

Chloriet en chloraat in drinkwater: een desinfectie- of een milieuprobleem?

Inleiding

Desinfectiemiddelen zoals chloor (chloorbleekloog of chloorgas), ozon en chloordioxyde worden gebruikt voor de bereiding van microbiologisch betrouwbaar drinkwater uit oppervlaktewater. Chloor reageert met de organische stoffen in het water waardoor voor de volksgezondheid schadelijke bijproducten worden gevormd [1-6].

Samenvatting

De resultaten van een meetprogramma naar chloriet en chloraat worden beschreven voor geselecteerde pompstations die oppervlaktewater of oeverfiltraat tot drinkwater verwerken. De aanleiding voor dit onderzoek was dat de onderzochte stoffen eind 1989 werden aangetroffen in drinkwater uit oppervlaktewater.

Chloraat en chloriet worden aangetroffen in de Rijn en de Maas. Voor beide stoffen geldt dat als de stoffen in ruwwater voorkomen de concentratie tijdens de zuivering niet of nauwelijks verandert. Bodempassage draagt significant bij aan de verwijdering van de stoffen. Na oeverfiltratie zijn chloriet en chloraat niet aangetoond, na duininfiltratie zijn de concentraties relatief laag. Chloraat is, in relatief hoge concentraties, aangetoond in drinkwater na het gebruik van hypochloriet voor de nadesinfectie.

Op grond van de beperkte toxicologische informatie is het niet aannemelijk dat de aangetroffen concentraties chloriet bij langdurige blootstelling gevaar voor de volksgezondheid opleveren. De gemiddelde concentraties zijn minstens een factor vijf lager dan de WHO-richtwaarde (200 µg/l). Voor chloraat is nauwelijks iets bekend over risico's bij langdurige blootstelling. Dit neemt niet weg dat chloraat en chloriet in drinkwater niet thuishoren op dit voor microverontreinigingen hoge concentratieniveau.



J. F. M. VERSTEEGH
RIVM Laboratorium voor
Water- en Drinkwateronderzoek



J. NEELE
RIVM Laboratorium voor
Anorganische Chemie



R. F. M. J. CLEVEN
RIVM Laboratorium voor
Anorganische Chemie

Chloordioxyde wordt nu op enkele plaatsen als nadesinfectans toegepast (0,05 mg/l). Chloordioxyde zou een alternatief kunnen zijn voor chloor bij de transportchlooring van half gezuiverd rivierwater van het onttrekkingspunt naar het infiltratiegebied of van de spaarbekkens naar het productiebedrijf. De vervalprodukten van chloordioxyde zijn onder andere chloriet en chloraat. De verwachting, 10-15 jaar geleden, was dat chloriet met behulp van actieve koolfiltratie goed zou kunnen worden verwijderd, echter niet met poederkool. Bij de duinwaterleidingbedrijven werd in het begin van de jaren tachtig geen actieve koolfiltratie toegepast. Een voorwaarde voor het toepassen van een hogere doses (> 0,2 mg/l) chloordioxyde is dat het teruggewonnen water geen chloriet en chloraat bevat. Het gedrag van chloriet en chloraat tijdens duininfiltratie is door Hrubec onderzocht [7, 8]. Chloriet wordt onder aërobe en anaërobe omstandigheden tijdens duininfiltratie afgebroken. De afbraaksnelheid wordt onder andere bepaald door het organisch stofgehalte en de temperatuur. Chloraat wordt alleen onder anaërobe condities, na de microbiële omzetting van nitraat, afgebroken. Chloraat en nitraat worden met behulp van hetzelfde enzymcomplex omgezet. De affiniteit van het enzym is het grootst voor nitraat. Voor dit onder-

zoek werd een analysemethode ontwikkeld zodat chloriet en chloraat tot op µg/l niveau konden worden aangetoond [9]. Bij het analyseren van ongezuiverd rivierwater werden relatief hoge concentraties chloriet en chloraat aangetoond. Eind 1989 werd een aantal drinkwatermonsters geanalyseerd afkomstig van oppervlaktewater verwerkende bedrijven. In deze monsters werden chloriet en chloraat aangetroffen [4].

In het Waterleidingbesluit [10] is geen norm gesteld voor chloriet en chloraat in drinkwater. Voorlopig is er alleen een maximale dosis (< 0,2 mg/l) gesteld voor de toepassing van chloordioxyde tijdens de nadesinfectie in verband met toxische effecten en smaakbezwaren [11]. De WHO zal in de 'Drinking water guidelines' editie 1993 alleen voor chloriet een richtlijn van 200 µg/l geven [12]. De Environmental Protection Agency (EPA) in Amerika zal zeer waarschijnlijk pas na 1998 normstelling voor deze stoffen gaan invoeren.

Het voorkomen van deze stoffen in oppervlaktewater en het ontbreken van informatie over het gedrag van lage concentraties tijdens de drinkwaterproductie van bron tot aan de tap zijn de aanleiding geweest voor het uitvoeren van een monitoringprogramma. Dit programma levert een bijdrage aan het in kaart brengen van de problematiek en kan een aanzet zijn tot formulering van beleid.

Herkomst chloriet en chloraat

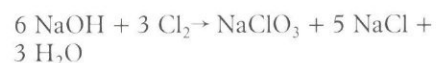
Chloriet en chloraat in drinkwater kunnen afkomstig zijn van de volgende bronnen:

- vervalprodukten chloordioxyde;
- als verontreiniging in het oppervlaktewater;

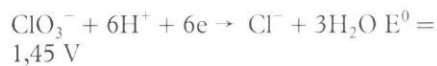
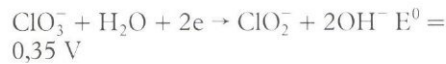
- toegevoegd tijdens het gebruik van NaOCl waarin het als verontreiniging aanwezig is [8, 9]. Vermoed wordt dat de hoeveelheid chloraat toeneemt met de leeftijd van de hypochlorietoplossing [9]. Chloriet kent een brede toepassing als oxydator bij industriële processen zoals:
 - het bleken van natuurlijke en synthetische vezels
 - raffinage van dierlijke vetten
 - ontvetting en ontkleurig
 - bactericide werking; voorkomen van microbiële groei in de papier- en levensmiddelenindustrie.

In het emissieregistratiesysteem bij het RIVM is een rubriek chloriet/hypochlorieten opgenomen waarvan de emissie circa 2 miljoen kg per jaar bedraagt. Voor natriumhypochloriet is er een aparte rubriek. In dit systeem wordt niet gespecificeerd op welk water wordt geloosd. Chloraat wordt ook als oxydator gebruikt bij industriële processen als de textiel- en lederindustrie. In het verleden werd natriumchloraat geproduceerd voor gebruik als herbicide in de landbouw. Dit bestrijdingsmiddel is sinds 1978 in Nederland niet meer toegestaan [13] vanwege explosiegevaar tijdens het gebruik. Volgens het emissieregistratiesysteem bij het RIVM wordt aan chloraten circa 1 miljoen kg/jaar, berekend als chloride, geëmitteerd.

Chloraat komt vrij tijdens de productie van chloordioxyde omdat het aanwezig is in het gebruikte natriumchloriet. Bij de productie van chloorbleekloog of natriumhypochloriet ontstaat chloraat volgens de nevenreactie:



Tijdens de opslag kan het gehalte aan chloraat toenemen door disproportioneering van het natriumhypochloriet. Daarnaast komt chloraat vrij bij de toepassing van ClO₂ via disproportioneering in water. Chloraat kan worden gereduceerd naar chloriet en vervolgens naar chloride:



De condities waaronder deze processen tijdens de zuivering plaatsvinden zijn onduidelijk [8].

De bacteriële werking van chloriet en chloraat als vervalprodukt bij de toegestane dosis van chloordioxyde in drinkwater is onderzocht [14]. Hieruit bleek dat bij de toegestane dosis (0,2 mg/l) de vervalprodukten geen bacteriostatische en bacteriocide werking voor *Aeromonas* bacteriën hebben. Chloordioxyde heeft wel een bacteriocide effect voor *Aeromonas* zolang het desinfectans niet door het water verbruikt is. Echter in de meeste drinkwatertypen vervalt het snel bij de toegepaste dosis van 0,2 mg/l [11]. Er is nauwelijks informatie aanwezig over het voorkomen van zowel chloriet als chloraat in gezuiverd drinkwater en in het milieu. Eénmalige metingen bij een aantal pompstations [4] gaven voor chloriet in drinkwater bereid uit oppervlaktewater concentraties van 2,4 tot 64 µg/l en voor chloraat 7,3-41 µg/l. In Amerika zijn gemiddelden van jaargemiddelden voor chloriet bij 12 bedrijven gerapporteerd (15) van 320 µg/l (s.d. 280 µg/l, minimum 1 µg/l en maximum 800 µg/l).

Gezondheidsaspecten

Er is relatief weinig bekend over de toxiciteit van chloriet en chloraat. De meeste studies zijn gericht op effecten in het bloed en maar weinig richten zich op andere doelorganen. R. J. Bull en F. C. Kopfler [5] hebben in 1991 een boek gepubliceerd waarin de gezondheids-effecten van desinfectantia en desinfectie-bijprodukten zijn samengevat. De International Agency for Research on Cancer (IARC) heeft in 1991 een monograaf gepubliceerd over gechloord drinkwater en bijprodukten [6]. Onderstaande informatie is hieruit afkomstig.

Proefdierstudies

In proefdierstudies is aangetoond dat chloriet de levensduur kan reduceren na blootstelling aan een concentratieniveau van 300 of 500 mg/l bij mannelijke F344

ratten respectievelijk vrouwelijke B6C3F1 muizen. Het belangrijkste effect van chloriet is de oxydatieve beschadiging van rode bloedcellen. Chloriet gaf een verlies aan rode bloedcellen en verlaging van het hemoglobinegehalte maar geen methaemoglobulinie, bij mannelijke Sprague-Dawley ratten die 30 resp. 60 dagen werden behandeld met 100-500 mg/l en hogere concentraties in drinkwater. Er trad enige adaptatie op bij deze parameters na een behandelingsduur van 90 dagen maar het glutatieniveau in de rode bloedcellen was significant lager vanaf de blootstellingsdosis van 50 mg/l. In andere diersoorten werden gelijksoortige effecten waargenomen. Heffernan *et al.* (geciteerd in [5 en 6]) gaven een NOAEL voor hematologische effecten in katten van 0,6 mg/kg lichaamsgewicht.

Er zijn geen chronische studies bekend die de effecten van chloraat beschrijven. Uit één studie is gebleken dat chloraat een niet-dosis gerelateerde verandering in de concentratie van glutation in de rode bloedcellen geeft.

Mutageniteit

Chloriet gaf een mutagene respons in de Amestest met *Salmonella typhimurium* TA 100 zonder metabole activering. Het werd niet uitgesloten dat effecten van hoge waarschijnlijk toxische concentraties chloriet in het medium bij de mutagene respons een rol speelden. Chloriet induceerde chromosomale aberraties in een fibroblast cellijn van de Chinese hamster. Ook hier werden andere effecten van de stof niet uitgesloten. In de muis micronucleustest met intraperitoneale injectie van natriumchloriet 7,5-60 mg/kg/d scoorde chloriet positief. Na orale blootstelling aan natriumchloriet werd in deze test geen effect gevonden. In een studie waarin muizen meervoudig oraal werden blootgesteld werd voor diverse eindpunten geen effect gevonden [6]. IARC verklaarde de elkaar tegensprekende resultaten door verschillen tussen de doses in de diverse proeven.

Voor chloraat zijn twee toetsen beschreven. In de beenmerg micronucleustest met muizen werden geen chromosomale afwijkingen aangetoond (toediening agens via een sonde direct in de maag) en ook niet in een cytogenetische test [16].

Carcinogeniteit

Uit een tumorpromotiestudie werd de conclusie getrokken dat chloriet een zwakke promotor zou kunnen zijn. De resultaten van een huidtumorstudie met

Sencar muizen waren niet statistisch significant. Er is één carcinogeniteitsstudie met ratten en muizen uitgevoerd waarbij blootstelling aan chloriet in het drinkwater plaatsvond. In deze studie werden geen aanwijzingen gevonden dat chloriet carcinogeen voor de rat (m/v) zou zijn. Uit het onderzoek met de muizen kon geen conclusie worden getrokken. IARC [6] plaatste chloriet in groep 3; dit betekent dat de stof niet als een carcinogeen voor de mens kan worden geclassificeerd.

Voor chloraat is geen carcinogeniteitsstudie bekend.

Reproductie en teratogeniteit

In de IARC-monograaf [6] staan enkele studies beschreven. Uit één van deze studies blijkt een minimaal effect op de reproductie (verminderde groei bij de verspening van de jonge dieren) bij ratten en muizen in een drinkwaterstudie bij een dosis van 100 mg/l en hoger.

Humane studies

Er is een studie uitgevoerd met 60 gezonde vrijwilligers [17]. Deze personen kregen dagelijks gedurende 12 weken 500 ml van een oplossing, die 5 mg/l ClO₂, ClO₂⁻ of ClO₃⁻ bevatte, te drinken. Er werden geen veranderingen in de onderzochte parameters gevonden.

In de populatie is een subgroep die deficiënt is voor het enzym glucose 6-fosfaatdehydrogenase (G6-PD). Deze groep is gevoelig voor acute effecten van oxydatieve stoffen. In Noord-Amerika behoort 10% van de zwarte mannen tot deze risicogroep. Lubbers [17] heeft 3 vrijwilligers met deze deficiëntie blootgesteld aan chloriet op dezelfde wijze zoals hierboven beschreven. Bij de proefpersonen werden geen 'significante' veranderingen van relevante biochemische en fysiologische parameters waargenomen. Door de groepsgrootte (3 personen) kunnen de effecten niet voldoende statistisch worden onderbouwd. In het onderzoek werden trends gesignaleerd die mogelijk bij langdurige blootstelling klinische effecten teweeg kunnen brengen.

Van chloraat is een aantal studies bekend van vergiftigingen met deze stof. Doses boven 100 g waren in alle gevallen fataal. Doses tot 15 g werden meestal geassocieerd met een verminderde nierfunctie.

Monitoringprogramma

Het programma is uitgevoerd in de periode oktober 1991 tot en met maart 1992. Er is zesmaal bemonsterd met een

frequentie van éénmaal per maand. De pompstations zijn geselecteerd op het gebruik van oppervlaktewater of oevergrondwater als ruwwaterbron. De innamepunten voor de drinkwatervoorziening in de grote rivieren zijn bemonsterd om een indruk te krijgen van de belasting van de grondstof. Bij de pompstations zijn de punten ruw water en uitgaand rein bemonsterd. Ook zijn enkele relevante punten in het zuiveringsproces meegenomen. Speciale aandacht is besteed aan de aanwezigheid van een nadesinfectie met chloor(bleekloog).

Analysemethode

De analyses naar chloriet en chloraat zijn uitgevoerd met behulp van ionchromatografie. Het principe van ionchromatografie berust op het verschil in affiniteit van de ionen tot de uitwisselingsplaatsen van de ionenwisselaar. Om de ionen goed te kunnen scheiden worden harsen gebruikt met een lage capaciteit. Ionen van een geïnjecteerd monster worden gemeten met een geleidbaarheids- en UV-detector. De detectie vindt plaats na de scheidingskolom en de suppressor. In de suppressor wordt onder andere de geleidbaarheid van de loopvloeistof verlaagd. Ook worden de te meten anionen in hun corresponderende zuren omgezet.

De onderste respectievelijk bovenste (onverdund monster) analysegrens bedraagt voor:

- chloriet 2 µg/l (0,03 µmol/l); 135µg/l (2,0 µmol/l)
- chloraat 3µg/l (0,04 µmol/l); 167µg/l (2,0µmol/l)

Met een computerprogramma worden de meetgegevens verzameld en opgeslagen. Met behulp van standaarden vindt identificatie van componenten in monsters plaats en worden uit de piekhoogten de concentraties van de verschillende componenten berekend. Een beschrijving is onlangs gepubliceerd door Neele *et al.*[19].

Resultaten en discussie

De gemiddelde concentraties voor chloriet en chloraat van het in- en uitgaande water van de onderzochte pompstations en innamepunten in de rivieren zijn weergegeven in tabel I. De actuele meetwaarden van de metingen beneden de onderste analysegrens zijn gebruikt voor het berekenen van de gemiddelden. Bij de interpretatie van de resultaten is geen rekening gehouden met de omzetting van chloraat naar chloriet tijdens opslag in de spaarbekkens en de duinen. In principe is het mogelijk dat de gemeten chlorietconcentratie na bijvoorbeeld duininfiltratie

TABEL I – Resultaten (gemiddelden, standaardafwijkingen) van de monitoring bij een aantal drinkwatervoorzieningen.

Pompstation	Chloraat (µg/l)		Chloriet (µg/l)	
	ruw (n)*	rein (n)*	ruw (n)*	rein (n)*
Andijk	9,3 ± 5,3 (2)	18,8 ± 9,0 (1)	12,4 ± 9,0 (1)	39,6 ± 15,8 (0)
IJssel	25,0 ± 7,3 (0)		17,8 ± 10,2 (1)	
Kralingen	34,8 ± 10,9 (0)	43,0 ± 6,3 (0)	19,8 ± 5,4 (0)	17,6 ± 7,7 (0)
Maas	38,9 ± 8,3 (0)		19,7 ± 3,7 (0)	
Berenplaat	44,9 ± 8,8 (0)	35,7 ± 25,4 (1)	21,5 ± 6,7 (0)	14,6 ± 7,4 (0)
Rijn	18,8 ± 1,7 (0)		21,9 ± 12,9 (1)	
Leiduin	< 3 (3)	16,8 ± 30,2 (3)	5,3 ± 3,6 (2)	6,1 ± 2,2 (1)
Katwijk	5,1 ± 2,0 (0)	15,9 ± 13,8 (0)	< 2 (2)	2,4 ± 2,3 (3)
Monster	15,0 ± 6,0 (0)	11,7 ± 7,5 (1)	7,5 ± 3,1 (0)	4,0 ± 3,1 (2)
Enschede	4,9 ± 3,2 (2)	25,7 ± 9,6 (0)	2,5 ± 1,5 (2)	5,1 ± 2,9 (1)
Gouda	< 3 (5)	< 3 (5)	< 2 (6)	< 2 (6)
Ridderkerk	< 3 (6)	23,1 ± 42,4 (3)	< 2 (6)	2,6 ± 2,4 (3)
Zwijndrecht	< 3 (6)	35,3 ± 19,1 (0)	< 2 (6)	< 2 (6)

* aantal waarnemingen (max. 6) beneden de detectiegrens: chloraat < 3 µg/l, chloriet < 2 µg/l.

afkomstig is van gereduceerd chloraat en dus niet als zodanig in het geïnfiltreerde water aanwezig was. De mogelijke oxydatie van chloriet naar chloraat tijdens actieve koolfiltratie is niet expliciet onderzocht en niet bij de interpretatie van de resultaten betrokken.

Deze studie geeft een indruk van de niveaus van de stoffen tijdens de drinkwaterbereiding en geeft ook aan of bepaalde zuiveringsstappen in staat zijn dit niveau te veranderen.

Oppervlaktewater via spaarbekkens

In dit onderzoek zijn vier pompstations geselecteerd waar water afkomstig uit spaarbekkens wordt verwerkt. De resultaten van de pompstations Andijk en Kralingen worden besproken. Voor de resultaten van de andere pompstations (Dordrecht en Berenplaat) wordt verwezen naar het RIVM-rapport [19].

Pompstation Andijk

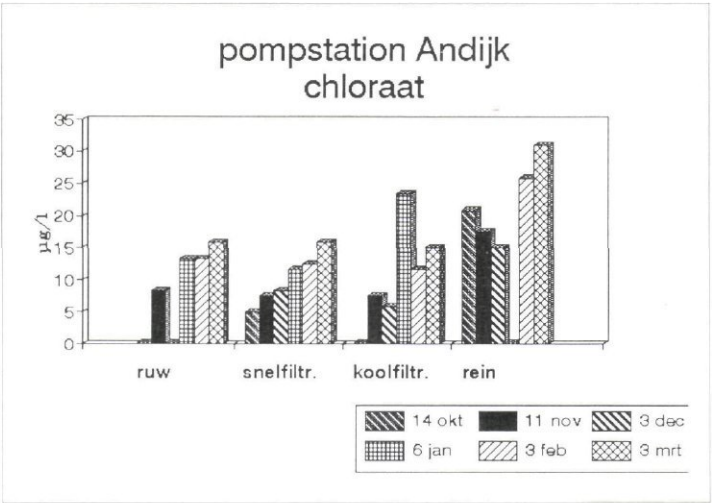
Bij het pompstation Andijk wordt water van het IJsselmeer ingenomen door middel van een voorraadbekken. Het IJsselmeer wordt gevoed met water uit de

IJssel en uitslagwater van de omringende polders. De IJssel is de belangrijkste bron.

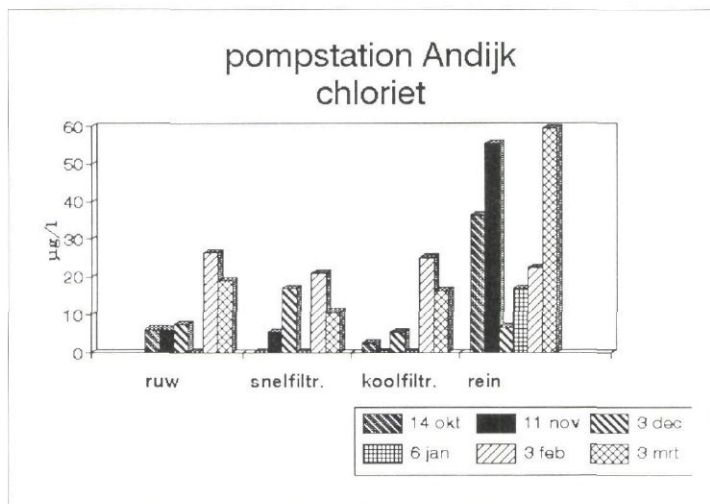
De zuivering bij Andijk is in grote lijnen als volgt opgebouwd:

- proceschloring
- coagulatie/snelfiltratie
- koolfiltratie
- chloordioxyde (dosis ca. 0,05 mg/l).

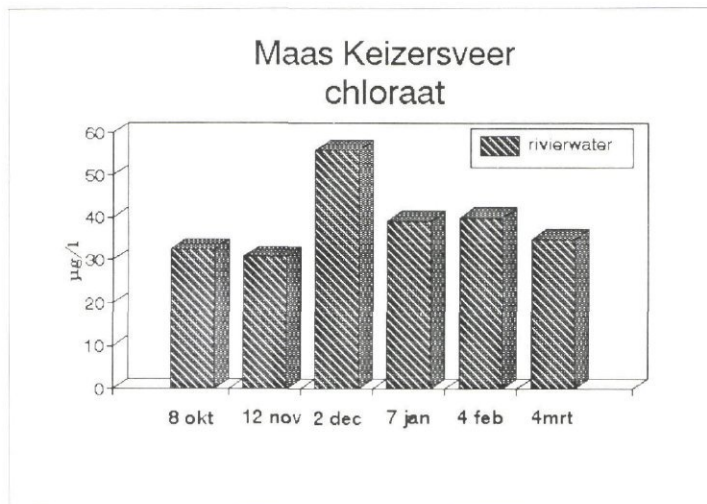
Chloraat kan op verschillende plaatsen in het drinkwaterbereidingsproces worden geïntroduceerd. Chloraat is aanwezig in het ruwe water (afb. 1) tot een maximum van 15 µg/l. De concentratie van chloraat in de IJssel varieert van circa 15-35 µg/l [19]. Processen als verdunning en afvlakking van de concentratie in het IJsselmeer kunnen ervoor zorgen dat de concentratie in het ruwwater lager is dan in de rivier. Het monsterpunt snelfiltraat geeft de processtappen chloring, coagulatie en snelfiltratie weer. Verwacht werd dat de concentratie chloraat door de proceschloring met hypochloriet zou stijgen. Uit de resultaten van het snelfiltraat blijkt dit niet (afb. 1). Coagulatie zal geen invloed hebben op de chloraat concentratie. Uit afbeelding 1 blijkt dat



Afb. 1.



Afb. 2.



Afb. 3.

actieve koolfiltratie niet bijdraagt aan de verwijdering van chloraat. In het uitgaande water is de concentratie chloraat ten opzichte van de voorgaande stappen op de meeste data toegenomen. Dit is mogelijk een effect van de chloordioxyde dosering na de koolfiltratie. Uit afbeelding 1 blijkt dat de chloraatconcentratie in het drinkwater max. 25-30 µg/l is.

Chloriet is een belangrijk vervalproduct van chloordioxyde en zal bij de dosering daarvan in het water aanwezig zijn. De gemiddelde concentratie chloriet in de IJssel is circa 20 µg/l (tabel I). De concentraties chloriet in het ruwwater bij Andijk zijn lager (afb. 2). Tijdens de zuivering op pompstation Andijk verandert de concentratie chloriet nauwelijks (afb. 2). Na actieve koolfiltratie is de concentratie chloriet niet afgenomen.

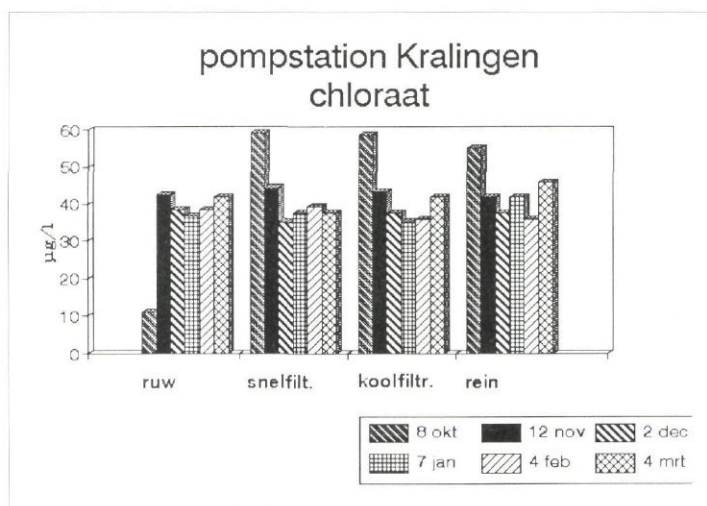
Duidelijk is wel dat de concentratie chloriet na de chloordioxydedosering aanmerkelijk is toegenomen tot maximaal 60 µg/l in het drinkwater.

Pompstation Kralingen

Bij het productiebedrijf Kralingen wordt water afkomstig van de spaarbekkens in de Biesbosch gezuiverd tot drinkwater. In de drie bekkens in de Biesbosch is de gemiddelde verblijftijd circa 7 maanden en vindt biologische zuivering plaats. Het water wordt ter hoogte van Keizersveer aan de Maas onttrokken. De resultaten van het Maaswater voor chloraat zijn weergegeven in afbeelding 3. De zuivering bij Kralingen is als volgt opgebouwd:

- ozonisatie
- coagulatie/snelfiltratie
- actieve koolfiltratie
- veiligheidschloring (met behulp van chloorgas)

Afb. 4.



In de Maas is de gemiddelde concentratie voor chloraat circa 40 µg/l (tabel I). De concentratie in het ruwe water bij Kralingen (afb. 4) en in de Maas komen redelijk overeen. Met als randvoorwaarde dat de concentratie in de Maas redelijk constant is, kan de conclusie zijn dat de chloraatconcentratie in de spaarbekkens niet afneemt en deze stof waarschijnlijk niet wordt verwijderd. Onbekende en variabele factoren hierbij zijn de verblijftijd en natuurlijke processen in de bekkens waarbij chloraat kan worden gevormd.

Uit afbeelding 4 blijkt dat de chloraatconcentratie tijdens de zuivering nauwelijks verandert. De gemiddelde concentratie in het drinkwater ligt iets boven 40 µg/l (tabel I). De zuiveringsstappen ozon en actieve koolfiltratie hebben geen meetbare invloed op de chloraatconcentratie. Het gebruik van chloorgas voor de continu toegepaste veiligheidschloring (0,3-0,5 mg/l Cl₂) draagt zoals verwacht niet bij aan de hoeveelheid chloraat in het drinkwater.

In de Maas is de chlorietconcentratie gemiddeld circa 20 µg/l (tabel I); dit is ongeveer de helft van de concentratie aan chloraat. Evenals bij chloraat is de gemiddelde concentratie in het ruwe water (Kralingen circa 20 µg/l; tabel I) niet wezenlijk anders dan in het Maaswater. Ook de chlorietconcentratie neemt tijdens het verblijf in de spaarbekkens niet af onder de genoemde randvoorwaarde, althans niet tijdens de onderzoeksperiode (winter).

Chloriet gedraagt zich tijdens de zuivering vrijwel identiek aan chloraat. De gemiddelde concentratie in het uitgaande water is circa 18 µg/l (tabel I). Actieve koolfiltratie als zuiveringsstap verwijdert het chloriet niet.

Oppervlaktewater via kunstmatige infiltratie

In dit onderzoek zijn vier pompstations opgenomen waar voor de drinkwaterproductie geheel of gedeeltelijk gebruik wordt gemaakt van kunstmatig geïnfilteerd rivierwater. De resultaten van de

pompstations Leiduin en Enschede worden besproken. Voor de resultaten van de andere pompstations (Katwijk en Monster) wordt verwezen naar het RIVM-rapport [19].

Pompstation Leiduin

Voor de drinkwaterwinning bij pompstation Leiduin wordt duininfiltratie toegepast. Het water dat in de duinen wordt geïnfiltreerd is afkomstig uit de Rijn en wordt in Nieuwegein onttrokken aan het Lekkanaal en door coagulatie/snellfiltratie voorgezuiverd voor transport naar het duingebied. De verblijftijd tijdens infiltratie is circa 2 à 3 maanden. De zuivering in Leiduin is als volgt opgebouwd:

- ontharding
- snelfiltratie + poederkool
- langzame zandfiltratie

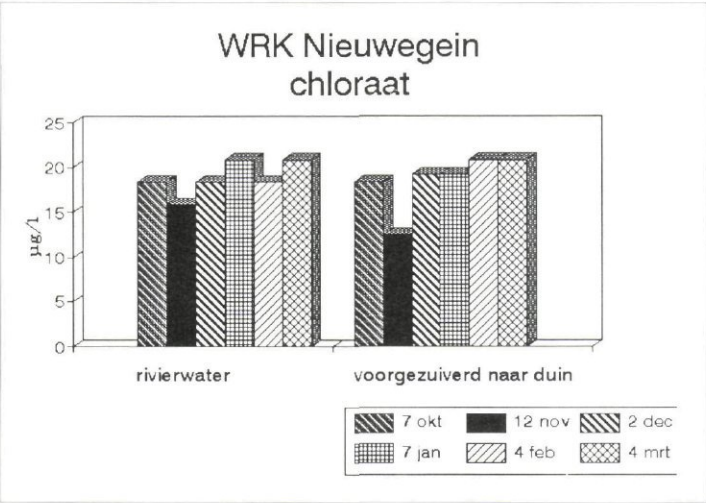
Na de ontharding wordt de waterstroom gesplitst over twee zuiveringsstraten I en II. De zuiveringen zijn vrijwel identiek, het enige verschil is dat de loopsnelheid van

de langzame zandfilters in straat I lager is. Straat I is het langst in bedrijf, straat II dateert van de jaren zestig. In de periode 29 jan-21 feb is chloor toegepast vanwege te hoge aantallen coliformen in het proceswater. Er is 0,5 mg/l Cl₂ gedoseerd met een contacttijd van 20 minuten zodat het restchloorgehalte nog juist detecteerbaar was (ca. 0,15 mg/l).

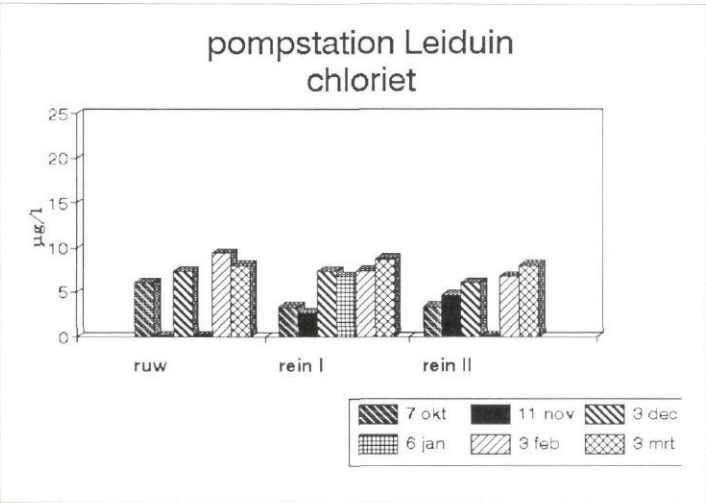
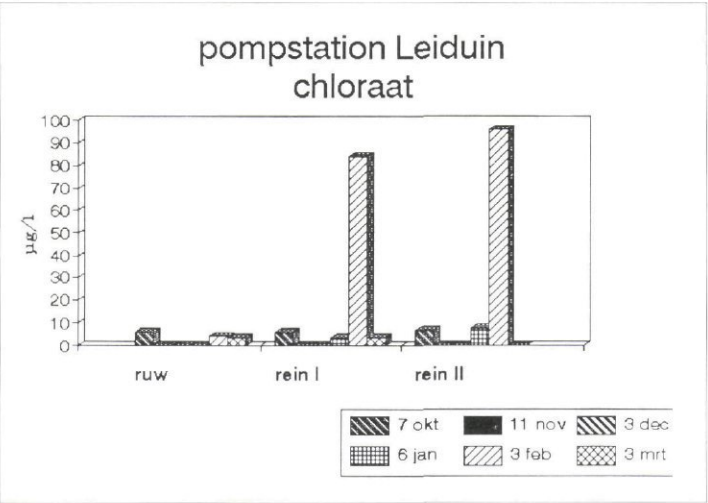
In het ruwe rivierwater van de Rijn (Lekkanaal) in Nieuwegein is de gemiddelde chlooraatconcentratie circa 20 µg/l (tabel I). De concentratie verandert tijdens de voorzuivering nauwelijks (afb. 5). Chloriet vertoont nagenoeg hetzelfde beeld als chlooraat [19]. Tijdens het transport naar de duinen vindt geen chloring plaats. Het water dat in het duin wordt geïnfiltreerd zal dezelfde hoeveelheid chlooraat en chloriet bevatten als het uitgaande water van de Rijn in Nieuwegein. Bij het pompstation Leiduin is de chlooraatconcentratie in het teruggewonnen

duinfiltraat (afb. 6) laag. Dit duidt erop dat het chlooraat nagenoeg volledig wordt omgezet bij bodempassage. In het uitgaande water is de concentratie meestal laag (< 5 µg/l) uitgezonderd in februari (rein I 84,3 en rein II 96,0 µg/l) tijdens de periode waarin werd gechloord. De hoge concentraties worden veroorzaakt door chlooraat, aanwezig in de chloorbleekloogoplossing. In maart wanneer de chloordosering weer uitstaat is chlooraat nauwelijks aanwezig. Volgens opgave van het bedrijf was de voorraad chloorbleekloog slechts enkele maanden oud. Het teruggewonnen duinfiltraat is niet vrij van chloriet (afb. 7; ruw). Chloriet (en/of eventueel tot chloriet gereduceerd chlooraat) wordt tijdens de infiltratie niet volledig gereduceerd. De monsters zijn genomen in de winterperiode. Het is bekend dat bij lagere temperaturen (< 10°C) de biodegradatie minder goed verloopt [7]. Tijdens de zuivering bij Leiduin (afb. 7) verandert de concentratie chloriet nauwelijks, ook langzame zandfiltratie draagt niet bij aan een volledige

Afb. 5.



Afb. 6.



reductie. De concentratie chloriet in het drinkwater bedraagt circa 5 µg/l (tabel I).

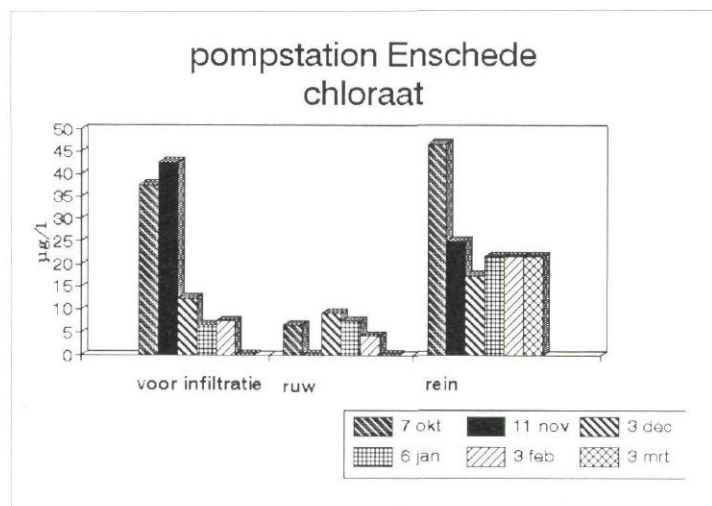
Pompstation Enschede

Voor de produktie van drinkwater bij het pompstation Enschede-Weerseloseweg wordt water van het Twentekanaal na coagulatie met Al-zouten geïnfiltreerd in een kleihoudend zandpakket. De verblijftijd is circa 2-8 weken. De zuivering op het pompstation is als volgt opgebouwd:

- snelfiltratie/beluchting
- koelfiltratie
- veiligheidsdesinfectie

Chlooraat is aanwezig in het water van het Twentekanaal (circa 20 µg/l) [19]. Tijdens

Afb. 7.



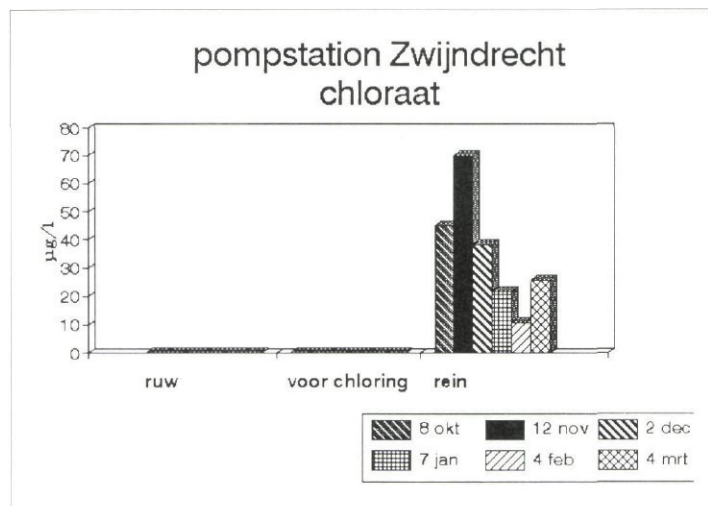
Afb. 8.

de infiltratie wordt het chloraat niet volledig verwijderd maar concentraties boven 10 µg/l worden in het ruwwater niet meer aangetroffen (afb. 8). In het reine water is de gemiddelde concentratie chloraat circa 25 µg/l (tabel I). Dit wordt zeer waarschijnlijk veroorzaakt door het chloraat dat als verontreiniging aanwezig is in het chloorbleekloog dat voor de veiligheidsdesinfectie wordt gebruikt.

Chloriet is aanwezig in het te infiltreren water van het Twentekanaal (ca. 10 µg/l) [19]. Na de infiltratie is de concentratie laag maar de stof wordt niet volledig verwijderd. Tijdens de zuivering wordt de chlorietconcentratie niet lager ondanks de actieve koolfiltratie [19].

Oevergrondwater

Er zijn drie pompstations in het onderzoek opgenomen waar oevergrondwater als grondstof wordt gebruikt (Gouda, Ridderkerk en Zwijndrecht). Deze pompstations liggen langs vertakkingen van de grote rivieren. In deze rivieren zijn chloriet en chloraat aangetoond. Zowel chloraat als chloriet worden in het ruwe oevergrondwater niet aangetroffen. De oeverinfiltratie in het anaërobe pakket is afdoende voor volledige verwijdering. In het drinkwater wordt chloriet niet of bij uitzondering (< 3 µg/l; tabel I) aangetoond. Chloraat wordt bij één van de pompstations éénmaal in het reinwater aangetroffen (circa 100 µg/l). Bij navraag bleek dat op de dag voor de monsternamen de reinwaterkelder was schoongemaakt en met chloorbleekloog was gedesinfecteerd. Het chloraat als verontreiniging aanwezig in het chloorbleekloog zal de oorzaak zijn van het chloraat in het drinkwater. In afbeelding 9 is te zien dat chloraat gewoonlijk in het drinkwater aanwezig is. Bij dit pompstation wordt onder andere



Afb. 9.

ozonisatie toegepast en als laatste stap een veiligheidsdesinfectie met chloorbleekloog. Ook hier zal het chloraat in het chloorbleekloog de oorzaak zijn van de aanwezigheid van chloraat in drinkwater.

Conclusies

De belangrijkste conclusies naar aanleiding van de resultaten van het monitoringprogramma zijn:

- Chloriet en chloraat komen voor in oppervlaktewater dat voor de drinkwatervoorziening wordt gebruikt. De gemiddelde concentraties variëren van 10–40 µg/l.
- Tijdens de volgende zuiveringsstappen wordt het concentratieniveau voor chloriet en chloraat in het algemeen niet verlaagd:
 - opslag in spaarbekkens
 - ozonisatie
 - coagulatie/snellfiltratie
 - actieve koolfiltratie.
- Het onderzoek is uitgevoerd in het winterhalfjaar. In de zomer zouden de resultaten kunnen verschillen door andere condities voor wat betreft temperatuur en lichtintensiteit.
- Het concentratieniveau van chloraat en chloriet neemt tijdens kunstmatige infiltratie af tot enkele µg/l; na oeverfiltratie worden de stoffen niet meer aangetoond.
- Chloraat is aanwezig in drinkwater na het gebruik van hypochloriet voor de veiligheidschloring.
- De gemiddelde concentratie in drinkwater voor chloraat is < 3–43 µg/l en voor chloriet < 2–40 µg/l.
- Het is niet aannemelijk dat, op grond van de beperkte toxicologische database, de concentratie chloriet in drinkwater ook bij langdurige blootstelling gevaar voor de volksgezondheid oplevert. De WHO-richtwaarde is 200 µg/l.
- De beschikbare openbare database voor chloraat is uiterst beperkt waardoor het

vrijwel onmogelijk is iets over de risico's bij langdurige blootstelling te zeggen. Incidentele blootstelling zal, ook gelet op de resultaten van de studie met vrijwilligers, geen grote risico's met zich meebrengen.

Dit alles neemt niet weg, juist door het gebrek aan toxicologische informatie, dat dergelijke stoffen (chloriet en chloraat) in de aangetoonde hoeveelheden niet in het drinkwater thuishoren.

Aanbevelingen

- De belangrijkste bijdrage van chloriet en chloraat tijdens de drinkwaterbereiding wordt geleverd door de bron oppervlaktewater. Er is weinig inzicht waar lozingen plaatsvinden of hoe de stoffen zich in oppervlaktewater gedragen. Bij een volgende meetcampagne van de RIWA of RIZA op de Rijn of Maas moet hieraan aandacht worden besteed.
- Gelet op de persistentie van deze stoffen tijdens de drinkwaterproductie moet het gebruik hiervan zoveel mogelijk worden voorkómen. Bij de vergunningverlening moet hier aandacht aan worden besteed. Minder schadelijke alternatieven zullen in veel gevallen voorhanden zijn.
- Chloraat komt voor in het chloorbleekloog dat gebruikt wordt bij het desinfecteren van drinkwater. Er zijn beperkte aanwijzingen dat de concentratie toeneemt met de leeftijd van de voorraad. Temperatuur, pH en licht spelen volgens Gordon [20] een belangrijke rol. Experimenten zullen deze veronderstelling kunnen onderbouwen. Het voorraadbepaalen van het chloorbleekloog kan dan hierop worden afgestemd.
- Chloraat is één van de vele bijprodukten van het gebruik van chloor. Dit feit kan een extra stimulans zijn om naar alternatieven te zoeken en het gebruik van chloor te beperken.

- Er is weinig informatie over de effecten van chloriet en met name chloraat. Dit feit en het concentratieniveau van deze stoffen maken normstelling noodzakelijk. Toxicologisch onderzoek zal hiervoor nodig zijn, ook omdat het niet aannemelijk is dat de stoffen op korte termijn zullen worden gesaneerd.
- Wanneer in de toekomst in Nederland meer oppervlaktewater voor de drinkwaterproductie zal worden ingezet zal de betekenis van stoffen als chloriet en chloraat alleen maar toenemen.

Verantwoording

Een woord van dank is verschuldigd aan de drinkwaterbedrijven die toestemming hebben verleend om monsters te nemen en aan de RIVM-medewerkers die een bijdrage aan dit onderzoek hebben verleend.

Literatuur

1. Meier, J. R. (1988). *Genotoxic activity of organic chemicals in drinking water*. Mutation Res 196 211-245.

2. Versteegh, J. F. M., Kramers, P. G. N. en Gendren, J. van (1989). *Genotoxiciteit van drinkwater: betekenis en toekomstperspectieven*. H₂O (22) nr. 19 578-581.

3. Peters, R. J. B., Versteegh, J. F. M. en Leer, E. W. B. de (1989). *Haloacetonitrillen in Nederlands drinkwater*. H₂O (22) nr. 28 800-804.

4. Versteegh, J. F. M., Peters, R. J. B. en Leer, E. W. B. de (1990). *Halo-azijnzuren, chloriet en chloraat in Nederlands drinkwater*. H₂O (23) nr. 17 451-454.

5. Bull, R. J. and Kopfler, F. C. (1991). *Health Effects of Disinfectants and Disinfection By-Products*. AWWA Research Foundation, Denver CO 80235, USA.

6. WHO (1991). *IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Vol 52: chlorinated drinking-water; chlorination by-products etc*. IARC, Lyon France.

7. Hrubec, J. en Koot, W. (1990). *Gedrag van chloriet tijdens de infiltratie van rivierwater*. RIVM Rapport nr. 718613001.

8. Hrubec, J. en Koot, W. (1992). *Verwijderbaarheid van chloriet en chloraat tijdens infiltratie van rivierwater*. H₂O (25) nr. 8; 204.

9. Bom, C. M. (1990). *Onderzoek naar en het operationeel maken van een ionchromatografische methode voor de gehaltebepaling van chloraat en chloriet in drinkwater*. RIVM Rapport nr. 718808001.

10. Waterleidingbesluit (1984). *Besluit van 2 april 1984, inhoudende wijziging van het Waterleidingbesluit (Stb 1960, 345)*. Staatsblad Kon. der Ned. 220, 36 p.

11. Wondergem, E. and Dijk-Looijard, A. M. van (1991). *Chlorine dioxide as a post-disinfectant for Dutch drinking water*. Sci Tot Environ 102 101-112.

12. WHO (1992). *Revision of the WHO guidelines for drinking water quality. Report of the final task group meeting*. Geneva Switzerland 21-25 september 1992.

13. Hopman, R., Beek, G. E. M., Janssen, H. M. J. en Puijker, L. M. (1990). *Bestrijdingsmiddelen en drinkwaterverzuivering in Nederland*. KIWA-mededeeling 113, KIWA NV Nieuwegein.

14. Medema, G. J. (1990). *Aeromonas in drinkwater: nadesinfectie met chloordioxyde*. RIVM Rapport nr. 148901001.

15. Dietrich, A. M., Orr, M. P., Gallagher, D. L. and Hoehn, R. C. (1992). *Tastes and odors associated with chlorine dioxide*. JAWWA, 84, nr. 6, 82-88.

16. Meier, J. R. et al. (1985). *Evaluation of chemicals used for drinking water disinfection for production of chromosomal damage and sperm-head abnormalities in mice*. Environmental Mutagenesis, 7:201-211.

17. Lubbers, J. R., Chauan, S. and Bianchine, J. R. (1982). *Controlled clinical evaluations of chlorine dioxide, chlorite and chlorate in man*. Environ. Health Perspec. Vol. 46 p. 57-62.

18. Neele, J., Cleven, R. F. M. en Hrubec, J. (1993). *Een ionchromatografische methode voor de simultane bepaling van diverse halogeniden en halogeenoxyden in drink- en oppervlaktewater*. H₂O (26), nr. 6, p. 161.

19. Versteegh, J. F. M., Neele, J. en Cleven, R. F. M. J. (1992). *Chloriet, chloraat en bromaat in drink- en oppervlaktewater: voorkomen, herkomst en gezondheidsaspecten*. RIVM rapport nr. 714301010.

20. Gordon, G. (1993). *Persoonlijke mededeling*.

Gevoeligheid waterorganismen

- *Vervolg van pagina 679.*

4. *Omgaan met risico's, de risicobenadering in het milieubeleid*. (1990). Tweede Kamer, vergaderjaar 1988-1989, 21137, nr 5.

5. Cairns Jr, J. (1986). *The myth of the most sensitive species*. BioScience 36 (10): 670-672.

6. Koeman, J. H. (1991). *From comparative physiology to toxicological risk assessment*. Comp. Biochem. Physiol. 100C (1/2): 7-10.

7. Leeuwen, C. J. van, Zandt, P. T. J. van der, Aldenberg, T., Verhaar, H. J. M. and Hermens, J. L. M. (1992). *Application of QSAR, extrapolation and equilibrium partitioning in aquatic effects assessment. I. Narcotic industrial pollutants*. Env. Tox. & Chem. 11: 267-282.

8. Thurston, R.V., Gilfoil, T. A., Meyn, E. L., Zajdel, R. K., Aoki, T. I. and Veith, G. D. (1985). *Comparative toxicity of ten organic chemicals to ten common aquatic species*. Water Res. 19 (9): 1145-1155.

9. Vittozzi, L. and Angelis, G. De (1991). *A critical review of comparative acute toxicity data on freshwater fish*. Aquat. Toxicol. 19: 167-204.

10. Lipnick, R. L. (1985). *Validation and extension of fish toxicity QSAR's and interspecific comparisons for certain classes of organic chemicals*. In: Tichy, M. (ed.), *Pharmacochimistry library, vol.8. QSAR in toxicology and xenobiochemistry, symposium Prague, 1984*. Elsevier Science, Amsterdam. pp 39-52.

11. Fisher, N. S. (1977). *On the differential sensitivity of estuarine and open-ocean diatoms to exotic chemical stress*. The Am. Naturalist 111 (981): 871-895.

12. LeBlanc, G. A. (1984). *Interspecies relationships in acute toxicity of chemicals to aquatic organisms*. Env. Tox. & Chem. 3: 47-60.

13. Slooff, W., Canton, J. H. and Hermens, J. L. M. (1983). *Comparison of the susceptibility of 22 freshwater species to 15 chemical compounds. I. (Sub)acute toxicity tests*. Aquat. Toxicol. 4: 113-128.

14. Slooff, W. and Canton, J. H. (1983). *Comparison of the susceptibility of 11 freshwater species to 8 chemicals compounds. II. (Semi)chronic toxicity tests*. Aquat. Toxicol. 4: 271-282.

15. Walker, J. D. (1988). *Relative sensitivity of algae, bacteria, invertebrates and fish to phenol: Analysis of 234 tests conducted for more than 149 species*. Toxicity Assessm. 3: 415-447.

16. Wängberg, S. and Blanck, H. (1988). *Multivariate patterns of algal sensitivity to chemicals in relation to phylogeny*. Ecotox. & Env. Saf. 16: 72-82.

17. Fletcher, J. S., Johnson, F. L. and McFarlane, J. C. (1990). *Influence of greenhouse versus field testing and taxonomic differences on plant sensitivity to chemical treatment*. Env. Tox. and Chem. 9: 769-776.

18. Hoekstra, J. A., Vaal, M. A. and Notenboom, J.

(1992). *Sensitivity patterns of aquatic species to toxicants: a pilot study*. RIVM rapportnr 719102016.

19. Hoekstra, J., Vaal, M. and Notenboom, J. *Variation in the sensitivity of aquatic species to toxicants*. In prep.

20. Slooff, W. (1983). *Benthic macro-invertebrates and water quality assessment: some toxicological considerations*. Aquat. Toxicol. 4: 73-82.

Summaries

- *End of page 665.*

in drinking water. Discharge of chlorate and chlorite to surface water should be banned if the goal of the government and the water supply association to produce drinking water with simple technology has to be reached.

H₂O (26) 1993, nr. 23; 687

A. WILLEMSSEN:

Chemical processes during transport of groundwater; applications of PHREEQM and PHREEQM-2D

Groundwater and the solids in contact with the groundwater are chemically not inert. This implies that a change in the water composition of infiltrating water will cause reactions. Examples of this are the reduction of nitrate by pyrite and organic matter, the buffering of acid rain and the adsorption and precipitation of heavy metals. These processes can be calculated with a coupled chemical transport model, such as PRHEEQM and PHREEQM-2D, where the geochemical model PHREEQE has been coupled to a transport model. The examples that are given show that these models are very well capable of describing the processes that occur in column experiments and in the field. If these reactions are not included in the calculations, the predictions will show a significant error.

H₂O (26) 1993, nr. 23; 692

H. J. VAN MAMEREN and F. H. L. R. CLEMENS:

The CUWVO-VI reference sewersystem in practise

About one year ago the report 'Overstortingen uit rioolstelsels en regenwaterlozingen' (Overflows from sewersystems and stormwaters) of the subcommittee VI of the 'Coördinatiecommissie Uitvoering Wet Verontreiniging Oppervlaktewater' (CUWVO-VI) (Coordination committee for the effectuation of the Netherland surface water pollution act) was published. Some of the recommendations suggested in the report were adopted by Dutch Waterauthorities as new requirements for legislation purposes for (combined) sewer overflows on surface waters. Especially the recommendation to compare the calculated pollutional load from a sewer system with a 'reference sewer system' has, in practise, not worked out the way the authors of the report had in mind. This reference sewer system, of which only storage and pumping overcapacity are defined, can be specified in several manners. The calculational results of the various manners will differ, although the 'reference systems' are all in line with the 'basic effort' as recommended in the report. In this paper a few possible methods to specify the reference sewersystem in conjunction with some types of pollution models for sewersystems and annotate them are described. In order to contribute to the discussion on this very theoretical subject, one of the discussed ways will be proposed as a better definition of the reference sewersystem.