Dihaloacetonitrillen in Nederlands drinkwater

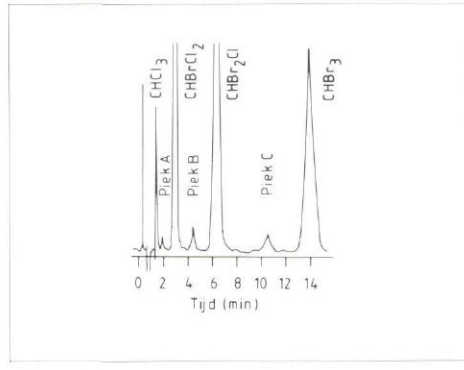
Samenvatting
Dihaloacetonitrillen (DHAN) worden. evenals de meer bekende trihalomethanen (THM), gevormd tijdens de desinfectie van drinkwater met chloor. DHAN's zijn zwak mutagene en mogelijk carcinogene, verbindingen die een gevolg zijn van de reactie van chloor met aminozuren en ze zijn voor zover bekend niet eerder in Nederlands drinkwater bepaald. Drinkwatermonsters van negen Nederlandse pompstations zijn geanalyseerd op DHAN's en THM'S. Alleen in gechloorde drinkwatermonsters werden DHAN's (0,04-1,05 μg/l) aangetroffen. Op dit concentratieniveau zijn de gezondheidskundige risico's waarschijnlijk gering. De gemiddelde DHAN-concentratie is ongeveer 5% van de gemiddelde THM-concentratie; er blijkt een correlatie tussen beide te bestaan. De invloed van de zuivering op de concentratie DHAN's wordt besproken.

Inleiding
In 1974 werd voor het eerst de aandacht gevestigd op de vorming van mogelijk schadelijke produkten (trihalomethanen (THM)) tijdens de chloring van drinkwater [1]. De tot nu toe verkregen inzichten in schadelijke neveneffecten van het gebruik van chloor hebben internationaal aanleiding gegeven tot verdergaand onderzoek naar de omvang en de betekenis van mogelijke effecten op de volksgezondheid. Een aantal wegen om hier inzicht in te krijgen zijn chemisch (analyse- en concentreringstechnieken) en toxicologisch onderzoek. Onlangs is tijdens een internationale workshop de betekenis van genotoxiciteit in drinkwater besproken [2].
Uit chemisch onderzoek is onder meer naar voren gekomen dat humusmateriaal, van nature in drinkwater aanwezig, een belangrijke precursor is voor het ontstaan van gechloreerde stoffen. Een groep van deze stoffen vormen de gehalogeneerde acetonitrillen (DHAN) die voor het eerst door Trehy en Bieber zijn beschreven [3]. In 1979 deden zij onderzoek naar chloreringsprodukten in drinkwater. Zij vonden in de gaschromatogrammen een drietal onbekende stoffen A, B en C (afb. 1). Uit verder onderzoek bleek dat deze onbekenden ook in andere gechloreerde watermonsters werden aangetroffen, maar niet in niet-gechloord water. Daaruit concludeerden zij dat deze onbekenden niet afkomstig waren van een vervuiling in het ruwe water, maar een gevolg waren van het chloringsproces. De onbekenden A, B en C konden worden geïdentificeerd als dichlooracetonitril (DCAN), broomchlooracetonitril (BCAN) en dibroomacetonitril (DBAN). DCAN werd overigens al in 1975 door Coleman in leidingwater aangetoond [4], zonder dat echter de herkomst van het DCAN werd achterhaald.


R. J. B. PETERS
Laboratorium voor Ecotoxicologie, Milieuchemie en Drinkwater, RIVM Bilthoven


J. F. M. VERSTEEGH
Laboratorium voor Ecotoxicologie, Milieuchemie en Drinkwater, RIVM Bilthoven


E. W. B. DE LEER
Technische Universiteit Delft, Analytische Chemie
Huidig adres:
TNO-MT Delft



Afb. 1 - Chromatogram met de haloformen en de onbekende A, B en C die geïdentificeerd werden als dihaloacetonitrillen [3].

De vorming van de gebromeerde dihaloacetonitrillen (DHAN) kan worden verklaard door de aanwezigheid van bromide in het water. Dit bromide wordt door het vrije chloor snel ongezet in broom, waarna chlorering en bromering concurrerende reacties worden. Gebromeerde verbindingen vragen vooral de aandacht omdat deze reactiever zijn en het gezondheidsrisico mogelijk groter is dan dat van gechloreerde haloacetonitrillen. Dit artikel gaat in op de vorming en de analyse van dihaloacetonitrillen. Daarnaast worden de toxicologische aspecten en het vóórkomen van deze stoffen in drinkwater bij een aantal pompstations besproken.

De vorming van dihaloacetonitrillen
Bij de identificatie van de onbekende chloreringsprodukten bleek dat verbindingen die uitsluitend uit koolstof, waterstof en zuurstof bestaan, zoals aceetaldehyde, appelzuur en resorcinol (een bekende THM-precursor) geen precursors waren, terwijl sommige stikstofbevattende verbindingen, met name aminozuren, wel precursors bleken te zijn (tabel I) [3]. Op zijn minst vijf aminozuren, namelijk asparaginezuur, tryptofaan, kynurenine, kynureninezuur en tyrosine, bleken bij halogenering behalve THM's ook DHAN's te vormen. Vooral asparaginezuur bleek een uitstekende precursor voor DHAN's te zijn. Aminozuren komen in water in vrije en gebonden vorm voor. Analyses geven aan dat de totale hoeveelheid aminozuur in water zo'n 1-3 ppm bedraagt terwijl de concentratie aan vrije aminozuren 100-300 ppb is [4]. De gebonden aminozuren komen voornamelijk voor als eiwitten en als aan humusmateriaal gebonden aminozuren. Het eerder genoemde asparaginezuur neemt bij de vrije en gebonden aminozuren een belangrijke plaats in en is na glycine het meest voorkomende aminozuur [5].

Naar de chlorering van aminozuren werd al in 1909 onderzoek gedaan [6]. Daarbij bleek dat bij de reactie van aminozuren met een equimolaire hoeveelheid chloor een aldehyde werd gevormd. Bij een overmaat chloor werd echter niet alleen een aldehyde, maar ook een nitril geproduceerd [7]. Dit is weergegeven in afb. 2. Het exacte mechanisme is niet geheel duidelijk maar het is wel zeker dat mono- en dichlooramines hierin een belangrijke rol spelen.
In het geval van asparaginezuur ($R = CH_2CO_2H$, zie afb. 3) leidt

TABEL I - *Mogelijke precursors van THM's en DHAN's [3].*

	THM	DHAN
Glycine	+	–
Alanine	–	–
Serine	–	–
Cysteine	+	–
Proline	+	–
Asparaginezuur	+	+++
Asparagine	+	–
Tyrosine	+	+
Tryptofaan	+	++
Kynureninezuur	+++	+
Kynurenine	++	++
Ethanol	–	–
Melkzuur	–	–
Pyrodruivezuur	–	–
Appelzuur	–	–
Oxaalazijnzuur	–	–
Resorcinol	+++	–

chlorering in eerste instantie tot een monomalonzuur-aldehyde en cyaanazijnzuur. Deze bevatten beide een sterk geactiveerde methyleengroep die gemakkelijk kan worden gehalogeneerd. Halogenering van cyaanazijnzuur leidt dan tot dichloorcyaanazijnzuur dat na decarboxylering dichlooracetonitril geeft. Dichloorcyaanazijnzuur is dus een intermediair bij de chlorering van cyaanazijnzuur. Dit werd door ons bevestigd door de reactie in een vroeg stadium te stoppen en de produkten te analyseren met GC/MS. Overigens is de reactie van chloreringsreagentia met cyaanazijnzuur ook in de literatuur bekend als syntheseroute voor dihaloacetonitrillen [8].

Naar de chlorering van eiwitten, die in water het grootste deel van het gebonden stikstof vertegenwoordigen, is in het verleden niet veel onderzoek gedaan omdat de reactiviteit van deze verbindingen niet erg hoog werd geacht. Helz liet echter zien dat chloring van ongezuiverd water leidt tot een afname van eiwitachtig materiaal en uit een onderzoek van Scully bleek dat eiwitten precursors kunnen zijn voor chloroform [9, 10]. Chlorering van eiwitten vindt plaats aan een terminale aminogroep waarna vervolgens een stapsgewijze afbraak van het polypeptide kan plaatsvinden waarbij nitrillen worden gevormd. Dit is weergegeven in afb. 4. Daarnaast is het mogelijk dat oxydaties in de zijketen ook een bijdrage leveren aan de afbraak van eiwitten [9].
Dat de halogenering van eiwitten inderdaad tot de vorming van DHAN's leidt blijkt uit de resultaten van eigen onderzoek waarbij onder andere ovalbumine werd gechloreerd en waarbij ook DHAN's werden aangetoond [11].
Met de voeding komt er een grote hoeveelheid eiwitten in de maag terecht; het is interessant te weten dat DHAN's onder deze omstandigheden ook in de maag kunnen worden gevormd tijdens de consumptie van drinkwater waarin nog vrij chloor aanwezig is. Door Mink [12] is DCAN kwalitatief aangetoond in het maagsap van twee van de drie behandelde ratten één uur na toediening (met een maagsonde) van 56 mg NaCl0 in water. In het bloedplasma van deze dieren werd de stof niet aangetoond. Dit werd alleen waargenomen bij dieren die normaal hadden gegeten en niet bij dieren die hadden gevast.

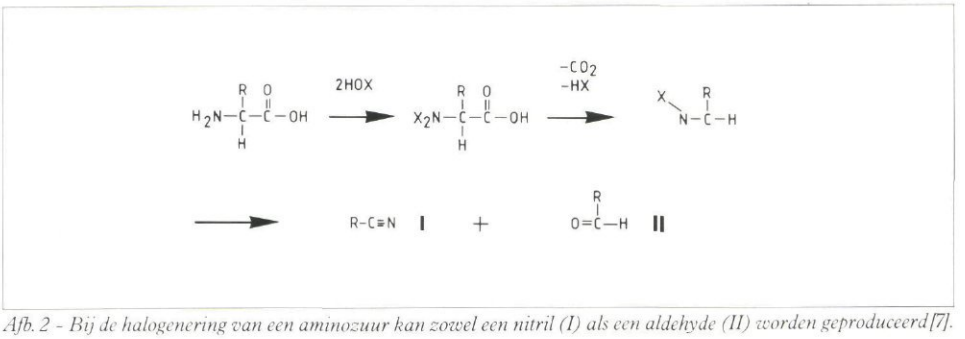
Gezondheidsaspecten van DHAN's

Al in 1977 stelde Simmon vast dat DCAN mutagene activiteit vertoonde in de Amestest met *Salmonella typhimurium*

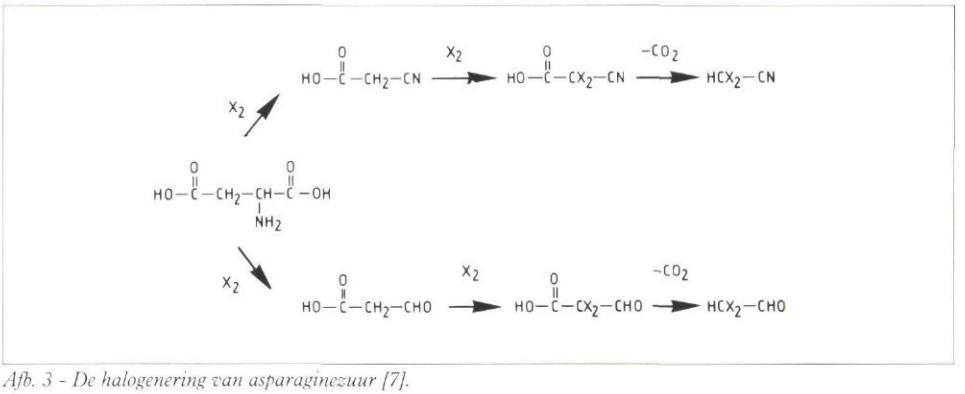
TABEL II - *Mutagene en carcinogene activiteit van verschillende haloacetonitrillen [16].*

Verbinding	TA100[1]	SCE in CHO[2]	ED_{35} Sencar[3]
Chlooracetonitril (CAN)	0	50	2,9
Dichlooracetonitril (DCAN)	71	103	–
Trichlooracetonitril (TCAN)	0	230	–
Broomchlooracetonitril (BCAN)	860	396	2,2
Dibroomacetonitril (DBAN)	0	469	1,6

[1] Resultaten in netto rev./μmol (zonder S9). Een negatief resultaat is weergegeven door een 0.
[2] Resultaten in geïnduceerde SCE's/mM. Experimenten uitgevoerd in Chinese hamster ovary cells.
[3] Gegeven is de dosis in g/kg die een verhoging van 35% in het aantal huidstumoren geeft. Een statistisch niet significant resultaat is weergegeven door een –.

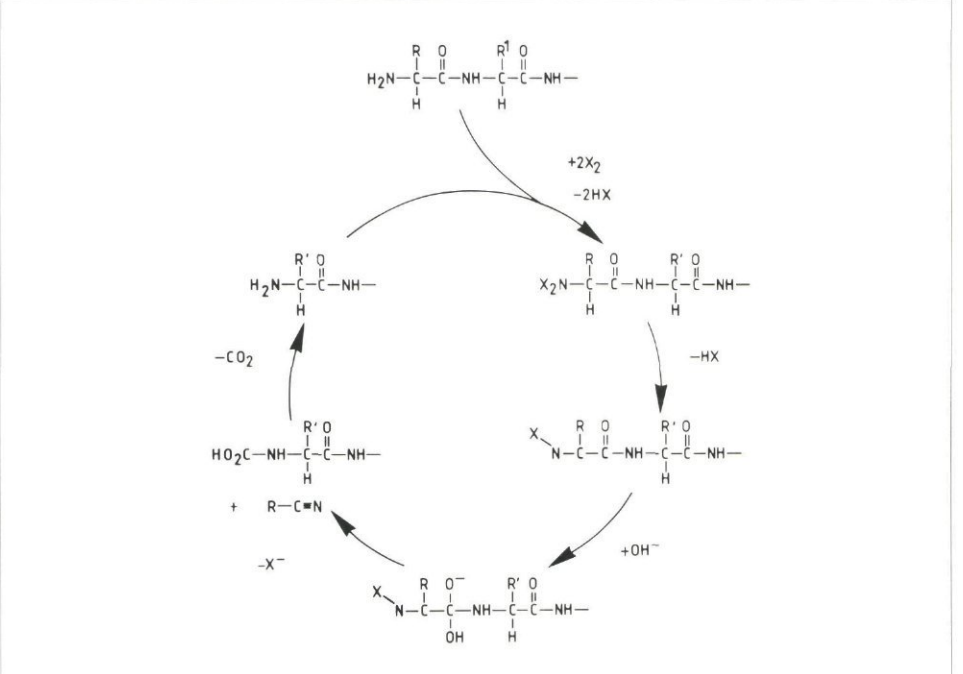


Afb. 2 - Bij de halogenering van een aminozuur kan zowel een nitril (I) als een aldehyde (II) worden geproduceerd [7].



Afb. 3 - De halogenering van asparaginezuur [7].

Afb. 4 - De afbraak van eiwitten door halogenering leidt tot de vorming van nitrillen, waaronder DHAN's [9].



TA100 [13]. Nadat was vastgesteld dat DHAN's werden gevormd tijdens de chloring van water, is er meer onderzoek gedaan naar de mogelijk mutagene en carcinogene eigenschappen van DHAN's. Voogd [14] vond onlangs mutagene activiteit van DCAN zowel in de fluctuatietest met *Klebsiella pneumonia* als in de Amestest met stam TA100 (met en zonder metabole activering) en met TA98 alleen in aanwezigheid van metabole activering. Bull heeft een vijftal gehalogeneerde acetonitrillen namelijk chlooracetonitril (CAN), DCAN, trichlooracetonitril (TCAN), BCAN en DBAN onderzocht [15]. De resultaten zijn samengevat in tabel II. In de Amestest (TA100 met en zonder metabole activering) bleken alleen DCAN en BCAN mutagene activiteit te vertonen waarbij BCAN circa twaalfmaal zoveel revertanten indiceerde dan DCAN. Alle vijf haloacetonitrillen vertoonden genotoxische activiteit in de SCE-test waarbij een duidelijke relatie bleek te bestaan tussen de soort en het aantal halogeenatomen enerzijds en de activiteit anderzijds. In experimenten met Sencar muizen [15] werd de tumorinitiërende werking van haloacetonitrillen op de huid onderzocht. De toegepaste doses waren 1.200, 2.400 en 4.800 mg/kg lichaamsgewicht verdeeld over zes episodes gedurende twee weken. Daarna volgde een behandeling met een tumorpromoverende stof gedurende 20 weken. De gehele behandeling gaf een verhoging van het aantal tumoren in de huid voor DBAN, BCAN en CAN en niet voor TCAN en DCAN (tabel II). Orale toediening van de vijf onderzochte haloacetonitrillen aan Sencar muizen gaf geen statistisch significante verschillen van het aantal papilloma's ten opzichte van de controle. Bull [16] heeft onderzoek gedaan met orale toediening van de verschillende haloacetonitrillen aan muizen (stam A/J). Deze werden driemaal per week blootgesteld aan 10 mg/kg lichaamsgewicht gedurende acht weken. Na negen maanden vond men een significante verhoging van het aantal longadenomen voor CAN, TCAN en BCAN doch niet voor DCAN en DBAN. De tumorincidentie was 32, 28 en 31% respectievelijk voor CAN, TCAN en BCAN tegen 10% in de controlegroep.

Gezien het kleine aantal dieren en de grote variatie in achtergrondincidentie zijn de resultaten moeilijk te interpreteren en zeker niet kwantitatief in relatie te brengen tot gezondheidseffecten bij blootstelling aan lage concentraties haloacetonitrillen in drinkwater. Vaak gebruikte *in vivo* testen zoals de micronucleustest [15] en de test op afwijkingen van spermakoppen van de muis [17] zijn negatief voor alle haloacetonitrillen.
De conclusie is dat in experimenten van beperkte omvang enige aanwijzingen zijn gevonden voor carcinogene eigenschappen en in gevoelige *in vitro* systemen, doch niet *in vivo*, een mutagene werking is aangetoond. De negatieve resultaten van de *in vivo* experimenten zouden erop kunnen duiden dat de stof in het organisme na toediening snel wordt geïnactiveerd.
Hayes deed semi-chronische (90 dagen) proeven met ratten. Deze ratten werden via een maagsonde blootgesteld aan DCAN (8, 33 en 56 mg/kg lichaamsgewicht per dag in plantaardige olie) en DBAN (6, 23 en 54 mg/kg/dag) [18]. Hierbij werd gekeken naar subchronische effecten. Op grond van de resultaten werd een no-observed-effect-level (NOEL) vastgesteld. De NOEL's zijn weergegeven in tabel III. Op grond van deze NOEL-waarden werd vervolgens een maximaal toelaatbare waarde voor drinkwater, het Suggested No-Adverse-Effect Level (SNARL-waarde), berekend. Voor een persoon van 70 kg die dagelijks 2 liter water verbruikt, en rekening houdend met een onzekerheidsfactor van 1.000 wordt deze waarde 56 μg/l voor DCAN en 161 μg/l voor DBAN [19]. In de berekening wordt voor deze stoffen aangenomen dat de bijdrage van drinkwater aan de totale blootstelling 20% bedraagt. Of met dergelijke waarden moet worden gewerkt hangt ervan af, of rekening gehouden wordt met de mogelijke carcinogene eigenschappen van de dihaloacetonitrillen. De groep van de haloacetonitrillen is de eerste groep van chloreringsprodukten na de trihalomethanen waarvan, zij het zwak, een mutagene en carcinogene activiteit is aangetoond. De stoffen kunnen worden gevormd door reactie van vrij chloor met aminozuren (en eventueel eiwitten).
Het is bekend dat dit ook in de maag kan plaatsvinden [12]. Consumptie van drinkwater met daarin een kleine hoeveelheid vrij chloor is niet uitgesloten, wanneer er een desinfectiechloring tot aan de tapkraan plaatsvindt. In Nederland komt dit relatief weinig voor.

TABEL III – *De NOEL en SNARL-waarden voor enkele DHAN's [18, 19].*

Verbinding	NOEL[1] mg/kg/dag	SNARL[2] μg/l
DCAN	8	56
DBAN	23	161

[1] NOEL = No Observed Effect Level.
[2] SNARL = Suggested No-Adverse-Effect-Level
$= \frac{\text{NOEL} * \text{lich. gew} * 0{,}2}{1000 * \text{verbruik/dag}}$

Over een mogelijk gezondheidseffect suggereren de tot nu toe verkregen gegevens over carcinogeniteit en mutageniteit, en de lage concentraties in drinkwater, dat dit uitermate gering zal zijn.

De bepaling van DHAN's

DHAN's zijn in het algemeen moeilijker te bepalen dan de trihalomethanen. Hiervoor zijn een drietal redenen aan te geven.

TABEL IV – *Hydrolyse van DHAN's in water (halfwaardetijd in uren).*

	pH			
Verbinding	4,0	7,2	8,5	9,5
DCAN	1000	150	30	1,3
BCAN		55		
DBAN	500	85	19	

TABEL V – *Extractie-efficiëntie (e.e. in %) en detectielimiet (d.l. in μg/l) voor twee extractiemethoden voor de analyse van THM's en DHAN's.*

	1/10 pentaan		Purge and trap	
Verbinding	e.e.	d.l.	e.e.	d.l.
$CHCl_3$	82	0,05	91	1
$CHCl_2$-CN	70	0,05	16	17

Ten eerste zullen DHAN's in water afhankelijk van de pH meer of minder snel hydrolyseren. Daarbij worden zij via de amides omgezet in de overeenkomstige zuren. De halfwaardetijden zijn voor verschillende pH-waarden gegeven in tabel IV.

Hieruit blijkt dat de hydrolysesnelheid volgens de verwachting met de pH toeneemt. In de serie $CHCl_2CN$ > $CHClBrCN$ > $CHBr_2CN$ neemt de hydrolysensnelheid volgens verwachting af. Uit de tabel blijkt verder dat de halfwaardetijd bij pH-waarden die gewoonlijk voor water worden aangetroffen enkele dagen bedraagt, wat betekent dat de tijd tussen monstername en analyse van de watermonsters niet te lang mag zijn.
Ten tweede verloopt de hydrolyse aanmerkelijk sneller als er nog vrij chloor in het water aanwezig is. In dat geval verloopt de hydrolyse tot het overeenkomstige zuur via een N-chlooramide [20]. Om dit te voorkomen, en om verdere halogenering in het algemeen te stoppen, kunnen aan watermonsters dehalogeneringsreagentia, zoals thiosulfaat, worden toegevoegd. De hydrolyse van DHAN's wordt echter ook door deze reagentia versneld [3].
Ten derde is de analysemethode zelf van belang. Trehy en Bieber konden de DHAN's pas detecteren nadat ze van een headspacemethode waren overgegaan op vloeistof-vloeistofextractries [3]. Voor de

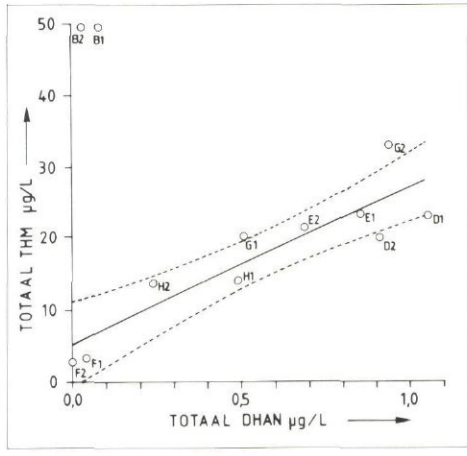
analyse van vluchtige verbindingen, waartoe ook de DHAN's worden gerekend, wordt vaak gebruik gemaakt van headspace of purge-and-trap-technieken. Deze methodes, die goede resultaten geven bij de analyses van trihalomethanen, werken niet goed voor DHAN's omdat deze beter wateroplosbaar zijn dan de trihalomethanen en omdat er ontleding plaatsvindt tijdens de adsorptie- en desorptiestappen. In tabel V worden de resultaten van twee methoden met elkaar vergeleken voor wat betreft de extractie-efficiëntie en de detectielimiet.
Hieruit blijkt duidelijk dat de vloeistof-vloeistofextractie betere resultaten geeft.

DHAN's in drinkwater

De vloeistof-vloeistofextractiemethode is gebruikt voor de bepaling van DHAN's in monsters drinkwater 'af pompstation' en in monsters uit het distributienet (enkele uren reistijd) van negen pompstations. De watermonsters werden geëxtraheerd met pentaan (10:1, vol-vol) waarna de extracten geanalyseerd werden op een Varian 3700 gaschromatograaf met een 25 m CP-Sil-5CB dikke film kolom (5 μm filmdikte) en een ECD-detector.
De detector respons is lineair van 0,2 tot 20 μg/l terwijl de onderste analysegrens 0,04 μg/l is. De resultaten van de analyses zijn weergegeven in tabel VI.
Uit deze tabel blijkt dat DHAN's alleen worden aangetroffen in drinkwater waarbij tijdens de bereiding is gechloord.
De concentraties in het distributienet zijn in het algemeen lager dan die van het pompstation wat wijst op de hydrolyse van DHAN's.

De totale DHAN-concentratie (TDHAN) ligt in de orde van 1 μg/l en dit is ruim onder de in de literatuur vermelde SNARL-waarde voor een persoon van 70 kg. DHAN's zijn mutageen en leveren dus ook een bijdrage aan de totale mutageniteit van gechloord drinkwater. Op grond van de gemeten DHAN-concentraties en een bekend aantal mutanten per μg (tabel II) kan maximaal 1-2% van de totale mutageniteit, aangetroffen in Nederlands drinkwater (100 net.rev./L [21]), worden verklaard. Het is niet zeker of DHAN's met de concentratieprocedure, gebruikt in het onderzoek naar de mutageniteit van drinkwaterextracten, worden geïsoleerd. Het is bekend dat met name polaire stoffen tijdens deze procedure niet worden geïsoleerd. Hierdoor zou de werkelijke mutageniteit in drinkwaterextracten mogelijk hoger kunnen zijn dan de in deze berekening gebruikte waarde. De bijdrage van DHAN's aan de totale mutageniteit zal hierdoor nog geringer worden.

Behalve de DHAN's zijn met dezelfde methode ook de trihalomethanen in de watermonsters bepaald. Omdat de trihalomethanen vaker en makkelijker worden gemeten is ook gekeken of er een verband bestaat tussen de DHAN's en THM's.
In afb. 5 is voor elk monster de concentratie van het totaal aan DHAN's uitgezet tegen die van THM's. Hierin neemt pompstation B een afwijkende positie in; bij lage DHAN-concentraties wordt een hoge concentratie THM's gevonden. Voor de andere punten lijkt er een verband te bestaan, wat wijst op een gemeenschappelijke precursor voor THM's en DHAN's namelijk humusmateriaal en aan humusmateriaal gebonden aminozuren. Tevens betekent



Afb. 5 - Het verband tussen het totaal THM's en het totaal DHAN's, waarbij het 95% betrouwbaarheidsinterval is aangegeven met stippellijnen.

dit dat de THM-concentratie een indicatie geeft voor de DHAN-concentratie.
Op pompstation B wordt in tegenstelling tot de andere pompstations een hoge prechloringsdosis (ca. 5 mg/l) en een nachloring met chloordioxyde (ca. 0,02 mg/l) toegepast. De resultaten duiden erop dat de tijdens de prechloring gevormde DHAN's gedurende het verdere proces worden verwijderd door hydrolyse in aanwezigheid van vrij chloor en mogelijk door adsorptie aan actieve korrelkool. De THM's worden tijdens deze processtappen mogelijk minder goed verwijderd. Op pompstation G vindt eveneens een prechloring plaats (ca. 0,7 mg/l), tevens vindt daar een nachloring plaats (0,3 mg/l) als laatste processtap en is er geen actieve-korrel-koolfiltratie maar een poederkooldosering. De totale hoeveelheid DHAN's is hier vergelijkbaar met die op pompstation D terwijl de THM-concentratie duidelijk hoger is. Op pompstation D vindt als laatste stap na de actieve-koolfiltratie ook een nachloring plaats (ca. 0,3 mg/l), maar geen prechloring. Dit duidt erop dat de op pompstation D en G aanwezige DHAN's tijdens de nachloring worden gevormd en dat tijdens de prechloring bij G gevormde DHAN's verderop in het proces worden verwijderd (coagulatie, poederkool) of door hydrolyse verdwijnen. Het lijkt er dus op dat DHAN's in het reine water alléén van de nachloring afkomstig zijn.
Op pompstation H worden in vergelijking met de pompstations D, E en G relatief lage DHAN-totaal-concentraties en THM-concentraties aangetroffen ondanks een hoge DOC-concentratie. Mogelijk wordt dit veroorzaakt doordat er geen coagulatie plaatsvindt zodat anorganische stoffen die veel sneller met chloor reageren niet worden verwijderd. Met andere woorden het gedoseerde chloor zal snel uit-

TABEL VI – *Dihaloacetonitrillen in Nederlands drinkwater.*

nr.	monster	DOC mg/l	vrij chloor mg/l	DCAN µg/l	BCAN µg/l	DBAN µg/l	DHAN tot. µg/l	THM tot. µg/l
A	PS	2,2	n.g.	–	–	–	–	–
	DN		n.g.	–	–	–	–	–
B	PS	1,8	0,07	0,06	–	–	0,06	49,3
	DN		<0,02	0,04	–	–	0,04	49,5
C	PS	2,8	n.g.	–	–	–	–	–
	DN		n.g.	–	–	–	–	–
D	PS	1,7	0,15	0,08	0,16	0,81	1,05	22,9
	DN		0,08	0,06	0,15	0,70	0,91	20,0
E	PS	2,3	0,08	0,13	0,26	0,46	0,85	23,5
	DN		<0,02	0,12	0,21	0,36	0,69	21,6
F	PS	5,6	<0,02	0,04	–	–	0,04	3,5
	DN		<0,02	–	–	–	–	3,1
G	PS[1]	2,4	0,41	0,10	0,16	0,25	0,51[1]	20,1[1]
	DN		<0,02	0,24	0,30	0,40	0,94	33,0
H	PS	5,3	0,37	0,34	0,11	0,04	0,49	14,2
	DN		<0,02	0,20	0,04	–	0,24	13,9
I	PS	3,0	n.g.	–	–	–	–	–
	DN		n.g.	–	–	–	–	–

PS: pompstation; DN: distributienet; n.g.: niet gechloord; –: < 0,04 µg/l
[1] aan dit monster was natriumthiosulfaat toegevoegd; resultaten DHAN en THM zijn niet betrouwbaar.

gereageerd zijn en daardoor nauwelijks met organische stoffen reageren. Verder valt het op dat bij de pompstations D en E relatief meer gebromeerde dan gechloreerde haloacetonitrillen worden gevormd. Beide pompstations maken gebruik van dezelfde ruwwaterbron en hebben een bijna identieke zuivering. Bij pompstation G (monster DN) waar dezelfde ruwwaterbron als bij D en E wordt gebruikt is dit minder duidelijk. Mogelijk spelen hier fysisch-chemische processen een rol bij het reactiemechanisme.

Conclusies

- Haloacetonitrillen worden alleen gevormd wanneer er tijdens het drinkwaterbereidingsproces chloor wordt gedoseerd.
- De concentratie van deze stoffen neemt tijdens transport in het distributienet af door hydrolyse.
- Enkele haloacetonitrillen vertonen een mutagene werking in gevoelige *in vitro* systemen maar niet *in vivo*. Dit wijst mogelijk op inactivering in het organisme. Met experimenten van beperkte omvang zijn enige aanwijzingen verkregen voor carcinogene eigenschappen; echter, hierbij werden hoge doseringen toegepast.
- De aangetroffen concentraties van haloacetonitrillen zijn zo laag ($< 1\ \mu g/l$) dat de gezondheidsrisico's indien aanwezig gering zullen zijn.
- Er zijn aanwijzingen dat haloacetonitrillen met zuiveringsstappen als coagulatie en actieve-koolfiltratie kunnen worden verwijderd.
- Er is een correlatie tussen de concentraties van haloacetonitrillen en van trihalomethanen, hetgeen wijst op een gezamenlijke precursor. Dit betekent dat de (eenvoudig meetbare) THM-concentratie een indicatie geeft voor de concentratie haloacetonitrillen.

Literatuur

1. Rook, J. J. (1974). *Formation of haloforms during chlorination of natural waters.* J. Water Treat. Exam., 23, 234-243.
2. Versteegh, J. F. M., Kramers, P. G. N. en Genderen, J. v. (1989). *Genotoxiciteit van drinkwater: betekenis en toekomstperspectieven.* H_2O (22) 1989, nr. 19, 578-581.
3. Trehy, M. L. and Bieber, T. I. (1981). *Detection, identification and quantitive analysis of dihaloacetonitriles in chlorinated natural waters.* In Advances in the Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water; Keith, L. H., ed. Ann Arbor Science: Ann Arbor, MI; Vol. 2, pp. 941-975.
4. McKinney, J. D., Maurer, R. R., Haas, J. R. and Thomas, R. O. (1976). *Possible factors in the drinking water of laboratory animals causing reproductive failure.* In Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water; Keith, L. H., ed. Ann Arbor Science: An Arbor, MI, pp. 417-432.
5. Trehy, M. L., Yost, R. A. and Miles, C. J. (1986). *Chlorination byproducts of animo acids in natural waters.* Environ. Sci. Technol., 20, 1117-1122.
6. Langheld, K. (1909). *Chem. Ber.* 42, 2360-2374.
7. Dakin, H. D. (1916/1917). *On the oxidation of animo acids and of related substances with chloramine-T.* Biochem. J. 1916, 10, 319-323; 1917, 11, 79-95.
8. Wilt, J. W. and Diebolt, J. L. (1962). *Dibromoacetonitrile.* Org. Synth. Coll. Vol. IV. Rabjohn N., ed. John Wiley & Sons Inc., pp. 254-256.
9. Helz, G. R., Dotson, D. A. and Sigleo, A. C. (1983). *Chlorine demand: Studies concerning its chemical basis.* In Water Chlorination Environmental Impact and Health Effects; Jolley, R. L., ed. Ann Arbor Science: Ann Arbor, MI, Vol. 4, pp. 181-189.
10. Scully, F. E., Kravitz, R., Howell, G. D., Speed, M. A. and Arber, R. P. (1985). *Proteins in natural waters and their relation to the formation of chlorinated organics during water disinfection.* In: Water Chlorination Environmental Impact and Health Effects; Jolley, R. L., ed. An Arbor Science: Ann Arbor, MI, Vol. 5, pp. 807-820.
11. Biesheuvel, R. (1988). *De chlorering van eiwitten in waterig milieu.* Stageverslag R. Biesheuvel, TU Delft.
12. Mink, F. L., Coleman, W. E., Munch, J. W., Kaylor, W. H. and Ringhand, H. P. (1983). *In vivo formation of halogenated reaction products following peroral sodium hypochlorite.* Bull. Environ. Contam. Toxicol. 30; 394-399.
13. Simmon, V. F., Kuanen, K. and Tardiff, R. G. (1977). *Mutagenic activity of chemicals identified in drinking water.* Prog. Gen. Toxicol., 2, 249-258.
14. Voogd, C. E., Stel, J. J. van der, Bruchem, J. J. van, Peters, R. J. B., Leer, E. W. B. de en Versteegh, J. F. M. (1989). *Een onderzoek naar de mutagene werking van chloreringsprodukten van cyaanazijnzuur in waterig milieu.* RIVM rapp.nr. 718629003.
15. Bull, R. J., Meier, J. R., Robinson, M., Ringhand, H. P., Laurie, R. D. and Stober, J. A. (1985). *Evaluation of mutagenic activity of chemicals identified in drinking water.* Fund. Apl. Toxicol. 5, 1065-1074.
16. Bull, R. J. and Robinson, M. (1985). *Carcinogenic activity of haloacetonitrile and haloacetoacetone derivatives in the mouse skin and lung.* In: Water Chlorination Environmental Impact and Health Effects; eds. Jolley, R. L. et al. Lewis Publishers, Chelsea, MI, Vol. 5, pp. 221-227.
17. Meier, J. R., Bull, R. J., Stober, J. A. and Cimino, M. C. (1985). *Evaluation of chemicals used for drinking water disinfection for production of chromosomal damage and sperm-head abnormalities in mice.* Environ. Mutagen. 7, 201-211.
18. Hayes, J. R., Condie, L. W. and Borzelleca, J. F. (1986). *Toxicology of haloacetonitriles.* Environ. Health Perspect., 69, 183-202.
19. Anonymus (1987). *Drinking water and health: disinfectants and disinfectants byproducts.* National Research Council. Vol. 7, pp. 156-162, NAC, Washington.
20. Peters, R. J. B., Leer, E. W. B. de en Versteegh, J. F. M. (1988). *Een onderzoek naar de chloreringsprodukten van cyaanazijnzuur in waterig milieu.* RIVM rapp.nr. 718629001.
21. Kool, H. J., Kreijl, C. F. van, Hrubec, J., Oers, J. van en Persad, S. (1987). *Een onderzoek naar het vóórkomen van mutagene en/of carcinogene verbindingen in organische concentraten van Nederlands drinkwater alsmede naar de effecten van diverse zuiveringsstappen op de mutagene activiteit.* RIVM rapp.nr. 840136001, augustus 1987.

● ● ●

Normontwerp PVC-U drinkwaterbuis

Het Nederlands Normalisatie-instituut in Delft heeft onlangs het normontwerp NEN 7129 'Kunststof drinkwaterleidingen. Buizen van ongeplasticeerd polyvinylchloride (PVC-U). Eisen en beproevingsmethoden', ter kritiek gepubliceerd.
De nieuwe vorm zal de KIWA Kwaliteitseisen nummer 49 Waterleidingbuizen van ongeplasticeerd en polyvinylchloride van juni 1972 gaan vervangen.

Ten opzichte van de KIWA kwaliteitseisen nummer 49 zijn de volgende wijzigingen aangebracht:

- de teksten en de opzet zijn aangepast aan de huidige normtechnische voorschriften;
- de eisen en beproevingsmethoden zijn afgestemd op de recente internationale normen van de ISO/TC 138 'Plastics pipes, fittings and valves for the transport of fluids';
- een eis voor de K-waarde van het PVC-U poeder is toegevoegd;
- een eis voor buizen die uit hergebruikt materiaal zijn vervaardigd is toegevoegd;
- de beproevingsconditie voor de bepaling van de weerstand tegen inwendige waterdruk bij 60 °C is verhoogd;
- voor buizen met buitenmiddellijnen van 250 mm en groter is een proef voor de bepaling van de vloei bij oplopende waterdruk toegevoegd;
- de beproevingscondities voor de bepaling van de weerstand tegen slag of stoot zijn effectiever gestaffeld;
- voor de dichloormethaanproef is de eis gewijzigd, evenals de beproevingstemperatuur;
- de eis met betrekking tot de toxiciteit is uitgebreid met een ATA-verklaring (Attest Toxicologische Aspecten);
- voor aan-buis-gevormde cilindrische lijmmoffen zijn de eisen uitgebreid.

Uitnodiging tot kritiek

Kritiek op het normontwerp 'NEN 7129' kan worden ingediend bij het Nederlands Normalisatie-instituut tot 1 februari 1990. De norm kan worden besteld door overmaking van f 16,30 (inclusief btw en verzendkosten) op Postbanknummer 25301 ten name van het NMI te Delft onder vemelding van 'NEN 7129'.

Inlichtingen

NNI-infocentrum, telefoon (015) 69 02 55, fax (015) 69 01 30 en/of
ing. A. R. M. Dessens, secretaris bij de afdeling Werktuigbouw.