



Joop Kruithof, Wetsus  
Bram van der Veer, Evides  
Bram Martijn, PWN

# Schadelijke desinfectiebijproducten: feit of fictie?

**Vanaf het begin van de vorige eeuw is chloor gebruikt voor de desinfectie van drinkwater. Oorspronkelijk bestond een sterke weerstand tegen het gebruik van chloor, maar al snel werd de chlooring algemeen geaccepteerd zonder over mogelijke nadelen te reppen<sup>12</sup>. Deze situatie veranderde radicaal in 1973, toen bij de chlooring van water de vorming van trihalomethanen (THM's) werd aangetoond<sup>15</sup>. Deze THM's (chloroform monobromodichloromethaan, dibromomonochloromethaan en bromoform) zijn verdacht carcinogeen voor de mens. Deze ontdekking van Rook heeft een bom gelegd onder de chlooring en de toepassing van andere chemische oxidatie-/desinfectiemiddelen. De belangrijkste vraagstelling hierbij luidt: worden desinfectiebijproducten gevormd en zo ja, zijn deze schadelijk voor de volksgezondheid?**

**N**a het aantonen van THM's zijn tot heden ten dage talloze andere gehalogeneerde desinfectiebijproducten aangetoond, zoals de haloazijnzuren (HAA) en haloacetonitrillen (HAN)<sup>2</sup>. Oorspronkelijk werd er naar gestreefd het gebruik van chloor te handhaven en de vorming van desinfectiebijproducten te beperken door de optimalisatie van het chloorgebruik en de verwijdering van de gevormde bijproducten door bijvoorbeeld actieve koolfiltratie. Ook de verwijdering van precursors kreeg veel aandacht<sup>7</sup>. Vooral in Nederland is het chloorgebruik volledig afgebouwd. Wereldwijd zijn voor de desinfectiebijproducten van chloor normen gesteld. Dit

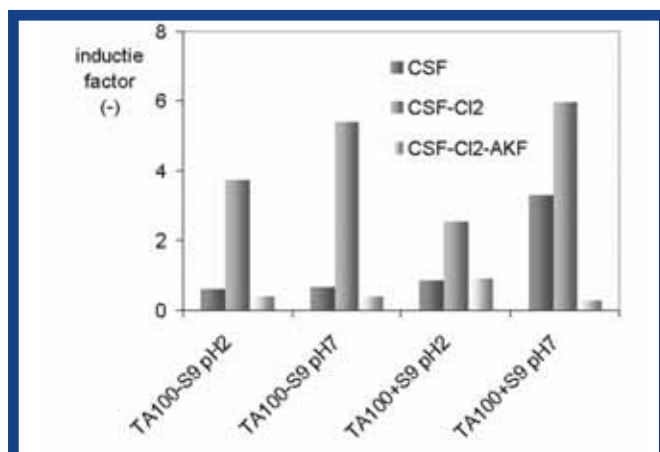
betreft met name de vorming van THM (wereldwijd) en HAA (de Verenigde Staten en Canada). Ook zijn de mogelijke gezondheidsproblemen in kaart gebracht, onder andere door het uitvoeren van mutageniteitstesten.

Wereldwijd is een trend waarneembaar om het chloorgebruik te beperken. Voor de hoofddesinfectie verschoof het gebruik van chloor naar de toepassing van ozon. Ook hiervoor is veel werk verricht om eventuele desinfectiebijproducten aan te tonen. Uit mutageniteits-, GC-MS- en LC-MS-onderzoek bleek dat de reactieproducten niet toxicologisch verdacht, maar biologisch afbreekbaar waren. Na de ontwikkeling van de AOC-bepaling<sup>5</sup> verlegde de

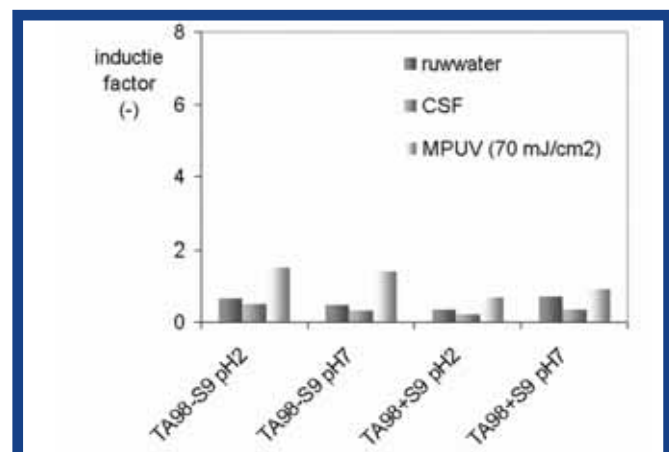
aandacht zich van toxiciteit naar nagroei en de beheersing hiervan door de nazuivering volgend op de ozonisatie. Jarenlang leek ozon het ideale alternatief voor chloor. Dit veranderde radicaal toen werd aangetoond dat het anorganische desinfectiebijproduct bromaat verdacht carcinogeen is voor de mens<sup>11</sup>. Tot op heden wordt gepoogd de bromaatvorming te beperken<sup>10</sup>.

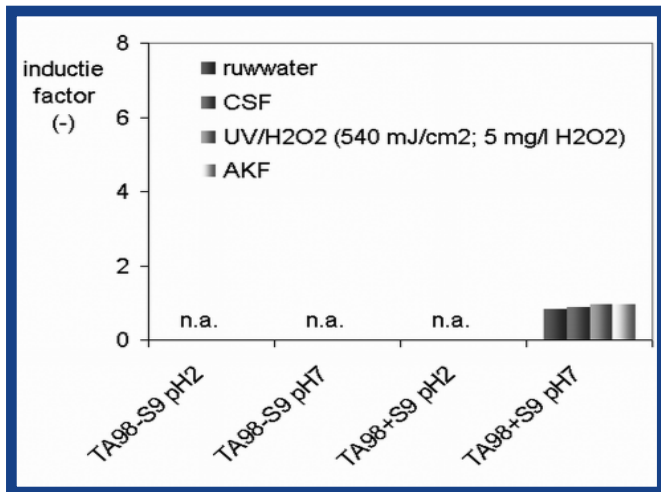
Ook voor de veiligheidsdesinfectie is naar alternatieven voor chloor gezocht. Vooral in de Verenigde Staten is, om de vorming van desinfectiebijproducten te beperken, de veiligheidschloring vervangen door een dosering van chlooramine. Jarenlang leek de vorming van bijproducten beperkt; wel

**Afb. 1: Mutagene respons in Amestest voor stam TA100 door chlooring van voorbehandeld Rijnwater (proefinstallatieonderzoek Kiwa).**

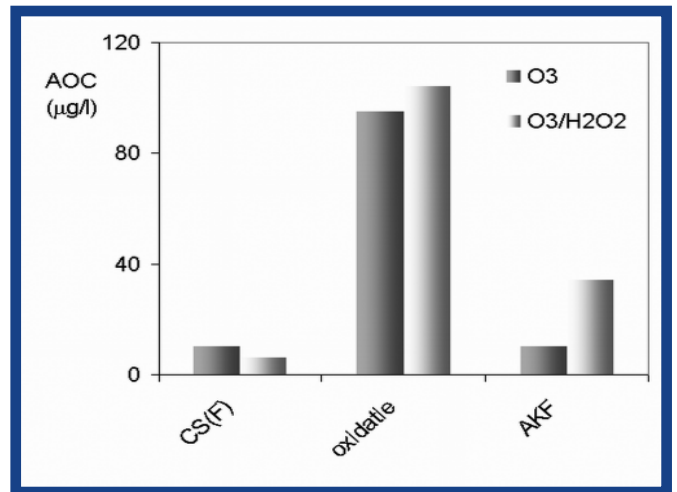


**Afb. 2: Mutagene respons in een Amestest voor stam TA98 in door UV-desinfectie van met coagulatie/snelfiltratie voorbehandeld water uit de Biesbosch (proefinstallatieonderzoek Evides).**





Afb. 3: Mutagene respons in een Amestest voor stam TA98 door een behandeling met UV en waterstofperoxide van voorbehandeld water uit het IJsselmeer (proefinstallatieonderzoek PWN).



Afb. 4: Invloed van ozon en ozon / waterstofperoxide op het AOC-gehalte van voorbehandeld water uit het IJsselmeer (proefonderzoek PWN).

traden nitrificatieproblemen op. Tamelijk recent is echter aangetoond dat ook toepassing van chlooramine niet aan de vorming van bijproducten ontsnapt. Met name de vorming van nitrosoverbindingen, zoals NDMA, staat sterk in de belangstelling<sup>13</sup>. In Nederland is het streven biologisch stabiel drinkwater te produceren, zodat de veiligheidsdesinfectie achterwege kan blijven. In sommige gevallen wordt een lage dosering van chloordioxide toegepast. Schadelijke organische bijproducten van chloordioxide zijn nog niet aangetoond. Wel bestaat veel aandacht voor de anorganische bijproducten chloraat en met name chloriet. Hierom is de dosis beperkt tot maximaal 0,2 mg/l.

De ontdekking van *Cryptosporidium parvum* in drinkwaterbronnen had een grote impact. Chloor is niet in staat onder praktische condities *Cryptosporidium* te inactiveren. Ozon is hiertoe wel in staat, maar meestal niet met een acceptabele bromaatvorming. Dit probleem heeft de toepassing van UV-desinfectie in een stroomversnelling gebracht. UV-desinfectie is in staat *Cryptosporidium* te inactiveren met zeer lage UV-doseringen<sup>1</sup>. Tot op heden zijn

geen relevante organische bijproducten aangetoond. Wel vormt de reductie van nitraat tot nitriet een aandachtspunt. Parallel aan de desinfectieproblemen komt er steeds meer aandacht voor de aanwezigheid, verwijdering en afbraak van organische microverontreinigingen, zoals bestrijdingsmiddelen, hormoonverstoorders, medicijnresten, reuk- en smaakstoffen. Ook in dit kader is veel aandacht besteed aan de toepassing van ozon, al dan niet in combinatie met actieve koolfiltratie. Circa tien jaar geleden heeft hier ook een overgang van ozon naar UV (UV / actieve koolfiltratie respectievelijk UV / waterstofperoxide / actieve koolfiltratie) met veel aandacht voor mutageniteit, biologische stabiliteit, bromaat (ozon) en nitriet (UV) plaatsgevonden<sup>9</sup>.

#### Mutageniteit

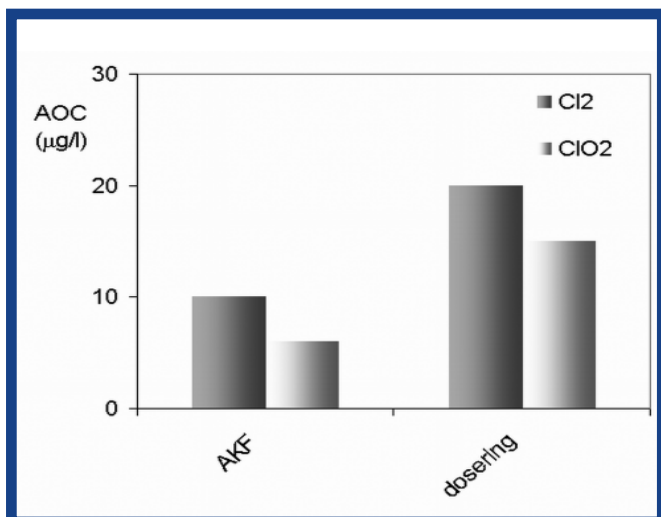
Om de neveneffecten van de chlooring te karakteriseren is wereldwijd veel mutageniteitsonderzoek gedaan. Door KWR (voorheen Kiwa) is een methodologie ontwikkeld op basis van een isolatie met XAD-harsen bij pH2 en pH7. De isolaten zijn onderzocht met twee bacteriestammen TA98 en TA100 met en zonder metabole activatie door S9

mix<sup>14</sup>. Er is sprake van mutageniteit indien de verhouding tussen revertanten in het monster en spontane revertanten, de inductiefactor, groter dan twee is. Het sterkste effect werd waargenomen in de neutrale fractie voor de stam TA100 met metabole activatie<sup>9</sup> (zie afbeelding 1).

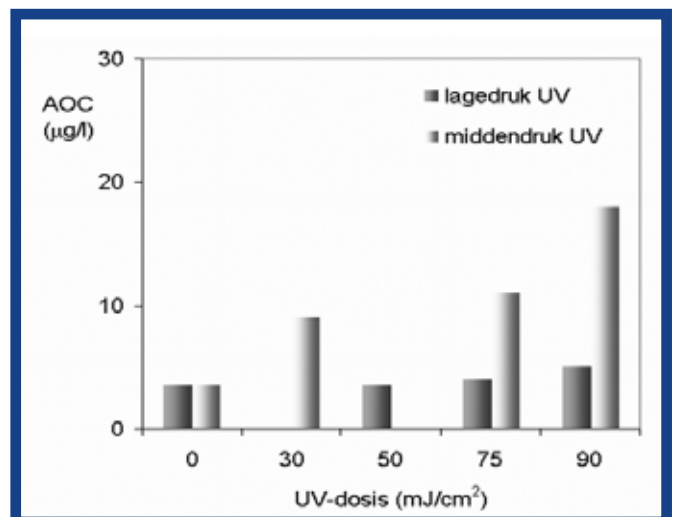
Ook voor chlooramine, chloordioxide en ozon is een aantal Amestestgegevens beschikbaar. Ten opzichte van de chlooring is de toename door een dosering van chloramine of chloordioxide zeer beperkt. Voor praktische ozondoseringen wordt altijd een verlaging van de mutagene respons ten opzichte van het ruwe of het voorbehandelde water geëffectueerd. Eenmalig is bij een zeer lage ozondosis een zeer beperkte stijging voor de mutagene respons in stam TA98 waargenomen<sup>4</sup>.

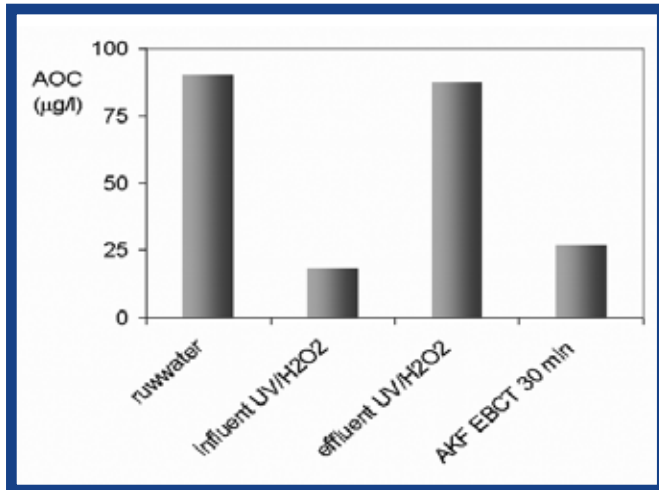
Voor de toepassing van UV-straling is veel Amestestonderzoek verricht, zowel voor stam TA98 als TA100. In alle gevallen is de mutagene respons voor stam TA100 zeer beperkt. Ook voor stam TA98 zijn de effecten beperkt. De sterkste verhoging is waargenomen voor middendruklampen. Voor een dosis van 70 mJ/cm<sup>2</sup> wordt de

Afb. 5: Invloed van chloor en chloordioxide op het AOC-gehalte van voorbehandeld water uit de Biesbosch (proefonderzoek Evides).



Afb. 6: Invloed van lagedruk en middendruk UV op het AOC-gehalte van voorbehandeld water uit de Biesbosch (proefonderzoek Evides).





Afb. 7: Invloed van UV / waterstofperoxide op het AOC-gehalte van voorbehandeld water uit het IJsselmeer (proefonderzoek PWN).

sterkste verhoging gevonden zonder metabole inactivatie. Het effect is echter nauwelijks significant (zie afbeelding 2).

Voor zowel ozon / waterstofperoxide als UV / waterstofperoxide is een beperkt aantal Amestesten uitgevoerd. Voor beide processen wordt geen significante verhoging waargenomen. Een nageschakelde actieve koolfiltratie realiseert ook geen significante verlaging. Het effect voor een UV-dosis van 540 mJ/cm<sup>2</sup> samen met zes milligram waterstofperoxide per liter is lager of hoogstens in dezelfde grootte-orde als de mutagene respons voor een UV-dosis van 70 mJ/cm<sup>2</sup> (zie afbeelding 3).

Door chloring wordt een sterke respons in de Amestest gerealiseerd, met name voor stam TA100 met metabole activatie. De respons voor chlooramine en chloordioxide is veel beperkter en wordt mogelijk door resten vrij chloor veroorzaakt.

De effecten voor ozon en UV zijn niet tot nauwelijks significant. Bij gebruik van UV is een iets sterker effect waarneembaar voor middendrukklampen in vergelijking met lagedrukklampen. Het effect tussen desinfectiecondities (70 mJ/cm<sup>2</sup>) en oxidatiecondities (540 mJ/cm<sup>2</sup> en zes milligram waterstofperoxide per liter) is niet significant verschillend.

### Nagroeï

Bij het uitgevoerde GC-MS- en LC-MS-onderzoek bleek een groot scala aldehyden, ketonen, aldehyduren en carbonzuren gevormd te worden. Deze stoffen hebben geen mutagene/carcinogene eigenschappen, maar zijn biologisch afbreekbaar. Deze groepen van verbindingen worden benut bij de AOC-bepaling. Om carbonzuren beter te benutten, is aan de oorspronkelijk gebruikte stam P17 stam NOX toegevoegd. De eerste onderzoeken hebben zich gericht op de AOC-vorming door ozon (zie afbeelding 4).

Door ozon wordt een, nu algemeen geaccepteerde, sterke stijging geëffectueerd. Veel ozonprojecten in de jaren 60/70 zijn mislukt door onbekendheid met deze materie. Een sterke stijging van bijvoorbeeld 10 µg/l naar meer dan 100 µg/l verklaart de in die jaren onbegrepen explosie van nagroeïpro-

blemen bij een eindstandige ozonisatie. Na ozonisatie is een biologische filtratie, zoals biologische actieve koolfiltratie, nodig om de AOC te verlagen en zodoende de nagroeï te controleren.

In een later stadium is ook de AOC-vorming door veiligheidsdesinfectie met chloor en chloordioxide onderzocht. Zelfs door de relatief lage doseringen, enige tienden milligrammen per liter, treedt een significante stijging van de AOC op (zie afbeelding 5).

Deze verhoogde AOC kan leiden tot nagroeï als het desinfectiemiddelresidu volledig verdwenen is.

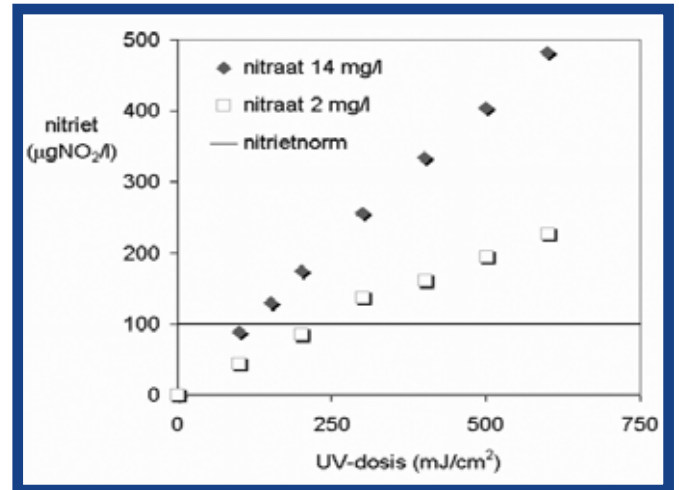
Ook voor toepassing van UV-straling is de AOC-vorming bepaald voor zowel lagedruk- als middendrukklampen (zie afbeelding 6).

Voor desinfectie met lagedruk UV bleek de AOC-vorming zeer beperkt (enige µg/l bij een UV-dosis van 70-90 mJ/cm<sup>2</sup>). De toename door middendruk UV bleek beduidend hoger: circa 5 tot 10 µg/ bij dezelfde dosis van 70-90 mJ/cm<sup>2</sup>.

Voor de omzetting van organische microverontreinigingen is ozonisatie een selectief proces. Daarom is geavanceerde oxidatie als alternatief geïntroduceerd. Voor de geavanceerde oxidatie op basis van ozon met waterstofperoxide is de AOC-vorming vergelijkbaar met de AOC-vorming door ozon alleen (zie afbeelding 4): circa 100 µg/l. De verwijdering van de gevormde AOC na behandeling met ozon en waterstofperoxide lijkt iets problematischer dan na alleen ozon. Een grenswaarde van 10 µg/l lijkt niet realiseerbaar. Vergelijkbare AOC-gehalten worden gerealiseerd door een behandeling met UV en waterstofperoxide (zie afbeelding 7).

De totale AOC-vorming voor ozon, ozon met waterstofperoxide en UV met waterstofperoxide is in dezelfde grootte-orde, al zijn er aanwijzingen dat de samenstelling van de AOC significant verschillend is. Ook na een behandeling met UV en waterstofperoxide is de AOC-verwijdering tot 10 µg/l door biologische filtratie problematisch.

Alle oxidatieprocessen effectueren een sterke verhoging van de AOC. Deze zijn in dezelfde



Afb. 8: Nitrietvorming door middendruk-UV-bestraling voor twee nitraat-concentraties in voorbehandeld water uit de Biesbosch (proefonderzoek Evides).

grootte-orde, al zijn er aanwijzingen dat de AOC-samenstelling na beide processen verschilt. Dit blijkt onder andere door een lagere AOC-verwijdering door actieve koolfiltratie na behandeling met ozon en waterstofperoxide én UV en waterstofperoxide in vergelijking met ozon. Ook veiligheidsdesinfectie door chloor en chloordioxide leidt tot AOC-vorming en nagroeï (zie afbeelding 5). De AOC-vorming door lagedruk-UV is zeer beperkt, door middendruk-UV beperkt maar significant hoger.

### Vorming individuele bijproducten

Een geleidelijke verschuiving heeft plaatsgevonden van de identificatie van individuele organische producten naar de bepaling van groeiparameters. Wel richt het onderzoek zich op de vorming van individuele anorganische bijproducten. Bij chlooramine betreft dit de vorming van nitriet en bij chloordioxide de vorming van chloraat en vooral chloriet. Bij ozonisatie ligt het zwaartepunt op de bromaatvorming (zie de H<sub>2</sub>O-artikelen die verschenen zijn in het kader van de opening van de UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-installatie op productiebedrijf Heemskerk).

Ook bij UV-behandeling is de nitrietvorming in nitraathoudend water een belangrijk aspect. Bij gebruik van lagedruk-UV-lampen is de nitrietvorming zeer beperkt. Bij de toepassing van middendruk-UV-lampen kan afhankelijk van de nitraatconcentratie de nitrietvorming zeer significant zijn (zie afbeelding 8).

Afbeelding 8 geeft de nitrietvorming voor een nitraatgehalte van 2 en 14 mg/l weer. Voor desinfectie met een dosis van 90 mJ/cm<sup>2</sup> blijft de nitrietvorming beneden de drinkwaternorm van 0,1 mg/l. Onder oxidatiecondities (UV-dosis 600 mJ/cm<sup>2</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-dosis 6 mg/l) wordt de nitrietnorm sterk overschreden, zodat na UV en waterstofperoxide een nabehandeling nodig is. Dit kan een chemische oxidatie zijn. In Nederland is gekozen voor een biologische actieve koolfiltratie om nitriet tot nitraat te oxideren

Door de biologische actieve koolfiltratie met een schijnbare verblijftijd van 30 minuten wordt ook bij lage watertemperatuur nitriet bijna volledig tot nitraat omgezet.

Een laatste aandachtspunt is de overmaat waterstofperoxide die moet worden toegepast. Bij ozon en waterstofperoxide is een grote overmaat van de laatste nodig om de bromaatvorming te beperken. Bij UV en waterstofperoxide is dit het geval om voldoende hydroxylradicalen te vormen. Van de gedoseerde zes milligram waterstofperoxide per liter wordt slechts ongeveer een halve milligram per liter verbruikt. Bij een nazuivering met actieve koolfiltratie wordt de overmaat waterstofperoxide reeds bij een korte schijnbare verblijftijd van circa zes minuten katalytisch omgezet in water en zuurstof.

Bij chemische desinfectie en oxidatie vraagt een aantal individuele anorganische bijproducten speciale aandacht. Dit betreft de vorming van nitriet bij chlooramine en chlooraat en chloriet bij chloordioxide. Van groot belang is de vorming van bromaat door ozon en ozon met waterstofperoxide, gezien de verdacht carcinogene eigenschappen van bromaat. UV en UV / waterstofperoxide kennen dit probleem niet. Wel is hier de nitrietvorming en de overmaat waterstofperoxide van belang.

### Perspectief

De toepassing van chemische desinfectie en oxidatie heeft de afgelopen 35 jaar een stormachtige ontwikkeling doorgemaakt. Oorspronkelijk berustten zowel de hoofd-desinfectie als de veiligheidsdesinfectie op het gebruik van chloor. De vorming van THM en andere organohalogenen, tezamen met een sterk verhoogde mutagene respons in de Amestest, maakte radicaal een eind aan het absolute vertrouwen in chloor. Op basis van THM- en HAA-gehalten zijn drinkwater-normen geformuleerd. In Nederland is het chloorgebruik (bijna) volledig afgebouwd. Voor de veiligheidsdesinfectie wordt op sommige plaatsen een lage chloordioxidedosering toegepast. Ook wereldwijd is het chloorverbruik beperkt en is de veiligheidschlorering deels vervangen door een dosering van chlooramine.

De laatste jaren doet zich een nieuwe ontwikkeling voor. Oorspronkelijk werden de chloorhoudende bijproducten, THM en HAA beschouwd als de meest schadelijke verbindingen. Geleidelijk worden THM en HAA meer en meer als surrogaatparameters gezien voor de meer schadelijke stikstofhoudende bijproducten, zoals NDMA<sup>6)</sup>. Hierdoor is in de Verenigde Staten het chloorgebruik verder onder druk komen te staan. Een alternatief zonder problemen is echter niet voorhanden.

Voor de hoofddesinfectie is in vele gevallen chloor vervangen door ozon. Hierbij is onder praktijkomstandigheden geen mutageniteit aangetoond. Wel werden biologisch afbreekbare stoffen (AOC) gevormd, waardoor een biologische nazuivering, bijvoorbeeld actieve koolfiltratie, gerealiseerd diende te worden. Het gebruik van ozon kwam echter zwaar onder druk te staan door de vorming van bromaat. Vooral door de dreiging van een dalende bromaatnorm zijn in Nederland de afgelopen tien jaar geen

grootschalige ozonprojecten gerealiseerd. Wereldwijd dreigen problemen om aan de bromaatnorm te kunnen voldoen als deze wordt verlaagd tot 5 µg/l of lager. Californië heeft aangekondigd een verlaging tot 1 µg/l te overwegen.

Recent is in de Verenigde Staten veel onderzoek verricht om argumenten aan te dragen de bromaatnorm niet verder te verlagen en zelfs te verhogen. Belangrijke aspecten hierbij zijn de reductie van bromaat in de maag (lage pH) en het bloed (reducerende stoffen zoals H<sub>2</sub>S en thiolen). Hierdoor bereikt slechts een zeer beperkt gedeelte van het bromaat de nieren, waar de tumorvorming plaats vindt. Ook zijn er indicaties dat het lichaam lage concentraties bromaat vormt<sup>3)</sup>. De uitkomsten van dit onderzoek en de reactie van de USEPA hierop zijn van cruciaal belang voor de toekomst van ozon. Versoepeling van de bromaatnorm kan het gebruik van ozon een sterke impuls geven, zowel voor de hoofddesinfectie als voor de omzetting van organische microverontreinigingen door ozon met waterstofperoxide.

Het meest recent zijn op UV gebaseerde technieken in de belangstelling gekomen voor de inactivatie van *Cryptosporidium* en de omzetting van organische microverontreinigingen. Onderzoek naar bijproducten heeft nog geen serieuze problemen opgeleverd. De UV-dosis voor desinfectie (40-90 mJ/cm<sup>2</sup>) is te laag om een relevante omzetting van organische microverontreinigingen te realiseren. Een significante toename van de mutagene respons in de Amestest wordt niet gevonden. Dit is overigens evenmin het geval voor AOP-condities. In nitraathoudend water kunnen in theorie nitroverbindingen gevormd worden. Deze verbindingen worden door UV echter ook weer zeer goed afgebroken. Gevormd nitriet en gedoseerd waterstofperoxide zijn eenvoudig te verwijderen in de nazuivering.

Door de vorming van schadelijke bijproducten is het gebruik van chloor sterk teruggebracht. Voor de nadesinfectie zijn chlooramine en chloordioxide als alternatief geïntroduceerd, al zijn bij gebruik hiervan ook bijproducten aangetoond (nitriet en chloriet).

Het alternatief voor de hoofddesinfectie - ozonatie - heeft ernstig te lijden gehad onder de vorming van bromaat. Lopend onderzoek kan wellicht leiden tot versoepeling van de bromaatnorm. Dit biedt ook perspectief voor toepassingen van ozon met waterstofperoxide.

Bij de toepassing van UV en UV met waterstofperoxide zijn nog geen schadelijke bijproducten aangetoond. Toepassing voor inactivatie van *Cryptosporidium* en omzetting van organische microverontreinigingen heeft geleid tot een explosieve toepassing van deze technieken.

### LITERATUUR

- 1) Bolton J., B. Dussert, Z. Bukhari, T. Hargy en J. Clancy (1998). Inactivation of *Cryptosporidium parvum* by medium-pressure ultraviolet light in finished drinking water. Proceedings AWWA Annual Conference Dallas, volume A, pag 389-403.
- 2) Cooney C. (2008). Drinking-water analysis turns up even more toxic compounds. Environmental Science Technology nr. 23, pag. 8175.
- 3) Cotruvo J., R. Bull, S. Snyder, O. Quinones, G. Gordon, G. Pacey en B. Cummings (2008). Presystemic metabolism and detoxification of bromate after ingestion. Proceedings AWWA WQTC Cincinnati.
- 4) Hrubec H., M. 't Hart, H. Kool en P. Marsman (1984). Onderzoek betreffende de toepassing van alternatieve oxidatie-desinfectiemethoden bij de bereiding en distributie van drinkwater. RIVM. Rapport 840132001.
- 5) Van der Kooij D., A. Visser en W. Hijnen (1982). Determining the concentration of easily assimilable organic carbon in drinking water. JAWWA nr. 10, pag. 540-545.
- 6) Krasner S., H. Weinberg, S. Richardson, S. Pastor, R. Chinn, M. Scilimenti, G. Onstad en A. Truston jr. (2006). Occurrence of a new generation of disinfection byproducts. Environmental Science Technology nr. 23, pag. 7175-7185.
- 7) Kruihof J. (1984). Neveneffecten van de chloring. Kiwa. Mededeling 74.
- 8) Kruihof J. (1986). Chlorination by-products: production and control. AWWARF.
- 9) Kruihof J. (2005). State of the art of the use of ozone and related oxidants in Dutch drinking water treatment. Proceedings 17th IOA World Congress Strasbourg.
- 10) Kruihof J. en P. Kamp (1997). The dilemma of pesticide control and by-product formation in the Heemskerck drinking water treatment plant design. Selected topics on new developments in physico-chemical water treatment.
- 11) Kurokawa Y., A. Maekawa, M. Takahashi en Y. Hayashi (1990). Toxicity and carcinogenicity of potassium bromate - a new renal carcinogen. Environ Health Perspect nr. 87, pag. 309-335.
- 12) McGuire M. (2008). 100 years of chlorination: dr John L. Leal and the Jersey City Revolution. Proceedings AWWA WQTC Cincinnati.
- 13) Mitch W., J. Sharp, R. Trussell, R. Valentine, L. Alvarez-Cohen en D. Sedlak (2003). N-Nitrosodimethylamine (NDMA) as a drinking water contaminant: a review. Environmental Engineering Science nr. 5, pag. 389-404.
- 14) Noordsij A., J. van Genderen en J. van Beveren (1999). Organische stoffen en genotoxiciteit in (drink)water. Kiwa. Rapport 99003.
- 15) Rook J. (1974). Formation of haloforms during chlorination of natural water. Water Treatment Examination nr. 23, pag. 234-245.