
chloordosis mg/l	4,2	4,0
CHCl <sub>3</sub> µg/l	110,0	63,8
CHBrCl <sub>2</sub> µg/l	2,0	21,2
CHBr <sub>2</sub> Cl µg/l	14,7	22,3
CHBr <sub>3</sub> µg/l	2,0	6,0
"THMFP" µmol/l	1,13	0,82
AOHFP µmol/l	0,18	0,15

\* In de tabel is AOH adsorbeerbaar organohalogeen en AOHFP adsorbeerbaar organohalogeen in water behandeld volgens het THMFP-voorschrift.

17 % af te nemen.

Ook DWL Den Haag heeft slechts een beperkt aantal metingen uitgevoerd. Hier treedt na infiltratie eveneens een verschuiving op naar de vorming van meer gebromeerde THM. De THMFP vertoont geen eenduidig verloop. Er wordt na infiltratie zowel een stijging als een daling waargenomen. Mogelijk speelt hierbij de lage chloordosis een rol. Door de lage chloordosis is de THM-vorming hier niet meer onafhankelijk van, waardoor toevallige fouten een grote rol gaan spelen. Eventuele kleine effecten worden hierdoor niet waargenomen.

Ook zijn enige gegevens beschikbaar van zes door ONE uitgevoerde metingen voor een verblijftijd in de bodem van circa drie weken. De gegevens zijn vermeld in tabel 7.5.



Tabel 7.5 - THMFP voor en na infiltratie te  
Enschede

Parameter	Voor infiltratie			Na infiltratie		
CHCl <sub>3</sub> µg/l	320	390	420	180	210	210
CHBrCl <sub>2</sub> µg/l	64	80	75	56	65	66
CHBr <sub>2</sub> Cl µg/l	5,8	7	5,1	5,8	4,9	6,2
CHBr <sub>3</sub> µg/l	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
THMFP µmol/l	3,1	3,8	4,0	1,9	2,2	2,2
CHCl <sub>3</sub> µg/l	460	500	510	280	260	200
CHBrCl <sub>2</sub> µg/l	100	79	69	73	4,3	52
CHBr <sub>2</sub> Cl µg/l	9,2	5,1	10	6,0	7,5	4,5
CHBr <sub>3</sub> µg/l	0,2	1,2	0,1	0,2	0,1	5,9
THMFP µmol/l	4,5	4,7	4,7	2,8	2,5	2,0

De eerste drie metingen hebben betrekking op ongebufferde THMFP-bepalingen; de reductie bij infiltratie bedroeg circa 45 %. De tweede serie zijn de THMFP-bepalingen wel gebufferd uitgevoerd. Hierbij bedroeg de reductie 53 %.

Tenslotte heeft WMZ enige gegevens over de afname van de THMFP na infiltratie te Haamstede. Hier blijkt een reductie op te treden van circa 33 %.

Uit de summiere gegevens komt naar voren dat er bij infiltratie een beperkte THMFP-reductie wordt geëffectueerd. Hetzelfde geldt bij GW voor de vormingspotentie aan adsorbeerbare organohalogenen. Meer gegevens zijn echter gewenst.

De verschuiving naar de vorming van meer gebromeerde THM bij chloring hangt samen met de reductie van de THMFP-precursor alsmede met de lage chloordosering. De verschuiving wordt dan ook waargenomen bij de (soms bepaalde) THMFP-consumptie.

7.8 Precursorverwijdering door hyperfiltratie

Uit zeer veel experimenten is gebleken dat hyperfiltratiemembranen in staat zijn hoogmoleculaire organische stoffen tegen te houden. Meestal is het organisch stofgehalte gemeten in de vorm van TOC,  $\text{KMnO}_4$ -getal of UV-extinctie. Schippers e.a. (lit 7.22) hebben deze parameters gemeten in Rijnwater, voorgezuiverd Rijnwater en hyperfiltraat. De resultaten zijn weergegeven in tabel 7.6.

Tabel 7.6 - Verwijdering van organische stoffen door hyperfiltratie

Parameter	Rijnwater	Voorgezuiverd Rijnwater	Hyperfiltraat
TOC (mg/l)	4,7	3,9	0,5
$\text{KMnO}_4$ (mg/l)	19	11	3
U.V. ( $\text{m}^{-1}$ )	14,6	6,8	0

Reducties in TOC en UV-extinctie van 90 % zijn dus realiseerbaar. Te verwachten is dat dit ook geldt voor precursors. Figuur 7.10 geeft de THM-vorming in snelfiltraat van de WRK (voorgezuiverd Rijnwater) en in water na hyperfiltratie onder invloed van een chloordosis van 7 mg/l (lit. 7.23).

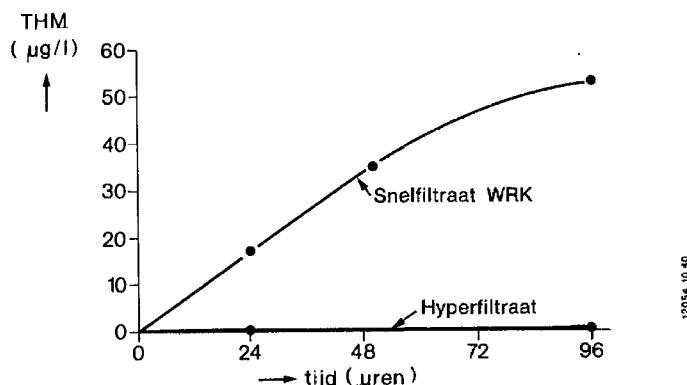


Fig. 7.10 - Vorming van trihalomethanen in snelfiltraat van de WRK en hyperfiltraat

Uit de figuur blijkt dat precursors door hyperfiltratie uitstekend worden tegengehouden. De verwijdering bedraagt nagenoeg 100 %.

Hyperfiltratie is dus het enige proces dat precursors voor THM gedurende langere tijd voor een zeer hoog percentage verwijdert. Of hyperfiltratie voor deze toepassing gebruikt zal gaan worden is een economische afweging.

## 7.9

### Discussie

In dit hoofdstuk is aandacht besteed aan de verwijdering van precursors voor THM door beluchting, coagulatie, koolfiltratie, ionenwisseling, adsorptie aan alternatieve middelen en hyperfiltratie en tevens de omzetting van precursors door ozonisatie.

Het precursorgehalte is vastgelegd door middel van een THMFP-precursorbepaling. De uitvoering van deze bepaling was niet gestandaardiseerd, zodat grote verschillen zijn opgetreden in chloordosis, contacttijd en pH.

Over de precursorverwijdering door de individuele zuiveringsstappen valt niettemin het volgende te concluderen:

- Beluchting

Precursors worden door intensieve beluchting in het geheel niet verwijderd.

- Coagulatie

Het coagulatieproces verlaagt het precursorgehalte met 20-50 %. De mate van verwijdering is afhankelijk van de grootte van de vlokmiddeldosis en de pH. De precursorreductie lijkt parallel te lopen met de reductie van organische stofparameters zoals kleur en TOC.

- Actieve koolfiltratie en ionenwisseling

Koolfiltratie effectueert slechts gedurende relatief korte filterlooptijden een aanzienlijke precursorreductie (circa 90 %). Deze verwijdering wordt snel minder en bedraagt 20-40 % na 6 maanden.

Kwalitatief gezien geldt hetzelfde voor precursorverwijdering door ionenwisseling. Ook hier treden slechts gedurende zeer korte filterlooptijden sterke THMFP-reducties op. Nog sneller dan bij koolfiltratie neemt deze reductie echter af, waarbij regeneratie het adsorptievermogen slechts in beperkte mate herstelt.

- Adsorptie aan alternatieve adsorptiemiddelen

Het onderzochte Ambersorb XE 340 geeft slechts een zeer beperkte reductie van het precursorgehalte. Uit gecoaguleerd water treedt geen verdere verwijdering op.

- Ozonisatie

Onder voor de drinkwaterbereiding gebruikelijke condities treedt slechts een geringe precursorreductie op en wordt soms zelfs een THMFP-toename geconstateerd. Alleen ozondoseringen van meer dan 100 mg/l en een combinatie met UV-straling geven een aanzienlijke reductie.

- Infiltratie

Infiltratie geeft een beperkte THMFP-precursorreductie. De maximale verwijdering bedraagt circa 50 %.

- Hyperfiltratie

Hyperfiltratie blijkt precursors zeer goed (90 à 100 %) te verwijderen.

Van de bestudeerde processen blijkt dus alleen hyperfiltratie een zeer sterke precursorverwijdering te veroorzaken. Alle andere processen geven slechts een gedeeltelijke verwijdering of slechts zeer korte tijd een goede verwijdering.

Daarnaast doet zich de vraag voor in hoeverre een

gedeeltelijke precursorverwijdering van belang is voor de chloring onder praktijkomstandigheden. In de loop van het onderzoek is steeds vaker gebleken dat een gedeeltelijke THMFP-precursorreductie onder in Nederland gebruikelijke chloringscondities niet leidde tot een afname van het THM-gehalte, terwijl tevens een verschuiving optrad naar de vorming van meer gebromeerde THM. Dit werd geconstateerd bij chloring na processen zoals coagulatie, infiltratie en vooral actieve koolfiltratie. Deze ontwikkeling heeft geleid tot de introductie van een THMFP-consumentbepaling, die een maat geeft voor het THM-gehalte onder praktijkomstandigheden. Helaas is ook hier geen uniforme bepaling toegepast. Er is zowel gewerkt met een vaste chloordosis als een vast restchloorgehalte na twintig minuten. Niettemin heeft het onderzoek geleid tot een aantal zeer eenduidige conclusies:

- alleen sterke reducties van de THMFP-precursor leiden tot een daling van de THMFP-consument;
- een daling van de THMFP-precursor leidt tot een verschuiving naar de vorming van meer gebromeerde THM in de THMFP-consument in aanwezigheid van bromide-ionen.

Door deze ontwikkeling heeft de verwijdering van precursors een lagere prioriteit gekregen en hiermee is ook een voorschrift voor een uniforme THMFP-precursorbepaling meer van academisch belang.

Grote aandacht verdient de vorming van gehalogeneerde producten onder praktijkomstandigheden en dit niet alleen voorin het proces maar juist aan het eind van het proces. Hierbij is een goede bepaling voor de THMFP-consument van groot belang.

In tegenstelling tot de aanbevelingen uit 1978 staat nu dus de beperking van de nachloring centraal. Hierop zal in hoofdstuk 8 worden teruggekomen.

## 7.10 Aanbevelingen

De in dit hoofdstuk beschreven resultaten geven aanleiding tot de volgende punten van onderzoek:

- opstellen van een uniform voorschrift voor de THMFP-consumentbepaling;
- onderzoek naar de vorming van gehalogeneerde verbindingen bij een chloring volgend op een precursorverwijdering. Hierbij kan gedacht worden aan infiltratie of koolfiltratie gevolgd door een chloring.

Het gehele hoofdstuk is gewijd aan de verwijdering van precursors voor THM. Daarnaast worden na chloring ook relatief hoge AOH-gehalten aangetroffen, die uit toxicologisch oogpunt wellicht nog belangrijker zijn. Deze groep van verbindingen is te bepalen met behulp van de AOH (adsorbeerbaar organohalogen)bepaling. De hoeveelheid precursors voor deze verbindingen zijn te bepalen met een AOHFPP-bepaling. Het lijkt zeer gewenst na te gaan of de AOHFPP dezelfde tendenzen volgt als de THMFP. Dit leidt tot de aanbeveling:

- onderzoek naar de verwijdering van de AOHFPP en de consequenties hiervan voor een op deze verwijdering volgende chloring.

Hierbij kan het gewenst zijn onderscheid te maken tussen een AOCl en een AOBr.

LITERATUUR

- 7.1 Symons J.M., Carswell J.K., Demarco J.,  
Love O.T.: Removal of organic contaminants  
from drinking water using techniques other  
than granular activated carbon alone.  
Progress Report USEPA, Cincinnati, Ohio 1979.
- 7.2 Singley J.E., Ervin G.L., Mangane M.A.,  
Allan J.M., Land H.H.: Trace organics removal  
by air stripping. Env. Sc. and Eng. Inc.  
1980.
- 7.3 Love O.T., Carswell J.K., Miltner R.J.,  
Symons J.M.: Treatment for the prevention or  
removal of trihalomethanes in drinking water,  
USEPA, Cincinnati, Ohio 1976.
- 7.4 Sybrandi J.C., Meijers A.P., Graveland A.,  
Poels C.L.M., Rook J.J., Piet G.J.: Problema-  
tiek Haloformen, Mededeling nr. 57 van het  
KIWA, Rijswijk 1978.
- 7.5 Rook J.J.: Het ontstaan van trihalomethanen  
bij de behandeling van drinkwater met chloor.  
Proefschrift Landbouwhogeschool Wageningen,  
1978.
- 7.6 Kruithof J.C., Paassen J.A.M. van: Trihalome-  
thaanvorming in verschillende stadia van het  
Kralingse zuiveringsproces. SWE-rapport 276  
van het KIWA, juli 1980.
- 7.7 Kruithof J.C., Paassen J.A.M. van: Trihalome-  
thaanvorming in verschillende stadia van het  
Zevenbergse zuiveringsproces. SWE-rapport 250  
van het KIWA, maart 1980.
- 7.8 Meijers A.P., Rook J.J., Schultink L.J.,  
Smeenk J.G.M.M., Laan J. v.d., Poels C.L.M.:  
Objectives and procedures for GAC-treatment.  
JAWWA 71, 628-637 (1979).

- 7.9 Kruithof J.C. en Paassen J.A.M. van: Onderzoek naar de verwijdering van trihalomethanen en precursors voor trihalomethanen door actieve koolfiltratie. SWE-rapport 298 van het KIWA, december 1980.
- 7.10 Graveland A., Kruifhof J.C., Nuhn P.A.N.M.: Production of volatile halogenated compounds by chlorination after carbon filtration. SWE-rapport 332 van het KIWA, april 1981.
- 7.11 Kruithof J.C.: Neveneffecten van de chlooring, Voortgangsbericht nr. 16 van het KIWA, januari 1982.
- 7.12 Gauntlett R.B.: A comparison between ion exchange resins and activated carbon for the removal of organics from water. WRC Technical report TR-10, april 1975, Stevenage.
- 7.13 Anderson C.T., Maier W.J.: The removal of organic matter from water supplies by ion exchange. WRRRC Bulletin 91, February 1977, Minneapolis.
- 7.14 Anderson C.T., Maier W.J.: Trace organics removal by an ion exchange resins. JAWWA 71, 278-283 (1979).
- 7.15 Kölle W.: Anwendung makroporöser Ionenaustauscher in der Trinkwasseraufbereitung. Veröffentlichungen des Bereichs und des Lehrstuhls für Wasserchemie. Heft 9, blz. 345-353 (1975) Karlsruhe.
- 7.16 Kölle W.: Humic acid removal with macroreticular ion exchange resins at Hannover. NATO/CCMS Congress on Adsorption Techniques, April/May 1979, Washington D.C..
- 7.17 Rook J.J., Evans S.: Removal of trihalomethane precursors from surface waters using weak base resins JAWWA 71, 520-524 (1979)



- 7.18 Kruihof J.C., Paassen J.A.M. van: Onderzoek naar de verwijdering van precursors voor trihalomethanen door ionenwisseling en actieve koolfiltratie, SWE-rapport 322 van het KIWA, september 1981.
- 7.19 O'Connor J.T., Badorek D., Thiem L.: The removal of trace organics from drinking water using activated carbon and polymeric adsorbents. AWWA research Foundation, USEPA, Cincinnati Ohio (1980).
- 7.20 Symons J.M., Stevens A.A.: Oxidation techniques in drinking water treatment, USEPA 570/9-79-020, Cincinnati Ohio (1979).
- 7.21 Trussell R.R.: Factors influencing the formation of trihalomethanes. Seminar on organics in domestic water supplies, Palo Alto, april 1978.
- 7.22 Schippers J.C., Bom C.A., Verdouw J.: Five years experience with a reverse osmosis plant for the treatment of river Rhinewater. Proceedings of the 6th International Symposium "Fresh Water from the Sea" 3, 363-375 (1978).
- 7.23 Schippers J.C., Kostense A.: Kwaliteitsverbetering door hyperfiltratie H<sub>2</sub>O 14, 610-616 (1981).
- 7.24 Meyers A.P., De Moel P.J., Van Paassen J.A.M.: Ontwerp standaardbekerglasproefapparaat en vergelijkend onderzoek van vlokmiddelen. Mededeling nr. 70 van het KIWA (1984)

8 MOGELIJKHEDEN TOT AANPASSING VAN DE PROCESVOERING

8.1 Inleiding

In de voorgaande hoofdstukken is onder andere uitgebreid ingegaan op de vorming van gehalogeneerde verbindingen bij de chloring, de verwijdering van gehalogeneerde verbindingen en de verwijdering van THM-precursors.

In dit hoofdstuk zal nogmaals worden ingegaan op de vorming van gehalogeneerde verbindingen, waarbij deze keer het accent zal liggen op de beperking van deze vorming door aanpassingen in de procesvoering.

Allereerst zal worden ingegaan op de geconstateerde aanwezigheid van THM en zullen enige globale lijnen worden aangegeven op welke wijze deze neveneffecten te beperken zijn. In de volgende paragrafen zullen enige van deze suggesties worden uitgewerkt voor de beperking of afschaffing van de transport- en de breekpuntchloring. Daarna zal uitgebreid worden ingegaan op de mogelijkheden om de dosis voor de nachloring te reduceren of zelfs achterwege te laten. Deze problematiek zal worden geïllustreerd aan de hand van de bij Gemeentewaterleidingen ontwikkelde filosofie om de nachloring af te bouwen. Het hoofdstuk zal worden besloten met enige conclusies en aanbevelingen.

In dit hoofdstuk zal niet worden ingegaan op de toepassing van alternatieve desinfectiemiddelen. Hierop zal worden ingegaan in hoofdstuk 9.

## 8.2 Mogelijkheden tot beperking van het chloorgebruik in relatie tot de bedrijfsvoering

### 8.2.1 Stand van zaken

In hoofdstuk vier is het THM-gehalte in drinkwater weergegeven per watertype, in hoofdstuk vijf de THM-vorming per individuele chloring. Hier zal een indeling worden gegeven per aantal chloringen met een onderverdeling in de dosis voor de nachcloring. Dit leidt tot de volgende indeling:

groep a: bedrijven met alleen transportchloring voorafgaand aan infiltratie

groep b: bedrijven met transportchloring voorafgaand aan infiltratie en een nachcloring met een dosis  $\leq 0,2$  mg/l  $\text{Cl}_2$  of  $\text{ClO}_2$

groep c: bedrijven met alleen een nachcloring met een chloordosis van circa 0,5 mg/l  $\text{Cl}_2$

groep d: bedrijven met transportchloring en een nachcloring met een dosis van 0,6 - 1,0 mg/l

groep e: bedrijven met een breekpuntchloring en een nachcloring. Hierbij komt zowel een dosis voor de nachcloring van  $< 0,2$  mg/l  $\text{ClO}_2$ , van circa 0,5 mg/l  $\text{Cl}_2$  en van  $> 1$  mg/l  $\text{Cl}_2$  voor.

De THM-gehalten in het afgeleverde water zijn weergegeven in tabel 8.1. In deze tabel zijn alleen de chloringen weergegeven. Op andere processtappen, zoals koelfiltratie en infiltratie, die het THM-gehalte sterk beïnvloeden zal in dit kader niet worden ingegaan.

Tabel 8.1 - THM-gehalte in het afgeleverde water van zeventien produktielokaties geordend naar de typen chloring.

Per '79-'80

Groep	Produktiebedrijf	Chloordosis in mg/l voor			THM <sub>gem</sub> (µg/l)	EOCl <sub>gem</sub> (µg/l)	AOCl <sub>gem</sub> (µg/l)
		Transport-chloring	Breekpunt-chloring	Na-chloring			
a	Scheveningen	1,5-2,0			0,8	0,1	13
b	Bergen	0 -1,5		"0,14"	2,0	-	-
	Ouddorp	1,0		0,2	2,6	0,4	36
	W Mensink	0 -1,5		"0,08"	2,0	2,1	25
	Haamstede	1,0		0,2	3,7	0,5	13
	Castricum	0 -1,5		"0,18"	5,0	-	-
c	Diepenveen			0,6	2,6	0,4	55
	Weerseloseweg			0,5	2,9	0,6	23
	De Runt			0,4-0,5	4,3	0,3	42
	Weesperkarospel			0,4	8,0	0,8	30
	Kralingen (winter)			0,6	12,6	2,8	18
d	Scheveningen (incidenteel)	1,5-2,0		0,8-1,0	11,3	-	-
	Kralingen (zomer)	1,0-1,8		0,6	19,7	2,8	18
	Leiduin	0 -1,5		0,6	23,7	5,1	20
e	Andijk		7,9	"0,03"	22,5	2,2	40
	Zevenbergen	0 -1,8	1,7	0,5	25,5	1,7	78
	Berenplaat	0 -1,8	3,6	0,45	29,5	3,0	59
	Baanhoek		3,1	1,3	37,7	2,5	79

Een dosering tussen aanhalingstekens heeft betrekking op een ClO<sub>2</sub>/Cl<sub>2</sub> (1 : 1)dosis.

Uit de tabel blijkt dat er een globale relatie is tussen het THM-gehalte in het drinkwater enerzijds en het aantal typen chloring en de grootte van de chloordosering voor de nachloring anderzijds. De relatie tussen het EOCl- en AOCl-gehalte enerzijds

en het aantal chloringen en/of de chloordosis voor de nachloring is minder duidelijk (zie tabel 8.2).

Tabel 8.2 - Globale relatie tussen THM-, EOCl- en AOCl-gehalte in drinkwater en de toepassing van chloor met een verdeling in dosis voor de nachloring

Groep	Chloortoepassing en dosis (mg/l)	THM <sub>gem</sub> (µg/l)	EOCl <sub>gem</sub> (mg/l)	AOCl <sub>gem</sub> (mg/l)
a, b	Transportchloring Transportchloring + nachloring ( < 0,2 mg/l)	0-5	0-2	15-35
c	Nachloring (0,4-0,6 mg/l)	3-13	0-3	20-55
d	Transportchloring + nachloring (0,6-1,0 mg/l)	11-24	3-5	20
e	Transportchloring + breekpuntchloring + nachloring (0,03-1,3 mg/l)	23-38	2-3	40-80

Het THM-gehalte wordt dus duidelijk bepaald door het aantal chloringen en de hoogte van de dosering voor de nachloring. Voor het EOCl- en AOCl-gehalte is dit in mindere mate het geval, al treedt ook hier in de meeste gevallen een stijging op bij toenemend aantal chloringen en stijgende chloordosis. Transportchloring wordt veelal voorafgaand aan infiltratie toegepast en speelt dan geen rol van betekenis voor het THM-gehalte in het drinkwater. Een beperkte rol kan de transportchloring spelen bij toepassing na opslag in spaarbekkens. Breekpuntchloring en nachloring spelen een duidelijke rol in de THM-vorming. Wanneer alleen nachloring wordt toegepast is er duidelijk een afhankelijkheid van de dosering te onderkennen. Wanneer breekpunt- en nachloring worden toegepast is deze afhankelijkheid minder duidelijk. In dat geval spelen ook in sterke mate de chloordosis voor

de breekpuntchloring en de zuivering volgend op de breekpuntchloring mee.

Samenvattend is vast te stellen dat voor wat betreft de chloordosis de neveneffecten vooral beperkt kunnen worden door:

- a. reductie van de dosis voor de nachloring;
- b. reductie van de dosis voor de breekpuntchloring en additionele zuivering volgend op de breekpuntchloring.

Daarnaast speelt voor het drinkwater transportchloring een beperkte rol indien geen infiltratie wordt toegepast. Wel worden wellicht bij infiltratie organohalogenen in het infiltrerend pakket geadsorbeerd of afgebroken.

#### 8.2.2 Mogelijkheden tot procesaanpassing

De meest voor de hand liggende en reeds ten dele uitgevoerde aanpassing in de procesvoering om de neveneffecten van de chloring te beperken is de reductie van de chloordosering. De mogelijkheden hiertoe zullen per chloring beschreven worden.

##### a. Transportchloring

In enige gevallen wordt transportchloring toegepast voorafgaand aan infiltratie. In dat geval bereiken de gevormde THM niet of nauwelijks het drinkwater maar worden ten dele geadsorbeerd en afgebroken in het infiltrerend pakket. Het grootste gedeelte van de THM verdwijnt echter bij een aan de infiltratie voorafgaande beluchtingsstap.

Bij transportchloring na opslag komen de THM ten dele in het drinkwater terecht. De neveneffecten kunnen sterk beperkt worden door de chloordosis tot onder het breekpunt terug te brengen. In dat geval blijken nauwelijks THM gevormd te worden, terwijl het gevormde chloor-

amine een voldoende sterke conserverende werking heeft. Deze reductie van de chloordosis heeft in vele gevallen reeds plaatsgevonden (zie hoofdstuk 3 en 5).

Daarnaast kan overwogen worden de transportchloring te vervangen door een transportzuivering zoals een coagulatie gevolgd door een filtratie. De kosten hiervan zijn uiteraard hoog.

b. Breekpuntchloring

Bij de breekpuntchloring wordt de chloordosis in sterke mate bepaald door het ammoniumgehalte van het water. De toegepaste chloordosis ligt boven het breekpunt. Om de neveneffecten te beperken dient de hoeveelheid gedoseerd chloor boven het breekpunt zo laag mogelijk te zijn. Een verlaging van de pH zal leiden tot een reductie van het THM-gehalte. Een pH-reductie van 8,6 naar 7,0 kan leiden tot een afname van het THM-gehalte met 15 à 30 %. Daarnaast kan overwogen worden de breekpuntchloring achterwege te laten en te vervangen door een biologische ammoniumafbraak tijdens voorraadvorming en filtratie. De chloordosis voor de breekpuntchloring kan sterk beïnvloed worden door een selectief waterinnamebeleid bijvoorbeeld op een ammoniumcriterium. Deze verlaging van de chloordosis hoeft echter niet altijd samen te gaan met een beperking van het neveneffect.

c. Nachloring

Bij de bereiding van drinkwater uit oppervlaktewater wordt in bijna alle gevallen als laatste zuiveringsstap een desinfectie (nadesinfectie) toegepast. Tot voor kort was de enige uitzondering de DWL Den Haag die na de langzame zandfiltratie onder normale omstandigheden niet chloort. Ook bij andere bedrijven hebben er ontwikkelingen plaatsgevonden om na infiltratie

en langzame zandfiltratie de nachcloring af te bouwen of zelfs volledig af te schaffen. Op deze materie zal in dit hoofdstuk uitgebreid worden ingegaan.

Daarnaast bestaat de mogelijkheid de bij transport- en breekpuntcloring gevormde THM te verwijderen door bijvoorbeeld beluchting en koolfiltratie. Hieraan is in hoofdstuk 6 uitgebreid aandacht besteed.

THM-precursorverwijdering leidt slechts bij een hoog verwijderingspercentage tot een beperking van het neveneffect. Dit is uitgebreid in hoofdstuk zeven besproken.

Ook kunnen de neveneffecten van de chloring beperkt worden door toepassing van alternatieve desinfectiemiddelen. Hierbij verdienen vooral de aandacht

- toepassing van  $\text{ClO}_2$  en chlooramine voor de transportchloring
- toepassing van  $\text{ClO}_2$  voor de nadesinfectie wanneer deze niet volledig afgeschaft kan worden.

Aan de eigenschappen van  $\text{ClO}_2$  en chlooramine zal in hoofdstuk 9 aandacht worden besteed.

Tenslotte kunnen ozon en UV-straling worden toegepast. Aan deze middelen zal in dit kader geen aandacht worden besteed.

### 8.3 Toepassing van transportzuivering in plaats van transportchloring

Als transportzuivering kan een filtratie worden toegepast, eventueel gecombineerd met coagulatie en bezinking.

Coagulatie, bezinking en snelfiltratie worden toegepast door GW voor het watertransport van de Loenderveense plas naar het zuiveringsbedrijf te



Weesperkarspel over een afstand van 16 km. Met dit systeem zijn vanaf 1978 ervaringen opgedaan, waarbij zich geen aangroeiproblemen in de transportleiding hebben gemanifesteerd.

Ook de WRK past voor de transportzuivering van Lekkanaalwater coagulatie, bezinking en snelfiltratie toe. Op deze lokatie is men er niet van overtuigd dat deze zuivering voldoende is om het gebruik van chloor in perioden met hogere temperaturen ( 15 °C) volledig af te schaffen, ook al is in 1984 nog maar incidenteel gechloord.

Hetzelfde heeft tot en met 1982 voor het transport van water van het Andelse Maasbekken naar de Haagse duinen gegolden. Het water uit het Andelse Maasbekken werd na transport (met altijd een chlooring) te Bergambacht gefiltreerd. Vervolgens werd in perioden met hogere temperaturen opnieuw een geringe hoeveelheid chloor gedoseerd voor het transport naar de duinen. Vanaf 1982 wordt op het traject Andel-Bergambacht bij een watertemperatuur lager dan 8 °C niet meer gechloord. Vanaf 1984 is de transportchlooring tussen Bergambacht en Scheveningen volledig achterwege gelaten.

In hoeverre een transportdesinfectie vervangen kan worden door een transportzuivering lijkt sterk af te hangen van de kwaliteit van het te transporteren water. Of een voldoende goede kwaliteit in alle gevallen te realiseren is door toepassing van coagulatie en snelfiltratie voorafgaand aan het transport dient onderzocht te worden.

Een theoretische mogelijkheid om de transportdesinfectie achterwege te laten is het water anaeroob te transporteren. Over de toepassingsmogelijkheden van dit proces is echter nog niets bekend.

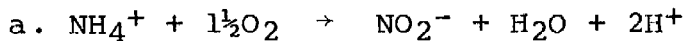
## 8.4 Technieken voor ammoniumverwijdering als alternatief voor de breekpuntchloring

### 8.4.1 Biologische afbraak

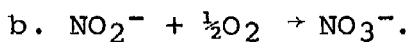
In de zestiger jaren bedroeg het ammoniumgehalte van Rijn en Maas in de winter vaak meer dan 5 mg/l. Deze gehalten waren bij temperaturen  $\leq 4$  °C niet volledig door biologische processen te verwijderen. Bij de directe oppervlaktewaterwinning was het dan ook gebruikelijk het ammonium via een breekpuntchloring te verwijderen.

Sindsdien zijn de ammoniumgehalten van Rijn en Maas gedaald tot 1 à 2 mg/l in de winter. Bovendien treedt in de fase van de voorraadvorming een aanzienlijke reductie van het ammoniumgehalte op. Hierdoor is het in principe mogelijk geworden de breekpuntchloring achterwege te laten en ammonium te verwijderen door een biologisch proces.

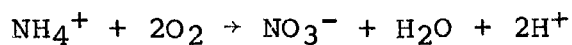
De biologische oxydatie van ammonium wordt nitrificatie genoemd en vindt plaats in twee stappen door nitrificerende bacteriën:



Dit is de oxydatie tot nitriet door Nitrosomonas (nitrietbacteriën)



Dit is de oxydatie van nitriet tot nitraat door Nitrobacter (nitraatbacteriën). De brutoreactie voor de nitrificatie is:



Van de twee soorten nitrificerende bacteriën is Nitrobacter het meest temperatuurgevoelig. Dit houdt in dat bij lagere temperaturen reactie a. nog wel, maar reactie b. niet volledig meer verloopt. Dit resulteert in een stijging van nitrietgehalte in het water.

Als een dergelijke situatie zich bij de drinkwaterbereiding voordoet is chloorgebruik voor nitriet- en ammoniumoxydatie vrijwel onontkoombaar. De laatste tien jaar zijn enkele methoden ontwikkeld gericht op de verwijdering van ammonium langs biologische weg. Hierop zal later worden ingegaan.

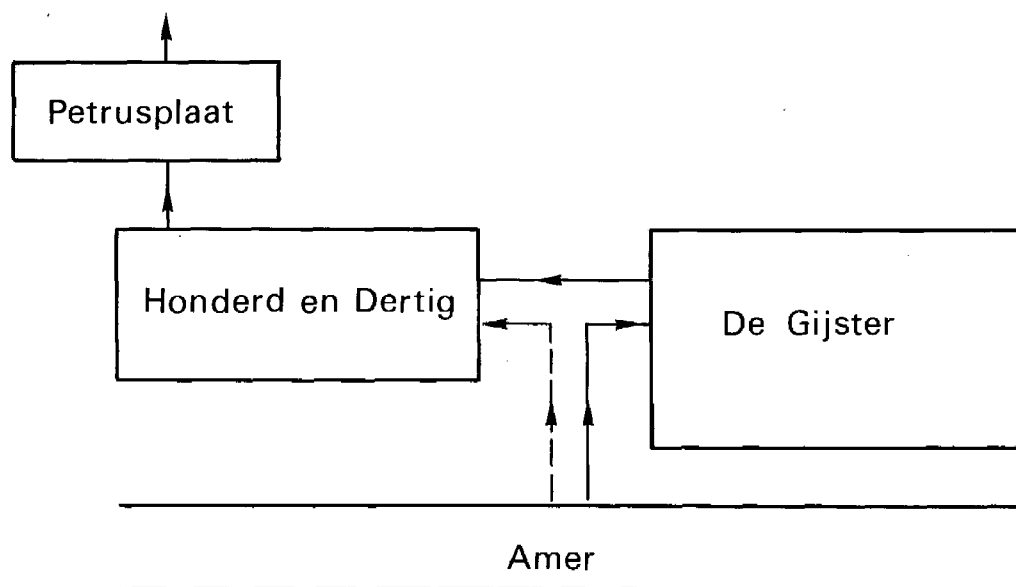
#### 8.4.2 Selectief innamebeleid bij voorraadvorming in spaarbekkens met het ammoniumgehalte als criterium

Sinds de ingebruikname van het derde bekken De Gijster heeft de WBB zich tot doel gesteld water met een zodanige kwaliteit af te leveren, dat chloring ten behoeve van de ammoniumverwijdering niet meer nodig zal zijn. Dit heeft geleid tot het vaststellen van een streefwaarde voor het ammoniumgehalte in het afgeleverde water van 0,2 mg/l. Dit gehalte is in overeenstemming met de strengste norm voor oppervlaktewater van de IAWR (Internationale Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet).

Het stroomschema van de Biesboschbekkens sinds 1979 is weergegeven in afbeelding 8.1. De bekkens worden in serie doorstroomd. Door het water "hoog" in te laten en "diep" te onttrekken wordt de kortsluiting in De Gijster beperkt tot 5 à 10 %.

Met behulp van de gegevens over de periode 1977-1979 van de bekkens Honderd en Dertig en Petrusplaat is het mogelijk gebleken een modelmatige beschrijving te geven van het ammoniumgedrag in de bekkens, enerzijds gebaseerd op nitrificatie en anderzijds op egalisering als maatgevende processen.

Een voorbeeld van een modelberekening is weergegeven in afbeelding 8.2. De uitgangspunten hierbij zijn:



12054.07.40

Fig. 8.1 - Stroomschema Biesboschbekkens

- de helft van de voorraad in De Gijster is na een droge zomer verbruikt;
- het geschematiseerde ammoniumverloop in de rivier behoort bij een koude winter;
- er wordt continu rivierwater ingelaten.

Uit het berekende verloop in de bekkens blijkt dat onder deze omstandigheden de ammoniumconcentratie in de Petrusplaat het gewenste niveau van 0,2 mg/l langdurig overschrijdt. Hieruit kan geconcludeerd worden dat de voorraad in De Gijster, die berekend is op het overbruggen van droge perioden in de zomer, in de winter benut kan (moet) worden voor het reguleren van het ammoniumgehalte. Een selectief inlaatregime met ammonium als inlaatcriterium is hiervoor noodzakelijk.

Met dezelfde randvoorwaarden als hierboven kan berekend worden dat bij een maximaal ammoniumgehalte van 0,2 mg/l in de Petrusplaat, de gehalten in de Honderd en Dertig en De Gijster niet hoger mogen worden dan respectievelijk 0,4 en 0,8 mg/l. Van

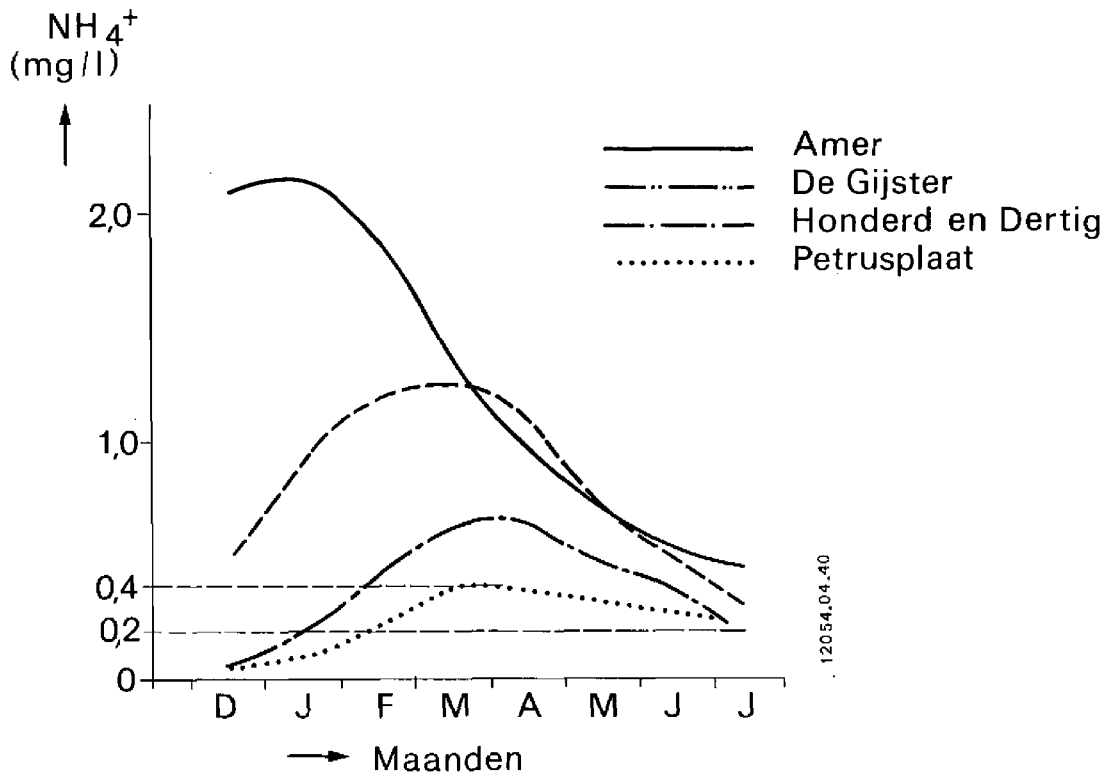


Fig. 8.2 - Berekende winterniveaus van het ammoniumgehalte in de bekkens na een droge zomer

week tot week kan de kritische ammoniumconcentratie van het rivierwater worden berekend, waarbij waterinname nog is toegestaan.

In de winters van 1980 en 1981 is dit selectieve innamebeleid voor ammonium met succes toegepast. Het ammoniumgehalte van het afgeleverde water is hierbij niet hoger geweest dan 0,19 mg/l.

#### 8.4.3 Biologische zuivering door middel van filtratie

Het weglaten van de vóórchloring (proceschloring, breekpuntchloring) leidt er toe dat in de gehele zuivering biologische activiteit mogelijk is. Hierbij zal vooral tijdens filtratietrappen een aanzienlijke nitrificatie kunnen optreden. Dit is

het geval voor zowel snelfiltratie, langzame zandfiltratie als actieve koolfiltratie. Bij de zuiveringsystemen voor oppervlaktewater is bijna altijd sprake van twee filtratiefasen (bijvoorbeeld snelfiltratie en actieve koolfiltratie of snelfiltratie en langzame zandfiltratie), zodat de nitrificatie meestal volledig zal verlopen.

Volgens Franse en Duitse ervaringen zou een geringe pre-ozonisatie niet alleen de groei van heterotrofe maar ook van nitrificerende bacteriën bevorderen. Zo bleek het zuiveringsbedrijf te Mülheim, dat Ruhrwater zuivert, 1 à 2 mg/l ammonium te nitrificeren bij watertemperaturen van 0 tot 1 °C. Een voorwaarde hierbij is wel dat de filters een nitrificerende flora bevatten als de temperatuur gaat dalen of dat het ruwe water een actief nitrificerende flora blijft bevatten.

Deze voorwaarden zijn voor spaarbekkenwater in de Nederlandse situatie meestal niet van toepassing omdat het ammoniumgehalte van het spaarbekkenwater in de zomer en de herfst bijzonder laag is. Dit betekent dat het ammoniumaanbod pas toeneemt als de temperatuur het winterniveau reeds dicht genaderd is. De ervaring in Kralingen in de winter van 1978/1979 heeft aangetoond, dat dan het probleem van onvolledige nitrificatie (nitrietvorming) al op kan treden bij ammoniumgehalten van circa 0,5 mg/l.

#### 8.4.4 Nieuwe methoden

Indien biologische activiteit van het zuiveringsstelsel onvoldoende blijkt om ammonium volledig te verwijderen, kunnen speciaal voor nitrificatie bedoelde zuiveringsstappen worden toegevoegd, die ook bij lagere temperatuur werkzaam blijven.

In Engeland wordt biologische sedimentatie toegepast om ammonium te verwijderen. Dit proces is gebaseerd op een "opwaartse slibdeken filtratie" en wordt uitgevoerd in omgekeerde conische tanks.

De WRC (Water Research Centre) heeft dit proces onderzocht en geconcludeerd dat de temperatuurgevoeligheid gering is. Wel is in de winter een extra hoge "slibconcentratie" vereist om voldoende oppervlak te creëren voor de nitrificerende bacteriën. Dit wordt bereikt door heel fijn zand (0,1 mm) toe te voegen. Het proces wordt door verschillende bedrijven op praktijkschaal toegepast.

## 8.5 Filosofie betreffende de beperking/achterwegelating van de nachloring

### 8.5.1 Belang van de nachloring

In grote delen van de wereld wordt chloor toegepast voor desinfectiedoeleinden. De Nederlandse Waterleidingwet schrijft voor dat er af pompstation in 300 ml water geen bacteriën van de coli-groep en geen faecale streptococci mogen voorkomen. Ook virussen mogen in het water niet aanwezig zijn. Volgens de WHO-aanbeveling moeten hierbij in watermonsters van 500 of 1000 liter geen virussen aantoonbaar zijn. Daarnaast geeft de VEWIN-aanbeveling bij de Waterleidingwet een grenswaarde voor het koloniegetal van 100/ml, gemeten na drie dagen bij een temperatuur van 22 °C en 37 °C.

Chemische desinfectie is van groot belang bij minder goed functionerende en onbetrouwbare zuiveringssystemen (bijvoorbeeld open nafilters). Tegenwoordig is de bedrijfsvoering in Nederland zeer betrouwbaar en zijn goede en snelle microbiologische analysetechnieken beschikbaar. Daarnaast is de laatste jaren meer kennis verworven zowel op

biologisch als toxicologisch gebied. Hierdoor is de nachloring in Nederland in een ander daglicht komen te staan. Deze materie zal hier nader worden toegelicht aan de hand van de Amsterdamse productiebedrijven te Leiduin en Driemond, waarna enige algemene mogelijkheden geschetst zullen worden.

#### 8.5.2 Stand van zaken bij Gemeentewaterleidingen

In het productiebedrijf te Leiduin wordt Lekka-naalwater behandeld, dat na coagulatie en snelfiltratie in de duinen geïnfiltreerd is. Na infiltratie wordt het water belucht, behandeld met poederkool en ondergaat een snelfiltratie en langzame zandfiltratie. Tenslotte is een nachloring in het proces aanwezig (situatie medio 1982).

In het productiebedrijf te Driemond wordt water uit de Loenderveense plassen behandeld, dat na coagulatie en snelfiltratie naar Driemond wordt getransporteerd. Daar vinden achtereenvolgens een ozonisatie, een coagulatie, een snelfiltratie en een langzame zandfiltratie plaats. Tenslotte is ook hier een nachloring in het proces opgenomen (situatie medio 1982).

Beide bedrijven hebben als laatste zuiveringsstap een overdekte langzame zandfiltratie en passen daarna een continue nachloring toe. De noodzaak van deze nachloring is in de loop der jaren steeds sterker in twijfel getrokken. Ter illustratie de volgende gegevens over 1979/1981:

- Totale gehalte aan bacteriën van de coligroep  
Te Leiduin is de gemiddelde waarde van het aantal bacteriën van de coligroep in het langzame zandfiltraat kleiner dan 1 per 300 à 500 ml. In zeer strenge winters worden door de aanwezigheid van een open winning deze bacteriën soms aange-



toond. Te Driemond zijn in 300 à 500 ml nafiltraat nooit thermotolerante bacteriën van de coligroep (E.coli) aangetoond.

- Koloniegetal 37 °C

Te Leiduin is het koloniegetal in snelfiltraat 0-10 per ml. Het langzame zandfiltraat wordt niet routinematig onderzocht.

In Driemond is het koloniegetal in het langzame zandfiltraat gemiddeld 1 per ml waarbij de langzame zandfiltratie een afname met een factor 10 gaf.

- Koloniegetallen 22 °C

In de meeste gevallen lagen op beide produktielokaties de koloniegetallen tussen 5 en 50 per ml; voor Leiduin zijn de koloniegetallen lager dan voor Driemond.

Beide bedrijven voldoen dus gedurende een groot deel van het jaar aan de wettelijke eisen zonder toepassing van een nachloring. Kwaliteitsafwijkingen boven de norm kunnen worden bestreden door incidenteel een chloring toe te passen.

Recent is ook enig virologisch onderzoek verricht. In monsters van 500 liter nafiltraat zijn tot op heden geen humane entero-virussen aangetoond. Bovendien moet er rekening mee worden gehouden dat het niveau van de nachloring (dosis voor Leiduin 0,2 - 0,6 mg/l, dosis voor Driemond 0,4 - 0,6 mg/l criterium 0,15 mg/l vrij chloor na 20 minuten) ten aanzien van virusverwijdering slechts een beperkt zo niet nihil effect zal hebben.

De vergelijking van de Amsterdamse bedrijven met de Duinwaterleiding van 's-Gravenhage dringt zich op. Ook daar is de laatste stap een langzame zandfiltratie. Er wordt echter slechts een nachloring toegepast indien in het nafiltraat bacteriën van de coli-groep worden aangetroffen. Wel wordt te Den Haag een intensieve microbiologische controle

uitgeoefend. Ook GW zal na de afbouw van de nachloring een dergelijke controle gaan uitoefenen. Op microbiologisch gebied lijkt er bij GW dus geen reden te zijn de continue nachloring te handhaven.

### 8.5.3 Aspecten die een rol spelen bij de beperking/afschaffing van de nachloring

Naast de reeds vermelde microbiologische zaken spelen bij GW ook de volgende aspecten een rol.

#### - Toxicologische aspecten

Dit betreft de vorming van zowel laag- als hoogmoleculaire organohalogeenvormingen bij de nachloring. Het is gebleken dat de nachloring een aanzienlijke toename veroorzaakt in de met de Amestest met stam TA 100 bepaalde mutageniteit. Gezien de experimentele opzet van de Amestest dient dit effect te worden toegeschreven aan niet vluchtige organohalogeenvormingen. Tevens werd in 1979/1980 bij onderzoek te Leiduin met forelleneieren door de nachloring het percentage dode eieren verhoogd.

#### - Biologische aspecten

Naast substitutie- en additiereacties geeft chloor tevens oxydatiereacties. Dit kan leiden tot een verhoging van het assimileerbaar organisch koolstof (AOC)-gehalte, wat weer kan leiden tot een verhoogde nagroei in het leidingnet wanneer alle chloor heeft gereageerd. Zowel te Leiduin als te Driemond treedt door de nachloring een verdubbeling op van het AOC-gehalte. Een duidelijke algemene verhoging van de nagroei in het net is echter niet geconstateerd. Dit kan mede veroorzaakt zijn door de aanwezigheid van hogere organismen (bijvoorbeeld raderdieren) die in relatief hoge gehalten in het leidingnet voorkomen.

- Esthetische aspecten

Nachloring heeft een zekere invloed op de smaak van het water. Afschaffing van de nachloring zal kunnen leiden tot een smaakverandering. Proefleidingsexperimenten te Leiduin hebben aangetoond dat gechloord nafiltraat na een verblijftijd van twee dagen in een proefleiding door een smaakpaanet slechter wordt gewaardeerd dan ongechloord filtraat.

- Algemene aspecten

In principe is het wenselijk bij de drinkwaterbereiding zo weinig mogelijk chemicaliën te gebruiken. Dit geldt eens te meer voor chemicaliën die leiden tot de vorming van biologisch niet of slecht afbreekbare en toxicologisch verdachte verbindingen, omdat deze via het afvalwater in het milieu komen.

- Kostenaspecten

Tenslotte spelen voor een bedrijf de kosten een belangrijke rol. De chloordosering te Leiduin en Driemond kost aan chemicaliën jaarlijks circa f 150.000,--.

Al deze punten leiden tot de wenselijkheid de nachloring af te schaffen, voorop gesteld dat de microbiologische aspecten dit mogelijk maken.

#### 8.5.4 Standpuntbepaling en follow-up bij GW

Overweging van de genoemde punten heeft er toe geleid dat GW besloten heeft de nachloring bij wijze van praktijkexperiment af te bouwen. Hierbij is vanaf medio 1982 de dosis voor de nachloring maandelijks met 0,1 mg/l verlaagd. Deze verlaging zou worden voortgezet tot een chloordosis van 0,2 mg/l, die een jaar gehandhaafd zou blijven. Na een jaar de dosis van 0,2 mg/l chloor te hebben toegepast zou besloten worden de dosis al of niet

volledig naar nul terug te brengen. In de praktijk is de chloordosis reeds in maart 1983, nog steeds bij wijze van proef, tot nul teruggebracht. In 1985 zal de definitieve beslissing worden genomen over de continuering van de huidige situatie. Op beide zuiveringsbedrijven is voor calamiteiten een chloorbleeklooginstallatie aanwezig.

De reductie van de chloordosis wordt intensief begeleid met behulp van microbiologisch, analytisch en toxicologisch onderzoek voor zowel het nafiltraat als het water in het distributiesysteem.

#### 8.5.5 Mogelijkheden tot achterwegelating van de nachloring

In algemene zin lijkt het wenselijk dat bedrijven die infiltratie en langzame zandfiltratie toepassen het nafiltraat van hun bedrijf microbiologisch en virologisch zeer uitgebreid laten onderzoeken. Hierop gebaseerd kan eventueel besloten worden de nachloring af te bouwen in het licht van de geconstateerde neveneffecten. Voor calamiteiten in bedrijf of distributienet dient dan een chloorbleeklooginstallatie standby te staan.

Uiteraard blijft een beperking c.q. afschaffing van de nachloring niet alleen voorbehouden aan infiltrerende bedrijven die tevens langzame zandfiltratie hebben. Als voorbeeld moge dienen de WMZ die te Haamstede en Ouddorp geïnfiltreerd Haringvlietwater zuivert met als laatste stap een gecombineerde koolfiltratie/snelfiltratie. Na uitgebreid bacteriologisch, virologisch en hydrologisch onderzoek is te Haamstede met de nachloring gestopt en wordt overwogen dit eveneens in Ouddorp te doen.

Een aantal watertypen, waarin geen bacteriën van de coligroep en virussen voorkomen, voldoen zonder

nachloring niet aan de VEWIN-aanbeveling voor het koloniegetal, dat lager dan 100/ml moet zijn. Hierbij kan overwogen worden de nachloring te vervangen door een chloordioxyde dosering. Een kleine chloordioxyde dosering wordt reeds toegepast door het PWN om na de koelfiltratie de nagroei te beperken.

Naast het gebruik van  $\text{ClO}_2$  zou ter bestrijding van hoge koloniegetallen ook UV-straling toegepast kunnen worden. Ook deze methode, die steeds meer ingang begint te vinden verdient nader onderzoek. Wanneer het water besmet is met bacteriën van de coligroep of virussen dient vooralsnog het gebruik van chloor als desinfectiemiddel gehandhaafd te blijven. Betreffende de desinfecterende werking van chloor ten aanzien van virussen dient meer informatie ter beschikking te komen. Wellicht kan ook chloordioxyde worden toegepast. Daarvoor dient echter meer informatie beschikbaar te komen over de desinfecterende werking van  $\text{ClO}_2$  gekoppeld aan de reeds genoemde neveneffecten.

8.6

Discussie

In dit hoofdstuk is aandacht besteed aan de mogelijkheden tot aanpassing van de procesvoering. Allereerst is een beeld geschetst van de THM-vorming ingedeeld per aantal chloringen met een onderverdeling in de dosis voor de nachloring. Er blijkt een globale relatie te zijn tussen het THM-gehalte en het aantal chloringen en tussen het THM-gehalte en de grootte van de chloordosis voor de nachloring. Naast de reeds behandelde mogelijkheden kunnen de neveneffecten van de chloring dus sterk gereduceerd worden door een reductie van de chloordosis. Deze beperking van de neveneffecten zal het sterkst zijn bij een afname van de chloordosis voor de nachloring gevolgd door een reductie van de dosis voor de breekpuntchloring. De transportchloring speelt, zeker na infiltratie, slechts een beperkte rol bij de THM-gehalten in drinkwater. Wel worden daarbij biologisch slecht afbreekbare stoffen mogelijk in het infiltrerend pakket geadsorbeerd en afgebroken.

Het chloorgebruik voor de transportchloring kan beperkt worden door de toepassing van een transportzuivering in plaats van een transportchloring. De mogelijkheid hiertoe zal sterk afhangen van de kwaliteit van het te transporteren water na zuivering. Onderzocht zal moeten worden of een coagulatie gevolgd door een snelfiltratie in alle gevallen een voldoende goede kwaliteit oplevert om een transportchloring achterwege te kunnen laten.

Het chloorgebruik voor de breekpuntchloring kan onder andere sterk beperkt worden door een selectief innamebeleid bij voorraadvorming in spaarbekkens. Het innamebeleid van de WBB is gericht op een maximum ammoniumgehalte in het geleverde water van 0,2 mg/l. Hierdoor is het in principe mogelijk

de breekpuntchloring achterwege te laten en te vervangen door een biologisch zuiveringsproces. Dit proces is echter temperatuurgevoelig zodat een onvolledige nitrificatie op kan treden. De nitrificatie kan geactiveerd worden door een ozonisatie. Tevens zijn enige speciaal op de nitrificatie gerichte zuiveringsstappen in ontwikkeling zoals bijvoorbeeld biologische sedimentatie.

Veel aandacht verdient de beperking of zelfs afschaffing van de nachloring. Indien er bacteriologisch geen problemen zijn, kan de continue nachloring achterwege blijven. Voor calamiteiten in het zuiveringsbedrijf of het distributiesysteem dient een chloorbleeklooginstallatie stand by te zijn. Deze situatie doet zich voor bij bedrijven die infiltratie toepassen en als laatste zuiveringsstap een gesloten langzame zandfiltratie hebben.

Ook bij andere zuiveringssystemen kan de nachloring uit desinfectieoverwegingen veelal achterwege blijven. In enige van die gevallen komen in het water echter hoge koloniegetallen voor. Het dient overwogen te worden in die gevallen de nachloring te vervangen door een chloordioxyde dosering terwijl ook het gebruik van UV-straling een alternatief kan bieden.

Van de genoemde alternatieven dienen eerst echter de neveneffecten onderzocht en geëvalueerd te worden.

## 8.7 Aanbevelingen

De in dit hoofdstuk beschreven resultaten geven aanleiding tot de volgende punten van onderzoek:

- onderzoek in hoeverre door het toepassen van coagulatie en snelfiltratie in alle gevallen de transportchloring achterwege kan blijven;
- onderzoek naar de ammoniumverwijdering door bio-

logische processen;

- onderzoek naar de mogelijkheden de nachloring af te schaffen of te vervangen door een toepassing van  $\text{ClO}_2$  of UV-straling;
- onderzoek naar de effectiviteit van de bestaande desinfectiestappen met chloor ten aanzien van virussen;
- onderzoek ten aanzien van het vóórkomen van virussen.



Inleiding

In de voorgaande hoofdstukken is uitgebreid ingegaan op de neveneffecten, die het gebruik van chloor kan veroorzaken. Op enige mogelijkheden om de neveneffecten te beperken is aandacht besteed in hoofdstuk 8. In dit hoofdstuk zal worden ingegaan op de toepassing van alternatieve desinfectiemiddelen.

Gezien de betekenis van de desinfectie bij de bereiding van hygiënisch betrouwbaar drinkwater dient de vervanging van chloor door een alternatief middel zeer voorzichtig afgewogen te worden. Bij deze afweging spelen een rol:

- het desinfecterend vermogen van het desinfectiemiddel;
- de toxiciteit van het desinfectiemiddel;
- de vorming van anorganische en organische reactieproducten;
- de toxiciteit van deze reactieproducten.

In KIWA-mededeling nr. 58 "Problematiek Haloformaten" (lit. 9.1) is een opsomming gegeven van enige desinfectiemiddelen die voor de vervanging van chloor eventueel in aanmerking zouden kunnen komen. Dit betreft de middelen broom, jood, ferraat, chloordioxyde, chlooramine, ozon en UV-straling.

Recente ontwikkelingen hebben duidelijk gemaakt dat om zuiveringstechnische, economische en gezondheidsredenen voor een grootschalige toepassing alleen chloordioxyde, chlooramine, ozon en UV-straling in aanmerking komen. Deze vier middelen kunnen ook in grote lijnen voldoen aan de door Symons e.a. (lit. 9.2) opgestelde eisen voor desinfectiemiddelen:

- Het desinfectiemiddel moet een effectief bacte-

- ricide zijn;
- de restgehalten aan desinfectiemiddel moeten gemakkelijk te meten zijn;
  - het desinfectiemiddel moet op eenvoudige wijze te produceren zijn en/of het moet gemakkelijk en veilig getransporteerd en opgeslagen kunnen worden;
  - het middel moet op economisch verantwoorde wijze toegepast kunnen worden;
  - tevens moet het desinfectiemiddel geen of minder aanleiding geven tot de vorming van schadelijke reactieproducten dan chloor.

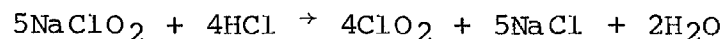
In dit hoofdstuk zal evenals in hoofdstuk 2 alleen worden ingegaan op de persistente desinfectiemiddelen te weten chloordioxyde en monochlooramine.

## 9.2 Het gebruik van chloordioxyde

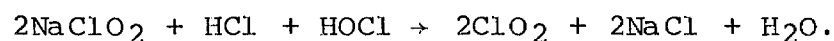
### 9.2.1 Eigenschappen en bereiding

Chloordioxyde ( $\text{ClO}_2$ ) is een geel gas met een kookpunt van  $10\text{ }^\circ\text{C}$  bij  $100\text{ kPa}$ . Het gas is explosief bij een concentratie in de lucht hoger dan  $10\text{ volume } \%$ . Hierdoor is vervoer nauwelijks mogelijk en moet  $\text{ClO}_2$  ter plaatse bereid worden.

In water is  $\text{ClO}_2$  redelijk stabiel. De bereiding in water kan op verschillende wijzen uit natriumchloriet plaatsvinden door reactie met bijvoorbeeld zoutzuur of chloor:



of



Het tweede proces is oorspronkelijk bij de drinkwaterbereiding het meest toegepast (lit. 9.3). In een reactietoren worden natriumchloriet en chloor in een verhouding  $1 : 1$  bij een pH van  $2$  tot  $4$  samengebracht. Dit betekent dat een overmaat chloor

wordt toegevoegd ter voorkoming van een ongewenst chlorietresidu.

Daar er aan deze methode toch ook enige bezwaren verbonden zijn (gebruik van overmaat chloor, chlooropslag) wordt steeds meer overgegaan op de bereiding uit chloriet en zoutzuur.

Voor een uitgebreide informatie over de chemische aspecten van  $\text{ClO}_2$  zij verwezen naar Masschelein e.a. (lit. 9.4). Hier zal nader worden ingegaan op de toepassing van  $\text{ClO}_2$  bij de drinkwaterbereiding, het desinfecterend vermogen en de anorganische en organische reactieproducten. De toxicologische eigenschappen zijn reeds uitgebreid behandeld in hoofdstuk 2.

#### 9.2.2 Toepassing van chloordioxyde bij de drinkwaterbereiding

Bij de drinkwaterbereiding wordt chloordioxyde hoofdzakelijk toegepast voor:

- a. verbetering van reuk en smaak van het water, voornamelijk bij problemen veroorzaakt door fenolen en algen;
- b. oxydatie van tweewaardig ijzer en mangaan, met name als deze in organische complexen voorkomen;
- c. desinfectie van water, voornamelijk wanneer desinfectie met een persistent desinfectiemiddel uitgevoerd moet worden.

In 1977 is door Fuchs (lit. 9.5) een enquête gehouden over de toepassing van  $\text{ClO}_2$  bij waterleidingbedrijven in enkele Europese landen. De resultaten zijn vermeld in tabel 9.1.

Tabel 9.1 - Doelstelling van de toepassing van ClO<sub>2</sub> in enkele Europese landen

Doelstelling	aantal bedrijven				
	Duitsl.	Gr. Britt.	Frankr.	Zwitserl.	Oostenr.
Bactericide werking	33	5	22	12	2
Veiligheidsdesinfectie	22	4	1	3	2
Smaakverbetering	9	4	12		
Ontijzering	2		5		
Verwijdering organische stoffen			10		
Reukverwijdering		3	10		
Kleurverbetering			10		
Viricide werking			6		
Ontmanganing	2		2		
Troebelheidsverwijdering			1		

### 9.2.3 Het desinfecterend vermogen van ClO<sub>2</sub>

Van ClO<sub>2</sub> is bekend dat het een sterk desinfectiemiddel is. Reeds in de jaren veertig is het bactericide vermogen van ClO<sub>2</sub> onderzocht door Ridenour e.a. (lit. 9.6, 9.7 en 9.8). Uit deze onderzoeken zijn de volgende conclusies te trekken:

- met behulp van ClO<sub>2</sub> is het mogelijk E-coli even efficiënt te inactiveren als met chloor. De werking van ClO<sub>2</sub> is in tegenstelling tot chloor, in een pH-gebied van 6 tot 10 onafhankelijk van de pH.
- ClO<sub>2</sub> is effectiever dan vrij chloor voor de verwijdering van B subtilis, B mesentericus en B megatherium.
- ClO<sub>2</sub> is tegen het poliovirus even effectief als vrij chloor.

In latere jaren zijn deze conclusies in grote lijnen bevestigd door Berndt (lit. 9.9 en 9.10), Bedulevich e.a. (lit. 9.11), Cronier e.a. (lit. 9.12) en Benarde e.a. (lit. 9.13 en 9.14). Wel worden aan ClO<sub>2</sub> sterker virusdodende eigenschappen toegekend dan aan chloor.

Morris (lit. 9.15) heeft de resultaten van bovenstaande onderzoeken en tevens de resultaten van Warriner (lit. 9.16) en Fair e.a. (lit. 9.17) samengevat. Hij vermeldt de ClO<sub>2</sub>-concentratie die nodig is om in 10 minuten 99 % afdoding te krijgen. De gegevens zijn vermeld in tabel 9.2.

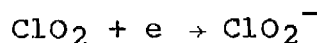
Tabel 9.2 - Bactericide effect van ClO<sub>2</sub>

Micro-organisme	temp °C	pH -	Ct <sub>99</sub> 10 min, mg/l	ref
<u>Escherichia coli</u>	5	6,5	0,4	9.13
	5	7	0,5	9.12
	10	6,5	0,25	9.14
	15	7	0,38	9.12
	20	6,5	0,18	9.14
	25	7	0,28	9.12
	25	8,5	0,06	9.14
	32	6,5	0,10	9.14
	Poliovirus 3	20	5,6	5
20		7,1	2	9.16
20		8	0,3	9.16
Poliovirus 1	5	7	5,5	9.12
	15	7	5,5	9.12
	21	4,5	2,5	9.12
	21	7	1,5	9.12
	21	9	0,4	9.12
	25	7	1,1	9.12
Coxsackie Virus A9	15	7	0,3	9.12
Enystolytica cysten	23	7	53	9.17
Bacillus sporen	23	7	30	9.17

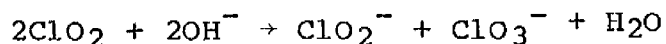
Om zowel toxicologische als organoleptische redenen zal de maximaal toepasbare dosis voor de drinkwaterbereiding circa 0,2 mg/l bedragen. Om deze reden geeft tabel 9.2 slechts zeer beperkte informatie over de desinfecterende eigenschappen van ClO<sub>2</sub> onder condities corresponderend met die van de drinkwaterbereiding.

#### 9.2.4 Anorganische reactieproducten van ClO<sub>2</sub>

Bij reacties van chloordioxyde in water kunnen chloriet en chloraat ontstaan. Chloriet ontstaat voornamelijk als gevolg van de oxydatiereacties van chloordioxyde met verontreinigingen volgens de reactie:

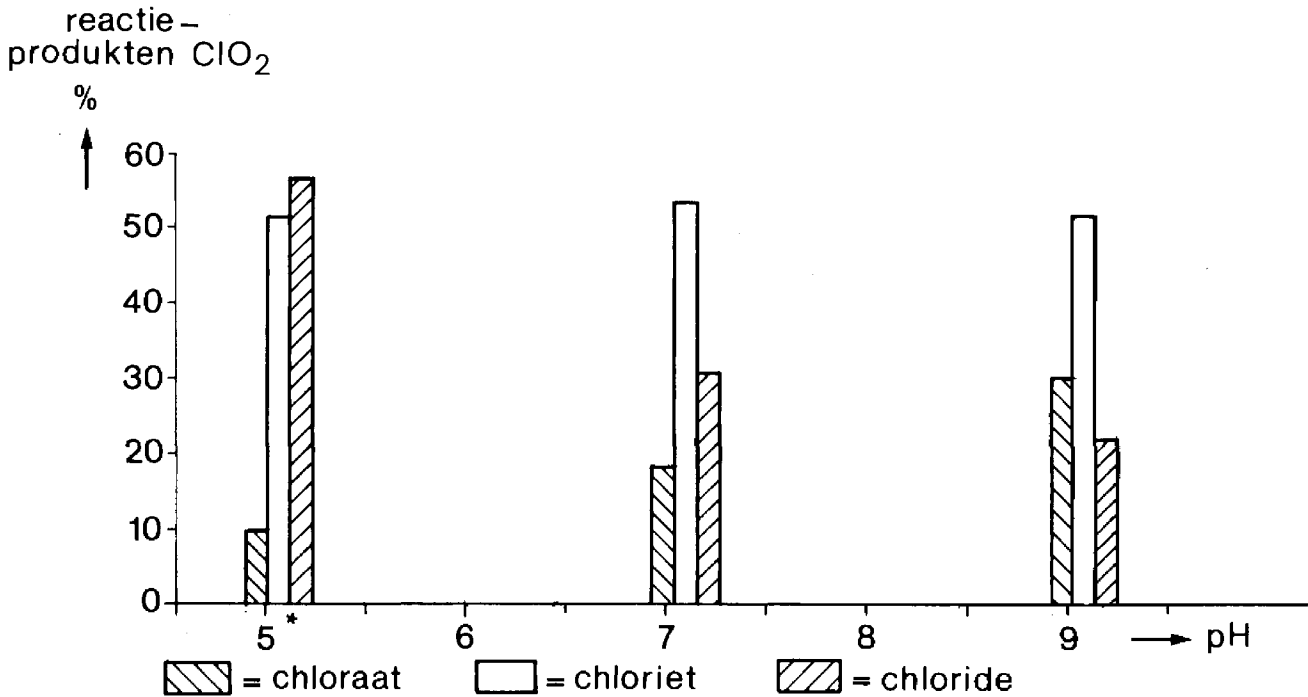


Alleen bij zeer lage pH wordt ClO<sub>2</sub> volledig gereduceerd tot chloride. Bij de drinkwaterbereiding is dit echter niet het geval. Bij hoge pH (pH > 10) vindt de volgende disproportioneeringsreactie plaats:



Tenslotte kunnen onder invloed van licht als gevolg van fotochemische reacties chloriet, chloraat, chloride en waterstofperoxyde worden gevormd (lit. 9.18).

Miltner (lit. 9.19) heeft bij verschillende pH's het gehalte aan Cl<sup>-</sup>, ClO<sub>2</sub><sup>-</sup> en ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> bepaald na behandeling van gecoaguleerd rivierwater met ClO<sub>2</sub>. De resultaten zijn weergegeven in afbeelding 9.1. Bij een pH van 5 worden op niet verklaarde wijze meer dan 100 % reactieproducten teruggevonden.



12054.05.40

Fig. 9.1 - Het gehalte aan chloraat, chloriet en chloride als functie van de pH in met  $\text{ClO}_2$  behandeld gecoaguleerd rivierwater (volgens Miltner, lit. 9.19)

Ook bij de dosering van  $\text{ClO}_2$  aan het water kan reeds  $\text{ClO}_3^-$  en  $\text{ClO}_2^-$  geïntroduceerd worden. De hoeveelheid chloriet hangt sterk af van het rendement van de bereidingsmethode van  $\text{ClO}_2$ . Met name een laag rendement bij de zure bereidingsmethode kan een niet verwaarloosbare toename van de chlorietconcentratie in het water veroorzaken. De introductie van chloraat vindt meestal zijn oorzaak in het gebruik van verontreinigd chloriet.

De concentraties van  $\text{ClO}_2$  en de anorganische reactieproducten in drinkwater worden sterk bepaald door de plaats in de zuivering van de  $\text{ClO}_2$ -dosering. Bij gebruik van  $\text{ClO}_2$  als nadesinfectiemiddel kan waarschijnlijk met een vrij lage dosering wor-

den volstaan (enige tiende milligrammen per liter). Hierdoor worden ook chloriet en chloraat op dit concentratieniveau aangetroffen. Er bestaat een grote behoefte aan bepalingsmethoden voor  $\text{ClO}_2$ , chloriet en chloraat in dit concentratiegebied. Tot op heden is er nog geen goede analysemethodiek voorhanden. Wellicht bieden polarografie of ionenchromatografie mogelijkheden.

Vooraf door het ontbreken van een goede analyse-techniek is over het gedrag van  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{ClO}_2^-$  en  $\text{ClO}_3^-$  in verschillende zuiveringsprocessen, zoals oxydatie en adsorptie, weinig bekend. Oriënterend onderzoek (lit. 9.20) heeft aangetoond dat chloriet bij koolfiltratie wordt omgezet in chloride. DWL Rotterdam heeft aangetoond dat bij ozonisatie chloriet wordt omgezet in chloraat.

#### 9.2.5 Organische reactieproducten van $\text{ClO}_2$

Aan de reactie tussen  $\text{ClO}_2$  en verschillende organische stoffen is veel aandacht besteed (lit. 9.2, 9.4, 9.15, 9.21 en 9.22). De meeste experimenten zijn echter uitgevoerd onder condities, die niet representatief zijn voor de drinkwaterbereiding ten aanzien van concentratie, pH en temperatuur.

Over de oxydatiereacties van  $\text{ClO}_2$  bestaan twee meningen. Miller (lit. 9.21) veronderstelt een elektrofiel reactiemechanisme, waarbij soortgelijke reactieproducten worden gevormd als bij ozonisatie. Daarnaast bestaat de mening dat de oxydatie met chloordioxyde verloopt via een radicaalreactie.

Uit oogpunt van de volksgezondheid is de vorming van gehalogeneerde organische stoffen bij de toepassing van  $\text{ClO}_2$  van groot belang. Er zijn sterke aanwijzingen dat onder omstandigheden, die bij de drinkwaterbereiding gebruikelijk zijn, toepassing



van  $\text{ClO}_2$  niet of nauwelijks leidt tot de vorming van THM (lit. 9.15, 9.21, 9.23 en 9.24). Dit blijkt ook uit onderzoek naar de toepassing van  $\text{Cl}_2$  en  $\text{ClO}_2$  voor de behandeling van oppervlaktewater (De Greef e.a., 9.25).

Miller (9.21) en Masschelein (9.4) tonen echter bij reactie met  $\text{ClO}_2$  wel de vorming van gechloreerde verbindingen aan. Lindgren (lit. 9.26) geeft als oorzaak voor de vorming van gechloreerde verbindingen bij gebruik van  $\text{ClO}_2$  het ontstaan van  $\text{HOCl}$  tijdens de reactie van chloriet met organische stoffen. Morris (lit. 9.15) kent een nucleofiel karakter toe aan de binding tussen organische stoffen en chloriet, waardoor via substitutie van een chlooratoom een gechloreerd produkt kan ontstaan.

Noack en Doerr (lit. 9.27) geven een uitgebreide beschrijving over de reactie van  $\text{ClO}_2$  met fenolen. Als eindprodukten worden chinonen en organische zuren gevormd, als tussenprodukten kunnen echter chloorfenolen ontstaan (lit. 9.15, 9.22). Deze chloorfenolen kunnen als eindprodukt worden gevormd als de  $\text{ClO}_2$ /fenol-verhouding zeer laag is. Naast chloorfenolen zijn als stoffen, die consequenties zouden kunnen hebben voor de gezondheid, enige chinonen en 1,2-epoxyverbindingen aangetoond (lit. 9.4, 9.15, 9.22 en 9.27).

Behalve de reactie met fenol is ook de reactie bestudeerd tussen  $\text{ClO}_2$  en aminen, alcoholen, ketonen, aldehyden en organische zuren. In de groep organische aminen zijn de tertiaire aminen het reactiefst, waarbij aldehyden en secundaire aminen worden gevormd. Secundaire aminen reageren veel langzamer, primaire aminen reageren in het geheel niet met  $\text{ClO}_2$  (lit. 9.18, 9.22). Aldehyden worden geoxydeerd tot organische zuren.  $\text{ClO}_2$  blijkt in

verdunde waterige oplossing niet te reageren met aminozuren, alcoholen, ketonen, organische zuren en alifaten (onverzadigd zowel als verzadigd)(lit. 9.13).

#### Discussie

##### 9.2.6

In de voorgaande paragrafen is aandacht besteed aan enige aspecten van het gebruik van  $\text{ClO}_2$ . Gezien de eigenschappen van  $\text{ClO}_2$  zal dit middel bij gebruik altijd ter plaatse bereid moeten worden. Hierbij moet rekening worden gehouden met het feit dat  $\text{ClO}_2$  in de gasfase bij een concentratie hoger dan 10 vol % explosief is. Afhankelijk van de bereidingswijze zal het  $\text{ClO}_2$  verontreinigd kunnen zijn met chloor, chloriet en (weinig) chloraat.

In een aantal West-Europese landen wordt  $\text{ClO}_2$  al enige jaren toegepast. De voornaamste toepassing berust op de uitstekende bactericide werking van  $\text{ClO}_2$ , al wordt het middel ook toegepast voor de omzetting van organische stoffen waarbij reuk-, smaak- en kleurstoffen worden afgebroken.

In veel gevallen is  $\text{ClO}_2$  qua bacteriologische werking even effectief als chloor, in enige gevallen zelfs effectiever. Een additioneel voordeel is dat  $\text{ClO}_2$  onder praktijkomstandigheden veel minder pH-gevoelig is dan chloor.

$\text{ClO}_2$  vormt zowel anorganische als organische nevenprodukten. De anorganische nevenprodukten zijn voornamelijk chloriet en chloraat, welke onder andere worden gevormd door de disproportioneering van  $\text{ClO}_2$  bij hoge pH. Dit is voor de praktijk echter niet van belang.  $\text{ClO}_2$  vormt veel minder organohalogenen dan chloor. Er worden geen THM gevormd terwijl ook de  $\text{EOCl}$ - en  $\text{AOCl}$ -gehalten duidelijk lager liggen dan bij het gebruik van chloor. Wel

kunnen in bepaalde gevallen chloorfenolen worden gevormd. Als andere reactieproducten komen chinonen en 1,2-epoxyverbindingen voor.

In hoofdstuk 2 is reeds uitgebreid ingegaan op de toxicologische aspecten van  $\text{ClO}_2$  en de anorganische en organische nevenproducten. De informatie over deze stoffen blijkt nog erg onvolledig te zijn. Dit heeft aanleiding gegeven tot vrij strenge beperkingen bij de toepassing van  $\text{ClO}_2$  voor de desinfectie van drinkwater in vele landen. In Duitsland is een maximale dosering van 0,1 mg/l  $\text{ClO}_2$ , in België is een maximale dosis van 0,25 mg/l aanbevolen (lit. 9.4). In Noorwegen is de toepassing van  $\text{ClO}_2$  ten behoeve van de drinkwaterdesinfectie zelfs in het geheel verboden (lit. 9.28).

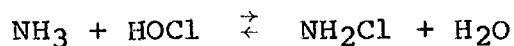
In Amerika is veel onderzoek verricht naar de toxicologische aspecten van het gebruik van  $\text{ClO}_2$  (lit. 9.29 - 9.31). Op grond hiervan is in eerste instantie een maximale dosering voor drinkwaterdesinfectie van 1 mg/l  $\text{ClO}_2$  voorgesteld. Later is door de National Academy of Science aanbevolen de norm te baseren op het maximaal toelaatbare restgehalte aan  $\text{ClO}_2$  en  $\text{ClO}_2^-$ . Rekening houdend met een veiligheidsfactor van 100 leidde dit tot restgehalten van 0,3 mg/l  $\text{ClO}_2$  en 0,21 mg/l  $\text{ClO}_2^-$  (lit. 9.32). In afwachting van de resultaten van verdere studies heeft de EPA bovengenoemd voorstel in beraad gehouden.

Vooraf op toxicologisch gebied is nader onderzoek naar de neveneffecten van  $\text{ClO}_2$  dus dringend gewenst. De uitkomsten van deze onderzoeken zullen sterk bepalend zijn voor de toepassing van  $\text{ClO}_2$  op grote schaal.

### 9.3 Het gebruik van monochlooramine

#### 9.3.1 Bereiding

In de praktijk worden chlooramines bereid door aan het water zowel ammoniak als chloor te doseren. Bij de bereiding wordt er naar gestreefd monochlooramine te vormen. De produktie verloopt via de volgende reactievergelijking



Monochlooramine ontstaat bij een gewichtsverhouding chloor/ammonium van 3 : 1 à 4 : 1. De optimale pH van de reactie is 7 à 8.

Bij grotere chloor/ammoniumverhoudingen en bij lagere pH ontstaan dichlooramine en eventueel het ongewenste trichlooramine. Direct boven een gewichtsverhouding van 3 : 1 à 4 : 1 daalt tevens het totale chloorgehalte. Het verloop van het chloorgehalte als functie van de chloordosis wordt weergegeven door de breekpuntkromme. Hierop is in hoofdstuk 5 uitgebreid ingegaan.

De reactiesnelheid van de vorming van monochlooramine is redelijk hoog. Bij pH 7-8 is de reactie binnen 1 minuut voor 90 % voltooid (lit. 9.33). De snelheid van de vorming van dichlooramine is bij pH 7-8 aanzienlijk lager.

#### 9.3.2 Toepassing van monochlooramine bij de drinkwaterbereiding

Monochlooramine is voor het eerst gebruikt tijdens de eerste wereldoorlog in Denver (Colorado) om nagroei in het distributiesysteem tegen te gaan (lit. 9.2).

In de dertiger jaren is de toepassing van chloor-

amine in de Verenigde Staten vrij populair geworden omdat bij het gebruik van chloor door reactie met fenolen het water een "chloorfenol"-reuk of smaak kreeg. Tijdens de tweede wereldoorlog nam de toepassing van het chlooramineproces sterk af als gevolg van de ammoniakschaarste. Nadien heeft dit proces nooit meer de omvang van de dertiger jaren bereikt.

In Europa is het chlooramineproces bij de drinkwaterbereiding zelden gebruikt. Bij de transportchloring van ammoniumhoudend rivierwater vindt de eigenlijke desinfecterende werking echter plaats door het gevormde monochlooramine.

### 9.3.3 Het desinfecterend vermogen van monochlooramine

Monochlooramine is een zwak desinfectiemiddel. De beperkte bactericide werking is reeds in de veertiger jaren aangetoond door Butterfield en Wattie (lit. 9.34). Uit hun studie bleek dat bij toepassing van gelijke doseringen toepassing van chlooramine een honderdmaal langere contacttijd vereiste dan de toepassing van chloor om dezelfde inactivering van coliformen te bereiken. Deze resultaten zijn door Siders e.a. (lit. 9.35) bevestigd. Het beperkte desinfecterende vermogen van chlooramine ten opzichte van virussen en *Entamoeba histolytica* is aangetoond door Fair (lit. 9.17).

Kelly en Sanderson (lit. 9.36) hebben gevonden dat bij een gehalte van 1 mg/l chlooramine bij pH 10 een contacttijd van 6-8 uur en bij pH 7 een contacttijd van 4 uur vereist is om 99,7 % verwijdering van het poliovirus te effectueren. Siders e.a. (lit. 9.35) toonden aan dat van een reductie van het aantal enterovirussen van 99 % in 20 minuten een chlooraminegehalte van 60 mg/l nodig is. Vanwege het beperkte desinfecterende vermogen van

chlooramine heeft de EPA in de "National Interim Primary Water Regulations: Control of THM in Drinking Water" (lit. 9.32) aanbevolen chlooramine niet als primair desinfectiemiddel te gebruiken. Chlooramine is wel bruikbaar als een conserveermiddel om nagroei tijdens drinkwatertransport tegen te gaan wanneer het water al aan alle bacteriologische normen voldoet.

#### 9.3.4 Organische reactieproducten van chlooramine

De problematiek van de THM-vorming bij de desinfectie met chlooramines is bestudeerd door Stevens e.a. (lit. 9.36). De proeven zijn uitgevoerd met onbehandeld water van de Ohio met chloor en monochlooramine als desinfectiemiddel. Na een contacttijd van 72 uur werd in het met chloor behandelde water 160 µg/l THM gevonden. Het met chlooramine behandelde water bevatte 16 µg/l THM. In 1975 is in het kader van de "National Organics Reconnaissance Survey" (lit. 9.37) in de USA het drinkwater van 80 waterleidingbedrijven onderzocht. Hierbij gebruikten 10 bedrijven chlooramine. Bij deze bedrijven varieerde het THM-gehalte van 1-81 µg/l (gem. 19 µg/l). Bij de bedrijven die breekpuntchloring toepasten kwamen THM-gehalten tot 472 µg/l (gem. 72 µg/l) voor. De reden van de relatief hoge THM-gehalten in het water van enkele chlooramine gebruikende bedrijven is het feit dat hierbij eerst chloor wordt gedoseerd en daarna pas ammonium.

Naar de vorming van andere organische reactieproducten bij de toepassing van chlooramine is nauwelijks onderzoek verricht. Burttschell (lit. 9.38) constateert een vorming van chloorfenolen door reactie van chlooramine met fenol.

Margerum en Gray (lit. 9.39) vinden onder voor

drinkwateromstandigheden gebruikelijke condities de vorming van N-chloorglycine door reactie van monochlooramine met glycine. Zij veronderstellen dat de reactie plaatsvindt via een hydrolyse van monochlooramine onder vorming van ammonium en HOCl. De evenwichtsconstante van deze hydrolyse-reactie is echter zeer laag ( $6,7 \cdot 10^{-12}$ ).

### 9.3.5 Discussie

In de voorgaande paragrafen is aandacht besteed aan enige aspecten van het gebruik van monochlooramine. Chlooramine wordt bereid door achtereenvolgens ammonium en chloor ofwel chloor en ammonium aan het water toe te voegen. Gezien de THM-problematiek verdient de eerste methode de voorkeur.

Voorals in de USA is in de dertiger jaren uitgebreid gebruik gemaakt van het chlooramineproces. Na 1940 is het gebruik duidelijk afgenomen. In Europa wordt het chlooramineproces slechts incidenteel toegepast. Meestal berust de toepassing op een lage chloordosering aan ammoniumhoudend water. Het desinfecterend vermogen van chlooramine is gering. Daarom is het vooral geschikt als conserveringsmiddel tijdens transport en minder geschikt als hoofdesinfectiemiddel.

Er is weinig onderzoek verricht naar de vorming van organische reactieproducten door de toepassing van chlooramine. Er komen lage THM-gehalten voor. In hoofdstuk 2 is reeds ingegaan op de toxicologische aspecten van monochlooramine. De beschikbare gegevens zijn zeer beperkt en soms tegenstrijdig. Nader onderzoek op dit gebied is gewenst.

Evenals voor  $\text{ClO}_2$  is er dus een groot hiaat in de kennis op toxicologisch gebied. Hiervan zal een meer uitgebreide toepassing van chlooramine, waarbij vooral gedacht moet worden aan de transport-

desinfectie, sterk afhangen.

#### 9.4 Conclusies

Chloordioxyde lijkt een van de meest hoopvolle alternatieven voor chloor ten behoeve van de transport-, hoofd- en nadesinfectie wanneer een persistent desinfectiemiddel moet worden toegepast. De voornaamste redenen hiervoor zijn een sterk desinfecterend vermogen, dat vrij onafhankelijk van de pH is; een lage vervalsnelheid en het ontbreken van de vorming van THM.

Er zijn echter enige belangrijke vragen in verband met de toepassing van ClO<sub>2</sub>. Hiertoe behoren de vorming van potentieel schadelijke stoffen tijdens de reactie met organische stoffen en de problematiek van de toxicologische effecten van ClO<sub>2</sub>, chloriet en chloraat in drinkwater.

Monochlooramine is te karakteriseren door een zwak desinfecterend vermogen en een lage vervalsnelheid. Hierdoor is het met name te gebruiken ten behoeve van de transportdesinfectie, waarbij geen volledige desinfectie noodzakelijk is.

Voordat tot toepassing van het chlooramineproces kan worden overgegaan dient de problematiek van de toxiciteit van chlooramine en eventuele reactieproducten in het drinkwater opgehelderd te worden.

#### 9.5 Aanbevelingen

De in dit hoofdstuk beschreven informatie over de eigenschappen van chloordioxyde en chlooramines geeft aanleiding tot de volgende aanbevelingen voor verder onderzoek:

- onderzoek naar het desinfecterend vermogen van ClO<sub>2</sub> bij praktijkdoseringen;



- onderzoek naar de vorming van potentieel schadelijke organische stoffen bij het gebruik van  $\text{ClO}_2$ ;
- onderzoek naar de toxicologische effecten van  $\text{ClO}_2$ , chloriet, chloraat en de organische reactieproducten;
- onderzoek naar de toxiciteit van chlooramine;
- onderzoek naar de vorming van organische reactieproducten bij het gebruik van chlooramine.

In algemene zin verdient het aanbeveling het gebruik van  $\text{ClO}_2$  en chlooramine nader te onderzoeken voor gebruik bij de transportchlooring, terwijl het gebruik van  $\text{ClO}_2$  tevens nader overwogen dient te worden voor de nadesinfectie.

LITERATUUR

- 9.1 Sybrandi J.C., Meijers A.P., Graveland A., Poels C.L.M., Rook J.J., Piet G.J.: Problematiek Haloformen. Mededeling nr. 57 van het KIWA, Rijswijk 1978.
- 9.2 Symons J.M. e.a.: Ozone, chlorinedioxide and chloramines as alternative to chlorine for disinfection of drinking water. In "Water Chlorination, Environmental Impact and Health Effects "Vol 2, Ann. Arbor Sc 1978.
- 9.3 White G.C.: Handbook of chlorination. Van Nostrand Reinhold Cy, New York 1972.
- 9.4 Masschelein W.J., Rice R.G.: Chlorinedioxide Chemistry and Environmental Impact of Oxychlorine Compounds, Ann. Arbon Sc 1979.
- 9.5 Fuchs E.: Studie über die Anwendung von Ozon und Chlordioxide in Wasserverlangung von west-europäische Ländern. Gas-Wasser-Abwasser 58, 674-676 (1978).
- 9.6 Ridenour G.M., Ingols R.S.: Inactivation of Polyomyelitis virus by free chlorine. Am J. Publ. Health 36, 639-646 (1946).
- 9.7 Ridenour G.M., Ingols R.S.: Bactericidal Properties of chlorinedioxide. JAWWA 33, 564-567 (1947).
- 9.8 Ridenour G.M., Armbruster E.H.: Bactericidal effects of chlorinedioxyde on some common water pathogenes and other organisms. JAWWA 41, 537-550 (1949).
- 9.9 Berndt H.: Investigation in the treatment and disinfection of water with chlorinedioxide. Arch Hyg. Bact. 149, 10-43 (1965).
- 9.10 Berndt H.: Wasserbehandlung mit Chlordioxide. Zentrallblatt für Bacteriologie 191, 356-362 (1963).

- 9.11 Bedulevich T.S., Svetlakova M.N.,  
Trahtman M.U.V.: New data on the use of chlorinedioxide in water purification. *Gigiena i Sanit.* 19, 14-17 (1965).
- 9.12 Cronier S., Scarpino P.V., Zinh M.L.: Chlorinedioxide destruction of bacteria and viruses in water. In "Water chlorination environmental impact and health effects" Vol 2. *Ann Arbon Sc*, (1978).
- 9.13 Benarde M.A. e.a.: Chlorinedioxide disinfections: Temperature effects. *J. Appl. Bacteriol* 30, 153-167 (1967).
- 9.14 Benarde M.A. e.a.: Kinetics and mechanism of bacterial disinfection of chlorinedioxide. *Appl. microbiol* 15, 257-265 (1967).
- 9.15 Morris J.C.: Chlorinedioxide. RID-Mededeling.
- 9.16 Warriner T.R.: Inactivering at poliovirus med. chlordioxid. *Publ. A 67*, Institute for Vattenforsch. 284-290 (1967).
- 9.17 Fair G.M., Chang S.C., Morris J.C.: Disinfection of water and related substances. Final report to the committee of medical research. *Nat. Res Counc*, Washington D.C. (1945).
- 9.18 Rosenblatt D.H.: Chlorinedioxide: Chemical and physical properties. In "Ozone/chlorinedioxide oxidation products of organic material. International Ozone Institute, Cleveland 1978.
- 9.19 Miltner R.J.: Measurement of chlorinedioxide and related products USEPA-rapport, januari 1979.
- 9.20 USEPA: Progress report, July 1980.
- 9.21 Miller G.W. e.a.: An assessment of ozone and chlorinedioxide technologicis for treatment of municipal water supplies. EPA 600/2-78-174 (1978).

- 9.22 Gordon G., Kieffer R.G., Rosenblatt D.H.: The chemistry of chlorinedioxide. In "Progress in inorganic chemistry" vol. 15, John Wiley and Son, New York 1972.
- 9.23 Mallevalle J.: Ozonation de substances de type humique dans les eaux. In "Proc 2nd Int. symp. on Ozone Techn.. International Ozone Institute, Cleveland, 1976.
- 9.24 Blanck C.A.: Trihalomethane reduction in operating water treatment plants. JAWWA 71, 525-528 (1979).
- 9.25 Greef E. de, Morris J.C., Kreijl C.F. van, Morra C.F.H.: Health effects in the chemical oxidation of polluted water. In "3e Conf. on water chlorination" Colorado Springs, 1979.
- 9.26 Lindgren B.O., Ericsson B.: Reaction of chlorinedioxide with phenols: Formation of epoxyketones from mesitol and 2,6-xylenol. Acta Chem. Scand. 23, 3451-3460 (1969).
- 9.27 Love O.T. e.a.: Treatment for the prevention or removal of THM in drinking water. In "Interim guide for the control of chloroform and other trihalomethanes. MSGPO 757-056/5411, 1976.
- 9.28 Samdel J.E.: Water treatment and examination in Norway. Water Treatm. Exam. 21, 309-314 (1972).
- 9.29 Hefferman W.D., Guion C., Bull R.J.: Oxidative damage to the erythrocyte induced by sodiumchlorite in vitro. J. Envir. Pathol. Toxicol 2, 1501-1510 (1979).
- 9.30 Hefferman W.D., Guion C., Bull R.J.: Oxidative damage to the erythrocyte induced by sodiumchlorite in vivo. J. Envir. Pathol. Toxicol 2, 1487-1499 (1979).

- 9.31 Bull R.J.: Health effects of alternate disinfectants and their reaction products. JAWWA 72, 299-303 (1980).
- 9.32 National Interim Primary Drinking Water Regulations; Control of trihalomethanes in drinking water, Final rule. Part III EPA, Federal register vol. 44, no. 231 (1979).
- 9.33 Morris J.C.: Modern chemical methods in water and waste water treatment, vol. 1. Intern. course in sanitary engineering, Delft, 1978.
- 9.34 Butterfield C.T., Wattie S.: Influence of pH and temperature on the survival of coliforms and enteric pathogens when exposed to chloramines. Public Health Rep. 61, 157-192 (1946).
- 9.35 Siders D.L. e.a.: Destruction of viruses and bacteria in water by monochloramine. Ann. Meeting Am. Soc. for Microbiol, Washington, 1973.
- 9.36 Stevens A.A. e.a.: Chlorination of organics in drinking water. JAWWA 68, 615 (1976).
- 9.37 Symons J.M. e.a.: National Organics Reconnaissance Survey for Halogenated Organics in Drinking Water. JAWWA 68, 634 (1976).
- 9.38 Burttschell R.H. e.a.: Chlorine derivatives of phenol causing taste and odor. JAWWA 51, 205-214 (1959).
- 9.39 Margerum W., Gray E.T.: Chlorination and the formation of N-chloro compounds in water treatment. 175th Am. Chem. Soc. Nat. Meeting, Anaheim, March 13-17, 1978.

10 EVALUATIE

10.1 Inleiding

In 1974 is door onderzoekers in Nederland en in het buitenland aangetoond dat bij chloring THM worden gevormd. Uit onderzoekingen is het vermoeden gerezen dat deze THM uit toxicologisch oogpunt minder gewenst zouden zijn. Op grond hiervan is onderzocht hoe de vorming van deze nevenprodukten beperkt zou kunnen worden.

In 1977 is door de ad hoc Werkgroep "Chloor" van het KIWA de situatie op dat moment geïnventariseerd. In zijn eindrapport, dat in 1978 verscheen, concludeerde de Werkgroep dat:

- voor desinfectie chloor slechts vervangen mag worden door een ander desinfectiemiddel dat minstens even effectief is en minder schadelijke neveneffecten heeft;
- THM op economisch verantwoorde wijze niet door beluchting, adsorptie en oxydatie te verwijderen zijn;
- reductie van het THM-gehalte geëffectueerd moet worden door precursorverwijdering voorafgaand aan de chloring en door beperking van het chloorgebruik onder handhaving van de nachloring.

Gebaseerd op zijn inventarisatie gaf de Werkgroep de volgende aanbevelingen met een hoge prioriteit:

- inventarisatie van de toxicologische aspecten van de desinfectie;
- inventarisatie van het chloorgebruik bij de Nederlandse waterleidingbedrijven;
- vaststelling van het THM-gehalte in drinkwater in Nederland;

- onderzoek naar de mogelijkheden de chloordosis voor transport- en breekpuntchloring te beperken;
- onderzoek naar de verwijdering van THM-precursoren.

Aan al deze punten is sinds 1978 veel aandacht besteed. Ook hebben THM-verwijdering en toepassing van alternatieve desinfectiemiddelen aandacht gekregen.

Naast de vorming van THM is in de loop der jaren de vorming van niet vluchtige organohalogenen sterk in de belangstelling komen te staan omdat juist deze groep van verbindingen toxicologisch verdacht bleek te zijn. Deze verbindingen zijn bepaald aan de hand van de somparameters adsorbeerbaar en extraheerbaar organisch chloor (AOCl en EOCl). Deze parameters zijn reeds bepaald bij het analytisch onderzoek naar de neveneffecten van de chloring in drinkwater in de periode 1979/1980. Ook bij meer recente onderzoeken aan zuiveringsprocessen is hier aandacht aan besteed. Meer informatie op dit gebied te zamen met de uitvoering van mutageniteitstesten is echter dringend gewenst.

De verrichte inventarisaties en onderzoeken hebben geleid tot de volgende gegevens.

## 10.2 Toxicologische gegevens

In de literatuur is slechts een zeer beperkte hoeveelheid informatie voorhanden over de toxicologische effecten van chloor, chloordioxyde, chlooramine en hun reactieprodukten. Uit de beschikbare informatie is af te leiden dat bij het gebruikelijke concentratieniveau aan desinfectiemiddel er geen acuut of chronisch toxische effecten te verwachten zijn. De desinfectiemiddelen zelf zijn ook

niet carcinogeen. De enige carcinogene stof die als reactieprodukt is aangetoond is chloroform.

Wel leidt het gebruik van desinfectiemiddelen tot de vorming van mutagene stoffen, waarbij chloor meer mutageniteit introduceert dan chloordioxyde of chlooramine. Epidemiologisch onderzoek heeft tot op heden alleen suggesties opgeleverd voor een relatie tussen reactieprodukten van chloring en tumoren van blaas, dikke darm en endeldarm. Causale verbanden zijn echter nog niet gevonden.

De verhoging van het mutagene effect en de mogelijke relatie tussen de vorming van reactieprodukten van chloring en tumorvorming van blaas, dikke darm en endeldarm duiden op een potentieel gevaar voor de volksgezondheid, zodat een verlaging van het gehalte aan reactieprodukten dient te worden nagestreefd.

Er is echter geen reden aanwezig om op dit moment de chemische desinfectie op toxicologische gronden achterwege te laten, indien deze om bacteriologische redenen noodzakelijk is. Ook is op dit moment op toxicologische gronden geen voorkeur uit te spreken voor chloor, chloordioxyde of chlooramine. Nader onderzoek naar de vorming, aanwezigheid en betekenis van toxicologische stoffen is dringend gewenst. Resultaten van dit onderzoek te zamen met epidemiologische gegevens kunnen in de toekomst wellicht leiden tot een aanbeveling op toxicologische gronden.

### 10.3 Inventarisatie

In 1979 bleek het chloorgebruik terug te zijn gebracht tot 1249 ton/jaar terwijl in 1976 nog 2108 ton/jaar werd gebruikt. Deze reductie van 41 % is vooral veroorzaakt door een sterke afname van het chloorgebruik bij de transportchloring. De



dosis voor de nachloring is nagenoeg gelijk gebleven.

Deze reductie van het chloorgebruik is mede van invloed geweest op de hoogte van het THM-gehalte. In 1976 kwamen gehalten boven de 100 µg/l voor. In 1979/1980 was het hoogst gemeten gehalte 53 µg/l. In de periode 1979-1980 zijn bij alle chloorgebruikende Nederlandse waterleidingbedrijven de neveneffecten van de chloring gekwantificeerd. Het THM-gehalte in drinkwater bedroeg maximaal 53 µg/l. De samenstelling aan THM bleek sterk samen te hangen met de mate van zuivering voorafgaand aan de chloring. Bij verder gezuiverd water werden sterker gebromeerde THM gevormd. Een eenduidig kwantitatief verband tussen THM-gehalte en chloordosis bleek niet aan te tonen; wel had vooral de nachloring een sterke invloed op het THM-gehalte.

In het drinkwater kwamen EOCl-gehaltenes tot maximaal 11 µg/l en AOCl-gehaltenes tot maximaal 140 µg/l voor. Vooral het AOCl-gehalte was hoog ten opzichte van het THM-gehalte. Oriënterend toxicologisch onderzoek heeft aangetoond dat de fractie niet vluchtige gehalogeneerde verbindingen, die door het AOCl-gehalte wordt weergegeven, een verhoging geeft van het mutagene effect in de Amestest. Daarom verdient vooral deze groep van verbindingen nader onderzoek.

Ook is het THM-precursorgehalte gemeten als de THMFP ("Tri Halo Methane Formation Potential") bepaald. De THMFP bedroeg gemiddeld 0,3-2,9 µmol/l. Hiervan werd 1-50 % omgezet in THM en wel 1-4 % bij de grondwaterverwerkende bedrijven en 21-50 % bij de oppervlaktewaterbedrijven. Een groot deel van de THMFP was dus niet omgezet in THM, zodat dus niet het precursorgehalte maar de chloordosis

bepalend was voor het THM-gehalte in het drinkwater.

Uit de verrichte inventarisatie is af te leiden dat de concept-aanbeveling van de VEWIN voor het THM-gehalte van 0,55  $\mu\text{mol/l}$  nergens overschreven is. Onveranderd dient er echter naar gestreefd te worden het THM-gehalte zo ver mogelijk te reduceren. In toxicologisch opzicht is het AOC1-gehalte waarschijnlijk nog belangrijker dan het THM-gehalte. Ook deze parameter dient daarom frequent bepaald te worden.

Tenslotte bleek in de meeste gevallen precursorverwijdering niet te leiden tot een reductie van het THM-gehalte onder praktijkomstandigheden. Veeleer bleek de chloordosis bepalend te zijn voor het THM-gehalte.

#### 10.4 Maatregelen

Vanaf 1977 is veel onderzoek verricht naar de maatregelen die genomen kunnen worden om de neveneffecten van de chloring te beperken. Vooral de THM-vorming, THM-verwijdering en precursorverwijdering zijn onderzocht. Veel minder aandacht is besteed aan de vorming en verwijdering van andere gehalogeneerde verbindingen. Nader onderzoek op dit gebied is gezien de aard van de stoffen dringend gewenst. Uit modelonderzoek is gebleken dat er een relatie bestaat tussen de THM-vorming en de breekpuntkromme. Tot de top in de breekpuntkromme worden nauwelijks THM gevormd, direct daarboven vindt de sterkste THM-vorming plaats. In sterk gezuiverd water treedt reeds bij lage chloordoseringen een relatief sterke THMvorming op.

Dit beeld is bevestigd door in de praktijk verkre-

gen resultaten. Bij transportchloring met  $\text{Cl}_2/\text{NH}_4^+$ -verhoudingen van 2 à 3 worden nauwelijks THM gevormd. Transport- en breekpuntchloring met  $\text{Cl}_2/\text{NH}_4^+$ -verhoudingen van 15-40 leidt tot hoge THM-gehalten. De THM-vorming bij transportchloring is dus redelijk te beperken, breekpuntchloring blijft dus altijd samengaan met een hoog THM-gehalte. Nachloring van het reine water gaat met een lage chloordosis, altijd samen met een relatief sterke THM-vorming.

Eenmaal gevormd zijn THM slecht te verwijderen met een hoog verwijderingspercentage gedurende lange perioden. Oxydatie geeft nauwelijks enige verwijdering, beluchting en hyperfiltratie geven matige resultaten. Adsorptie aan actieve kool en alternatieve adsorptiemiddelen geven slechts gedurende relatief korte looptijden van de filters een goede verwijdering. Hierbij worden de THM beter verwijderd naarmate ze meer gebromeerd zijn. Een vrij sterke reductie van het THM-gehalte treedt op bij infiltratie. Een groot deel van de verwijdering wordt veroorzaakt door de tevens optredende beluchting. Tijdens de infiltratie zelf is de verwijdering van sterker gebromeerde THM het best.

THM-precursors worden goed verwijderd door hyperfiltratie. Alle andere bestudeerde processen, te weten beluchting, coagulatie, adsorptie, ionenwisseling, ozonisatie en infiltratie geven een beperkte of slechts gedurende korte tijd een goede verwijdering. Een gedeeltelijke precursorverwijdering leidt niet tot een verlaging van het THM-gehalte onder praktijkomstandigheden omdat in de praktijk de chloordosis en niet het precursorgehalte bepalend is voor de THM-vorming. Bovendien worden bij een sterke reductie van het precursorgehalte sterker gebromeerde THM gevormd, hetgeen uit gezondheidsoverwegingen ongewenst is.

Door deze constatering is precursorverwijdering van minder belang geworden en verdienen vooral de mogelijkheden tot de reductie van de dosis voor de nachloring nader onderzoek. Ook de bepaling van het precursorgehalte is hierdoor van minder belang. Van groot belang is hierdoor een bepaling voor het THM-gehalte, dat onder praktijkomstandigheden in het water voorkomt.

Van groot belang is de verwijdering van niet vluchtige organohalogenen, gemeten als het AOCl-gehalte. Koolfiltratie reduceert het AOCl-gehalte gedurende langere filterlooptijden dan het THM-gehalte. Ook infiltratie en hyperfiltratie geven een reductie van het AOCl-gehalte. Er is echter slechts een zeer beperkt aantal metingen voorhanden.

#### 10.5 Alternatieven

Naast de reeds besproken maatregelen staan ook enige andere mogelijkheden ter beschikking. Een van de mogelijkheden is de toepassing van alternatieve desinfectiemiddelen zoals chloordioxyde en chlooramine. Chloordioxyde zou gebruikt kunnen worden voor transport- en nadesinfectie, chlooramine voor de transportdesinfectie. Voordat een toepassing overwogen kan worden dienen de toxicologische neveneffecten nader onderzocht te worden. Ook kunnen ozon en UV-straling worden toegepast voor hoofd- respectievelijk nadesinfectie. Aan deze processen is in het kader van deze mededeling echter geen aandacht besteed.

Afhankelijk van de plaatselijke situatie kunnen bepaalde chloringen worden afgeschaft of worden vervangen door processen. Als voorbeelden kunnen genoemd worden de vervanging van de transportchlo-

ring door een transportzuivering en de vervanging van de breekpuntchloring door biologische processen, gekoppeld aan een selectief waterinnamebeleid. De algemene toepasbaarheid van deze processen dient nader onderzocht te worden.

Veel aandacht verdient de afschaffing van de nachloring. Indien de bacteriologische en virologische kwaliteit gewaarborgd is door de aanwezigheid van voldoende fysische, mechanische en biologische barrières kan deze mogelijkheid overwogen worden. Hierbij kan vooral gedacht worden aan bedrijven met langzame zandfiltratie als laatste zuiveringsstap. Deze procesgang wordt bij de Duinwaterleiding van 's-Gravenhage reeds jaren toegepast en heeft ook bij Gemeentewaterleidingen en de N.V. Watermaatschappij Zuid-West-Nederland ingang gevonden.

#### 10.6 Huidige stand van zaken

Het sinds 1977 verrichte werk heeft de inzichten in de problematiek sterk verdiept. Als chloor als desinfectiemiddel noodzakelijk is vormen de neveneffecten nog geen reden om de chloring af te schaffen. Wel wijzen een verhoging van het mutagene effect en mogelijke epidemiologische relaties op een potentieel gevaar voor de volksgezondheid, zodat de gehalten aan nevenprodukten zo laag mogelijk dienen te zijn. Meer onderzoek naar de neveneffecten en nevenreacties van chloor, chloordioxide en chlooramine en tevens ozon en UV-straling is gewenst.

Het chloorgebruik is in de periode 1976-1979 sterk teruggebracht, vooral bij de transportchloring. In 1979/1980 bleek het THM-gehalte nergens de concept-aanbeveling van de VEWIN te overschrijden.

Wel kwamen relatief hoge AOCl-gehalten voor.

De reductie van het chloorgebruik heeft geleid tot een reductie van het THM-gehalte. Vooral bij de nachloring worden echter nog veel THM gevormd, die naarmate de zuivering vollediger is meer broomhoudend zijn.

Eenmaal gevormde THM zijn slecht gedurende lange tijd te verwijderen. Alleen infiltratie en gedurende korte tijd koelfiltratie geven goede resultaten.

Ook THM-precursors zijn slecht te verwijderen. Een gedeeltelijke precursorverwijdering leidt niet tot een THM-reductie in de praktijk en leidt tot de vorming van sterker gebromeerde THM bij de nachloring.

Van groot belang is de vorming van niet vluchtige organohalogenen. Dit zowel gezien de aard als de hoeveelheid van de gevormde produkten. Over deze materie zijn echter nog weinig gegevens voorhanden. Deze groep van verbindingen verdient sterk de aandacht (bepaling AOCl, mutageniteitsonderzoek). Als additionele mogelijkheden kunnen alternatieve desinfectiemiddelen worden toegepast indien de neveneffecten van deze middelen dit mogelijk maken. Beperking of zelfs afschaffing van de chloring verdient overweging. In het bijzonder is dit het geval voor de afschaffing van de nachloring indien het totale zuiveringsproces dit mogelijk maakt.

#### 10.7 Toekomstige ontwikkelingen

Gebaseerd op de huidige situatie zijn nog enige belangrijke onderzoeksgebieden aan te duiden. Dit betreft:

- toxicologisch onderzoek naar de neveneffecten

- van chloor, chloordioxyde, chlooramine, ozon en UV-straling;
- onderzoek naar de vorming en eigenschappen van hoogmoleculaire organohalogenen;
  - onderzoek naar de verwijdering van hoogmoleculaire organohalogenen;
  - afschaffing van de nachloring indien voldoende barrières aanwezig zijn;
  - toepassing van alternatieve desinfectiemiddelen.

Op deze onderzoeksgebieden zal in hoofdstuk 11 nader worden ingegaan.

11 AANBEVELINGEN

In de voorgaande hoofdstukken zijn aanbevelingen voor nader onderzoek geformuleerd indien de aanwezige kennis uitgebreid dient te worden. Deze aanbevelingen zijn voor alle onderwerpen in paragraaf 11.1 bijeengebracht. Tenslotte is in paragraaf 11.2 een poging tot prioriteitstelling gedaan.

11.1 Aanbevelingen tot nader onderzoek

- Toxicologische aspecten van enkele desinfectiemiddelen voor drinkwater

1. Onderzoek naar de vorming, aanwezigheid en betekenis van genotoxische stoffen, die onder invloed van desinfectie van drinkwater gevormd worden.
2. Epidemiologisch onderzoek naar de eventuele relatie tussen de aanwezigheid van organohalogenen, die onder invloed van desinfectiemiddelen in drinkwater gevormd worden en bepaalde vormen van kanker.

- Gehalogeneerde verbindingen in Nederlands drinkwater gevormd door chloring

1. Onderzoek naar de beperking of achterwegelating van de nachloring.
2. Onderzoek naar de invloed van het bromidegehalte op de samenstelling van het THM-gehalte en op de samenstelling van het gehalte aan niet vluchtige organohalogenen.
3. Onderzoek naar de vorming en verwijdering van (niet vluchtige) organohalogenen door de gehele zuivering.



4. Onderzoek naar de werking en de neveneffecten van alternatieven voor chloor.
  5. Onderzoek naar de neveneffecten van de chemische desinfectie met behulp van toxiciteitstesten.
- Vorming van gehalogeneerde verbindingen tijdens de individuele chloringen en ozonisatie
1. Onderzoek naar de mogelijkheden het chloorgebruik van de transportdesinfectie te beperken. Hierbij doen zich achtereenvolgens de mogelijkheden voor:
    - a. toepassing van een transportzuivering;
    - b. toepassing van een intermitterende chloring;
    - c. gebruik van chloordioxyde of chlooramine.
  2. Onderzoek naar de neveneffecten van de nachloring door de uitvoering van organohalogenbepalingen en toxiciteitstesten.
  3. Onderzoek naar de mogelijkheden de nachloring te beperken, te vervangen door een behandeling met chloordioxyde of achterwege te laten.
  4. Onderzoek naar de vorming van gehalogeneerde verbindingen bij ozonisatie.
- Verwijdering van gehalogeneerde verbindingen
1. Onderzoek naar de verwijdering van niet vluchtige organohalogenen door infiltratie en adsorptietechnieken.
  2. Toepassing van alternatieve adsorptiemiddelen voor de verwijdering van vluchtige organohalogenen.
  3. Onderzoek naar de invloed van de nachloring volgend op de verwijdering van bij een eerste

chloring gevormde organohalogenen.

4. Onderzoek naar de toepassing van combinaties van processen (bijvoorbeeld verwijdering van trichlooretheen door een combinatie van beluchting en koolfiltratie).
5. Verkrijgen van meer informatie over de infiltratie, bijvoorbeeld voor wat betreft de invloed van beluchting voorafgaand aan infiltratie.

- Verwijdering en omzetting van THM-precursors

1. Opstellen van een uniform voorschrift voor een consumentgerichte THMFP-bepaling.
2. Onderzoek naar de vorming van organohalogenen bij een chloring volgend op verschillende mates van organische stofverwijdering.
3. Onderzoek naar de verwijdering van stoffen die bij chloring niet vluchtige organohalogenen vormen.
4. Onderzoek naar de gescheiden bepaling van organochloor en organobroom.

- Mogelijkheden tot aanpassing van de procesvoering

1. Onderzoek in hoeverre door het toepassen van coagulatie en snelfiltratie in alle gevallen de transportchloring achterwege kan blijven.
2. Onderzoek naar de optimalisatie van de ammoniumverwijdering door biologische processen.
3. Onderzoek naar de mogelijkheden de nachloring achterwege te laten of te vervangen door een toepassing van  $\text{ClO}_2$  of UV-straling. Ook virologische aspecten verdienen hierbij de aandacht.

- Toepassing van alternatieve desinfectiemiddelen

1. Onderzoek naar de vorming van potentieel schadelijke stoffen (chloriet, chloraat, organische reactieproducten) bij het gebruik van chloordioxyde.
2. Onderzoek naar de vorming van potentieel schadelijke stoffen bij het gebruik van chlooramine.
3. Onderzoek naar de toxiciteit van chloordioxyde en chlooramine.
4. Onderzoek naar de toepassing van chloordioxyde voor transport- en nadesinfectie.
5. Onderzoek naar de toepassing van chlooramine voor de nadesinfectie.

11.2 Prioriteitstelling

In paragraaf 11.1 zijn de aanbevelingen voor verder onderzoek per onderwerp gerangschikt. Door alle hoofdstukken heen komen drie onderzoeksgebieden zeer sterk naar voren.

Dit betreft:

- a. Onderzoek naar de vorming en verwijdering van niet vluchtige organohalogenen.
- b. Onderzoek naar de nachloring. Dit betreft zowel een nadere kwantificering van de neveneffecten van de nachloring als onderzoek naar de mogelijkheid de nachloring achterwege te laten of te vervangen door een toepassing van  $\text{ClO}_2$  of UV-straling. Hierbij dient de waterkwaliteit bacteriologisch en virologisch beoordeeld te worden.
- c. Onderzoek naar de transportchloring. Dit betreft de vervanging door een transportzuivering of de vervanging door een dosering van chloordioxyde of chlooramine.

Bij al deze onderzoeken speelt de kwantificering van het neveneffect een grote rol. Veel meer dan voorheen dienen hierbij mutageniteitstesten zoals de Amestest te worden toegepast ten behoeve van de beoordeling van de kwaliteit van het behandelde water.

Wat betreft de chemische parameters spelen, naast het THM-gehalte, parameters ter bepaling van niet vluchtige organohalogenen een zeer belangrijke rol. Hiertoe kunnen organohalogenen worden bepaald na adsorptie aan actieve kool (AOCl) of na isolatie op XAD (XOCl). Daarnaast is het zeer gewenst om evenals bij de THM een scheiding te kunnen aanbrengen tussen organochloor en -broom.

Tenslotte is er behoefte aan een kwantificering van de anorganische nevenprodukten van ClO<sub>2</sub>, chloriet en chloraat. Hiertoe dient in het concentratiegebied van 0,01 à 0,1 mg/l een analysemethode te worden ontwikkeld.

Bijlage 1: Verklarende woordenlijst

chromosoom aberratie	microscopisch waarneembare veranderingen in de structuur en/of aantal chromosomen.
chronisch toxisch	een stof wordt chronisch toxisch genoemd wanneer na herhaalde (meestal dagelijkse) toediening van kleine doses van een stof gedurende ten minste 90 % van de gemiddelde levensduur van een bepaalde proefdiersoort schadelijke (gering tot ernstig) effecten optreden.
cyste	een met vloeistof gevulde holte
embryotoxisch	toxisch (schadelijk) voor de ongeboren vrucht (in een relatief vroeg stadium van de ontwikkeling)
foetotoxisch	toxisch (schadelijk) voor de ongeboren vrucht (in een relatief laat stadium van de ontwikkeling)
genotoxisch	schade veroorzakend aan het erfelijk materiaal.

hematocrietwaarde	het volumepercentage rode bloedlichaampjes in het totale bloed.
hemoglobine	rode bloed kleurstof (bezit vermogen tot binding en afgifte van zuurstof).
hemolyse	het kapot gaan van rode bloedlichaampjes.
hepatoom	levergezwel
kanker	verzamelnaam voor alle vormen van kwaadaardige gezwelgroei. Een gezwel wordt kwaadaardig genoemd wanneer zij gekenmerkt wordt door een invasieve groei waarbij het gezwelweefsel zich uitbreidt tot buiten het weefsel of het orgaan waarin het is ontstaan, infiltreert in aangrenzende weefsels en binnendringt in lichaamsholten of in lymfe- en bloedvaten. In het laatste geval kunnen de gezwelcellen zich ook in andere organen nestelen en nieuwe gezwellen door ontstaan.

metastasering	het uitzaaien van gezwelcellen.
methemoglobine	
mutatie	een verandering in de inhoud of organisatie van de genetische informatie welke aan dochtercellen wordt doorgegeven en die leidt tot duidelijke veranderingen in de betrokken cel of het betrokken organisme. Mutaties kunnen spontaan ontstaan of geïnduceerd worden onder invloed van mutagene agenties zoals straling of chemische stoffen. Dergelijke chemische stoffen noemt men mutagene stoffen.
neoplasma	zie tumor.
osmotische fragiliteit	breekbaarheid van de wand van rode bloedlichaampjes onder invloed van volumeverandering als gevolg van veranderingen in de osmotische waarde van het bloed.
teratogeen	vruchtbeschadigend.

BIJLAGE 2: GEBRUIKTE AFKORTINGEN

Waterleidingbedrijven

DWL 'sG	: Duinwaterleiding van 's-Gravenhage
DWL R	: Drinkwaterleiding Rotterdam
GEB D	: Gemeentelijk Energiebedrijf Dordrecht
GW	: Gemeentewaterleidingen Amsterdam
GWG	: Gemeentelijk Waterbedrijf Groningen
LDM	: N.V. Leidsche Duinwater Maatschappij
ONE	: Openbare Nutsbedrijven Enschede
PWN	: Provinciaal Waterleidingbedrijf van Noord-Holland
WBB	: N.V. Waterwinningbedrijf Brabantse Biesbosch
WMO	: Waterleidingmaatschappij Overijssel N.V.
WMZ	: N.V. Watermaatschappij Zuid-West-Nederland
WNWB	: N.V. Waterleidingmaatschappij Noord-West-Brabant
WRK	: Watertransportmaatschappij Rijn-Kennemerland

Zuiveringsprocessen

AK	: toepassing van actieve kool (poeder- of korrelkool)
Bez B	: bezinkbekken
Bz Cl	: breekpunt chloring
Cl	: chloring
Coag	: coagulatie (vlokvorming/vlokverwijdering)
DF	: droogfiltratie
GAC	: filtratie over korrelkool
HR	: hardheidsreductie
LZF	: langzame zandfiltratie
NCl	: nachloring



O<sub>3</sub> : ozonisatie  
PAC : poederkooldosering  
SB : spaarbekken  
SF : snelfiltratie  
TrCl : transportchlooring

Analytische parameters

AOBr : adsorbeerbaar organobroom  
AOCl : adsorbeerbaar organochloor  
AOH : adsorbeerbaar organohalogen  
AOHFP : adsorbeerbaar organohalogen bepaald in  
water dat volgens THMFP-voorschrift is  
behandeld  
COD : chemisch zuurstof verbruik  
EOCl : extraheerbaar organochloor  
THM : trihalomethaan  
THMFP : "trihalomethane formation potential"  
TOC : totaal organisch koolstof  
UV : uv-extinctie

Daarnaast worden de chemische formules gebruikt voor vlokmiddelen, desinfectiemiddelen, anorganische en organische reactieproducten van desinfectiemiddelen enz.. De bijbehorende namen van deze chemicaliën worden bekend verondersteld.