

CENTRALE LANDBOUWCATALOGUS



0000 0086 7495

Promotoren: dr. P.G. Fohr - hoogleraar in de waterzuivering  
dr. H.C. van der Plas - hoogleraar in de organische scheikunde

J. J. ROOK

HET ONTSTAAN VAN TRIHALOMETHANEN BIJ DE BEHANDELING  
VAN DRINKWATER MET CHLOOR

Proefschrift  
ter verkrijging van de graad van  
doctor in de landbouwwetenschappen,  
op gezag van de rector magnificus,  
dr. H. C. van der Plas,  
hoogleraar in de organische scheikunde,  
in het openbaar te verdedigen  
op vrijdag 8 september 1978  
des namiddags te vier uur in de aula  
van de Landbouwhogeschool te Wageningen.

BIBLIOTHEEK  
IN  
LANDBOUWSCHEIKUNDE  
WAGENINGEN

15N 104271-03

VOORWOORD.

*Dit promotie-onderzoek is geëvolueerd uit bedrijfsgericht onderzoek naar de ontwikkeling van een analysetechniek voor vluchtige stoffen in water. Wetenschappelijke begeleiding werd door prof. dr. J.F.K. Huber en dr. H.C. Poppe van de Gemeente Universiteit van Amsterdam gegeven. Hun bereidwillige ondersteuning vermeld ik met grote erkentelijkheid. Na de ontdekking van de trihalomethanen in 1974 werd het onderzoek naar het ontstaan en de verwijdering van die stoffen onder eigen verantwoording voortgezet.*

*Bijzondere dank ben ik verschuldigd aan de heer A.A. Gras, medewerker van het eerste uur, voor de vasthoudendheid bij de praktische uitvoering van de vele proeven, daarbij ondersteund door de analisten A. Stolk en F.J. Ottenbros. De heer J. de Wee dank ik voor de ontwikkeling van de bromidebepaling.*

*De vroegere medewerkers ir. M.J. van Melick, drs. N.T.M. Kleverlaan + en mijn huidige medewerkers drs. B.G. van der Heijden en ir. A.J. van der Veer hebben als dagelijks wetenschappelijk klankbord gefungeerd. Ik ben erkentelijk voor hun wezenlijke bijdragen aan dit project.*

*Met genoegen vermeld ik dr. ir. A.P. Meijers, drs. W. van der Meent en A.A. Noordsij, van de researchafdeling van het KIWA, die mij met raad en daad terzijde stonden, in het bijzonder met de uitvoering van massaspectrometrisch onderzoek. Gaarne zeg ik dank aan de directie van KIWA N.V. voor de materiële ondersteuning bij de uitvoering van dit proefschrift. De gemeente Rotterdam, in het bijzonder de directie van de Drinkwaterleiding, dank ik voor haar belangstelling en de geboden mogelijkheden in een goed geoutilleerd laboratorium.*

*De medewerkers M. van den Bos, R.L. van Huet en A. Wedemeier ben ik erkentelijk voor de statistische gegevensverwerking en de vervaardiging van de figuren.*

*Aan mevr. M. Schaaij zeg ik dank voor het geduldig uittypen van steeds weer nieuwe concepten.*

*Mevr. A. Deelen en mevr. M. Vermeulen dank ik voor het gereedmaken van het manuscript.*

## STELLINGEN.

1. De voorgestelde relatie tussen het steriliserend effect van een oxydans en de hoogte van de redoxpotentiaal voor virussen door Lund en voor bacteriën door Hässelbarth en Carlson, houdt ten onrechte geen rekening met de verschillen in penetreerbaarheid der oxyderende desinfectantia door celmembranen van verschillende samenstelling.  
3<sup>o</sup> Vortragsreihe Wassertechnologie, in: Schriftenreihe "Wasser Boden Luft" 31, (Fisher Verlag 1970).  
E. Lund, p. 41, S. Carlson, p. 21, U. Hässelbarth p. 119.
2. De bepaling van het aantal bij 37<sup>o</sup> op bouillon-agar kweekbare kiemen is een ongeschikte maatstaf voor de beoordeling van de hygiënische betrouwbaarheid van drinkwater in het leidingnet.
3. Het is onwaarschijnlijk dat de groei van micro-organismen in actieve koolfilters zodanig wordt gestimuleerd door de adsorptie van organische verbindingen dat "biologische regeneratie" van de kool optreedt.  
M. Eberhardt, H. Sontheimer, Veröffentlichungen Wasserchemie, Heft 7, 378, (Engler Bunte Institut, Univers. Karlsruhe 1974), ibidem Heft 9, 296 (1975).
4. Het ontbreken van absorptie in het ultravioletgebied boven de golflengte 220 nm is onvoldoende argument om de plaats van de dubbele binding ten opzichte van de ketogroep in 1,1,3,5,5-pentachloorpent-4-een-2-on te bepalen.  
C.J. Moye, Chem. Communications, 196 (1967).
5. De door Heertjes en Meyers aanbevolen uitvoeringsvorm van vriesconcentratie als concentreringsstap in de analysegang van microverontreinigingen in rivierwater houdt geen rekening met aanzienlijke stofverliezen door adsorptie van de te bepalen stoffen aan de wanden van de voorgestelde apparatuur.  
P.M. Heertjes und A.P. Meijers, Z. Gas- und Wasserfach, 111, 61 (1970).  
A.P. Meijers, Dissertatie, Delft 1970.

ANNO 201 1732

ERRATA

proefschrift J. J. Rook

september 1978

voorwoord regel 6	1974	lees	1971
pag. 3 regel 9	that	"	than
pag. 5 regel 10	1975	"	1957
pag. 8 regel 8	detectiegrens	"	praktische detectiegrens
pag. 23 tabel	toevoegen:		bromoform 6,8
pag. 24 regel 11	"temperatuur afwijking"		vervalt
pag. 25 regel 2	deze	lees	Deze
pag. 31 regel 2	60° C	"	- 60° C
pag. 36 regel 7 v.o.	jodimetrisch	"	jodometrisch
pag. 41 regel 20	2.2.4.3.	"	2.2.4.1.
pag. 45 regel 20	colometrisch	"	colorimetrisch
pag. 49	80 Br	"	80 Br
pag. 92 regel 2 v.o.	vraag	"	vraag
pag. 98	foto's verwisseld		
pag. 105 regel 48 v.o.	met	"	men
pag. 114 regel 12	is kleiner,	"	van trichloorethyleen is groter,
pag. 136 onder tabel	vervluchting	"	vervluchting

*Het heeft mij verheugd dat de Wageningse hoogleraren dr. P.G. Fohr en dr. H.C. van der Plas als promotoren hebben willen optreden.*

*Hun adviezen en kritische inbreng heb ik op hoge prijs gesteld.*

*Met dank en waardering vermeld ik de begripvolle instelling van mijn vrouw en kinderen, die het hebben opgebracht te aanvaarden dat vader zich te vaak van het gezinsleven afzonderde.*

## INHOUD

1. Inleiding, de Chloring in de Waterzuivering	1
2. Toegepaste Analysetechnieken	12
a. Gaschromatografie van Headspace	
b. Bepaling van sporen Bromide in Water	
3. Ontstaan van Chloroform bij de Chloring van Water	60
4. Onderzoek naar mogelijke Precursors voor Trihalomethanen	84
5. Reactiemechanisme	105
6. Mogelijkheden tot Vermindering van het Haloformgehalte in Drinkwater	128
Appendix	158
Samenvatting	162
Summary	170



	<u>blz.</u>
1. Inleiding	1
1.1. De chloring in de waterzuivering	1
1.2. Historisch overzicht	1
1.3. Bezwaren verbonden aan chloorbehandeling	6
1.4. De analyse van microverontreinigingen	7
1.4.1. Gaschromatografie van extracten van water	7
1.4.2. Headspace techniek	8
2 <sup>a</sup> Analysetechnieken	12
2.1. Beschrijving van headspace-analyse	12
2.1.1. Keuze van de methode	12
2.1.2. Beschrijving van de toegepaste headspace-analyse	14
2.1.3. Adsorptie en desorptie	18
2.1.4. Discussie van de methode	21
2 <sup>b</sup> Analysetechnieken	39
2.2. De bepaling van sporen bromide in water	39
2.2.1. Inleiding	39
2.2.3. Fysische en fysisch-chemische methoden	45
2.2.4. Eigen onderzoek	50
3. Ontstaan van chloroform bij de chloring van water	60
3.1. Waarnemingen in het drinkwaterbedrijf Berenplaat	60
3.2. Haloform-vorming bij de chloorbehandeling van water	63
3.2.1. Gemeten gehalten in de waterzuiveringspraktijk	63
3.2.2. Gedrag in het spaarbekken	71
3.3. Proeven met water van andere herkomst	72
3.4. Onderzoek van het chloorgas	78
3.4.1. Onderzoek naar aanwezigheid van trihalomethanen	79
3.4.2. Onderzoek van broom in chloor	80
4. Onderzoek naar mogelijke precursors voor trihalomethanen	84
4.1.1. Literatuur over de haloformreactie	84
4.1.2. Proefnemingen met aceton	87
4.2. Andere mogelijke precursors	90
4.2.1. Humusstoffen in water; literatuurstudie	91
4.2.2. Onderzoek naar het aandeel humuszuren in natuurlijk water	93

	<u>blz.</u>
4.3. De reactie van fulvinezuren met chloor	96
4.3.1. Inleidende proef	96
4.3.2. De bereiding van het gebruikte fulvinezurextract	97
4.3.3. Experimenteel bewijs van de haloformreactie van fulvine- zuur	98
5. Reactiemechanisme	105
5.1. Literatuur over de structuur van humuszuren	105
5.2.1. Proefnemingen met een aantal laagmoleculaire natuur- stoffen die als bouwstenen van humus worden beschouwd	109
5.3. Andere chloorhoudende afbraakproducten	118
5.3.1. Identificatie in gechloord Maaswater	118
5.3.2. Identificatie van producten die ontstaan bij chloring van resorcinol en fulvineextract van turf	121
6. Mogelijkheden tot vermindering van het haloformgehalte in drinkwater	128
6.1. Volksgezondheidsaspecten van sporen chloroform in het drinkwater	128
6.2. Mogelijkheden tot miniseren van chloroformgehalten in drinkwater	131
6.2.1. Literatuurgegevens	131
6.3. Eigen onderzoek	134
6.3.1. Vermindering van gehalogeneerde bijproducten tijdens de procesgang in de drinkwaterbereiding	135
6.3.2. Experimenten ter verwijdering van haloformen met actieve koolkolommen	137
6.3.3. Ozon in combinatie met chloor	141
6.3.4. Proeven ter verwijdering van de precursor	149
Appendix	158
Samenvatting	162
Summary	166
Curriculum vitae	170

## HOOFDSTUK 1

### INLEIDING

#### 1.1. De chloring in de waterzuivering

Doelstelling van de chloorbehandeling in de waterzuivering.

Het belang van chloor voor de drinkwaterbereiding.

Uit het volgende historisch overzicht zal duidelijk worden dat oxydatieve behandeling van het oppervlaktewater met chloor drie zuiveringsdoelstellingen in zich verenigt; namelijk:

ten eerste oxydatieve afbraak van sommige organische stoffen inclusief het bleken van de - door natuurlijke humusstoffen veroorzaakte - geelbruine kleur,

ten tweede volledige verwijdering van het ammonium door breekpuntchloring, ten derde desinfectie.

In oppervlaktewaterverwerkende chemische zuiveringsbedrijven is het chloor de enige hygiënische barrière tussen rivier- en drinkwater.

Door de ontwikkeling van automatische doseringsapparatuur is de chloordosering in de praktijk simpel en betrouwbaar gebleken.

#### 1.2. Historisch overzicht

Het gebruik van chloorbleekloog was reeds in de laatste jaren der 19e eeuw voor desinfectie van afvalwater bekend. De oudste regelmatige toepassing van chloor voor desinfectie van drinkwater is volgens *Whipple* (1) de toevoeging van chloorbleekloog in Middelkerke in België in 1902. Ook voor drinkwaterdesinfectie werd chloorbehandeling in de V.S. experimenteel toegepast. Spoedig volgde de Londense "Metropolitan Water Board" in 1905, waar *Sir Alexander Houston* en *Mc Gowan* (2) studie maakten van het desinfecterend effect in de waterzuivering. Zij zagen in chloordesinfectie een alternatief voor langdurige opslag van ruw water, waarbij op natuurlijke wijze een afsterving van pathogene bacteriën plaatsvindt. In de Verenigde Staten leidde de eerste geregelde toepassing in 1908 in New Jersey tot een gerechtelijk proces aangespannen door New Jersey City tegen New Jersey City Water Supply Company, dat in 1910 eindigde in het voordeel van chloor.

Adviseur was *E.B. Phelps*, die de bacteriologische voordelen kon aantonen, terwijl op dat moment niets ten nadele van de volksgezondheid bekend was (2).

Een nieuw aspect werd door *Houston* (2) in de Annual reports van de Metropolitan Water Board of London van 1919 en 1925 vermeld en wel de smaakverbeterende werking van chloor op muff of grondig smakend rivierwater. *Houston* meldde dat door het gebruik van "superdoses" chloor een volledige reuk- en smaakverwijdering uit oppervlaktewater mogelijk was, waarbij hij met "superdoses" eenvoudig doelde op hogere concentraties dan voor de desinfectie nodig was.

De overmaat chloor, die beperkt bleef tot 1 à 2 mg/l werd na een bepaalde inwerkingstijd d.m.v.  $SO_2$  weggenomen. Dit proces heeft als "superchlorination" een grote populariteit verworven. *H.A. Faber* (3) somt in 1939 een groot aantal Amerikaanse bedrijven op, die smaak en reuk uit oppervlaktewater verwijderden met chloor. In de twintiger jaren werd door *Howard en Thompson* (4) vastgesteld dat een dosis van enkele tienden mg/l chloor sporen fenol tot intens vies smakende chloorfenolen omzette. Het drinkwater van Toronto dat door lichte chloring uit Lake Ontario werd bereid, had een medicinale smaak, die zou berusten op fenolen, geloosd door de toen nog in bedrijf zijnde steenkoolgasfabrieken. Daarmee vormen de fenolen de oudstbekende microverontreinigingen. *Howard en Thompson* (5) konden inderdaad dit water smaakvrij maken door overchloring. Het optreden van chloorfenolen met een veel lagere smaakdrempelwaarde, dus smaakintensiever dan de fenol zelf, of zijn oxydatieproducten, werd experimenteel aangetoond door *Harrison* (6) in 1927. Hij verkreeg een smaakintensivering door water waaraan 0,035 mg/l fenol was toegevoegd te behandelen met 0,125 mg/l chloor (mol.verhouding 1 : 4,4). De smaak verdween weer na toevoeging van 0,8 à 1 mg/l chloor, dat is een molaire verhouding 1 : 35. Echter faalde de praktische toepassing door *Harrison* op het water van Bay City in 1927 volledig; de smaak werd slechter dan ooit tevoren. *Faber* (3) schrijft deze mislukking toe aan het feit, dat de zandfilters te veel organisch materiaal zouden hebben bevat. Hij legt er de nadruk op dat deze nadelige verschijnselen zouden zijn uitgebleven als de zandfilters van meet af aan abiotisch met chloorhoudend water

bedreven geweest zouden zijn.

De invloed van ammonium op de chloorbehandeling was nog niet bekend. Er ontstond in de literatuur over waterzuivering een algemeen geloof, dat slechte smaak door fenolen werd veroorzaakt, zodat overchloring daar de algemene remedie tegen zou zijn. Nog in 1966 schrijft *J.C. Morris* (7): "To solve taste and odor problems, much more must be known in an exact way about the genesis of taste and odor problems; for the greater part of the information circulated at the present time must be categorized as folklore rather than scientific knowledge". Ook in de nederlandse pers heeft de oversimplificatie dat de wansmaak van uit de Rijn bereid drinkwater uitsluitend op fenolen en zout berust opgeld gedaan.

Kort na *Faber's* beschouwing in 1939 over de "superchlorination" ontdekten *Griffin en Chamberlin* (8) in 1941 "breakpointchlorination". Zij hebben voor het eerst goed beschreven dat ammonium (dat in met afvalwater belast rivierwater tot milligrammen per liter kan oplopen) met chloor reageerde tot chlooramines, die het beschikbare vrije chloor (available free chlorine) wegnamen, maar toch in de gebruikelijke orthotolidine test vrij chloor voorspiegelden. Pas toen men een discriminerende test had, die "gebonden" chloor van vrij werkzaam chloor kon onderscheiden, werd het mogelijk in de zuiveringsbedrijven de benodigde chloordosis goed in te stellen. Wij geven hierbij een reproductie van de breekpuntcurven, die *Griffin en Chamberlin* bij verschillende watertypen vonden, door op de abscis de initiële chloorconcentratie (dosis) uit te zetten tegen de "restchloor" op de ordinaat.

Curve A geeft het verband tussen toegevoegd chloor en "restchloor" voor water, dat vrij is van ammonium en algen.

Curve B is van een watertype waarin  $\text{NH}_4^+$ -ionen voorkomen, en waar een duidelijk maximum van als chlooramine gebonden chloor zichtbaar is.

De ammoniumionen worden door electrofiële substitutiereacties aan  $\text{NH}_3$  via  $\text{NH}_2\text{Cl}$  tot  $\text{NHCl}_2$  omgezet, en een weinig  $\text{NCl}_3$ . Het laatste is

alleen bestendig bij pH lager dan 4, terwijl in het in water gebruikelijke pH-gebied 7 tot 8 dichlooramine ook snel uiteenvalt in stik-

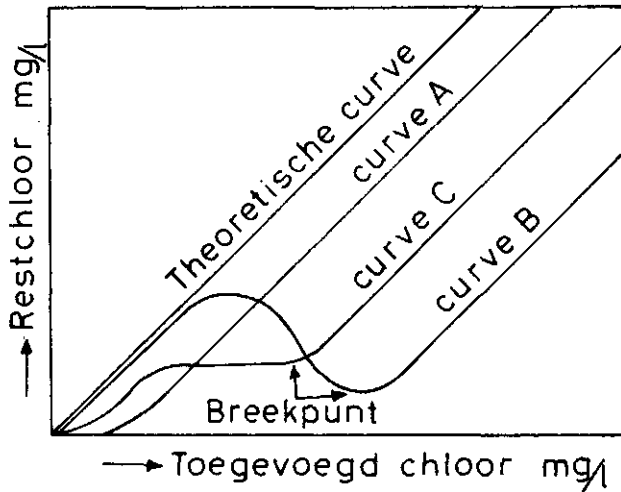


Fig. 1.1. Chloorverbruikscurven naar Griffin en Chamberlin.

stof en chloride-ionen. De breekpuntchloring is zo genoemd, omdat zolang er ammoniumionen worden omgezet in monochlooramine, de testreacties op "available chlorine" met jodide en zetmeeloplossing, of orthotolidine positief blijven, maar een meer specifieke test op vrij chloor, namelijk de ontkleuring van methyl-oranje in zuur milieu positief wordt als aan de eerste chloorvraag is voldaan. Pas als alle ammonium via dichlooramine is omgezet in stikstof en chloride, is het breekpunt bereikt. In de waterzuivering zijn de concentraties en temperaturen laag, hetgeen tot gevolg heeft dat de breekpuntreacties een half uur reactietijd nodig hebben.

Curve C wordt gevonden in water met veel albuminoid ammonium en zwevende organische stof: het maximum is afgevlakt tot een plateau. In alle gevallen zou volgens de auteurs de smaak en reuk minimaal zijn juist voorbij het breekpunt. Dertig jaar later zou blijken dat zulks voor de smaak van niet oxydeerbare verbindingen in de Rijn niet meer geldt.

In 1953 werd in Rotterdam de Amerikaanse chemische zuiveringsopvatting praktisch ingevoerd, nadat de biologische zuivering niet meer in staat was gebleken uit de Rijn smaakvrij drinkwater te leveren. *Bijker en Molt* (9) schreven in 1975, dat het chemische zuiveringstelsel uitstekend voldeed, en dat de smaak "goed" was, al moest daartoe incidenteel een grote dosis actieve kool in poedervorm worden gebruikt.

In 1966 nog werd het nieuwe bedrijf Berenplaat met dit conventionele chemische zuiveringstelsel ingericht: breekpuntchloring, dosering van poederkool, ijzercoagulatie en snel-filtratie. Nieuw was, dat een spaarbekken met een verblijftijd van 4 weken werd voorgeschakeld dat eigenlijk bedoeld was om perioden van zoutinvasies te overbruggen. Het bleek evenwel kwaliteitsverbeteringen, door fysische en biologische zelfreiniging, te weeg te brengen. Met name de smaakverbetering in de winter met een factor 4, in de zomer met een factor 10, bleek als niet verwachte, gunstige voorbehandeling voor het genoemde zuiveringsproces op te treden. Met deze zelfreinigingsstrap vooraf voldeed het proces weer gedurende enkele jaren, behalve in perioden van lage rivierafvoer. Inmiddels werd de smaak van de Rijn zoveel slechter, dat ondanks de hoge doseringen van 30 à 40 mg/l chloor en de ongekend hoge doseringen van 30 à 40 mg/l poederkool, geen goed smakend drinkwater meer werd afgeleverd. Smaakverwijdering door breekpuntchloring was eenvoudig onmogelijk geworden.

In de periode 1965 - 1970 was door verfijndere analysetechnieken gebleken, dat enkele honderden microverontreinigingen, waarvan vele al gechloroerd zijn of chloorresistent, de van ouds bekende fenolen hadden overvleugeld. De Rotterdamse situatie heeft aangetoond, dat voor water van de kwaliteit van de Rijn de conventionele zuivering, zelfs na een voorgeschakelde zelfreinigingsfase, ontoereikend is.

Het idee dat smaakstoffen met veel chloor afbreekbaar zijn, zoals gold voor de fenolen, was volledig achterhaald door de veelheid van onnatuurlijke, niet in waterig milieu bij lage temperatuur oxydeerbare verontreinigende stoffen.

In 1973 werd, met behoud van het conventionele zuiveringsschema, overgegaan op water uit de minder met microverontreinigingen belaste Maas, dat in grote spaarbekkens gedurende 3 tot 4 maanden gelegenheid krijgt om tot een natuurlijk evenwicht te komen. De biologische zelfreiniging verwijderd door nitrificatie het ammonium vèrgaand. De chloring kan nu tot 2 à 3 mg per liter worden beperkt. Het chloorverbruik van dit water wordt in hoofdzaak bepaald door de humusachtige kleurstoffen.

### 1.3. Bezwaren verbonden aan chloorbehandeling

Vele consumenten ervaren de smaak van gechloord drinkwater als onaangenaam. Een ander bezwaar van chloor in vloeibare vorm is, dat grote hoeveelheden onder druk van 7 atmosfeer moeten worden opgeslagen in tanks en ook langs de weg worden vervoerd. De wetgeving voor het transport van gevaarlijke stoffen schrijft een aantal veiligheidsmaatregelen voor. Voor waterleidingbedrijven gelegen in dichtbevolkte gebieden is het vervoer in tankwagens langs de weg niet zonder risico's. Wat de chemische reacties met organische stoffen in water betreft, is het pas door de ontwikkeling van de gaschromatografie - die door de opsteller van dit proefschrift speciaal werd gemodificeerd voor de detectie van zeer vluchtige stoffen in water - aan het licht gekomen, dat de chloorbehandeling gehalogeneerde bijproducten in het water doet ontstaan. In het volgende zal worden aangetoond, dat enkele gechloreerde en gebromeerde organische bijprodukten kunnen ontstaan in concentraties die vele malen hoger liggen dan wat thans als microverontreinigingen in rivierwater wordt gevonden.

Voor chloroform is een gezondheidsschadelijke werking vastgesteld. Evenwel dient te worden overwogen, dat juist door de desinfectie van drinkwater met chloor de in de vorige eeuw opgetreden epidemieën van cholera en andere ingewandsziekten geheel zijn onderdrukt. Het plotse-linge afschaffen van de chloordesinfectie zou meer kwaad dan goed doen.



Als men zich realiseert welk een ingrijpende verbetering van de hygiënische betrouwbaarheid de invoering van de desinfectie met chloor al sinds 70 jaar heeft getoond tegen ziekteverspreiding door water - de door drinkwater verspreide cholera en typhus epidemieën van de laatste jaren van de 19e eeuw zijn uitgebannen - is het enigszins ironisch dat aan deze heilzame desinfectie thans een onvermoed toxicologisch bezwaar lijkt te zijn verbonden.

Het is nuttig nu eerst een overzicht te geven van de chemisch-analytische achtergronden die hebben geleid tot de ontdekking van de bijproducten die het onderwerp van deze studie zijn.

#### 1.4. De analyse van microverontreinigingen

##### 1.4.1. Gaschromatografie van extracten van water

De ontdekking van het ontstaan van sporen gechloreerde organische stoffen tengevolge van chloring van ruw water werd eerst mogelijk door de ontwikkeling van de gaschromatografische analysetechniek. Deze methode is in wezen niet anders dan een scheidingsmethode, met het voordeel dat de stoffen aan hun specifieke retentietijden herkenbaar zijn. Dit principe is voor de vele sporeverontreinigingen in water niet meer hanteerbaar: door het zeer grote aantal, treden overlappings op. Voor de meest waterverontreinigende stoffen is een vóórconcentrering nodig om de detectiegrens van het instrument te kunnen bereiken. De vóórconcentrering wordt verkregen door reversibele adsorptie aan polyvinylpolystyreenharsen van het type XAD, of soms, (minder reversibel) aan actieve kool. Het desorberen geschiedt in een organisch solvent, dat tot 0,5 à 1 ml wordt ingedampt. Zo kan men tot concentreringsfactoren van 10.000 komen. Ook wordt vloeistof-extractie toegepast, waarin na de extractie het oplosmiddel van 100 à 200 ml tot 1 ml kan worden ingedampt. Veelal bevatten de extracten zoveel verschillende verontreinigingen, dat een zgn. "clean-up" nodig is. Als men bijvoorbeeld sporen gechloreerde pesticiden wil isoleren, moet een apolair solvent worden gebruikt. Uiteraard extraheert het solvent maar matig selectief. In Rijnwater komt geregeld 0,01 tot 0,05 µg/l gechloreerde pesticiden voor naast rond 300 tot

500 µg/l minerale oliecomponenten. Het verkregen extract wordt dan aan een "clean-up" onderworpen, meestal een grove groepenscheiding op basis van adsorptie chromatografie over een kleine zuil van een adsorbens.

Een zekere specificiteit kan nog worden bereikt door de keuze van de detector. Zo is de elektronen-invangdetector (ECD) 2 tot 3 ordes gevoeliger voor halogeenhoudende verbindingen dan voor alifaten en aromaten. De vlamdetector (FID) is niet specifiek en ook minder gevoelig. Voor de detectiegrens van de FID zelf wordt opgegeven  $10^{-11}$  g/s, dat is 0,01 nanogram per sec. In de praktijk is dat meestal niet haalbaar door piekverbreding en andere onregelmatigheden, met name ruis van de opstelling. Om een signaal van driemaal de ruis te verkrijgen na een gepakte kolom, is in onze praktijk met FID nodig gebleken dat de piekgrootte 5 tot 10 nanogram moet zijn. Bij een injectiegrootte van 5 microliter solvent dient de concentratie van de nog te detecteren stof dan 5 ng in 5 µl (d.i. 1 µg/ml) extract te zijn, dat is 1 mg/l. Vele microverontreinigingen in water komen voor in concentraties van 0,01 tot 1 µg/l, zodat een concentreringsfactor van  $10^3$  op zijn gunstigst, en van  $10^5$  op zijn ongunstigst, nodig is. In het laatste geval zal een hoeveelheid water van 10 tot 20 liter met het solvent, dat later tot 0,1 ml wordt ingedampt, moeten worden geëxtraheerd.

Deze situatie maakt een indampfase onontbeerlijk, met als gevolg dat de verontreinigingen met dampspanningen van dezelfde orde als het extractiemiddel zich geheel aan de analyse onttrekken. Past men vaste adsorbentia toe voor de vóórconcentrering, dan geraakt men door de nodige desorptie in een solvent in dezelfde moeilijkheden. Om de vluchtige stoffen, waaronder wordt verstaan die met een kookpunt lager dan of nabij het kookpunt van het solvent, toch te analyseren, hebben wij de headspace-methode toegepast.

#### 1.4.2. Headspace techniek

Zoals werd beschreven gaan bij de concentratiestappen de vluchtige stoffen verloren, vooral industriële solvents. Daar de auteur in 1965 de wenselijkheid inzag van het bepalen van concentraties aan organische vluchtige oplosmiddelen, met name gehalogeneerde kleine

moleculen als trichloorethyleen en verwante solvents, heeft hij head-space-techniek toegepast. Deze was in de drankenindustrie al bekend. De methode ontleent haar naam aan de gasruimte die in de flessen met de vloeistoffase in evenwicht is. Bij de toepassing op watermonsters bleek dat het water diende te worden opgewarmd en de verkregen gassen verder gecompriëerd of geadsorbeerd moesten worden. Hierop wordt in hoofdstuk 2 uitvoerig ingegaan. Na de publicatie door *Rook* (10) in 1971, waarin deze methode, die met een statisch evenwicht werkt, voor het eerst is beschreven zijn enkele andere te noemen, die met een dynamisch systeem werken, berustend op gaswassing gevolgd door een koudeval of destillatie naar een koudeval. Een variant is uitblazen gevolgd door adsorptie aan de gekoelde gaschromatografische kolom of aan actieve kool of aan de adsorbentia macroporeuze polymeren. Elke methode heeft specifieke voor- en nadelen. Een koudeval is niet kwantitatief en kan moeilijk werkbaar zijn als er met vloeibare lucht wordt gekoeld. Het gebruik van kool als adsorbens heeft het bezwaar dat voor een aantal stoffen de adsorptie-energie zo groot is dat zij slechts door zwavelkoolstof, zoals door *Grob* (11) wordt gepropageerd, elueerbaar zijn; hetgeen met name geldt voor fenolen. Uit het laboratorium van *H. Sontheimer* (12) stamt een reeks publicaties waaruit duidelijk blijkt, dat voor een bepaling van de totale hoeveelheid organisch gebonden chloor (TOCl) vanuit water aan kool gesorbeerde stof, drastische elutiemiddelen als dioxaan en dimethylformamide voor desorptie nodig zijn. In het volgende wordt de in het eigen laboratorium ontwikkelde methode beschreven. Met deze methode is in gechloord water het voorkomen van haloformen aangetoond.

## Literatuur

1. G.C. Whipple, Proc. Am. Water Works Ass., 266 (1906).
2. A.C. Houston, E. Phelps, geciteerd in "Water Quality and Treatment", Handbook AWWA, 3 rd ed. (Mc Graw Hill N.Y. 1971),  
A.C. Houston, 13th en 19th Annual Reports Metropolitan Water Board (London, 1919, 1925).
3. H.A. Faber, Jour. AWWA 31, 2111 (1939).
4. N.J. Howard, R.E. Thompson, Jour. NEWWA, 40, 276 (1926).
5. N.J. Howard, R.E. Thompson, Jour. AWWA, 23, 387 (1931).
6. L.B. Harrison, Jour. AWWA, 19, 336 (1927).
7. J.C. Morris, Jour. AWWA, 58, 1475 (1966).
8. A.E. Griffin, N.S. Chamberlin, Jour. NEWWA, 55, 371 (1941).
9. J.J.B. Bijker, E.L. Molt, Vom Wasser, 24, 31 (1957).
10. J.J. Rook, tijdschr. H<sub>2</sub>O, 4 no. 17, 385 (1971).
11. K. Grob, G. Grob, J. Chromatogr. 90, 303 (1973).
12. Y.K. Park, H. Sontheimer, Vom Wasser, 43, 291 (1974).

## HOOFDSTUK 2a

### ANALYSETECHNIKEN

#### 2.1. Beschrijving van headspace-analyse

##### 2.1.1. Keuze van de methode

Bij de algemeen gebruikelijke analytische methodieken om organische stoffen in sporenconcentraties in water, vaak aangeduid met de term "micropollutants", in het gebied 0,01 µg/l tot 0,1 mg/l, te bepalen is ten behoeve van de beschikbare detectiemethoden een concentrering vooraf nodig. Toegepast kan worden:

- 1) vloeistof-vloeistof extractie;
- 2) adsorptie uit vloeistof op vaste stof gevolgd door desorptie in een solvent;
- 3) vriesconcentrerend gevolgd door vloeistofextractie.

Bij het huidige niveau van de in het water voorkomende verontreinigingen en de detectiegrenzen van de meetapparatuur is het meestal nodig het monster rond 500 tot 10000maal te concentreren. Zo wordt een voor de gaschromatografie - soms gekoppeld aan massaspectrometrie - geschikte concentratie verkregen. Ter verhoging van de specificiteit van de isolatie wordt soms een tamelijk grove vóórscheiding naar groepeeigenschappen toegepast. De groepen stoffen die in oppervlaktewater voorkomen, zijn: minerale olie, detergents, gechlloreerde pesticiden polychlooraromaten en choline-esterase remmende stoffen (fosfaatesters en carbamaten) fenolen, de organische nitroverbindingen, organische basen en polycyclische aromaten, esters en andere zuurstofhoudende verbindingen.

In onze experimenten werd het extract tot minder dan 1 ml geconcentreerd en dan aangevuld tot 1 ml. In een gaschromatograaf met gepakte kolom werd maximaal als injectievolumen 10 µl extract, dit is 1/100 deel van de verkregen stof ingespoten. Bij gebruik van een capillaire kolom is het injectievolumen veel kleiner, nl. 1 µl.

Uiteraard is de onderste waarneembaarheidsgrens bepaald door de detectiegrens van de gebruikte detector.

Voor de vlamionisatiedetector (FID) geeft men aan dat, als een zuivere stof wordt gemeten, de door de detectorruis bepaalde detectiegrens  $10^{-12}$  g/sec bedraagt. De electroneninvangdetector (ECD) is 1000 maal gevoeliger doch is specifiek voor chloor- of andere halogeenverbindingen.

In de door ons gebruikte opstellingen met 190 cm lange gepakte kolommen van een 1/8 inch diameter met dragermateriaal van 80-100 mesh en draag-gassnelheden van 30 tot 40 ml/min, bereikten wij als kleinst waarneembare piek voor fenolen met FID 6 tot 10 nanogram. Wil men gebruik maken van de gevoeliger ECD, dan is derivatisering nodig, hetgeen kan worden bereikt door koppeling van de fenolen met pentafluortolylbromide, waardoor met ECD een detectiegrens van  $5 \times 10^{-12}$  g kan worden bereikt *Kleverlaan* (9). Het afdampen van het oplosmiddel ter concentrering van het extract leidt ertoe dat stoffen met ongeveer dezelfde vluchtigheid als het oplosmiddel mee verdampen en daardoor aan de aandacht ontsnappen.

Bij de gebruikelijke bepaling van olie en pesticiden in rivierwater heeft men nooit de aanwezigheid van sporen van stoffen zoals trichloorethyleen, chloroform, methyleenchloride, tetrachloorkoolstof, benzeen, aceton, alcoholen, ether - allen oplosmiddelen die in industriële processen vaak worden gebruikt - aangetoond. Uitgaande van de verwachting dat in het water van de Rijn waarin op ruime schaal industrieel afval wordt geloosd, ook bovengenoemde stoffen aanwezig moesten zijn, begonnen wij in 1966 de headspace-analysetechniek toe te passen op rivierwater.

Het bleek dat hiermede een ruim scala van vluchtige industrieel gebruikte oplosmiddelen kon worden aangetoond *Rook et al.* (1).

De headspace-techniek is ontwikkeld t.b.v. de analyse van de vluchtige aroma-componenten zoals die zich in de kopruimte van de verpakking van dranken in evenwicht met de vloeistof bevinden.

Later is men meer en meer overgegaan de vluchtige stoffen ("volatiles") te bepalen door deze uit te blazen met een strip-gas en over te brengen op een adsorbens (2, 3, 4, 5) of in een koudeval (6). Gelijktijdig kan men een aantal minder vluchtige stoffen ten dele in de gasfase overbrengen. Deze laatste methode is dus een dynamische, terwijl bij de door ons gebruikte headspace-analyse van een statisch evenwicht wordt uitgegaan. Wij hebben de headspace-methode gekozen, omdat met eenvoudige apparatuur het bereiken van een statisch evenwicht reproduceerbaar bleek.

In het geval van de dynamische methode zijn weliswaar hogere opbrengsten te verkrijgen, zodat kleine watermonsters van 10 tot 100 ml reeds vol-  
doen, doch de factoren die het stoftransport bepalen zoals gasbelgrootte  
en contacttijd zijn minder eenvoudig in de hand te houden. Verder is het  
bezwaar, dat veel waterdamp met de stoffen wordt meegevoerd even groot  
als bij de statische methode.

In beide gevallen moeten microgrammen vluchtige stof uit relatief veel  
gas (ca. 2 liter) toch weer in een klein volume worden overgebracht.  
Deze concentrering kan op twee manieren worden uitgevoerd:  
ten eerste aan een adsorbens - waarvoor aanvankelijk, *Zlatkis*,  
*Lichtenstein*, *Tishbee* (2), slechts actieve kool geschikt leek - gevolgd  
door elutie in zo weinig mogelijk oplosmiddel, *Grob en Grob* (3), of  
ten tweede concentratie op een sterk afgekoelde gaschromatografische  
kolom, *Kaiser* (4). Wij hebben als variant van het koud adsorberen op de  
gehele kolom gekozen voor adsorptie aan een gekoelde korte vóór-  
kolom. Het beladen kolommetje wordt vervolgens aan het injectiestuk van een  
gaschromatograaf gekoppeld. Door verhoging van de temperatuur op de  
maximaal toegepaste kolomtemperatuur, kunnen alle stoffen van de vóór-  
kolom in de gaschromatograaf worden overgebracht.

#### 2.1.2. Beschrijving van de toegepaste headspace-analyse

De door ons ontwikkelde methode maakt gebruik van een glazen fles van 5,6 liter, afgedekt met een  
goedsluitende glazen kap, waaraan 2 zeer goed afdichtende glazen vlakke schijfkransen (merk  
*Vestale*) zijn aangesmolten. De afdichting berust op de waterfilm tussen de geslepen glasdelen,  
zodat invetten kan worden vermeden. Het principe van de opstelling is in figuur 2.1. weergegeven.  
De kraan A is verbonden met een centrale buis die tot onder in de fles steekt, en is middels een  
polytheen slang verbonden aan een hulpfles, waarop een merkstreep voor 2 liter is aangebracht. De  
tweede kraan B doet dienst om aan het eind van de evenwichtinstelling het verkregen gas af te  
tappen voor analyse.

De fles wordt gevuld tot het watermonster door kraan B uitstroomt. Dan wordt de hoofd-  
fles in het thermostaatbad van 60°C geplaatst met gesloten kraan B. Het water dat door de thermische uit-  
zetting moet ontwijken gaat door de stijgbuis via de geopende kraan A naar de inmiddels 50 cm  
hoger geplaatste hulpfles. Na 80 minuten is de inhoud voldoende opgewarmd. Dan wordt door middel  
van een door een waterstraalpompe opgewekte onderdruk in de hulpfles, 2 liter water aan de hoofd-  
fles onttrokken, zodat een gasruimte van 2 liter ontstaat met verminderde druk. De kraan A wordt  
gesloten. Na 20 uur is de evenwichtsdampspanning ingesteld. De druk boven de vloeistof van 60°C  
belooft dan 180 à 190 mm, en is opgebouwd uit 150 mm dampdruk van water bij 60°C, alsmede ca 30 mm  
voor de uitgedreven lucht uit het watermonster van 3,6 liter.

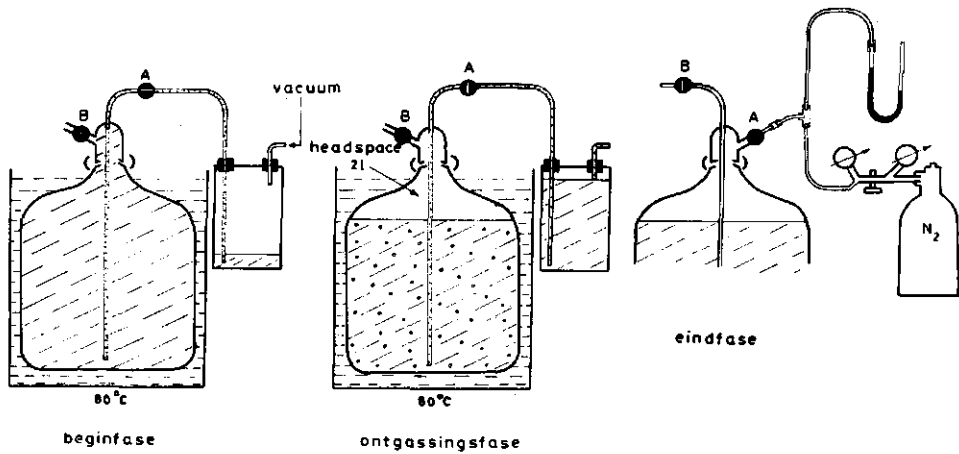


Fig. 2.1. Opstelling headspace-flessen.

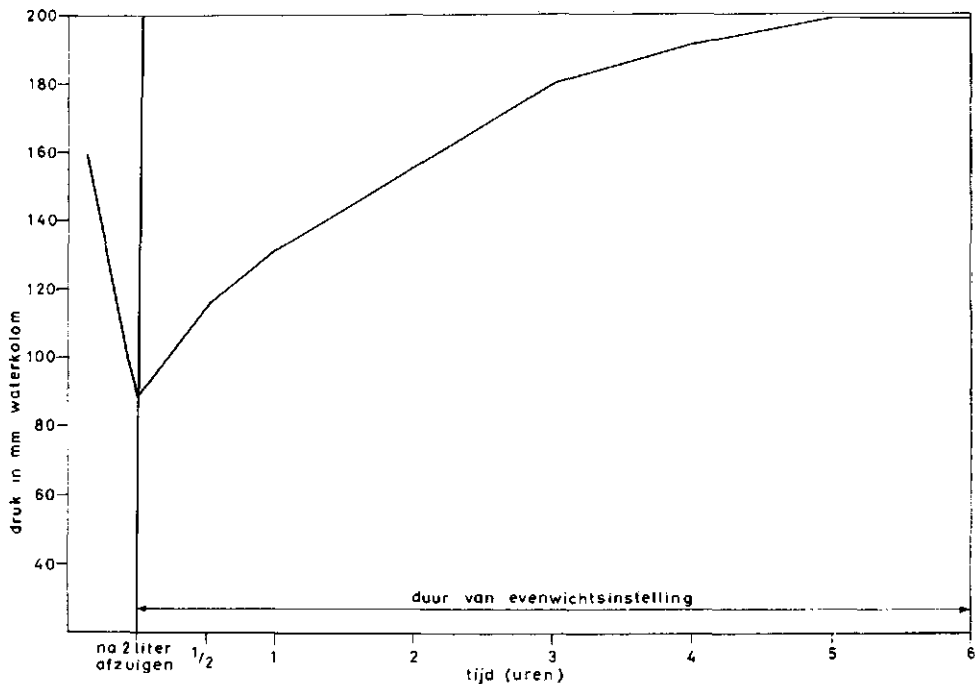


Fig. 2.2. Drukopbouw tijdens de evenwichtsinstelling in de headspace-ruimte.



Een grafiek van de drukopbouw en het verloop in de tijd is gegeven in figuur 2.2. De bijdrage aan de druk door de dampspanning van de gezochte vluchtige stoffen is daarbij zeer klein, daar in  $P_i = p_i^0 \cdot \gamma_i \cdot x_i$ , de molfractie  $x_i$  slechts van de orde  $10^{-6}$  tot  $10^{-7}$  is. De coëfficiënt  $\gamma$  is de activiteitscoëfficiënt die de afwijking van de dampspanning van een stof in oplossing van het ideaal gedrag aangeeft, *Littlewood* (7).

Butanol heeft bijvoorbeeld bij  $60^\circ\text{C}$  een dampspanning  $p_i^0$  van 80 mm, en een activiteitscoëfficiënt van 50. De molfractie bij een concentratie van 1 mg per liter water is  $1/74$  millimol op 55,5 mol water =  $2,4 \times 10^{-7}$ . Zelfs met de hoge activiteitscoëfficiënt 50 is er dan nog maar een butanol-dampspanning van  $10^{-4}$  mm.

Voor apolaire verbindingen is bekend dat de activiteitscoëfficiënt tot zeer hoge waarden kan oplopen bij concentraties naderend tot 0, met name bij de verdunning waarbij de molecuulassociaties verbroken zijn door de overmaat van polaire watermoleculen.

Toename van  $\gamma$  tot hoge waarden in afhankelijkheid van de ketenlengte zien wij bij de alkanolen, toegelicht in Tabel 2.1.

Tabel 2.1. Activiteitscoëfficiënt in water bij  $100^\circ\text{C}$  (ontleend aan (8)).

ethanol	5,3	1- pentanol	122
1- propanol	14,5	1- hexanol	400
1- butanol	51	1- octanol	ca. 3000

Een hoge waarde van  $\gamma$  is gunstig voor de stofoverdracht van de opgeloste stof naar de dampfase, zodat de verwachting gerechtvaardigd is, dat ook van stoffen met een hoog kookpunt, meetbare hoeveelheden in het head-space-gas zullen voorkomen. In de praktijk van de bepalingsmethode bleek dat na 20 uur staan in het thermostaatbad er evenwicht is gekomen.

Dit is experimenteel vastgesteld door met monsters rivierwater om de 2 uur gasmonsters aan het headspace-volume te onttrekken en de piekgrootten van het gaschromatogram van opvolgende gasmonsters te vergelijken. Deze bleken na 20 uur voor de twaalf grootste pieken niet meer te veranderen, zie figuur 2.3. In de meeste gevallen heeft het dampevenwicht zich ingesteld.

Voor de analyse wordt het gas geleid over een kleine kolom adsorbens. Daartoe wordt eerst de onderdruk opgeheven door zeer zuivere stikstof via een moleculaire zeef door de kraan B in te laten tot de druk gelijk is aan die van de buitenlucht, waartoe een kwikmanometer op een T-stuk van de stikstoftoevoer is aangebracht.

De toevoerbuus van de stikstof is op  $60^\circ\text{C}$  verwarmd.

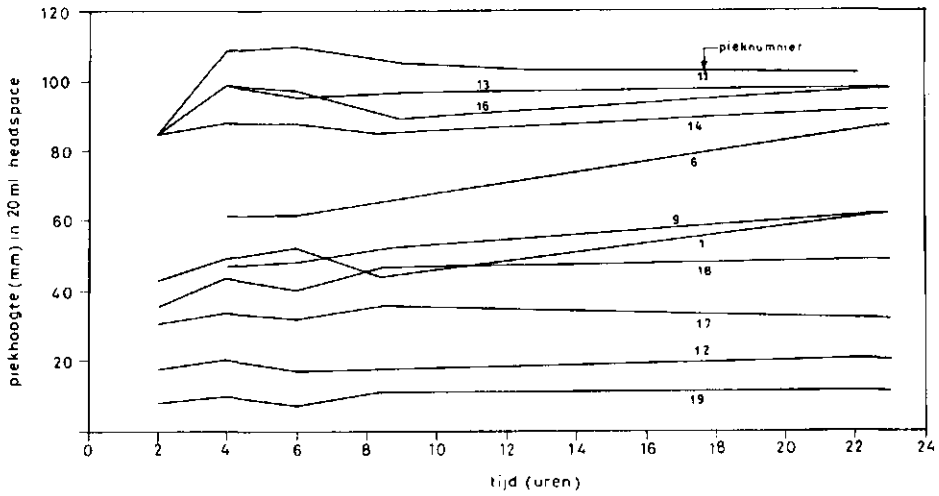


Fig. 2.3. Ontwikkeling van de concentratie in de dampfase bij 60°C.

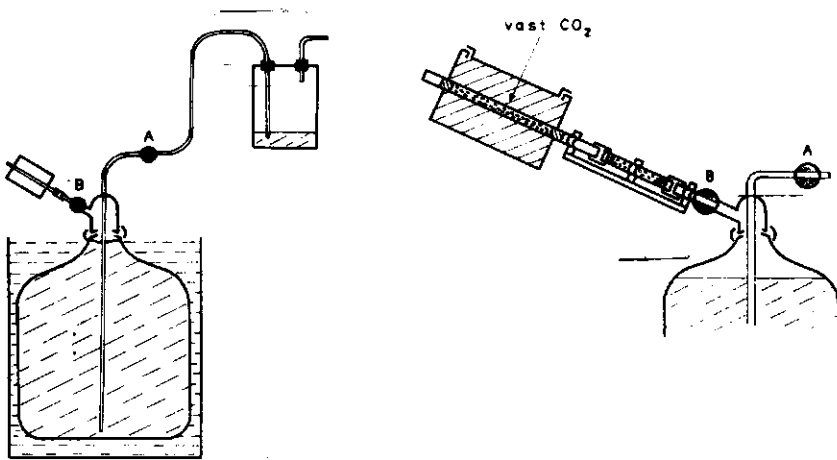


Fig. 2.4. Koppeling adsorptiebuis aan de headspace-fles.

Dan wordt kraan B gesloten, en vervolgens koppelt men hier een droogbuisje aan van 30 mm lengte, gevuld met magnesiumperchloraat, gevolgd door een 12 cm lang glazen buisje met inwendige doorsnede 4 mm, gevuld met 10% trikresylfosfaat op (TCP) 550 mg Chromosorb P, AW, DMCS 60-80 mesh, lengte 95 mm. Men zorgt er voor dat alle verbindingen glas op glas zijn.

Het bleek dat het gas met een snelheid van 60 à 80 ml/min door beide buisjes geleid voldoende droog was en op reproduceerbare wijze kon worden geadsorbeerd.

In het begin van het onderzoek werd silicagel als adsorbens gebruikt.

Sommige stoffen bleken bij verwarming tot 150°C onvolledig of traag te desorberen van SiO<sub>2</sub> - hetgeen leidde tot staartvormige pieken in het chromatogram - terwijl hogere temperaturen niet gewenst waren. Bij 10% trikresylfosfaat op Chromosorb is de desorptie wel volledig; bovendien heeft het gebruik van trikresylfosfaat het voordeel dat deze stationaire fase ook in de gaschromatografische kolom wordt gebruikt. Dit brengt mee dat de verhitting van het adsorptiekolommetje niet hoger behoeft te zijn, dan de hoogste temperatuur in de kolom van de gaschromatograaf, in ons geval 125°C.

Stoffen die eventueel geadsorbeerd blijven, zouden dat op de hoofdkolom ook doen. Het is dus een voordeel om die in het voorkolommetje vóóraf af te scheiden vóór de eigenlijke chromatografische bepaling. Als voorzorg werden de adsorptiekolommetjes voor gebruik 1 uur op 125°C verhit met doorstroming van zuivere stikstof.

#### 2.1.3.1. Praktische uitvoering van de adsorptie

De figuur 2.4. geeft een afbeelding van de aan de headspacefles gekoppelde adsorptiebuis. Tussen het adsorptiebuisje en de fles bevindt zich een kolommetje magnesiumperchloraat als droogmiddel. Het adsorptiebuisje wordt met een isolerend cilindrisch vaatje omgeven, waarin vast koolzuur wordt gedaan. Er wordt voor gezorgd dat van het kolommetje chromosorb-korrels 15 mm aan de gasontvangstzijde buiten de afkoelingszone uitsteken. Dit om een temperatuurgradiënt te doen ontstaan in de stroomrichting van het gas. In ons geval stellen we de doorstroomsnelheid in op ca. 80 ml per minuut, door kraan A te regelen.

De 2 liter stikstof welke de gezochte stoffen bevat, stroomt in 25 minuten door de adsorptiebuis. Er is zorg gedragen voor korte verbindingen en glas op glas aansluitingen. De temperatuurgradiënt verloopt als in figuur 2.8. waarop wij in hoofdstuk 2.1.4.3. terugkomen. Daar de glaswand en de chromosorkorrels door de omhulling met vast koolzuur sterk zijn gekoeld, is de adsorptie hier te beschouwen als een combinatie van eigenschappen van een koudeval met die van een gekoelde gaschromatografische kolom. In de discussie zal hierover worden uitgeweid. Na voltooide adsorptie worden de beladen kolommetjes in aluminiumfolie verpakt in een koelbox van minus 20°C bewaard tot analyse.

#### 2.1.3.2. De desorptie

De techniek van de desorptie is ontwikkeld in eigen laboratorium, (fig. 2.5. geeft een beeld van het daartoe ontworpen verwarmingsapparaatje). Voor de koppeling met de gaschromatograaf werd de "sampleloop" plugkraan van Carlo Erba gebruikt. Deze heeft een grote gasdichtheid doordat de afdichting berust op een vlakke schijfafdichting middels een Teflonplug van grote diameter (25 mm), in de vlakke bovenzijde zijn 3 kanalen uitgespaerd, waarvan wij er twee benutten. In figuur 2.5. is te zien hoe de glasbuis met het adsorptiemiddel, middels wartelmoeren en ringafdichtingen in een eigen circuit wordt opgesloten, terwijl door de andere kraanboring het draaggas ongehinderd door de gaschromatograaf loopt. Na verwarming tot 125°C - hetgeen 2 minuten vergt - kan het hete gas door omzetten van de plug in de gaschromatograaf worden geïnjecteerd.

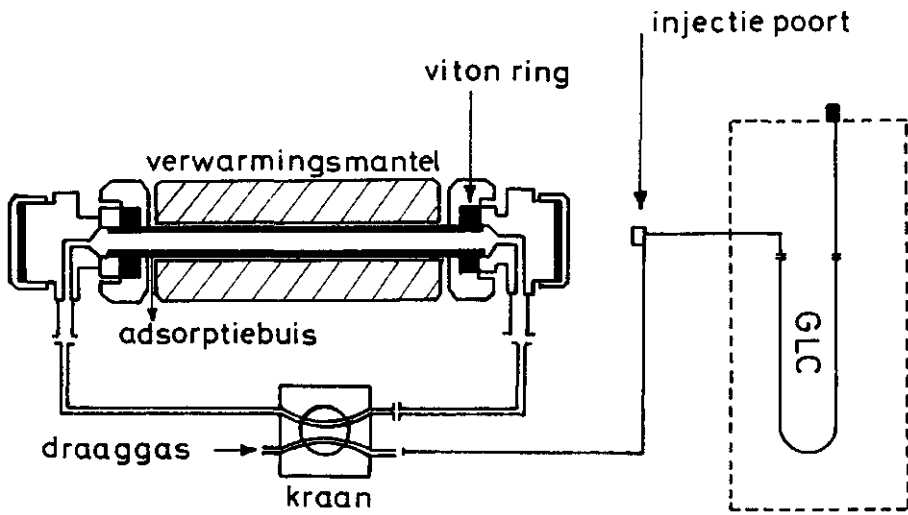


Fig. 2.5. Koppeling adsorptiekolom aan GC (tijdens verhitting gesloten).

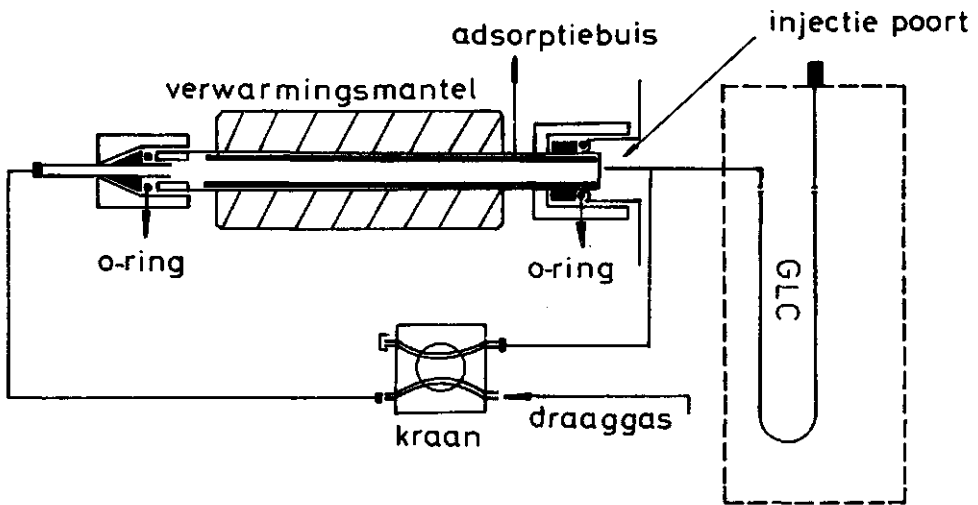


Fig. 2.6. Koppeling adsorptiekolom aan GC, open verbinding met injectiepoort.

Inmiddels heeft een drukverhoging plaats gevonden van het volume gas, tot  $\frac{398}{273} \times 1 \text{ atm} = 1,45$  atmosfeer. Omdat bij het verhitten met gesloten ventiel de afdichtingen soms lekten, zijn wij overgegaan op een verhittingsmethode volgens figuur 2.6. waarbij de te verhitten buis aan de aanstroomzijde van het draaggas is afgesloten, maar aan de andere zijde in open verbinding blijft met het draaggas dat in de kolom aanwezig is. Het glazen buisje wordt nu middels 2 O-ringen en schroefkoppelingen in het circuit opgenomen. De verwarming vindt plaats middels elektrisch weerstandsdraad, gevoed via een stroom begrenzend relais. Experimenteel werd de tijd-temperatuurcurve bepaald.

Deze blijkt reproduceerbaar; de temperatuur bereikt steeds na  $\frac{1}{2}$  min.  $120^{\circ}\text{C}$ , na 2 minuten  $125^{\circ}\text{C}$ . Het buisje wordt tot  $125^{\circ}\text{C}$  verhit, zijnde de hoogste temperatuur die in de navolgende geprogrammeerde gaschromatografie wordt toegepast.

Ook hier loopt de druk op tot 1,45 atmosfeer; dit is nagenoeg gelijk aan de voordruk van de GC-kolom. Het "open" eind van de buis staat hiermede in direkte verbinding. Het systeem blijkt nu geen lekverliezen meer te veroorzaken, omdat eventueel voortijdig geïnjecteerd gas in de gaschromatograaf die op  $0^{\circ}\text{C}$  staat ingesteld in het begin van de kolom wordt geadsorbeerd. Zodra de kraan wordt omgeschakeld wordt de verwarmde gasinhoud van de adsorptiebuis op de GC-kolom geïnjecteerd. De injectieduur is bepaald door de draaggassnelheid van 30 ml/min. Het te analyseren gasvolume, 0,975 ml, wordt in 1,95 sec. in de kolom geleid. Uiteraard draagt deze tijdsduur bij tot piekverbreeding. Ter vergelijking diene dat injecties van 5  $\mu\text{l}$  vloeistof, in het geval van hexaan - op een kolom van  $25^{\circ}\text{C}$  en 1,35 atmosfeer druk - 0,69 ml damp en van methyleenchloride 1,4 ml damp, injectietijden van 1,7 resp. 3 seconden betekenen. In vergelijking hiermede ligt de injectietijd van onze methode aan de gunstige kant. De pieken met de korte retentietijden duren als regel bij monsters rivierwater circa 10 tot 15 sec.

De gaschromatografie wordt uitgevoerd met een Hewlett Packard Research instrument type 7620A, met temperatuurprogrammering naar  $125^{\circ}\text{C}$  met  $4^{\circ}\text{C}$  stijging per minuut, dubbelkolom en FID detectie, kolomlengte 1,9 m, diameter glas  $\frac{1}{8}$  inch, kolomvulling 5% TCP op Chromosorb AW DMCS, 80-100 mesh; draaggas  $\text{N}_2$ , snelheid 30 ml/min.

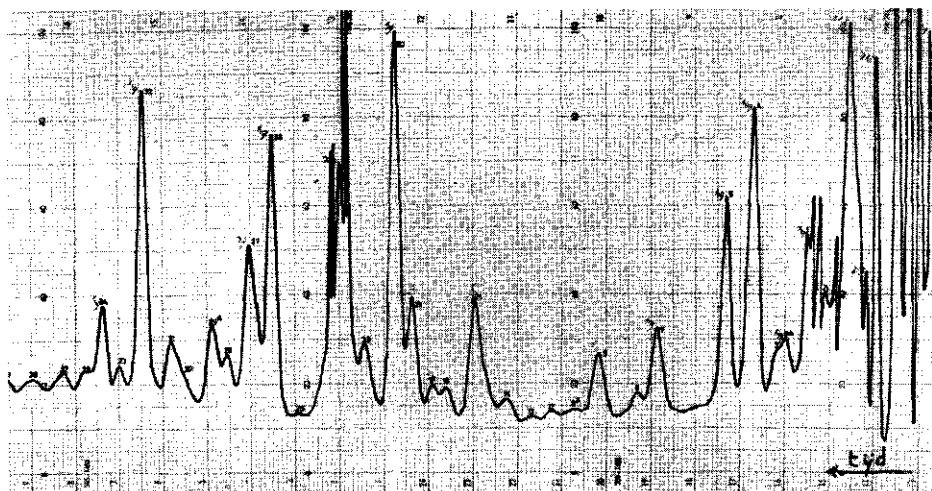


Fig. 2.7. Headspace chromatogram van de Waal bij Ochten (6 juni 1972).

De foto in figuur 2.7. is een weergave van een chromatogram van water uit de Waal bij Ochten. In het chromatogram is duidelijk te zien, dat geen enkele piek tot aan de basislijn gescheiden is; er is een ondergrond, die als achtergrondruis van andere stoffen moet worden gezien. De scheiding is in het begin 6 pieken per inch, bij een papersnelheid van 0,5 inch/min., zodat pieken van 20 sec. nog goed zijn te scheiden.

#### 2.1.4. Discussie van de methode

2.1.4.1. Variabelen en optimalisering van de headspace.

2.1.4.2. Foutendiscussie.

2.1.4.3. Variabelen tijdens de adsorptie en desorptie.

2.1.4.4. Detectiegrens en gaschromatografische scheiding.

##### 2.1.4.1. Variabelen en optimalisering van de headspace

In de headspace-gasruimte wordt de evenwichtsconcentratie bepaald door de, voor elke stof specifieke, verdelingscoëfficiënt  $K$ . De waarde van  $K$  is afhankelijk van de dampspanning, temperatuur en de activiteitscoëfficiënt, die bij lage concentraties de afwijking van het ideale gedrag bepaalt.

De verdelingscoëfficiënt tussen de fasen vloeistof ( $L$ ) en damp ( $G$ ) zullen wij als gebruikelijk in de gaschromatografie, definiëren als  $K = \frac{c_L}{c_G}$  waarbij  $c_L$  de concentratie in de vloeistof en  $c_G$  die in dampfase is.

Indien 1 liter gas met 1 liter vloeistof in evenwicht is zal de stofmassa van component  $i$  zich in die verhouding verdelen. Zijn de volumes ongelijk, dan ontstaat een verdeling volgens de capaciteitsverhouding  $k = K \cdot \frac{V_L}{V_G}$ .

De totale massa  $m_i$  van stof  $i$  uit het water is bij evenwicht tussen de stationaire (vloeistof) en mobiele (gas) fasen, als volgt:

in de vloeistof  $m_i^L = \frac{k_i}{k_i + 1} \cdot m_i$ , in het gas  $m_i^G = \frac{1}{k_i + 1} \cdot m_i$

Teneinde zoveel mogelijk stof in de gasfase te hebben dient voor een bepaalde hoeveelheid stof  $m$ , de breuk  $\frac{1}{k_i + 1}$  een zo groot mogelijke waarde te bereiken.

Dit kunnen wij bevorderen door de capaciteitsverhouding  $k$  klein te houden. Dit minimaliseren van  $k$  kan op twee manieren, ten eerste door de

verhouding  $V_L/V_G$  klein te kiezen - hetgeen betekent de gasruimte groot te maken - en ten tweede door de verdelingscoëfficiënt  $k = \frac{c_L}{c_G}$  te verkleinen, hetgeen neerkomt op een verhoging van  $c_G$ .

Dit laatste kan men bereiken door toevoegen van zout aan de waterige oplossing, en - veel meer - door temperatuurverhoging. Immers de concentratie in het gas  $c_G$  houdt direct verband met de partiële spanning van stof  $i$  in het gas, dus met zijn dampspanning. Verhoging van de temperatuur doet de dampspanning voor vele vluchtige stoffen steil toenemen. Wij plaatsen de headspacefles daartoe in een thermostaatbad van 60°C.

In onderstaande tabel is te zien hoe voor een stof met een  $K = 4$ , die in de concentratie van 1 ppb, d.i. 1 µg/l voorkomt de verhoudingen liggen, indien als monsterhoeveelheid resp. 10 liter, 3,6 liter of 1 liter water is gekozen:

Tabel 2.2.

aangeboden hoeveelheid		volumen gasfase	K	$\frac{V_L}{V_G}$	capaciteitsverhouding $k_i$	$\frac{1}{k_i + 1}$	hoeveelheid in het gas	recovery in %
water	stof							
10 l	10 µg	2 l	4	5	20	1/21	0,46 µg	4,6 %
3,6 l	3,6 µg	2 l	4	1,8	7,2	1/8,2	0,44 µg	12,8 %
1 l	1 µg	1 l	4	1	4	1/5	0,20 µg	20 %
1 l	1 µg	2 l	4	0,5	2	1/3	0,33 µg	33 %
1 l	1 µg	3 l	4	0,33	4/3	3/7	0,42 µg	42 %

Uit de tabel is duidelijk dat de relatief hoogste recoveries optreden met 1 liter water als monsterhoeveelheid met 2 of 3 liter gasfase.

Daar wij de gehele gasfase door een adsorptiekolommetje moeten leiden, is het gasvolume in de praktijk beperkt; 2 liter gas bleek nog hanteerbaar.

De hoeveelheid stof in de gasfase blijkt uit een combinatie van 3,6 liter monster met 2 liter gas nagenoeg evenveel te zijn als 10 liter monster met 2 liter gas. Daar in de handel flessen verkrijgbaar zijn van 5,6 liter inhoud, is voor de combinatie 3,6 liter watermonster met 2 liter gas gekozen.

Het is te verwachten dat stoffen met een polair karakter of gekenmerkt door de aanwezigheid van H-atomen, met water gemakkelijk waterstofbruggen kunnen vormen en een grotere K waarde hebben.

Hieronder volgen nog de uitkomsten voor zulke stoffen, zoals aceton met  $K = 100$  (bij  $60^{\circ}\text{C}$ ) en butanol met  $K = 230$  (bij  $60^{\circ}\text{C}$ ).

Tabel 2.3.

aangeboden stof	$\frac{V_L}{V_G}$	K	capaciteitsverhouding $k_i$	$\frac{1}{k_i + 1}$	hoeveelheid in gas	recovery in %
aceton 3,6 $\mu\text{g}$	1,8	100	180	$\frac{1}{181}$	0,02 $\mu\text{g}$	0,55
butanol 3,6 $\mu\text{g}$	1,8	230	415	$\frac{1}{416}$	0,008 $\mu\text{g}$	0,24

Uit de uitkomsten van tabel 2.3. blijkt, dat deze polaire stoffen bijzonder lage recoveries in het headspace-gas leveren. Nu is de detectiegrens van de gaschromatograaf met FID voor butanol 2 ng.

Dit betekent dat stoffen met een grote K, ondanks ongunstige recoveries toch nog wel in hoeveelheden van 1  $\mu\text{g}/\text{l}$  kunnen worden gedetecteerd, mits in het gaschromatogram een goede scheiding is verkregen.

Bij gebruik van een gepakte kolom gelukte dit niet voor water uit de Rijn wegens een te groot aantal pieken.

Voor een aantal veel voorkomende stoffen zijn de recoverypercentages van de oorspronkelijke in het water aanwezige stof, met behulp van ingewogen standaardoplossingen bepaald. Deze rendementen zijn in de volgende tabel gegeven:

Tabel 2.4. Vangstrendementen in headspace-analyse.

trichloorethyleen	50,3 %	dekaan	10,7 %
chloroform	25 %	cyclohexaan	9,4 %
tetrachloorkoolstof	46,2 %	octaan	8,2 %
broomdichloormethaan	20,8 %	tolueen	8,3 %
chloordibroommethaan	14,6 %	benzeen	8,1 %
1,2-dichloorpropaan	28,1 %	chloorbenzeen	6,8 %
1,2-dichloorethaan	8,7 %	o-chloortolueen	6,9 %
1,3-dichloorpropaan	8,3 %	o-dichloorbenzeen	5,1 %
dichloormethaan	6 %	aceton	0,15 %



Dat voor enkele stoffen, zoals bijv. aceton, de in de praktijk gevonden rendementen lager blijken te zijn dan overeenkomt met de berekende recovery in het headspace-gas, vindt zijn oorzaak in onvolledige adsorptie in het adsorptiebuisje (zie pag. 31).

#### 2.1.4.2. Foutendiscussie

De foutenbronnen in de headspace analyse zijn opgebouwd uit:

- 1) wisselingen in volumen en temperatuur bij de headspace-evenwichtinstelling;
- 2) variaties in ad- en desorptie en
- 3) de bij de gaschromatografie gebruikelijke spreidingsverschijnselen.

Wat de temperatuur betreft kunnen wij de fouten t.g.v. 1) temperatuurafwijking op de capaciteitsverhouding berekenen. Het logarithmisch verloop van de dampspanning met de temperatuur kan voor een aantal stoffen worden berekend uit het verband van Clausius-Clapeyron

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{H}{RT^2}$$

$$\ln \frac{p + \Delta p}{p} = \frac{\Delta \bar{H}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T + \Delta T} \right),$$

of bij middeling van T en T + 1=

$$\ln \frac{p + \Delta p}{p} = \frac{\Delta \bar{H}}{RT^2} \cdot \Delta T = \frac{\Delta \bar{H}}{RT^2} \times 1.$$

Voor een stof bij een kookpunt van 400<sup>o</sup>K, is volgens de regel van Trouton bij benadering:

$$\frac{\Delta \bar{H}}{400} = 23 \text{ cal/mol}$$

Dit gesubstitueerd in de voorgaande vergelijking levert:

$$\ln \frac{p + \Delta p}{p} = \ln \frac{23}{2 \times 400} \times 1 = \ln 0,0287$$

$$\frac{p + \Delta p}{p} = 1,03$$

In woorden: Voor stoffen waarvan de kookpunten aan de regel van Trouton voldoen, zal 1<sup>o</sup> temperatuurstijging de dampspanning ongeveer met 3% verhogen. Het thermostaatbad wordt met 2 goede roeders doorgemengd, terwijl de oppervlakte van het water met plastic bolletjes "wasem-dicht" is afgedekt.

De temperatuur varieert, in de bak ruimtelijk en in de tijd, slechts  $0,25^{\circ}\text{C}$ , dat is een variatie in dampdruk van ca. 0,8 % deze variatie geldt tevens voor de capaciteit  $k_1$ , daar de concentratie in het gas evenredig is met dampdruk  $p$ .

De spreidingen die ontstaan door de variaties in de grootte der flessen, de aflezings van de onttrekking van 2 liter gasvolume, vinden wij, als relatieve fouten geadeerd, in de fasen-verhouding terug.

Om de relatieve fout in de afgemeten fasenverhouding  $\frac{V_L}{V_G}$  te bepalen, hebben wij de spreiding in volumes van vijf verschillende flessen en van vijf niveauflessen bepaald, door weging op een Mettler balans die op 0,1 g kan worden afgelezen. De watergewichten zijn op gehele grammen afgerond. Het volume  $V_G$  is gelijk aan het watervolume in de niveaufles. Het volume  $V_L$  ontstaat door aftrekking van het volume van de gevulde fles  $V$  minus  $V_G$ .

1. Spreiding in de waterinhoud (gewichten) van vijf headspaceflessen:

- fles 1 5590 g
- fles 2 5652 g
- fles 3 5701 g
- fles 4 5659 g
- fles 5 5631 g

gem. 5646 g  $\pm$  56 g;

De dichtheid van water bij  $60^{\circ}\text{C}$  is 1 ml = 0,9832 g.

Voor water van  $60^{\circ}\text{C}$  is dit een volume van 5742 ml.

Voor de fles wordt dit met de uitzetting van glas vergroot tot  $5742 + 5742 (1 + 40 \times 24 \cdot 10^{-6}) = 5742 + 6 = 5748 \text{ ml} \pm 56 \text{ ml}$ .

2. Spreiding in de aflezing van de niveauflessen eveneens door weging bepaald, (5 wegingen per fles).

fles no.	gewicht in g	grootste afwijkingen	
1	1948	+ 18	- 14
2	1952	+ 18	- 8
3	1946	+ 19	- 21
4	1944	+ 18	- 11
5	1989	+ 10	- 17
gemiddeld	1956 g	+ 16	- 14

Gemiddeld watergewicht  $60^{\circ}\text{C} = 1956 \pm 16 \text{ g}$ .

$$V_G^{60^{\circ}} = \frac{1956}{0,9832} = 1989 \text{ ml} \pm 16 \text{ ml}$$

$$V_L = V_{\text{fles}} - V_{\text{gas}} = (5748 \pm 56) - (1989 \pm 16) = 3759 \pm 72 \text{ ml}$$

$$V_L = 3759 \pm 1,95 \% \text{ relatieve fout}$$

$$V_G = 1989 \pm 0,86 \% \text{ relatieve fout}$$

$$\text{Derhalve: } \frac{V_L}{V_G} = 1,85 \pm 2,8 \%$$

Ter bepaling van in de praktijk voorkomende variaties in de bepalingsuitkomsten, inclusief alle foutenbronnen, zijn voor de vier duidelijk als pieken herkenbare trihalomethanen op 2 verschillende dagen de volgende variaties gemeten in de piek-grootten ( in dit geval uitgedrukt in mm. hoogte).

Tabel 2.5. 21-3-1972; monster water na breekpuntchloring Berenplaat.

	$\text{CHCl}_3$	$\text{CHCl}_2\text{Br}$	$\text{CHClBr}_2$	$\text{CBr}_3$
1 <sup>e</sup> fles	94,4	46,2	15,7	0,7
2 <sup>e</sup> fles	98,8	46,7	13,8	0,65
3 <sup>e</sup> fles	101,2	48,7	15,7	0,8
4 <sup>e</sup> fles	107,2	48,4	14,6	0,75
$\bar{x}$	100,4	47,5	14,95	0,725
S	5,34	1,24	0,93	0,065
S in %	5,3 %	2,6 %	6,2 %	9,0 %

23-5-1972; monster water na breekpuntchloring Berenplaat.

	$\text{CHCl}_3$	$\text{CHCl}_2\text{Br}$	$\text{CHClBr}_2$	$\text{CBr}_3$
1 <sup>e</sup> fles	86,40	26,35	5,67	0,22
2 <sup>e</sup> fles	80,78	23,65	5,78	0,21
3 <sup>e</sup> fles	86,83	25,92	5,94	0,27
4 <sup>e</sup> fles	89,86	26,03	6,6	0,24
$\bar{x}$	85,97	25,49	5,89	0,235
S	2,79	1,24	0,213	0,026
S in %	4,4 %	4,9 %	3,6 %	11 %

Uit bovenstaande kan worden afgelezen dat de relatieve fout voor de pieken met kleinere retentieafstanden dan tot midden in het chromatogram, kleiner zijn (nl. maximaal 5,3 % resp. 4,9 %) dan voor de pieken met grotere retentietijden. Voor het achteraan komende bromoform is de geprogrammeerde temperatuur na 23 minuten dan 120°C. Bij zijn toch al veel kleinere concentraties (50 keer lager dan chloroform), is een spreiding van 11 % nog bevredigend te noemen. Dit heeft wel invloed op de detectiegrenzen, waarop wij in de volgende paragraaf ingaan.

Een andere bron van fouten is gelegen in lekverliezen in het tussen het headspacevolume en de gaschromatograaf gelegen buisje met droogmiddel en adsorptiebuisje. Deze zullen als "uitbijters" worden ervaren. Bekend is dat tot aan het droogmiddelbuisje de glaskanalen zijn bedekt door een dunne film condenswater. Over de adsorptie en desorptie zelf zijn geen speciale metingen van de daar optredende spreidingen uitgevoerd. Wij zouden, gezien de geringe spreiding van de capaciteitsverhouding t.o.v. de spreiding in de totale bepaling, de foutenbron in de ad- en desorptie verwaarloosbaar klein mogen noemen.

De mogelijke verliezen door het optreden van condens bij de overbrenging van het gas naar de adsorptiebuis, zijn als een systematische fout te beschouwen.

De kraan B, welke een verbinding vormt tussen de headspace gasfase en de adsorptiebuis, steekt boven het thermostaatbad van 60°C uit, en is niet meer dan handwarm. Er is dan ook steeds een condenswaterdruppel te zien, die (door vergelijking met 1 ml ge graduateerde pipet) niet meer dan 0,2 ml volume heeft.

Wij passen nu hierop de verdelingsformule voor het deel van de totale massa in een gasfase naar deze waterfase toe middels  $\frac{k_i}{k_i + 1}$  en wel voor stoffen met een apolair karakter, d.w.z. een lage verdelingscoëfficiënt in de orde van  $\frac{c_L}{c_G} = 4$  (chloroform, alkaan) en ten tweede voor een polaire stof met een  $\frac{c_L}{c_G} = 250$  (butanol).

Indien evenwicht bestaat tussen de 2 liter gas en 0,2 ml water, in welke situatie een maximumverlies aan stof optreedt, hebben wij, voor een apolaire stof een capaciteitsverhouding  $k_i = \frac{c_L \cdot V_L}{c_G \cdot V_G} = 4 \cdot \frac{0,2}{2000} = 4 \cdot 10^{-4}$ .

Er wordt dan naar de condensdruppel overgedragen  $\frac{0,0004}{1,0004}$  is 0,4 ‰.

In het geval van stoffen als alcoholen of ketonen is het verlies groter. Een stof als butanol heeft bij 38°C een  $K = 250$ , dus is de concentratie in water 250 maal hoger dan in de dampfase. Men verwacht een zeer groot verlies in een condensdruppel, doch dit wordt beperkt door de fasenverhouding  $\frac{V_L}{V_G} = 10^{-4}$ . De capaciteitsverhouding wordt nu  $250 \times 10^{-4} = 2 \cdot 10^{-2}$ .

Het verlies wordt daarmee  $\frac{0,02}{1,02}$  of 2% van de stof in het voor analyseren bestemde volume. Bij 10 ppb butanol in het watermonster van 3,6 liter, zal volgens tabel 2.3. in de gasfase 8 nanogram overkomen. Hierop kan het verlies in een condensdruppel maximaal 2% bedragen. Pas bij méér condensvorming zal een correctie dienen te worden gemaakt. Samenvattend kan worden gezegd dat de storing in de bepaling door condensvorming verwaarloosbaar klein is.

#### 2.1.4.3. Variabelen tijdens adsorptie en desorptie

In het begin van onze werkzaamheden werd getracht een gasmonster van 6 ml middels de Carlo Erba "gassample loop" direct uit het headspace-gas te analyseren. Daar zich in dit kleine volume te weinig stof bevond (nl. 3 ‰ van het beschikbare), is er gezocht naar een adsorbens waarop de vluchtige stoffen ad- en desorberen.

Het eerst werd silicagel toegepast, dat door verhitting gedurende 2 uur op 130°C was geactiveerd. Het bleek dat bij het leiden van 2 l gas door 0,4 g adsorbens, het in dat gas aanwezige 0,25 gram water het silicagel desactiveerde. MERCK'S niet vervloeiend  $P_2O_5$ -granulaat werd als droogmiddel beproefd.

Toen bleek dat o.a. alcoholen ook werden geadsorbeerd, werd magnesiumperchloraat als droogmiddel gebruikt, waarbij dit euvel niet optrad.

Zoals reeds eerder opgemerkt, desorbeert  $\text{SiO}_2$  bij verwarming slechts traag een aantal stoffen, hetgeen te zien is aan staartvorming in het chromatogram. Het materiaal van de kolom zelf werd nu gebruikt als sorbens. Daartoe werd aanvankelijk de gehele kolom in de Hewlett Packard Research gaschromatograaf, die een koolzuurkoeling in de oven heeft, gekoeld op minus  $20^\circ\text{C}$ . Het principe is, dat dat deel van de vluchtige stoffen uit de headspace die bij temperatuurprogrammering tot  $125^\circ\text{C}$  uit de kolom komen, kennelijk reversibel geadsorbeerd zijn op trikresylfosfaat. Eventueel slecht desorbeerbare stoffen, indien al in de vluchtige groep voorhanden, blijven op de kolom achter en storen niet. Daar het afkoelen van de gehele oven veel tijd en veel koolzuur kostte werd gepoogd, om de vluchtige stoffen apart over een klein, sterker afgekoeld voorkolommetje van hetzelfde trikresylfosfaat op chromosorb te vangen. De techniek van de gekoelde vóorkolommetjes is door *R. Kaiser* uitgebreid beschreven in (4). *Kaiser* legt sterk de nadruk op de voordelen van een temperatuurgradiënt in het adsorptiebuisje tijdens het adsorberen. Hij wijst er terecht op, dat bij de te snelle afkoeling van een gas, waarin enkele sporen vluchtige stoffen aanwezig zijn, mikronevels kunnen ontstaan. Hierdoor zouden de gezochte stoffen in aerosolvorm aan de koudeval ontsnappen en onvoldoende gelegenheid krijgen met de adsorberende korrels in contact te komen. Een speciaal voordeel van de temperatuurgradiënt is, dat vocht niet als micro sneeuwvlokken de kolom kan verstopen.

Het vocht is in een wat minder koud gebied al geadsorbeerd. Wij hebben nochtans droging steeds toegepast, omdat 250 mg water in vergelijking tot de afmeting van het kolommetje, waarin slechts 55 mg TCP sorbens aanwezig is, een te grote belasting zou vormen. Door het principe van *Kaiser*: adsorberen door een dalende temperatuurgradiënt, ontstaat een goede aanpassing voor multidisperse molekuulaggregaten die bij de afkoeling kunnen worden gevormd.

In het traject van afnemende temperatuur vindt elke afmeting van molekuulaggregaten een passende tijd en temperatuurcombinatie voor adsorptie.

In onze uitvoering is de temperatuurgradiënt op eenvoudige wijze gerealiseerd door de kolomvulling 1,5 cm buiten de geïsoleerde koelbox te laten steken. De temperatuur van het aankomende gas is ca.  $40^{\circ}\text{C}$ , en daalt over de 9,5 cm lange kolomvulling snel naar  $-40^{\circ}\text{C}$ , dan trager naar minus  $60^{\circ}\text{C}$ , om in de laatste centimeter weer te stijgen tot  $-25^{\circ}\text{C}$ . Een grafische afbeelding van de met een elektrische bimetaalthermometer waarvan het voelerelement een dikte had van bijna halve kolomdiameter, opgenomen temperatuurkurve tijdens doorleiden van het gas is in figuur 2.8. gegeven.

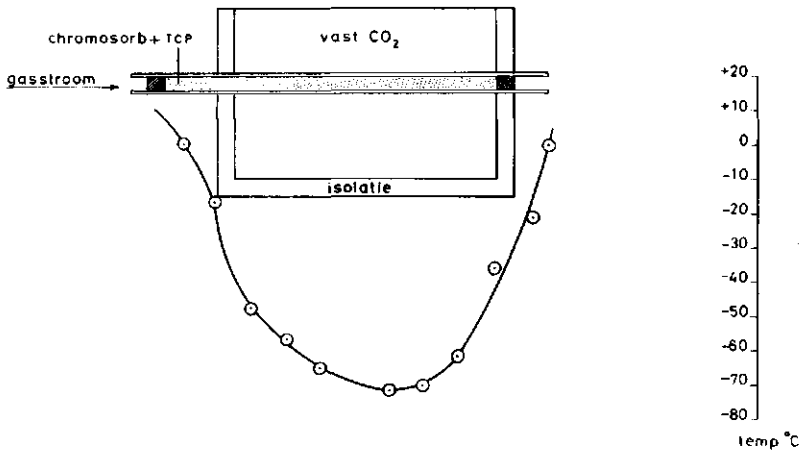


Fig. 2.8. Temperatuurverloop in de buis tijdens de gasadsorptie.

Het is aan te nemen dat behalve de temperatuurgradiënt over de lengteas, ook een radiale temperatuurgradiënt bestaat. De controle op volledige adsorptie is geschied door in serie een tweede kolommetje te zetten en na te gaan of hierin nog stoffen komen. Het is gebleken dat bij de gekozen adsorptietijd 0,055 g TCP voldoende is voor de adsorptie van de vluchtige stoffen in rivierwater, waarin maximaal 0,1 mg/l van headspace-stoffen voorkomen.

Bij het bepalen van welke stoffen door het eerste kolommetje van 9,5 cm onvolledig worden geadsorbeerd bij een temperatuur van gemiddeld  $-50^{\circ}\text{C}$

stelden wij vast, dat chloroform en de andere trihalomethanen volledig werden gebonden op de eerste kolom. Freons, hexaan, dichloormethaan en tetrachloorkoolstof bleken niet volledig te worden geadsorbeerd. Wij hebben voor die stoffen het praktijkrendement bepaald en afgezien van pogingen om door koelen met vloeibare lucht - zoals *Kaiser* aanbeveelt - de adsorptie te verbeteren. Daar trihalomethanen op de beschreven wijze voldoende betrouwbaar worden geadsorbeerd en ook reversibel gedesorbeerd, is de bepaling voldoende betrouwbaar voor het doel van ons onderzoek.

Wij stelden vast dat trikresylfosfaat tot een glasachtige massa verstarde bij temperatuur lager dan  $-40^{\circ}\text{C}$ . Dit betekent dat het snelle oplossen tot evenwicht, zoals in de gaschromatografie altijd wordt aangenomen, wellicht wordt benadeeld door trage diffusie in deze visceuse massa.

Wij hebben in de laatste fase van het onderzoek de beschikking gekregen over zgn. "macroporous resins" welke door verschillende auteurs (3, 5) zijn gebruikt om headspace-gas bij kamertemperatuur te adsorberen (non-cryogenic trapping). Wij bemerkten evenwel dat met dit materiaal bij temperaturen van rond  $20^{\circ}\text{C}$ , slechts weinig stof kan worden geadsorbeerd, hetgeen te zien was aan "doorslag". Met een kolom van 160 mg Tenax van dezelfde afmeting (9,5 cm lang, 4 mm doorsnede) werd bromoform wel geadsorbeerd bij  $20^{\circ}\text{C}$ , maar chloroform slechts voor een deel. Men kan het gasvolume wel verkleinen, doch daarmee wordt ook het rendement van de overdracht uit water naar gas kleiner.

Om meer over de voorwaarden waaronder reversibele adsorptie optreedt te weten, hebben wij voor twee adsorbentia nl TCP en Tenax van enkele stoffen de waarde van  $V_g$  (het specifiek retentievolume) bepaald bij verschillende temperaturen. De definitie van  $V_g$  is het volume draaggas van  $273^{\circ}\text{K}$  waarbij een stof juist van 1 g stationaire fase wordt geëluëerd.

Hierbij hebben wij aangenomen dat de betrekking  $\ln V_g = \frac{H_s}{RT} + k$  geldig blijft over het lagere temperatuurgebied tot  $-60^{\circ}\text{C}$ . Daarvoor is het nodig dat ook bij lagere temperatuur een verdelingsevenwicht blijft bestaan, dat zich voldoende snel instelt.

Een voordeel is, dat geen van de vluchtige headspace-stoffen bij 60°C in vaste toestand overgaat. Eerder is opgemerkt dat TCP ook bij lage temperaturen de eigenschappen van een vloeistof behoudt. De temperatuurafhankelijkheid van  $V_g$  is bepaald door  $H_s$ , de oplos-warmte. In de praktijk zijn voor een aantal stoffen en stationaire fasen over gebieden van 300°K tot 400°K rechte lijnen gevonden indien men  $\log V_g$  tegen  $\frac{1}{T}$  uitzet. Wij hebben van het zojuist genoemd grafisch verband gebruik gemaakt om te bepalen hoe groot het elutie-volume is van de stoffen die voor ons van belang zijn bij gebruik van TCP en een gemiddelde adsorptietemperatuur 223°K. De waarden van  $V_g$  zijn voor 100°C en 120°C al getabelleerd in Mc Reynolds Gas Chromatographic Retention Data. Een meting bij 60°C leverde ons nog een extra punt op om de extrapolatie uit te kunnen voeren. Zie figuur 2.9. voor TCP en figuur 2.10 voor Tenax. Zoals gebruikelijk staat  $\log V_g$  in liters op de verticale as en  $\frac{10.000}{T}$  op de horizontale as. Figuur 2.9. is voor 1 g TCP. Daar wij in het adsorptiebuisje een gemiddelde temperatuur van -50°C (223°K) hebben, zijn de geldende  $V_g$ -waarden afgelezen bij  $\frac{10.000}{223} = 45$ . Daaruit werden de elutievolumes voor het adsorptiebuisje dat slechts 0,055 g adsorbens bevat berekend. Voor enkele stoffen illustreren de in tabel 2.6. opgenomen waarden, welke stof door de aangeboden 1,3 l gas van 223°K (oorspronkelijk 2 l van 333°K) kan worden geëluëerd:

Tabel 2.6.  $V_g$  en  $V_{elutie}$  bij 223°K voor trikresylfosfaat (TCP) als stationaire fase.

	$\frac{V_g}{1\text{ g}}$	TCP	$\frac{V_{elutie}}{0,055\text{ g}}$	TCP
chloroform	65	1	3,6	1
n-octaan	52	1	2,9	1
tetrachloorkoolstof	22,5	1	1,2	1
ethanol	16	1	0,9	1
dichloormethaan	14	1	0,8	1
methanol	12,5	1	0,7	1
aceton	6,3	1	0,35	1
n-hexaan	2,85	1	0,16	1
n-butaan	0,3	1	0,02	1



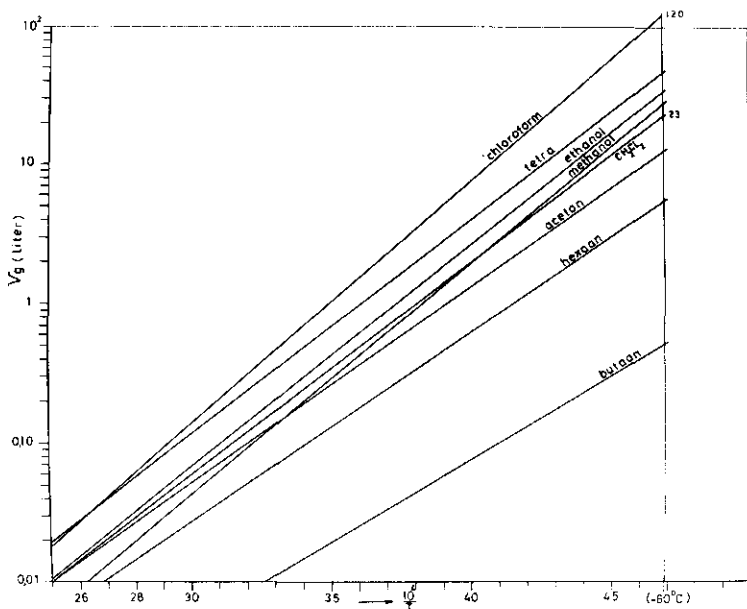


Fig. 2.9. Specifieke elutievolumes  $V_g$  voor TCP, verband  $V_g$  met temperatuur.

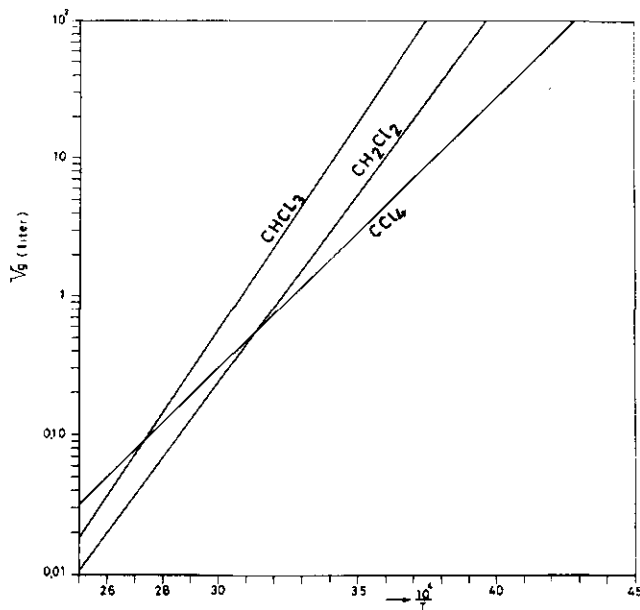


Fig. 2.10. Specifieke elutievolumes  $V_g$  voor Tenax.

Wij kunnen uit de tabel aflezen welke stoffen na een eerste adsorptie weer geëluëerd worden. Volgens de daar gegeven waarden moeten aceton, hexaan en butaan geheel "door slaan", en worden dichloormethaan en tetrachloorkoolstof gedeeltelijk vastgehouden.

Wij hebben voor enkele stoffen ook de  $V_g$ -waarden bij 3 temperaturen bepaald van een 35 cm lange kolom van Tenax. De  $V_g$ -waarden van dichloormethaan en chloroform bleken bij 22°C al ruim 2 maal groter dan voor TCP te zijn.

De grafiek van  $\log V_g$  tegen de reciproke temperatuur (figuur 2.10) laat ook zien dat de rechten een veel steilere helling hebben dan voor TCP, zodat een geringe koeling al een veel groter effect heeft.

Tabel 2.7.  $V_g$ -waarden voor Tenax.

	100°C	22°C
chloroform	0,065 l	8,6 l
dichloormethaan	0,033 l	2,7 l
tetrachloorkoolstof	0,075 l	1,7 l

Het blijkt dus dat Tenax bij 22°C een veel betere adsorptie vertoont dan TCP bij kamertemperatuur. Een adsorptiekolommetje van 9,5 cm lang en doorsnede 4 mm bevat 160 mg Tenax. De elutie volumes van tot 223°K afgekoeld gas en die bij kamertemperatuur 295°K zijn de volgende:

Tabel 2.8. Elutievolumes van 160 mg Tenax

	223°K	295°K
chloroform	2480 l	1,4 l
dichloormethaan	384 l	0,4 l
tetrachloorkoolstof	35 l	0,3 l

Zodra met een stripgasvolume van 2 liter bij 22°C wordt gewerkt, is koeling óók voor Tenax nodig om de genoemde stoffen totaal te kunnen adsorberen.

#### 2.1.4.4. Detectiegrens en gaschromatografische scheiding

Door de keuze van de monstergrootte en de soort detector wordt de detectiegrens bepaald. Bij een groot aanbod van verschillende stoffen gelijktijdig in één monster zal de gaschromatografische scheiding sterk van invloed zijn op de detectiegrens.

Voor de detectie hebben wij de vlamionisatiedetector gebruikt, waarvan bekend is dat de response voor koolwaterstofverbindingen 10 maal groter is dan voor gechloroerde verbindingen.

Voor de laagste grens van FID-detectie noemt Kaiser  $10^{-12}$  g per seconde voor een zuivere stof waarvan het signaal slechts beïnvloed wordt door detectorruis. Bij gebruik van draaggas zoals in de voorgeschakelde gaschromatograaf nodig is, en door storingen door sporen van niet gescheiden stoffen alsmede "bleeding" van de stationaire fase, geeft Kaiser als praktische grens  $10^{-11}$  g/sec. Bij gebruik van gepakte kolommen is de signaalduur 6 tot 20 seconden en bij capillaire kolommen 1 tot 3 seconden. Dit houdt verband met de grotere piekverbreding. In de gepakte kolom is de draaggassnelheid 30 tot 50 ml/min. in de capillaire kolom 2 tot 4 ml/min.

In ons onderzoek bleek de gepakte kolom niet alle headspace-componenten volledig te scheiden. Voorts was door de brede skala van kookpunten der geïsoleerde stoffen temperatuurprogrammering nodig, zodat een referentiekolom met een tweede detector in compensatieschakeling moest worden toegepast, met als gevolg nog wat drift van de basislijn. Voor direkt in onze gaschromatograaf ingespoten zuivere stof verkregen wij de volgende specifieke aantallen counts per nanogram stof, zie tabel 2.9.

Tabel 2.9. Aantal integratorcounts per nanogram in FID (na direkte injectie op 5 % TCP-kolom). Instrument: Hewlett Packard 7620 A, attenuator  $1 \times 1000$ .

benzeen	8,1	chloroform	0,99
tolueen	8,3	tetrachloorkoolstof	0,55
cyclohexaan	9,4	dichloormethaan	1,56
octaan	8,2	trichloorethyleen	2,08
nonaan	8,4	1,2-dichloorethaan	2,71
dekaan	10,7	1,2-dichloorpropaan	3,98
chloorbenzeen	6,8	1,3-dichloorpropaan	3,37
o-chloortolueen	6,9	bromoform	0,61
o-dichloorbenzeen	5,1	broomdichloormethaan	0,84
aceton	4,0	chloordibroommethaan	0,74

In het volgende zullen wij voor enkele stoffen van uiteenlopende head-space recovery en detector response de detectiegrens berekenen, en wel voor een alkaan, voor chloroform, voor bromoform, en voor aceton en butanol.

#### 1. Octaan.

Voor octaan geldt een detectorresponse van 8,2 counts per ng. De gemeten recovery van de stof is ca. 16,5 %.

In schone chromatogrammen (iijkinjekties) blijkt een piek van 2 ng = (16 counts) 2,5 mm basislengte bij 2 mm hoogte te hebben, dat is een tijdsduur van 12 seconden. De hoeveelheid draaggas is in 12 seconden  $\frac{12}{60} \times 30 \text{ ml} = 6 \text{ ml}$  stikstofgas.

Voor octaan is dit slechts een herkenbare piek bij een chromatogram met weinig storing door stoffen met nagenoeg gelijke retentietijden; voor een opname uit de rivier de Rijn moet men 50 counts pas significant rekenen.

Voor octaan geldt 16 counts is 2 ng stof, afkomstig uit oorspronkelijk monster van 3,6 l water met een recovery van 16,5 %. De laagste detecteerbare concentratie in water is derhalve  $2 \cdot \frac{100}{16,5} \cdot \frac{1}{3,6} \text{ ng/l} = 3,3 \text{ ng/l}$  (0,003 ppb) voor drinkwater.

Voor rivierwater is aan te houden 50 counts als uiterst detecteerbaar, hetgeen een praktische opsporingsgrens levert voor octaan van 0,010 ppb.

#### 2. Chloroform.

Chloroform detectorresponse 1 count per ng.

Recovery in de isolatiestap is 25 %. Indien 16 counts nog afleesbaar is op een schoon chromatogram (drinkwater) met weinig achtergrondruis, is de berekende grens:  $16 \times \frac{100}{25} \times \frac{1}{3,6} \text{ ng/l} = 17,8 \text{ ng/l}$  (0,018 ppb).

Voor de rivierchromatogrammen bij onze kolom en een temperatuurprogrammering met 4°C per minuut, vanaf 25°C start, verschijnt  $\text{CHCl}_3$  tamelijk voorin het beeld, na 3,9 inch of 7,8 minuten, meestal geplaatst op een ondergrond, zoals de staartvormende piek van aceton. Het blijkt, dat 400 nanogram van aceton zelfs bij temperatuurprogrammering van 4°C per minuut op de TCP kolom een staartvormige piek geeft, welke steil begint bij 3 inch, tot 4,8 inch, langzaam dalend in een tijdsduur van 216 à 220 seconden.

Door de achtergrondruis is een chloroformpiek in rivierwater pas kwantitatief afleesbaar vanaf 80 counts, dus minder goed dan in drinkwater; dit is een praktische detectiegrens voor  $\text{CHCl}_3$  in ruw water van 0,09  $\mu\text{g/l}$ . De piekbreedte aan de basis is dan 6 mm, tijdsduur 28 seconden.

### 3. Bromoform.

Hier zijn de condities minder gunstig. Bromoform verschijnt op een ongunstige plaats, op 11,5 inch, na 23 minuten, zeer laat in het chromatogram, waar de meeste piekverbreding optreedt, n.l. tot 0,33 inch, 40 seconden. Verder is de detectorresponse nog wat lager n.l. 0,61 counts per ng, alsook de recovery slechts 6,8 %. Wegens de piekverbreding zijn 120 counts aan te houden voor een nog kwantitatief mogelijke opgave. De absolute hoeveelheid is dan 197 ng = 0,197 microgram stof. Met een recovery van 6,8 % berekent men de detectiegrens in rivierwater op  $0,2 \times \frac{100}{6,8} \times \frac{1}{3,6} = 0,82 \mu\text{g/l}$ .

### 4. Aceton en butanol.

De kolom met als stationaire fase TCP is ongeschikt wegens staartvorming, wel kunnen goede pieken worden verkregen op een PEG-(polyethyleenglykol) kolom. Ook hier kan de afleesbaarheidsgrens voor relatief schoon water op 20 ng stof worden gesteld. Deze stoffen hebben echter een naar water preferente verdeling, voor aceton is de recovery in de headspace 0,15 %, voor butanol 0,13 %.

De detectiegrenzen worden daardoor  $\frac{20}{3,6} \cdot \frac{100}{0,15} = 3,7 \mu\text{g/l}$  d.w.z. 3,7  $\mu\text{g/l}$  voor aceton en butanol 4,2  $\mu\text{g/l}$ . Samenvattend overzicht van detectiegrenzen in headspace chromatografie met FID-detector van rivierwater:

	<u>op TCP-kolom</u>		<u>op PEG-kolom</u>
octaan	0,01 $\mu\text{g/l}$	aceton	3,7 $\mu\text{g/l}$
chloroform	0,09 $\mu\text{g/l}$	butanol	4,2 $\mu\text{g/l}$
bromoform	1,0 $\mu\text{g/l}$		

Literatuur 2a.

1. J.J. Rook, A.P. Meijers, A.A. Gras, A. Noordsij, Vom Wasser, 44, 23 (1975).
2. A. Zlatkis, H.A. Lichtenstein, A. Tishbee, Chromatographia, 6, 67 (1973).
3. K. Grob, G. Grob, Journ. Chromatogr., 90, 303 (1974).
4. R. Kaiser, Chromatographie der Gasphase, Bd 1, 117, 177 (Bibliograph. Inst. 2<sup>o</sup> Aufl., Mannheim 1973).
5. T.A. Bellar, J.J. Lichtenberg, Journ. AWWA, 66, 739 (1974).
6. R.E. Hurst, Analyst, 99, 302 (1974).
7. A.B. Littlewood, Gas Chromatography (Academic Press, 2<sup>nd</sup> Ed., New York 1970).
8. D. Kuiper, J. Verdouw, Tijdschr. H<sub>2</sub>O, 4, 308 (1971).
9. N.T.M. Kleverlaan, Chem. Weekblad, 71, no. 2, 13 (1975).

## HOOFDSTUK 2b

### ANALYSETECHNIKEN 2.2.

De bepaling van sporen bromide in water.

#### 2.2.1. Inleiding

In het water van de Nederlandse rivieren komt bromide voor als verontreiniging; in concentratie van 0,1 tot 0,2 mg/l in de Maas, resp. van 0,3 tot 0,7 mg/l in de Rijn en de daarvan afgeleide wateren; zoals het IJsselmeer en Rijnlandsboezem. Zie de appendix van dit proefschrift.

Ten behoeve van dit onderzoek is het van belang om tenminste 0,02 mg/l bromide nog te kunnen bepalen naast het in rivierwater aanwezige 100 mg/l tot 200 mg/l chloride. Er zijn analyses bekend over de Cl/Br-verhouding 274:1 in zeewater. In het onderhavige geval is de Cl/Br-verhouding 2000:1. Deze veel hogere verhouding bemoeilijkt de bromidebepaling.

Argentometrisch zijn zulke kleine sporen bromide niet te scheiden van het in overmaat aanwezige chloride. Immers het oplosbaarheidsprodukt bedraagt voor AgCl:  $10^{-10}$ , voor AgBr:  $10^{-12}$  terwijl de eindpuntsindicatoren, resp. in de titratie volgens Mohr:  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  met  $2 \times 10^{-12}$ , en AgCNS met  $0,7 \times 10^{-12}$  in de titratie volgens Volhard, te weinig verschillen.

In de loop der jaren heeft men een groot aantal oplossingen bedacht om de halogeniden naast elkaar te kunnen bepalen, waarbij de klassieke natte chemische analyse vooral gebruik maakt van verschillende oxydatie-reacties, al dan niet gecombineerd met een bromering van een organische kleurstof, hetgeen kolorimetrische bepaling van sporen bromide mogelijk maakt. In de zestiger jaren zijn daar nog fysische methoden als neutronenactiveringsanalyse en electrolytische methoden aan toegevoegd. Na 1970 zijn ook gaschromatografische bromidebepalingen ontwikkeld, met behulp van bromering van vluchtige organische stoffen. Alle methoden zijn gecompliceerd, arbeidsintensief en slechts goed reproduceerbaar onder nauwkeurig constant gehouden bepalingcondities.

### 2.2.2.1. Literatuuroverzicht

Het is leerzaam in de historische ontwikkeling van de bromidebepaling na te gaan, hoe de gebreken van een eerst als goed beschreven methode, pas in latere publicaties door andere auteurs worden vermeld. Bij de voorgestelde wijzigingen worden veelal weer nieuwe storingsbronnen geïntroduceerd, zoals men bij nawerken van de gepubliceerde voorschriften ervaart. In zijn handboek voor anorganische analyse merkt *Charlot* (1) in 1967 op: "Il est difficile de doser bromure et chlorure en présence l'un de l'autre. Aucune méthode très précise n'existe". Hij geeft als scheidingsmethode tussen bromide en chloride een klassieke werkwijze van Baubigny, die na oxydatie met permanganaat in de koude het gevormde broom door uitblazen van het niet geoxydeerde chloride scheidt. Dit blijkt nog redelijk op te gaan voor hoeveelheden van ca. 10 mg Br<sup>-</sup> naast 250 mg Cl<sup>-</sup>. Iodide wordt uiteraard meebepaald. Een bezwaar van deze werkwijze is nog, dat bij te intensief of te langdurig doorleiden van het strip-gas, weer jodium uit de met KI-oplossing gevulde opvangfles verloren gaat. De genoemde methode is te ongevoelig voor rivierwater waarin als detectiegrens 0,050 mg/l bromide is vereist. Voor vele grondwaters moet nog een veel lager gehalte worden gedetecteerd. In vrijwel alle natte chemische methoden wordt het jodide meebepaald. Wij hebben gezocht naar een bepalingwijze, die niet voor jodide gevoelig is. Een tweede belangrijke voorwaarde is, dat tijdens de bepaling geen reactie van broom met de humusachtige kleurstoffen van het water mag optreden.

### 2.2.2.2. Natte chemische bromide-bepalingen

Oxydatie tot bromaat.

Een klassieke werkwijze, waarvan de principes nog steeds worden toegepast, is de kwantitatieve oxydatie tot bromaat, dat daarna jodimetrisch wordt getitreerd. Een voordeel is, dat voor 1 broomatoom via bromaat zes jodiumequivalenten worden getitreerd, hetgeen de gevoeligheid zeer begunstigt en bijgevolg de detectiegrens verlaagt.

Deze methode wordt het eerst beschreven door *J.H. van der Meulen* (2) in 1931 en 1934. Het naast overmaat chloride te bepalen bromide wordt door verwarming het hypochloriet in NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-buffer tot bromaat geoxydeerd.



De verwarming wordt beperkt tot het handhaven van 90°C gedurende 5 tot 10 minuten. De overmaat hypochloriet wordt met enkele milliliters verzadigd natriumformiaatoplossing weggenomen. Jodide wordt mede bepaald. Bij te hoog of te langdurig verhitten kan uit hypochloriet chlooraat ontstaan. De condities moeten goed gestandaardiseerd zijn om deze storing te vermijden.

*Houghton* (3) vermeldt, dat men hoge blanco waarden vindt, die hij toeschrijft aan sporen bromide in het toegevoegde hypochloriet. Hij constateert een verbetering door hypochloriet te vervangen door een uit zuiver chloorgas bereid chloorwater en onder handhaving van de buffer  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  gedurende 15 minuten op het waterbad te verhitten. Deze auteur merkt op dat sporen ijzer storen; deze dienen vooraf uit het watermonster te worden verwijderd. Hij bericht dat bij zijn onderzoek van rivierwaters met een natuurlijk organisch stofgehalte hoger dan overeenkomt met een permanganaatverbruik van ca. 10 mg/l, de recovery van toegevoegd bromide slechts 70 à 75% is. In grondwater, dat arm is aan organische stof, neemt hij deze storing niet waar. *Houghton's* bromide-deficit is in overeenstemming met onze ervaring dat chloor-toevoeging aan water, waarin humus en bromide naast elkaar aanwezig zijn, leidt tot broomsubstituties aan de organische stof, zie 2.2.4.3. Blijkbaar verloopt dit in competitie met de omzetting bromide-bromaat welke laatste pas bij pH hoger dan 6 en bij verhitting voldoende snel op gang komt.

#### 2.2.2.3. Colorimetrische Methodes

Er zijn in de analyse een aantal organische kleurstoffen in gebruik die door bromering kleurintensivering ondergaan. De oudste berust op een kwalitatieve kleurreactie op bromide met fluoresceïne. *Hahn* (4) heeft deze kleurreactie tot een colorimetrische bepaling ontwikkeld, waarbij gebruik wordt gemaakt van de bromering van het geelgroene fluoresceïne tot het rode tetrabroomeosine, door broom dat door oxidatie uit het bromide is gevormd. *Hahn* heeft ook de oxidatie vereenvoudigd door toepassing van p-tolueensulfonzuurchlooramide (chlooramine-T), dat zonder verwarming  $\text{Br}^-$  tot  $\text{HBrO}$  oxydeert en geen aanleiding geeft tot het ontstaan van bromaat.

De aanvankelijke veronderstelling dat het reagens zelf niet interfereerde bij de colorimetrie, bleek niet juist. *Pohl* (5) heeft aangetoond dat bij veel overmaat fluoresceïne met een absorptie-maximum op 485 nm, nog een meetbare absorptiebijdrage aanwezig is bij 518 nm, het absorptie-maximum van het eosine. Ongelukkigerwijs blijkt chlooramine-T ook nog chloorfluoresceïne als bijproduct te geven met een absorptie-maximum bij 505 nm, dus zeer nabij dat van eosine. *Pohl* kon toch reproduceerbare metingen verkrijgen door standaardisering van concentraties, preciese pH-instelling op 5,5 steeds aanhouden van dezelfde reactietijd door na exact 3 minuten af te stoppen met thiosulfaat en tenslotte het kiezen van een langere golflengte voor de extinctiemeting aan de ongestoorde, dalende tak van de piek op 525 nm. Een bezwaar is, dat het moeilijk blijkt een blanco vrij van zichtbaar rose kleur te maken. In water dat vrij is van organische stof kan men nog 5 microgram  $\text{Br}^-$  per liter bepalen.

*Stenger en Kolthoff* (6) hebben met fenolrood een wat gelukkiger keuze gedaan voor wat betreft de kleurintensiteit. Het fenolsulfoftaleïne levert na bromering het intensief gekleurde tetrabroomproduct broomfenolblauw op. Ook hier blijken storingen te ontstaan door organische stof, nitriet- en ammonium-ion. Een overmaat aan chlooramine-T doet de kleur verbleken; zodat een optimale verhouding tussen reagens en bromide moet worden gevonden.

*Goldman en Byles* (7) hebben de bepalingcondities geoptimaliseerd voor het onderzoek van drinkwater en grondwater van laag gehalte aan organische stof. Zij vonden dat standaardisering van concentraties en reactietijd noodzakelijk is. Evenals in de hierboven beschreven methode, blijkt het noodzakelijk het oxydans na een vaste reactietijd met thiosulfaat weg te nemen. De kleur was optimaal rood-violet bij pH 5,0 tot 5,4. Niet gereageerd fenolrood heeft een kleuromslag van geel naar rood van pH 6,4 tot 8,0 en stoort bij de gekozen pH 5,0 tot 5,4 niet.

*Goldman en Byles* verhogen de concentratie van het oxydans teneinde de storende effecten van chloorverbruikende ionen als ammonium of nitriet grotendeels te ondervangen. De overmaat wordt weggenomen door toevoegen van thiosulfaat. Uiteraard wordt jodide ook medebepaald. De methode is opgenomen in de veel gebruikte Amerikaanse Standard Methods for the

Examination of Water, Sewage and Industrial Wastes, met als aangegeven bereik 0,1 tot 1 mg/l  $\text{Br}^-$ .

*Archimbaud en Bertrand* (8) voeren aan dat door toepassing van een autoanalyser, die als voordeel biedt dat de bepalingcondities zeer reproduceerbaar zijn, de bovengenoemde methode nauwkeuriger kan worden gemaakt. Zij hebben opgemerkt, dat naast het tetrabroomfenol-sulfoftaleïne nog een aantal andere gebromeerde en gechloreerde producten ontstaan, die alle pH-indicatoren zijn, hetgeen *Goldman en Byles* is ontgaan. Het dichloor- en het tetrachloorproduct hebben hun omslagpunt naar violet pas boven pH 6,4 en 6,6; het tetrabroom- en het dibroomdichloorproduct zijn al violet bij pH 4,6. Deze auteurs bufferen daarom op pH 4,6. Voorts hebben zij bepaald dat het absorptiemaximum voor de broomverbindingen ligt bij 590 nm, voor de gejodeerde fenol-sulfoftaleïne bij 600 nm. Zij menen de storing door jodide voldoende te kunnen onderdrukken door de extinctie bij de golflengte 589 nm te meten. De detectiegrens is 20  $\mu\text{g/l}$ .

In onze handen bleek de methode van *Goldman en Byles* alleen voor drinkwater geschikt. Toepassing op rivierwater gaf te lage waarden, tengevolge van storing door broom- en chloor-verbruikende stoffen, bijv. humuszuren, ammonium en nitriet. De bepaling bleek wel uitvoerbaar op rivierwater, dat biologisch was gezuiverd door passage door een snel- en een langzaam filter. Het bleek dat van toegevoegd bromide in oplopende hoeveelheden van 0,1 tot 0,5 mg/l 100% in de bepaling werd teruggevonden.

Ter afronding van de bespreking van de colorimetrische bepalingmethoden behoort nog de kleurreactie van broom met rosaniline (fuchsine) te worden vermeld. *Hunter en Goldspink* (9) geven er de voorkeur aan de oxydatie met hypochloriet tot bromaat volgens *van der Meulen* als eerste stap uit te voeren, en daarna het bromaat in zuur milieu met toegevoegd  $\text{KBr}$  om te zetten in broom, dat tenslotte met fuchsine reageert. Zij stellen dat het voordeel van het verkrijgen van 6 maal zoveel broom dan het oorspronkelijke bromide via bromaat de colorimetrische bepaling aanzienlijk gevoeliger maakt.

Bij de oxydatie ontstaat wel wat chloraat, maar volgens deze auteurs is het mogelijk door kiezen van een juiste zuurgraad in de tweede stap, de reactie van chloraat op het later toegevoegde bromide te onderdrukken ten gunste van de reactie van bromaat op bromide. Een latere publicatie door *Joy et al.* (10) in 1973 geeft nog aan dat een hoge concentratie aan chloride-ionen de kleurontwikkeling stimuleert. De toename van de extinctie per eenheid bromideconcentratie blijkt hier in aanwezigheid van 5 g/l chloride viermaal groter dan bij afwezigheid van chloride. Als gevolg van die zeer grote NaCl toevoeging moet absoluut bromidevrij NaCl worden gebruikt. Zij bereiden dit door overdampen van HCl p.a. naar analytisch zuiver NaOH in Teflon bekertjes. De methode is door *Joy* speciaal ontwikkeld ten behoeve van de kwaliteitsbepaling van NaCl en KCl 'pro analyse'. Zij voldoet echter niet in het geval van organische stoffen bevattend water.

#### 2.2.2.4. Indirecte Spectrometrische methode

Een microanalyse voor bromide is door *Fishman en Skougstad* (11) speciaal voor natuurlijk water ontwikkeld (1963) uit een eerdere Japanse waarneming dat de oxydatie van jodide of jodium tot jodaat door zuur permanganaat katalytisch wordt versneld door sporen bromide. *Fishman en Skougstad* hebben de reactiecondities nauwkeurig gestandaardiseerd, zodat na een vastgestelde reactietijd van precies 10 minuten bij 0°C, de hoeveelheid omgezet jodium een maat is voor de reactiesnelheid. Zij vinden dat de restconcentratie van jodium, uitgedrukt als  $\log C_0 - \log C_{10}$ , recht evenredig is met bromide-concentratie. De jodiumconcentratie wordt na uitschudden in het organisch solvent tetrachloorkoolstof fotometrisch bepaald,  $\log \frac{E_0}{E_{10}}$ , grafisch uitgezet tegen de bromide concentratie geeft een rechte lijn.

De hoeveelheid zuur is zodanig dat in het reactiemengsel de zwavelzuurconcentratie 1N aanwezig is. Het mengsel wordt afgekoeld tot 0°C. Op het tijdstip 0 wordt precies 1,0 ml van een op 0°C gekoelde, 0,04 molaire  $\text{KMnO}_4$  oplossing bijgepipetteerd. Na 10 minuten is een deel van het jodium in jodaat omgezet, de resterende hoeveelheid jodium wordt door intensief schudden in 5 ml tetrachloorkoolstof overgebracht en in scheitrechters afgescheiden.

In onze uitvoering worden geen scheitrechters gebruikt, maar de buis op een trilmenger (Vortex) op reproduceerbare wijze gedurende 15 seconden geëxtraheerd. De oplossing van jodium in tetrachloorkoolstof blijkt voldoende stabiel om na opwarming tot kamertemperatuur in de fotometer te worden gemeten. De extinctie wordt in 1 cm cuvetten bij 515 nm bepaald.

Deze methode is de enige natte chemische analyse waarin jodide niet mee wordt bepaald. Storingen door nitriet en sulfiet zijn in de praktijk verwaarloosbaar. IJzer en mangaan storen pas bij concentraties hoger dan 1 mg/l. Vrij chloor dient vooraf te worden weggenomen.

In de koude is in de 10 minuten reactietijd geen storend verbruik van oxydans, noch van het permanganaat noch van jodaat door organische stoffen in het watermonster mogelijk gebleken. Volgens onze waarneming is de recovery van toegevoegd bromide aan rivierwater 100%. Dat hier geen storende reactie met de humusachtige stoffen wordt waargenomen, is toe te schrijven aan de lage temperatuur en korte tijd, voorts aan het feit dat op grond van de hoge gevoeligheid, het rivierwatermonster vier tot acht maal met gedestilleerd water moet worden verdund om in een bruikbaar colometrisch bereik te komen. De concentratie van de humusachtige stoffen is daardoor tevens aanzienlijk verlaagd.

In tegenstelling tot de literatuurmededeling, is in ons onderzoek gebleken dat chloride-ionen een storing teweegbrengen. Hierop komen wij in 2.2.4.3. terug. De reproduceerbaarheid is volgens de auteurs groot; zij geven voor "replicate determinations" bij 20 µg/l bromide een standaarddeviatie van  $\pm 0,8$  op.

### 2.2.3. Fysische en fysisch-chemische methoden

Uit de veelheid van publicaties over chemische bepalingwijzen voor bromide blijkt dat geen enkele bepaling aan alle eisen van betrouwbaarheid, gevoeligheid en eenvoud voldoet. Met het oog daarop heeft men naar instrumentele fysische methoden gezocht.

In dit gebied komen voor: polarografie, ionspecifieke electrodes, gaschromatografie, röntgenfluorescentie en neutronenactiveringsanalyse.

2.2.3.1. Coulometrische of amperometrische titraties van bromide/chloride mengsels zoals o.a. voorgesteld door *Latinen*, lijden aan het bezwaar van coprecipitatie van AgCl en AgBr. *Prokopov* (12) wijst erop, dat bij potentiometrische titraties met zilverionen geen scherpe scheiding in de titratiecurve, tussen chloride en bromide optreedt, doordat de zilverhalogeniden mengkristallen of vaste oplossingen vormen. Deze auteur heeft als oplossing voor het scheidingsprobleem een selectieve oxydatie van het bromide met  $H_2O_2$  in zuur milieu, om vervolgens het broom uit de oplossing weg te nemen met hydroxycholine. Men kan zo een scherp eindpunt voor het chloride verkrijgen. Het bromide moet dan worden gevonden uit het verschil tussen totale halogeonionen titratie en de specifieke chloride titratie. Als voorbeelden geeft hij dat dit uitstekend lukt voor equivalente hoeveelheden bromide en chloride. Deze methode berust op de chemische scheiding en op een verschilbepaling. De potentiometrie is slechts hulpmiddel. Voor bepaling van sporen bromide als verschil van 2 grote waarden komt deze werkwijze niet in aanmerking.

#### 2.2.3.2. Polarografie

Een artikel van *Berge en Brüggmann* (13) geeft een overzicht over de mogelijkheden van de bepaling van bromide in zeewater. De mogelijkheid om het bromide eerst tot bromaat te oxyderen en dit dan weer aan de kwikdruppelelectrode te reduceren, is onderzocht naast een minder arbeidsintensieve directe polarografische bepaling, waarbij wordt getracht het tot broom geoxydeerde bromide naast het toegevoegde oxydans te bepalen als 2 gescheiden buigpunten in de stroom-spanningskromme.

Het oxydatiemiddel mag hier chloride niet oxyderen, daar de "half-wave" potentialen van chloor en broom niet voldoende verschillen.

*Berge en Brüggmann* onderzochten als mengsystemen chroomzuur naast  $10^{-3}M$  bromide, en ook permanganaat in zuur milieu. Beide oxydantia veroorzaakten een zodanige overlapping van de potentiaal waarbij

het broom werd gereduceerd, dat men geen grensstroom voor broom/bromide kon onderscheiden. Bij gebruik van permanganaat ontstond bovendien storend veel bruinsteen. Pogingen om een reductiemiddel toe te voegen, dat specifiek het permanganaat moest wegnemen, zoals  $H_2O_2$ , oxaalzuur, ijzer(II)-ionen, hydroxylamine, bieden geen oplossing. Een redelijk aanvaardbare oplossing voor concentraties hoger dan 12 mg/l bromide, is verkregen door de overmaat permanganaat neer te slaan tot bruinsteen middels mangaan(II)-ionen, centrifugeren en het supernatant polarografisch te meten.

Grotere reproduceerbaarheid en lagere detectiegrens verkrijgt men door de bepaling via het bromaat. Hiertoe is als voorbereiding nodig het monster met hypochloriet te koken en vervolgens de overmaat  $NaClO$  met formiaat weg te nemen. De ijkgrafiek blijkt recht te verlopen van 0,01 tot 1 millimol/l bromide.

Als laagst gemeten waarde geeft men 3 mg/l op, hetgeen voor zeewater goed kan voldoen, doch niet voor rivierwater dat 0,1 mg/l bevat.

Een variant is nog de in 1974 door *Colovos et al.* (14) gepubliceerde "Cathodic stripping voltammetry". Men slaat eerst chloride en bromide neer, en brengt door spanningsverlaging de ionen achtereenvolgens terug in oplossing. Er ontstaan bij een daling van 0,22 V/sec in de stroomspanningskromme 2 pieken. Twee storende invloeden worden genoemd, ten eerste wordt door secundaire reacties het eenmaal neergeslagen halogenide van samenstelling veranderd, en ten tweede stoort chloride het neerslaan van bromide bij potentialen waarbij alleen bromide behoort te reageren. Voor bepaalde Cl/Br verhoudingen is een optimale electrodepositiespanning gevonden. Als laagst bereikbare concentratie wordt  $3,3 \times 10^{-6} M$  bromide in  $0,66 \times 10^{-3} M$  chloride bepaald met een procentuele fout van 13,6%, hetgeen overeenkomt met de detectiegrens van 0,264 mg/l  $Br^-$  in aanwezigheid van 23 mg/l  $Cl^-$ . Het bromidepiekje is daarbij niet meer dan een juist herkenbare schouder op de piek voor chloride, bij de  $Cl^-/Br^-$  verhouding 200. In Maaswater is de molaire verhouding Cl/Br 3000, zodat de beschreven werkwijze niet geschikt is.

### 2.2.3.3. Röntgenfluorescentie

Door meting van de K-alpha-straling van broom die wordt uitgezonden bij röntgenbestraling, kan met deze methode broom direct in water worden bepaald. Eerste beschrijvingen zijn van *Dunton* (15) en *Cuttitta en Rose* (16), beide voor bepaling van bromide in "brines" (zoute waters van dichtheid 1,2 tot 1,3). Door metingen van de intensiteit van de K-alpha-straling waarvan de stralingsachtergrond moet worden afgetrokken, kan het element broom in een matrix, dus ook in water, door een directe instrumentele meting worden bepaald.

De straling wordt door het broomatoom uitgezonden, ongeacht in welke binding het zich bevindt. Indien men anorganisch en organisch broom naast elkaar wenst te bepalen, is de methode niet bruikbaar. Nog een moeilijkheid bij deze methode is om de achtergrondstraling van de matrix te onderscheiden van die van het gezochte element. *Cuttitta* loste dit probleem op door aan het te meten monster oplopende hoeveelheden bromide toe te voegen ("spiking"), en de gemeten stralingsintensiteit uit te zetten tegen de concentratie. Door deze in de analytische chemie vaak toegepaste standaardadditie-methode is de oorspronkelijke concentratie te bepalen. Bij 1 mg/l  $\text{Br}^-$  bedraagt de intensiteit van de K-alfalijn nog maar 1,009 maal die van de achtergrond. Daarmee is tevens de detectiegrens gegeven.

De methode werkt snel maar is te ongevoelig. Een aanvulling voor lagere concentraties is gegeven door *Radcliffe* (17), die een vóórconcentratie bereikt door het monster over een anionenwisselaar (IRA-400) in de  $\text{OH}^-$ -vorm te leiden. *Radcliffe* gebruikt een tot filterschijfje gekitte ionenwisselaar. Het filterschijfje past in de monsterhouder van het röntgenapparaat. Door deze handige oplossing blijven de bewerkingen tot een minimum beperkt, terwijl de detectiegrens tot 0,1 mg/l wordt verlaagd. Deze methode is van alle genoemde de snelste en meest directe. Uiteraard is het voor een bedrijfslaboratorium waar slechts enkele monsters per week moeten worden onderzocht, de vraag of de investering in een röntgenfluorescentie-apparaat opweegt tegen de kosten van een arbeidsintensieve hand-methode.



#### 2.2.3.4. Neutronen-activeringsanalyse

Indien een atoomreactor ter beschikking staat, kan men middels neutronenactivering van het bromide in het monster de radioactieve isotopen  $^{80}\text{Br}$  en  $^{82}\text{Br}$  maken, waarvan  $^{82}\text{Br}$  het langstlevende is. Men kan, eventueel na een wachtperiode waarin het kortlevende isotoop verdwenen is, de intensiteit van het uitgezonden  $\gamma$ -spectrum instrumenteel bepalen. Hoewel men in principe met deze gevoelige techniek  $1\ \mu\text{g Br}$  kan bepalen, wordt een directe telling, in water beneden  $\text{mg/l}$ -concentraties onbetrouwbaar. Om voldoende specificiteit te krijgen moet een chemische isolatiestap worden gebruikt. *Filby* (18) isoleert het bromide na oxydatie en extractie in tetrachloorkoolstof als broom, eventueel ter verdere concentrering zelfs nog als  $\text{AgBr}$  neergeslagen. Hij geeft voor de laatstgenoemde methode een detectiegrens van  $1\ \mu\text{g/l}$  op. *Luten, Das en Ligny* (19) hebben twee werkwijzen vergeleken, beide met een chemische isoleringsstap, in het ene geval wordt na de activering het radioactieve bromide middels  $\text{KMnO}_4$ -oxydatie als elementair broom geëxtraheerd in  $\text{CCl}_4$ ; in het tweede geval wordt het watermonster waarin het  $^{80}\text{Br}$  aanwezig is, door intensief schudden met een tetraoplossing waarin overmaat niet geactiveerd broom, tot isotopenuitwisseling gebracht. De laatste methode blijkt het eenvoudigst en beter reproduceerbaar. De specificiteit berust erop, dat tijdens het in contact brengen van het  $^{80}\text{Br}$  met het ongemerkte elementaire broom, een behoorlijk snelle isotopenuitwisseling plaats vindt, met name tussen  $\text{Br}_2$  en  $\text{Br}^-$ ,  $\text{BrO}^-$ .

Het uitwisselen met organisch gebonden broom gaat wel wat langzamer, maar is hier niet aan de orde. *Luten c.s.* vinden een uitwisselingspercentage van 88 à 90% constant over een concentratiebereik van  $0,1\ \text{mg/l}$  tot  $43\ \text{mg/l}$ .

De neutronen activeringsanalyse zoals in de laatstgenoemde uitvoering van het *Reactor Centrum Nederland* is de meest eenvoudige en gevoeligste methode; de detectiegrens voor  $\text{Br}$  is  $1\ \mu\text{g/l}$ . In een parallel onderzoek van het R.C.N. en ons laboratorium is voor een dertigtal rivierwater monsters maximaal 10% verschil gevonden met onze resultaten verkregen met de methode van *Fishman en Skougstad*.

Gezien de afleesnauwkeurigheid van de extinctie op de fotometer: 0,002 bij 0,308 resp. 0,001 bij 0,166, zijnde een onzekerheid van  $\pm 0,8\%$  hebben wij bovenstaande door de computer gevonden getallen afgerond tot:

$$\log \frac{E}{E_0} = - (8,6 \pm 0,4) 10^{-3} \mu\text{gBr} - (11,0 \pm 1,0) 10^{-3} \text{mg/l Cl}^- - 0,077$$

In de factor a blijkt dan een spreiding van 5% en in de factor b een spreiding van 9% aanwezig. Voor de chloride correctie berekenen wij op deze wijze, dat 1 mg/l  $\text{Cl}^-$  overeenkomt met:

$$\frac{11}{8,6} = (1,28 \pm 10\%) \mu\text{g/l Br}^-.$$

Deze correctiefactor kan maximaal 1 mg/l  $\text{Cl}^- = 1,4 \mu\text{g/l Br}^-$ , en minimaal 1 mg/l  $\text{Cl}^- = 1,16 \mu\text{g/l Br}^-$  bedragen.

We hebben in de analysepraktijk steeds de factor voor elke serie apart bepaald. Uit herhaalde analyses van blanco gedestilleerd water blijkt een standaardafwijking van 1,3% in de extinctie aanwezig te zijn. Gebruik maken van de definitie, detectielimiet is 3 maal standaardafwijking van de blanco, resulteert dit in een detectielimiet van 2  $\mu\text{g/l}$ , in het geval van zeer schone zoutarme waters.

De bepaling bleek goed dupliceerbaar in handen van 1 analist op twee verschillende dagen (met 5 weken tussenruimte) in tienvoud uitgevoerd, als volgt:

In een zelfbereide oplossing van 25 mg/l  $\text{Cl}^-$  en 25  $\mu\text{g/l Br}^-$  gaf een serie van 10 na elkaar uitgevoerde bromide bepalingen het volgende resultaat:  $\bar{x} = 25 \mu\text{g/l}$ ,  $s = \sqrt{\frac{19}{9}} = 1,41$  (5,6%)  $\text{Br}^-$ , waarbij de correctiefactor voor chloride 1,3 was.

Een tweede serie van 12 bepalingen in een rivierwatermonster met (na 4 x verdunnen) 25 mg/l  $\text{Cl}^-$  gaf voor conc.  $\text{Br}^-$  gemiddeld  $\bar{x} = 32,2 \mu\text{g/l}$  met  $s = \sqrt{\frac{3,88}{11}} = 1,76$  ofwel 5,5% van het gemiddelde. In deze serie kwam 1 mg  $\text{Cl}^-$  overeen met 1,29  $\mu\text{g Br}^-$ .

#### 2.2.4.4. Onderzoek naar bromideverontreiniging in het voor de correctiefactor gebruikte chloride.

Daar door toevoeging van NaCl, KCl of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  van p.a. kwaliteit aan bromide standaarden een te hoog gehalte wordt gevonden, is nagegaan of deze pro analyse producten misschien zelf zoveel bromide als

verontreiniging medebrengen dat  $1 \text{ mg Cl}^-$  rond  $1,25 \text{ } \mu\text{g Br}^-$  voorspiegelt. Dit leek op voorhand al niet waarschijnlijk omdat zulks een verontreiniging van meer dan  $1^0/00$  zou betekenen, toch is het analytisch noodzakelijk om te zien hoeveel die bijdrage is.

Wij hebben daartoe oplossing van Merck p.a. zouten  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $1 \text{ gr}/100 \text{ ml}$  gemaakt, van welke wij aan éénmaal  $100 \text{ ml}$   $1 \text{ mg}$  bromide toevoegden ter vergelijking met  $100 \text{ ml}$  oplossing der zouten. Beide porties werden op het waterbad verwarmd met  $1 \text{ ml H}_2\text{O}_2$  (30%) en  $2 \text{ ml N. HCl}$  (pa). Daarna werd voorzichtig tot juist droog gedampt, en opgelost tot  $1 \text{ liter}$ . Eventueel aanwezige sporen bromide, en ook het toegevoegde bromide zijn dan als  $\text{Br}_2$  vervluchtigd.

Na bepaling in passende verdunning vonden wij voor chlorides zonder bromidetoevoeging, volgens de extinctie, schijnwaarden van  $0,75$  en  $0,76 \text{ mg/l Br}^-$ . Van de chlorideoplossingen met  $1 \text{ mg/l}$  toegevoegd bromide vinden wij terug in duplo  $0,80 \text{ mg/l}$ , dat is slechts  $0,04 \text{ mg/l Br}^-$  meer dan in de "non spiked"  $\text{NaCl}$  oplossingen. Het toegevoegde bromide was dus voor  $96\%$  verwijderd door deze behandeling.

De schijnwaarde van  $0,76 \text{ mg/l Br}^-$  moet dus veroorzaakt zijn door  $1 \text{ gr. NaCl}$ , en wel in de verhouding  $608 \text{ mg}$  chloride simuleert  $0,76 \text{ mg}$  bromide. Dat is wederom de verhouding  $1 \text{ mg Cl}^-$  komt overeen met  $1,25 \text{ } \mu\text{g Br}^-$ .

Hiermede is langs direct experimentele weg bewezen, dat de eerder gevonden "voorspiegeling" van bromide inderdaad door chloride ionen wordt veroorzaakt.

Literatuur 2.2.

1. G. Charlot; Les Méthodes de la Chimie Analytique; Analyse Quantitative Minérale, 4eme Ed. (Masson et Cie., Paris 1961).
2. J.H. van der Meulen, Chem. Weekblad, 28, 82 (1931), *ibid.* 31, 558 (1934).
3. G.U. Houghton, J. Soc. Chemistry and Ind. 65, 277 (1946).
4. F.L. Hahn, Comptes Rendus Ac. Sc. Paris, 197, 245 (1933).
5. F.A. Pohl, Z. Anal. Chemie, 149, 68 (1956).
6. V.A. Stenger, I.M. Kolthoff, J. Am. Chem. Soc. 57, 831 (1935).
7. E. Goldman, D. Byles, Journ. AWWA, 51, 1051 (1959).
8. M. Archimbaud, M.R. Bertrand, Chimie Analytique, 52, 531 (1970)
9. G. Hunter, A.A. Goldspink, The Analyst, 79, 467 (1954).
10. E.F. Joy, J.D. Bonn, A.J. Barnard, Anal. Chem. 45, 855 (1973).
11. M.J. Fishman, M.W. Skougstad, Anal. Chem. 35, 146 (1963).
12. T.S. Prokopov, Anal. Chem. 42, 1096 (1970).
13. H. Berge, L. Brügmann, Meereskunde, Heft 28, 19 (1971).
14. G. Colovos, G.S. Wilson, J.L. Moyers, Anal. Chem. 46, 1051 (1974).
15. P.J. Dunton, Applied Spectroscopy, 22, 99 (1968).
16. F. Cuttitta, H.J. Rose, Applied Spectroscopy, 22, 321 (1968).
17. D. Radcliffe, Anal. Letters, 3, 573 (1970).
18. R.H. Filby, Anal. Chim. Acta, 31, 434 (1964).
19. J.B. Luten, H.A. Das, C.L. De Ligny, Pers. mededeling, RCN rapport, juli 1975.
20. S.G. Heuser, K.A. Scudamore, Pestic. Sci. 1, 244 (1970).
21. R.C.C. Wegman, P.A. Greve, Mededel. Fak. Landbouwwetensch. Gent, 39, 1301 (1974).
22. D.R. Matthews, W.D. Shults, J.A. Dean, Anal. Letters, 6, 513 (1973).

## HOOFDSTUK 3

### ONTSTAAN VAN CHLOROFORM BIJ DE CHLORING VAN WATER.

#### 3.1. Waarnemingen in het drinkwaterbedrijf Berenplaat.

In het drinkwaterbedrijf Berenplaat wordt rivierwater gezuiverd tot drinkwater. De ontwerpcapaciteit is  $10.000 \text{ m}^3$  per uur. Vanaf de ingebruikstelling in 1966 tot midden 1973 werd water afkomstig uit de Rijn, aan de Oude Maas onttrokken. Het onttrekkingspunt is aan getijdinvloed onderhevig, hetgeen medebrengt dat bij lage wateraanvoer door de Rijn en aanhoudende noordwestenwind het water te zout is om te verwerken tot drinkwater. Om perioden van te lage rivierafvoeren te kunnen overbruggen, is hier voorzien in voorraadvorming in een spaarbekken van 9 miljoen  $\text{m}^3$  inhoud. Een bijkomend voordeel van het spaarbekken is, dat de waterkwaliteit tijdens de standtijd van 4 tot 6 weken aanzienlijk verbetert door zelf-reiniging, eendeels door bezinking van zwevende stof, anderdeels door biologische oxydaties.

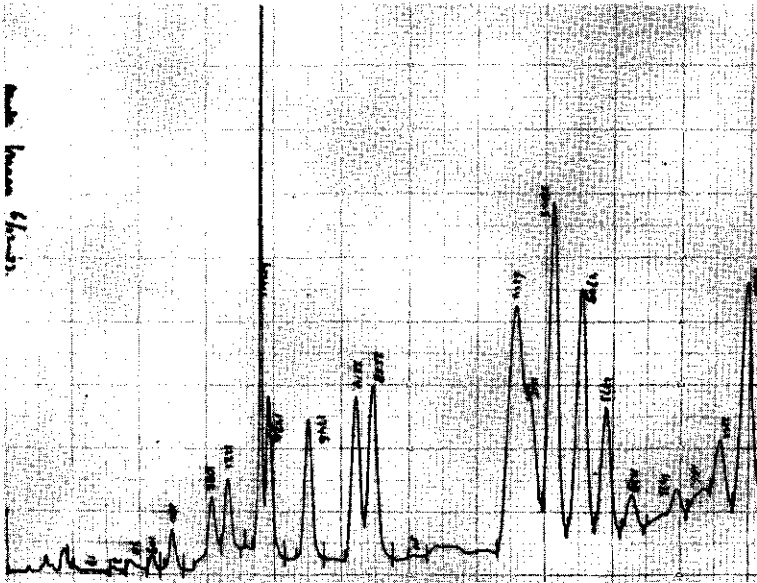
Het op deze wijze voorbezonden rivierwater wordt chemisch gezuiverd.

Het zuiveringsproces omvat de volgende stappen:

breekpuntchloring, adsorptie aan actieve poederkool, vlokking van organisch materiaal door driewaardig ijzer, vlokverwijdering en snel-filtratie.

Voor de breekpuntchloring is 30 tot 40 minuten contacttijd voorzien. Tot 1973 was voor de breekpuntchloring gemiddeld 25 mg chloor per liter water nodig. Na de overgang op het kwalitatief betere water uit de Brabantse Maas, dat via spaarbekken in de Biesbosch wordt betrokken, is de chloorbehoefte afgenomen tot 2 à 2,5 mg/l.

Fig. 3.1. geeft twee headspacechromatogrammen van Oude Maaswater vóór en na de chloring. Het is duidelijk te zien dat in het chromatogram van het gechlorde ruwe water vijf nieuwe pieken zijn verschenen, terwijl een aantal van de oorspronkelijke in grootte zijn afgenomen. Dit betekent dat tengevolge van de chloring nieuwe vluchtige stoffen zijn bijgevormd. Er kunnen twee oorzaken worden verondersteld, ten eerste dat deze stoffen als verontreiniging met



het chloor zijn ingebracht, ten tweede dat zij zijn gevormd door een reactie tussen chloor en een precursor-stof in het water.

Het eerste wat te doen stond was de identificatie van de vijf stoffen. De grootste piek, in fig. 3.1. aangeduid met a, konden wij zelf determineren door bepaling van zijn retentieindex op drie verschillende stationaire fasen. Wij vonden achtereenvolgens op de drie volgende kolomvullingen en bij de genoemde temperaturen de indices:

Tricresylfosfaat	100°C	815
Silicon SE 30	120°C	630
Carbowax 20M	120°C	1006

Volgens de tabellen in *Mc. Reynold's Gas Chromatographic Retention Data* (1) is deze stof identiek met chloroform. Van de stoffen b en c was geen index te vinden, terwijl stof d te kleine piekgrootte gaf en te lange retentietijden om zuiver te kunnen aflezen. De identificatie werd massaspektrometrisch door het CIVO-TNO-Instituut te Zeist uitgevoerd. De volgende stoffen werden gevonden:  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CHCl}_2\text{Br}$ ,  $\text{CHClBr}_2$ ,  $\text{CHBr}_3$ , alsmede sporen van  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  en  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ . Deze laatste drie zijn in onze headspace chromatogrammen niet boven de achtergrondruis waargenomen in het gechloorde water. Wel is door ons in monsters van de rivier de Rijn  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in sporen gevonden, (*Rook et al.* 2), waarbij men bedenke dat deze stof: methyleenchloride een veel gebruikte solvent is. Door vergelijking van de trihalomethaanpiek-oppervlakken met standaardoplossingen van zuivere stoffen, bleken de gemeten gehalten na een half uur bedrijfschloring wisselend te zijn afhankelijk van: pH, temperatuur, chloordosering, kleur en bromidegehalte. De concentraties van chloroform varieerden tussen 10 en 60 microgram/l. Van de gemengde broomchloormethanen tussen 3 en 20 microgram/l en van bromoform tussen 0 en 10 microgram per l. Ons onderzoek heeft zich aanvankelijk beperkt tot de herkomst van de 4 haloformen  $\text{CHX}_3$  en  $\text{CCl}_4$ .

### 3.2. Haloform-vorming bij de chloorbehandeling van water

#### 3.2.1. Gemeten gehalten in de waterzuiveringspraktijk

Wij hebben sinds 1969 gaschromatografisch kwalitatief waargenomen dat in het water van de chloorcontactkelder pieken van trihalomethanen voorkomen. Eerst in 1972 kregen wij de beschikking over de ijkstoffen  $\text{CHCl}_2\text{Br}$  en  $\text{CHClBr}_2$ , nodig voor de kwantitatieve bepaling. Zoals in hoofdstuk 2 is beschreven, is het voor een kwantitatieve analyse nodig zowel de detectorresponse voor de omrekening van de hoeveelheden uit de piekgrootten d.m.v. injectie van zuivere stoffen vast te leggen, en daarnaast nog de recovery in de headspace praktisch te bepalen aan de hand van oplossingen van ijkstoffen. Een overzicht van de sinds 1972 eenmaal per maand uitgevoerde headspace analyses van monsters genomen aan de uitgang van de chloorcontactkelder wordt in de tabellen 1, 2 en 3 gegeven. Tabel 3.1. bevat de waarnemingen van het jaar 1972.

Tabel 3.1.

Trihalomethanen na breekpuntchloring Berenplaat 1972, in  $\mu\text{g/l}$ .  
Chloordosis 25 mg/l. Herkomst Oude Maas.

Maand	$\text{CHCl}_3$	$\text{CHCl}_2\text{Br}$	$\text{CHClBr}_2$	$\text{CBr}_3$
januari	52	23	18	5
februari	83	38	49	8
maart	47	21	16	4
april	55	22	18	4
mei	94	26	15	4
juni	62	18	11	2
juli	64	10	11	2
augustus	47	18	11	2
september	50	14	13	3
oktober	39	15	11	4
november	46	24	22	8
december	35	15	13	4
gemiddeld	58	21	18	5



In micromolen per liter uitgedrukt worden de gemiddelden achtereenvolgens 0,49 - 0,13 - 0,09 - 0,02.

In maart 1973 heeft het drinkwaterbedrijf van Rotterdam de ont-trekking van ruwe grondstof aan de Oude Maas, geleidelijk ver-vangen door het water van de Brabantse Maas, dat via spaarbekkens in de Biesbosch aan het spaarbekken Berenplaat wordt geleverd. Het Maaswater heeft tijdens de ongeveer drie maanden verblijftijd (in het begin veel langer) een zelfreiniging ondergaan, zowel biologisch, zodat afbreekbare stoffen ruim de tijd hebben gehad, alsook fysisch, zodat de eventueel aanwezige sporen van vluchtige stoffen aanzienlijk door vervluchtiging en uitwaaiing zijn afge-nomen, en tevens niet-vluchtige verontreinigingen die aan de slib-deeltjes zijn geadsorbeerd zijn verwijderd. Het voornaamste aandeel in de opgeloste organische stof in het rivierwater hebben de relatief stabiele humusachtige stoffen *Sontheimer* (3) en met name de groep aangeduid als fulvinezuren of "yellow acids". Het gehalte aan organische stoffen van de Maas en van de Beneden Rijn is praktisch gelijk. Het totaal organisch koolstofgehalte (TOC) was voor gefiltreerde monsters in 1974 voor Rijnwater gemiddeld 6,6 mg/l, voor Maaswater (Amer) eveneens 6,6 mg/l, in 1973 was dit 7,0 resp. 6,7 mg/l. Uit tabel 3.2. zijn enkele veranderingen te zien die de overgang van Rijnwater op het water uit de spaar-bekkens Biesbosch heeft meegebracht.

Er is na april 1973 een daling in het ammoniumgehalte tot beneden 0,1 mg/l, het bromidegehalte daalde van rond 0,4 mg/l tot 0,12 mg/l, de kleur nam af van 26 tot 16 eenheden op de gebruikelijke Pt.-schaal. De pH steeg tot waarden rond 9, als gevolg van de invoer-ning van hardheidscorrecties in het laatste spaarbekken van de Biesbosch door loogdosering. De breekpuntchloring was nu niet meer nodig voor ammoniumverwijdering. In het vervolg werd, om hygiënisch betrouwbaar drinkwater te bereiden, een overchloring met een contacttijd van rond een half uur aangehouden, waarbij met een veel lagere chloordosering, nl. 2 tot 4 mg/l kon worden volstaan, tegen-over ruim 20 à 30 mg/l voor Rijnwater.

Tabel 3.2. Trihalomethanen na breekpunt door chloring in bedrijf Berenplaat.

Herkomst tot april: Rijn via Oude Maas, daarna Brabantse Maas via Biesboschbekkens.

Datum 1973	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> mg/l	chloor dosis mg/l	pH tijdens reactie	temp. OC.	anorganisch bromide mg/l	kleur mg Pt/l	concentratie haloformen in µg/l.			
							CHCl <sub>3</sub>	CHCl <sub>2</sub> Br	CHClBr <sub>2</sub> CHBr <sub>3</sub>	
8 jan.	3,2	19	7,9-7,4	3,5	0,38	25	40	16	10	5
15 febr.	4,6	31	8-7,5	4	0,40	28	92	20	17	10
15 maart	3,8	25	7,8-7,4	5	0,36	25	65	24	15	2
9 april	2,6	17	8,3-7,3	7	0,21	27	20	16	11	11
10 mei	0,08	4	9,5-9,0	12	0,15	16	19	5	3	1
14 juni	0,60	9	9,2-8,6	17	0,16	16	53	21	9	2
12 juli	0,18	6	9,7-9,2	21	0,15	15	50	9	3	3
14 aug.	0,05	4	9,6-9,3	20	0,14	14	63	10	3	9
11 sept.	0,05	3	9,4-9,2	19	0,14	10	38	7	2	7
9 okt.	0,06	4	8,7-8,2	16	0,15	10	23	11	7	12
15 nov.	0,14	4	8,6-7,9	10	0,17	12	28	26	17	7
11 dec.	0,12	3	9,1-8,7	6	0,12	7	7	6	-	-
							42	14	9	6

Door verdamping werd de concentratie van chloroform tijdens drie weken verblijftijd in het bekken gemiddeld over 1974 en 1975 tot 15% verlaagd. Van de minder vluchtige broomverbindingen resteerde nog 25 tot 30%. In de jaargemiddelden zijn de seizoensinvloeden niet meer te zien. De invloed van de temperatuur is wel duidelijk waarneembaar bij vergelijking van winter en zomer. Over de maanden mei tot en met september 1974 bevatte het ingenomen water gemiddeld 18,8 µg/l chloroform, en na drie weken standtijd aan het einde van het spaarbekken Berenplaat 1,5 µg/l, dit is een rest-percentagage van 8%. De vluchtige broommethanen daalden van 10,4 naar 1,4 µg/l, rest 11,3% in dezelfde periode bij een gemiddelde temperatuur van 15,9°C.

In de koude maanden 1974, januari, februari, oktober en november, bedroeg de daling door verdamping in het spaarbekken, van het uitgangsniveau gemiddeld 22 µg/l  $\text{CHCl}_3$  tot 5 µg/l; ofwel een rest-percentagage van 23% bij gemiddelde temperatuur 7,4°C.

Over de zomerperiode van 1975 daalde het chloroformgehalte in het spaarbekken van 17,7 µg/l naar 2,9 µg/l, dat is een restpercentagage van 16%. In de zomer van 1975 was de watertemperatuur 17,5°C, weliswaar wat hoger, doch de wind was minder. De broommethanen namen af tot resp. 20%, 27% en 30%.

De beperkte diepte van het spaarbekken en de open ligging ten opzichte van de wind bevorderen de verdamping van reeds aanwezig haloform, maar gezien de opnieuw optredende reactie als dit water wordt gechloord zal de precursorstof zelf niet verdampt zijn. Omdat de vermoede uitgangstof zowel in de Rijn als in de Maas aanwezig was, hebben wij onderzocht of dit voor meedere oppervlaktewateren en ook grondwater zo was.

### 3.3. Proeven met water van andere herkomst

Een proef met water uit de Wijde Aa, een uitloper van de Braassemer Meer, was positief. Na behandeling van dit water met 17,5 mg/l chloor gedurende 2 uur bij 20°C, waren de vier haloformpieken in het chromatogram zelfs groter dan die van met 20 mg/l chloor behandeld water uit de Rijn of Maas. De chloroformproductie was 200 µg/l, dit is ruim tweemaal hoger dan de eerder genoemde rivierwaters opleverden.

Braassemermeerwater is veenhoudend; in het monster bedroeg de totale organische koolstof (TOC) 20 mg/l, dit is driemaal hoger dan van ons spaarbekkenwater; ook de kleur was hoog met 35 mg/l op de Pt-schaal. Wij hebben tevens het bromidegehalte bepaald. Dit was met 0,4 mg/l wel hoog voor een veenplas. Daar dit water deel uitmaakt van Rijnlands boezem, die in de zomer met water uit de Rijn wordt aangevuld, zou dit bromide uit de Rijn afkomstig kunnen zijn. De Wijde Aa is overigens niet vrij van afvalwaterlozingen.

Wij hebben voor verder onderzoek gezocht naar niet verontreinigd natuurlijk water. Daarvoor kwamen in aanmerking plassen en vennen in afgesloten natuurbeschermingsgebieden. Gekozen werden de Grote Peelven in het Staatsnatuurreservaat tussen Asten en Nederweert, het Bakven in het natuurgebied "De Utrecht" bij Lage Mierde (N.Br.). Deze beide vennen bevatten zuur, humushoudend water. Voorts is een monster onderzocht uit het belgische stuwmeer in de Hoge Venen bij Eupen. Als een humusrijk, doch niet zuur water werd het Quackjeswater in het beschermde Voornse duingebied gekozen. Tenslotte is een monster uit het Haringvliet onderzocht als een voorbeeld van rivierwater dat een grote mate van zelfreiniging heeft ondergaan.

In de onderzochte monsters werden de volgende chemische parameters bepaald.

Tabel 3.5. Karakterisering van vijf natuurlijke waters.

		pH	totaal org. koolstof TOC mg/l	kleur in Pt mg/l	Cl <sup>-</sup> mg/l	Br <sup>-</sup> mg/l
Bakven	1976	4,2	1,4	2	20	0,08
Grote Peel	"	5,5	28	172	27	0,10
Quackjeswater	"	9,2	35	72	217	0,87
Stuwmeer Eupen	"	4,3	3,1	15	13	0,01
Haringvliet (1977)		7,8	6	20	130	0,23

Het Bakven ligt in een naaldhoutbos op zandgrond, het water is zuur en arm aan organische stof. Het Grote Peelven daarentegen is rijk aan humus. Het is omgeven door de bekende veenvormende vegetatie, met name veenmos, zonnedauw en veenbes. Dit water had het hoogste gehalte aan organische stof en was diepbruin van kleur.

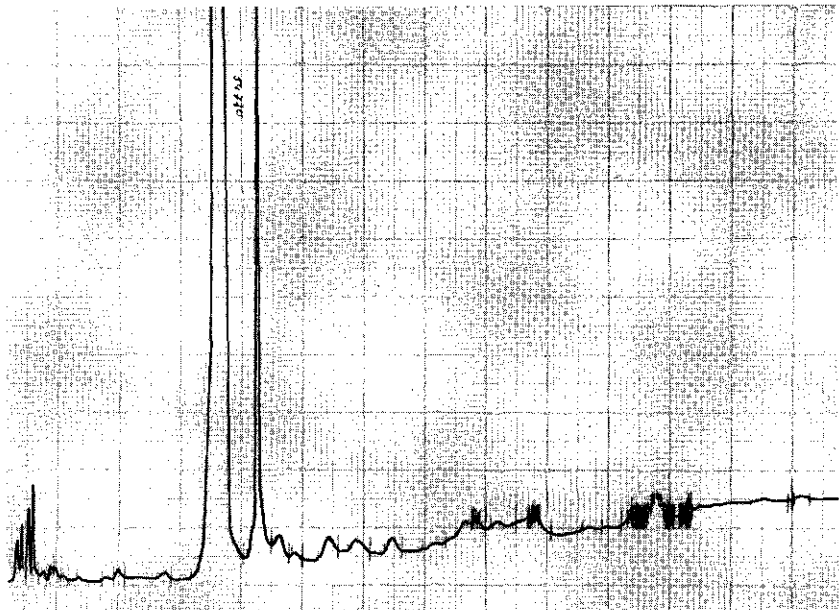
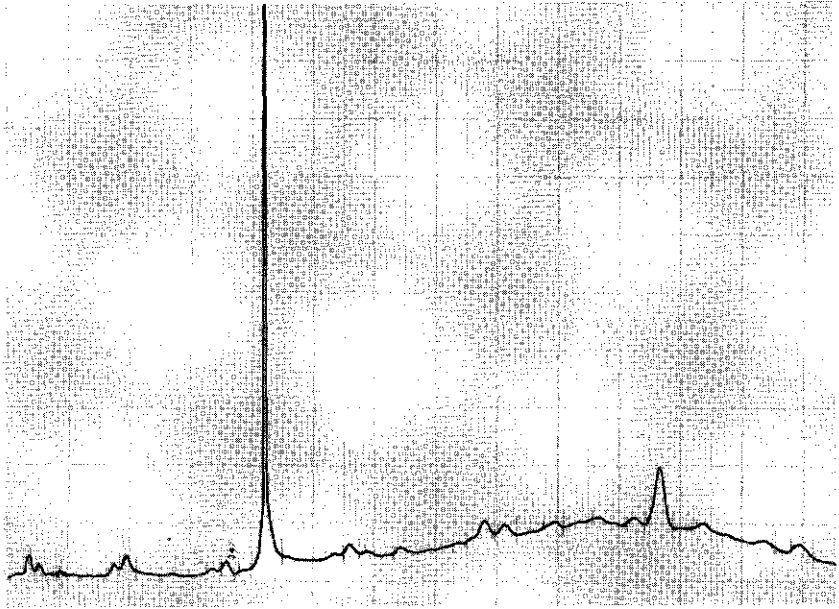


Fig. 3.2. Headspace van onbehandeld (boven) en gechloord water (onder) uit de Peel.

Het Peelven is typisch een centripetaal vervenende plas, waaruit na verloop van tijd de roodbruine turf ontstaat, zoals in het gehele Peelgebied.

Het chloride- en het bromidegehalte lijken ons aan de hoge kant om door regenwater te zijn veroorzaakt. Wij hebben wel in de droge zomerperiode gemonsterd, ook bij het Bakven.

Het stuwmeer Eupen ligt in het natuurgebied Hoge Venen (Hautes Fagnes). Het water is hoogveenwater, zuur en niet verontreinigd.

Het Quackjeswater heeft een geheel verschillend karakter. Dit meertje ligt in een drassige duinvallei met slechtdoorlatende bodem. Het is omgeven door loofhout, vooral elzen en struikgewas. In de plas groeit Phragmites. Het water wordt jaarlijks belast met afvallend blad. Dit geeft een laag zwart bodemslib, die in de loop der jaren zal overgaan in elzen- en rietveen. Dit water is niet zuur en laat algengroei toe. De hoge pH van 9,2 bij de monsterneming in de zonnrijke maand augustus 1976 getuigt van algenactiviteit.

De hoge gehalten van chloride en bromide zouden doen denken aan contact met water uit de Rijn, of infiltratie van zeewater. Op grond van de hoge ligging, + 1m NAP, zijn die beide factoren onwaarschijnlijk. Veeleer zijn deze zouten in de geologisch jonge duinformatie, in slecht doorlatende lagen, nog steeds aanwezig. De proeven werden uitgevoerd na pH instelling op 7,5, door inwerking van chloor gedurende 2 uur bij 20°C. De chloordosis was in mg/l 2 maal zoveel als het gehalte aan TOC in mg/l bedroeg, met uitzondering van het Bakven waar een 5 maal zo hoge dosis werd toegepast, en het water van het Haringvliet waar 2 doseringen werden beproefd.

De gaschromatogrammen (fig. 3.2.) tonen duidelijk de chloroformpieken in het gechloorde water van het Peelven.

In het Quackjeswater ontstonden na chloring de vier haloformaten (figuur 3.3.) pieken a, b, c, d, van respectievelijk  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CHCl}_2\text{Br}$ ,  $\text{CHClBr}_2$ ,  $\text{CBr}_3$ . Het water van het stuwmeer Eupen gaf een grote chloroformpiek (100  $\mu\text{g/l}$ ) en weinig  $\text{CHCl}_2\text{Br}$ , (4  $\mu\text{g/l}$ ).

De opbrengsten aan trihalomethanen vertoonden grote verschillen, zoals het volgende overzicht doet zien:

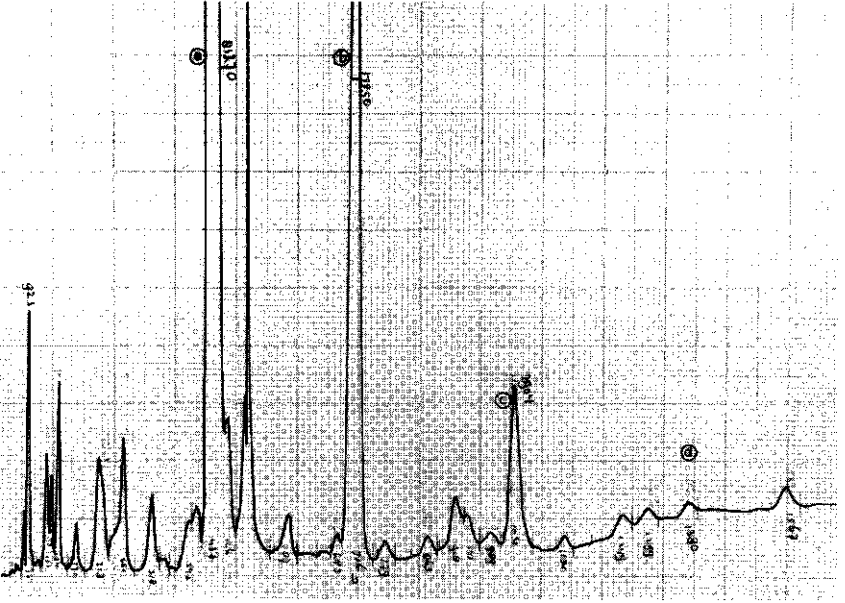
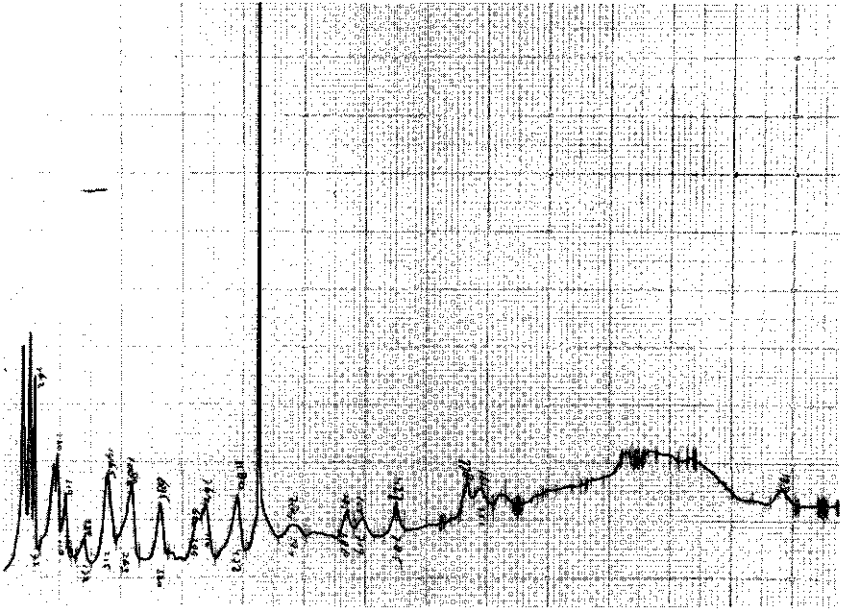


Fig. 3.3. Headspace van onbehandeld (boven) en gechloord water (onder) uit het Quackjeswater.

Tabel 3.6. Vorming van trihalomethanen in  $\mu\text{g/l}$ , na chloorbehandeling

	$\text{CHCl}_3$	$\text{CHCl}_2\text{Br}$	$\text{CHClBr}_2$	$\text{CBr}_3$
Bakven	15	0	0	0
Peelven	300	0	0	0
Stuwmeer Eupen	100	4	0	0
Quackjeswater	500	127	21	2,5
Haringvliet + 1 mg/l chloor	17	0	0	0
Haringvliet + 5 mg/l chloor	65	33	18	3

Opvallend is, dat waters met lagere bromidegehalten bij de toegepaste chloordoseringen wel  $\text{CHCl}_3$ , maar geen gebromeerde haloformen opleverden. Het Quackjeswater bevatte negen maal meer bromide dan het Bakven en de Peel waarin wij onder de proefcondities geen gebromeerde haloformen hebben gevonden. Dit doet vermoeden dat de verhouding tussen chloor en broom niet al te hoog moet zijn.

Een verdere aanwijzing voor deze veronderstelling vormen de twee proeven met Haringvlietwater, waar in de lage chloordosis géén gebromeerde haloformen ontstaan, doch zeer duidelijk bij een vijfmaal hogere dosis chloor.

Ter nadere bevestiging hebben wij nog een proef genomen met water uit het Peelven, waaraan een extra hoeveelheid van 10 mg/l bromide is toegevoegd vóór de toevoeging van 50 mg/l chloor, dat is dezelfde als in de boven beschreven proef.

Dit gaf de volgende opbrengsten in  $\mu\text{g/l}$ :

$\text{CHCl}_3$	$\text{CHCl}_2\text{Br}$	$\text{CHClBr}_2$	$\text{CBr}_3$
75	140	200	340

Er is blijkbaar een competitie tussen chloor en broomsubstitutiereacties waardoor de gebromeerde produkten pas zichtbaar optreden boven een bepaalde minimum concentratie aan broom.

De genoemde aanwijzingen dat in rivierwater een precursor voorkomt die niet vluchtig is, en daarbij nauwelijks biologisch afbreekbaar, brachten ons op de gedachte het gedrag van humus bevattend grondwater



met chloor te onderzoeken. Een verdere aanwijzing hiervoor werd in maart 1973 verkregen, toen grondwater opgepompt bij Laren in het Gooi eveneens de chloroformreactie bleek te geven. Uit de analyse van dit water bleek dat het een kleur van 3 eenheden Platina-schaal had, een permanganaatverbruik van 3 mg/l, en dat de TOC (totaal organisch koolstof) 1 mg/l was. De aanwezigheid van kleur en organische stof in dit uit zandgrond afkomstige water, dat biologisch gestabiliseerd is, (het ammoniumgehalte is praktisch nihil), moet worden toegeschreven aan uitloging van oplosbare humusbestanddelen tijdens de inzijging van regenwater. Bromide was in dit water niet aantoonbaar aanwezig. Interessant was dan ook, dat dit water een chloroformpiek gaf na toevoeging van 10 mg/l chloor, zonder de overige haloformen. Voegden wij in plaats van chloor 20 mg/l broom toe, dat ontstond duidelijk weer één enkele piek, maar nu van bromoform.

De beschreven waarnemingen doen de volgende vragen rijzen:

- 1) Welke organische stof komt in oppervlaktewateren en grondwateren voor die met chloor chloroform, soms vergezeld van gebromeerde haloformen kan leveren.
- 2) Bevat het gebruikte chloor wellicht de genoemde trihalomethanen als verontreiniging. Dit is onwaarschijnlijk daar wij in het ene water wèl, en in het andere géén gebromeerde haloformen vonden.
- 3) De vraag blijft dan of het chloorgas broom bevat, of dat bromide-ionen in het ruwe water door chloor worden geoxydeerd tot hypobromiet, dat als bromerend agens kan zijn opgetreden.

Dit leidde er toe, dat wij eerst het chloorgas hebben geanalyseerd en vervolgens enkele organische stoffen hebben onderzocht die als precursor voor de haloformreactie in aanmerking kunnen komen. Voorts was het nodig in de verschillende watersoorten het bromide-gehalte te bepalen.

#### 3.4. Onderzoek van het chloorgas

Vastgesteld diende te worden of het gebruikte chloorgas de vier haloformen bevatte, dan wel of er voldoende vrij broom in voorkwam, om overeenstemmende concentraties van broomhoudende haloformen in water te veroorzaken. Beide veronderstellingen werden getoetst door onderzoek van het gebruikte chloorgas dat tot 100 mg/l werd geabsorbeerd in een oplossing van over-

maat sulfiet in dubbel gedestilleerd water. Van het gedestilleerde water zelf werd als blanco eveneens een headspace-chromatogram gemaakt. Dit is noodzakelijk daar in het in eigen laboratorium gedestilleerde product wisselende hoeveelheden van de headspace stoffen, met name  $\text{CHCl}_3$ , bleken voor te komen. Het beste blanco product werd verkregen na doorwassing met zuivere stikstof.

#### 3.4.1. Onderzoek naar aanwezigheid van trihalomethanen

De headspace-analyse zoals beschreven in 2.1. werd hier toegepast op oplossingen van chloor in zuiver gedestilleerd water.

Na oplossing van 100 mg chloor per liter water werd in de headspace uitsluitend  $\text{CCl}_4$  in wisselende hoeveelheden aangetoond.

Het maximum dat wij vonden was voor het vloeibaar product in 2000 kg cylinder-verpakking 0,6 g/kg, doch andere batches vertoonden gehalten onder de detectiegrens, die op 0,01 microgram per liter ligt. In dat geval bevatte 100 mg chloor minder dan 10 ng, dus 1 kg chloor minder dan 0,1 mg tetrachloorkoolstof.

De gehalten werden bepaald door vergelijking van de piekoppervlakken met die van standaardoplossingen van de zuivere stoffen.

In geen der monsters chloor konden de voor haloformen typische pieken worden aangetoond.

De detectielimieten van chloroform, monochloordibroommethaan, dichloor-monobroommethaan en bromoform in water zijn respectievelijk 0,02, 0,05, 0,05, 1  $\mu\text{g/l}$ . Het toegevoegde chloor bevatte dus minder dan de genoemde hoeveelheden per 100 mg, ofwel 1 gram chloor bevat minder dan 0,2  $\mu\text{g}$   $\text{CHCl}_3$  en minder dan 10  $\mu\text{g}$   $\text{CHBr}_3$ .

In het geval van de praktijkchloring zal bij een chloordosering van bijv. 10 mg/l in het water minder dan 3 ng  $\text{CHCl}_3$  en minder dan 10 ng/l  $\text{CHBr}_3$  kunnen worden verwacht, dus in beide gevallen beneden de aantoonbaarheids-grens. Overwegende, dat na toevoeging aan water van 10 mg/l chloor tot 50 microgram chloroform, resp. tot 20 microgram broom-chloormethaan, en tot 10 microgram bromoform is aangetoond, zou het chloor 0,5 gewichts % chloroform moeten hebben bevat, resp. 0,2% van de gemengde verbindingen, en 0,1% bromoform. De conclusie is, dat de haloformen niet als begeleidende stoffen in het handelsproduct chloor voorkomen.

De in gechloord water gevonden haloformen zijn in het water gevormd door een reactie van chloor en broom met een organische stof. Een reactie die leidt tot haloformen is bijvoorbeeld de bekende jodoformreactie ter herkenning van methylketonen. Algemener bekend is de haloformreactie, waarbij jodium, broom of chloor, onder geschikte reactiecondities, overeenkomende haloformen leveren uit stoffen met een acetylgroep verbonden met H of  $RCH_2-$ , stoffen die bij de test tot zulke worden geoxydeerd, alsmede voor enkele ringketonen.

Aannemend dat een organische stof als precursor aanwezig is, dan moet nog een verklaring worden gevonden voor de aanwezigheid van broomhoudende haloformen. Blijkbaar komen tijdens de waterzuivering chloor en broom naast elkaar voor.

Bekend is dat van chloor en broomverbindingen alleen de hypohalietionen, en bij lagere pH  $HClO$  of  $HBrO$  tot halogenering in staat zijn, en niet het bromaat, chloraat, chloriet of chloordioxyde die uitsluitend oxyderend werken. Men kan nu de aanwezigheid van broom in het chloorgas veronderstellen, of de andere weg, waarbij bromideion in het water aanwezig moet zijn om in situ te worden geoxydeerd tot hypobromiet.

#### 3.4.2. Onderzoek van broom in chloor

Voor de analyse van weinig broom in overmaat chloorgas komen slechts bepalingsmethoden in aanmerking die niet of weinig storing ondervinden van een hoge chloor/broomverhouding. Neutronenactiveringsanalyse zou hiervoor toepasbaar zijn, doch wij prefereerden een methode die in eigen laboratoria kon worden uitgevoerd. Het eerder beschreven principe, om 100 mg/l chloor te reduceren tot chloride werd weer toegepast.

Daarmee was de probleemstelling geworden: een bepalingsmethodiek voor sporen bromide naast veel chloride te vinden.

Deze problematiek is bekend uit de analyse van zeewater of van zoutmineralen. Na verschillende methodes te hebben beproefd, weergegeven in hoofdstuk 2 hebben wij de bromidebepaling volgens Fishman en Skougstad toegepast, in de uitvoering zoals beschreven is in ASTM Annual Book (5).

De bepaling berust op een katalytisch effect dat bromide-ionen uitoefenen op de oxydatie in de koude van jodium tot jodaat door permanganaat.

Onder nauwkeurig vastgelegde reactiecondities, is dan de omzetting van jodium, colorimetrisch gemeten, een maat voor de concentratie van bromide. Wij vonden dat in aanwezigheid van 100 mg/l chloride de detectielimiet voor bromide 10 µg/l is.

De bepaling werd uitgevoerd door ca. 100 mg chloorgas te brengen in een gestelde sulfietoplossing, zorgdragend voor een overmaat sulfiet. Na aanvulling van het volumen tot 1 liter in een maatkolf, kon door een titratie van het chloridegehalte volgens Mohr, de hoeveelheid in behandeling genomen chloor worden bepaald.

Vervolgens werd deze oplossing gebruikt voor de analyse op bromide. De bepaling werd op 2 monsters chloor uitgevoerd. Er kon geen bromide worden aangetoond. Dit betekent dat 100 mg chloor in elk geval minder broom bevat dan 10 µg, of 0,1 milligram per gram. Aangezien in de praktijkchloring rond 10 mg/l chloor wordt gedoseerd kan deze dosis ten hoogste 1 microgram broom mede brengen, terwijl in de haloformen reeds 20 microgram of meer voorkomt. In vergelijking met de 100 tot 400 microgram/l bromide, gemeten in rivierwater, is dit aandeel verwaarsloosbaar klein.

In het voorgaande hebben wij beschreven hoe de waarneming van het ontstaan van chloroform tijdens de chloorbehandeling bij de bereiding van drinkwater uit rivierwater van Rijn en Maas, leidde tot een onderzoek naar het voorkomen van verontreinigingen in het chloor. Het bleek dat de hoeveelheid chloroform die bij de chloring werd gevonden niet als verontreiniging in het chloorgas aanwezig was.

Daar het vermoeden ontstond dat de precursor een natuurlijke organische stof moest zijn, zijn chloringsproeven gedaan met watermonsters uit plassen en vennen, uit niet-verontreinigde natuurgebieden. Het bleek dat water uit natuurgebieden ook chloroform gaf na chloring onder de milde condities die bij de waterzuivering worden toegepast. Wij zullen in de volgende hoofdstukken nader onderzoek naar de aard van de veronderstelde natuurlijke precursor-stof beschrijven.

Literatuur.

1. W.O. Mc Reynolds, Gas Chromatographic Retention Data, (Preston Techn. Abstr. Cy., Evanston 1966).
2. J.J. Rook, A.P. Meyers, A.A. Gras, A. Noordsij, Von Wasser, 44, 23 (1975).
3. H. Sontheimer, I.A.W.R. - 5. Arbeitstagung, tabel 2, p. 49 (Amsterdam 1975).
4. J.J. Rook, G. Oskam, Jour. AWWA, 62, 249 (1970).
5. Anon., A.S.T.M. Handbook 1973, Annual Book Part 23, Water and Athmosph. Analysis, D1246-68.

## HOOFDSTUK 4

### ONDERZOEK NAAR MOGELIJKE PRECURSORS VOOR TRIHALOMETHANEN

#### 4.1.1. Literatuur over de haloformreactie

Uit de voorafgaande paragraaf is uit bedrijfservaring gebleken, dat bij chloring van oppervlaktewater uit spaarbekkens, chloroform ontstaat, vergezeld van andere trihalomethanen.

Uit het onderzoek is verder gebleken, dat de vorming van deze verbindingen niet toe te schrijven was aan verontreinigingen in het gebruikte chloorgas. Er moet derhalve in het spaarbekkenwater een organische stof voorkomen, waaruit met chloor chloroform ontstaat. Deze stof zullen wij als precursor aanduiden. De vraag is nu van welke verbindingen bekend is dat zij met chloor bij lage temperaturen in waterig milieu tot chloroform reageren.

In leerboeken van de organische chemie wordt als bereidingsmethode voor chloroform aangegeven het verhitten van secundaire alcoholen of aceton met chloorbleekloog. Beide reacties zijn een voorbeeld van het type: "haloformreactie". Van dit reactietype is vooral de jodoformreactie bekend door haar algemene toepassing als identificatiereactie voor de aanwezigheid van  $R.CHOH.CH_3$  of  $R.CO.CH_3$  groepen in een verbinding. Het mechanisme van de haloformreactie is al in de dertiger jaren bestudeerd. *Bartlett* (1) stelde in 1934 vast dat de haloformreactie van aceton met broom en jodium een eerste orde reactie in de aceton-concentratie is, en een nulde orde m.b.t. de halogeconcentratie. De snelheid neemt duidelijk toe bij hogere pH. *Bartlett* heeft aannemelijk gemaakt dat in de haloformreactie de enolisatie van aceton de snelheids-bepalende stap is. Het enol kan in de vorm van een, door resonantie gestabiliseerd, carbanion voorkomen, dat een electrofiële substitutie ondergaat door het halogeen. In de volgende snellere reactiestappen ontstaat het 1,1,1-trihaloaceton. De eindreactie is een hydrolytische splitsing, die bevorderd wordt doordat de drie electronenzuigende halogeenaatomen de koolstof-koolstofbinding verzwakken. Als tussenproduct ontstaat een negatief  $CX_3^-$ -ion, dat op zijn beurt snel geprotoneerd wordt tot  $CHX_3$ , ( $X = Cl, Br, I$ ).

*Bartlett* vond dat de reactie van aceton met hypochloriet, anders dan met hypobromiet of hypojodiet, bimoleculair is. Hij concludeerde dat de substitutie van chloor zoveel trager is dan die van de andere twee halogenen, dat hier de enolisering van aceton niet meer de snelheidsbepalende stap is. De waarnemingen van *Bartlett* werden bevestigd door *Bell* en *Longuet - Higgins* (2) in 1946, die voor de reactieconstante  $k$ , bij pH 12,5 en 10°C dezelfde waarde  $0,09 \text{ mol.l}^{-1} \text{ min}^{-1}$  voor broom en jodium vonden.

Uit de publicatie van *Bartlett* is af te lezen dat de omzetting van aceton met chloor tot  $\text{CHCl}_3$  in 20 minuten voor 50% verloopt bij pH 12,5. Deze omzettingssnelheid neemt sterk af met daling van de pH, aangezien de concentratie van hydroxyl-ionen de enolisatiesnelheid bepaalt. In de waterzuivering komen dergelijke hoge pH waarden niet voor, waardoor in dit geval de OH-ionen concentratie een factor  $10^5$  lager is dan die welke in de studies van de haloformreactie zijn toegepast.

#### De jodoformreactie

Men heeft getracht de jodoformreactie als kwalitatieve identificatiereactie verder te optimaliseren en daarbij gestreefd naar zo algemeen mogelijke toepasbaarheid en naar verhoogde specificiteit. *Fuson en Tullock* (3) voerden de reactie uit in dioxaan om ook in water onoplosbare stoffen te kunnen onderzoeken. Zij hebben 96 stoffen onderzocht en concludeerden uit hun onderzoek dat naast aethylalcohol, stoffen waarin een acetylgroep aan een koolstofatoom is gebonden - mits dat naburige C-atoom geen geactiveerde H-atomen draagt - reageren. Verder mag geen sterische hindering door de naburige groepen optreden. Een tussen twee carbonylgroepen gesitueerde  $-\text{CH}_2-$  reageert uitstekend, zoals aangetoond met dimedon en triketohydrindeen. Resorcinol en floroglucinol reageren in deze uitvoeringsvormen slecht.

*Booth en Saunders* (4) stelden vast dat de jodoformreactie niet zo specifiek zou zijn als hierboven gemeld. Zij geven de voorkeur aan een uitvoeringsvorm, waarbij aan een waterige oplossing van jodium en kaliumjodide loog wordt toegevoegd.

De proeven werden genomen in bufferoplossingen van 0,01 M  $\text{NaHCO}_3$ , die met HCl op pH 7,2 waren ingesteld. Het voor de oplossing benodigde gedestilleerde water werd met zuiver stikstofgas uitgeblazen, ter verwijdering van eventuele sporen aceton of chloroform uit de laboratoriumlucht. In de 1<sup>e</sup> proef werd de reactie met 5,8 mg/l aceton (0,1 millimol/l) en 21 mg/l chloor (0,3 millimol/l) bij 10°C uitgevoerd. De opbrengst aan chloroform werd met de headspace-gasanalyse bepaald. Na 4 uur reactie was er geen chloroform aantoonbaar. Na 24 uur was de geringe hoeveelheid chloroform van 16  $\mu\text{g/l}$  ontstaan, dus 0,125  $\mu\text{mol/l}$ .

Dit is een opbrengst van 0,12% in 24 uur.

Een proef met de hogere concentratie 15 mg/l aceton (0,12 millimol/l) met 120 mg/l chloor (1,6 millimol/l) bij pH 7,5 en temperatuur 10°C leverde reeds na 4 uur reactietijd 0,08% op.

De pH afhankelijkheid van de reactiesnelheid is voor deze grotere opbrengst een mogelijke verklaring. In de waterzuiveringspraktijk hebben wij haloformconcentraties van 0,1 tot maximaal 1 micromol per liter na 1 uur contacttijd met chloor gemeten.

Indien wij uitgaan van 0,1% opbrengst, dan zou het spaarbekken- of rivierwater tenminste 0,5 tot 1 millimol/l aceton als precursor, moeten bevatten. Dergelijke hoge concentraties, 29 tot 58 mg/l, hebben wij in het onderzochte rivierwater nooit kunnen aantonen. Dat is ook niet verwonderlijk daar 58 mg/l aceton een TOC van 36 mg/l zou betekenen. De gemiddelde TOC-waarde van rivierwater bedraagt niet meer dan 6 of 7 mg/l.

Wij hebben de in rivierwater voorkomende hoeveelheden aceton gaschromatografisch willen bepalen.

In de gaschromatografische bepaling heeft aceton wel een zeer lage detectiegrens, maar het is moeilijk een kleine acetonpiek te identificeren. In een schoon water, zoals leidingwater, is aceton ondanks zijn slechte recovery in het headspacegas (0,15%) nog wel te herkennen op een PEG-20 kolom, bij een piekgrootte van 20 nanogram. Op het gebruikte Hewlett Packard instrument, met "verzwakker"-stand 1000, is de FID-response van 20 nanogram aceton 100 integratorcounts.



Bij onze headspace uitvoering zou dan in 3,6 l gedetecteerd worden:

$$20 \times \frac{100}{0,15} = 13,3 \text{ } \mu\text{g}, \text{ ofwel een detectiegrens van } 3,7 \text{ } \mu\text{g/l}.$$

In verschillende monsters rivierwater en spaarbekkenwater was op de retentietijd van aceton geen duidelijke piek waarneembaar. Het leek ons nuttig om met een andere chemische, identificatiereactie te bevestigen dat rivierwater slechts uiterst geringe hoeveelheden aceton bevat.

Wij hebben daartoe de volgende kleurreactie van *Rothera*, op aceton (7) afkomstig uit de klinische chemie, toegepast op water. Het voorschrift van deze test luidt: Voeg aan 5 ml monster 5 ml 10%  $\text{NH}_4\text{OH}$  en 5 ml verzadigd ammonium sulfaat toe, plus drie druppels 5% Natriumnitroprusside. Het absorptiemaximum van de ontstane kleur ligt bij 545 nm. Met rivierwater was de test negatief.

Er werd gestreefd om tot een concentrering van aceton te komen door 2 liter water tot 100 ml over te destilleren, en daarna nogmaals te destilleren tot 10 ml, om een concentreringsfactor 200 te verkrijgen. Van de toegevoegde hoeveelheden aceton blijken op deze wijze 76% terug te worden gevonden in het destillaat. Voor de uitvoeringsvorm met concentrering van 2000 ml tot 10 ml middels dubbele destillatie vonden wij een detectielimiet van 0,08 mg/l. Watermonsters uit de Nieuwe Maas en uit spaarbekkens, die wij in 1974 enkele malen onderzochten, gaven geen positief resultaat. Het water bevatte derhalve minder dan 0,08 mg/l aceton.

In het begin van deze paragraaf is experimenteel aangetoond dat de concentratie van aceton tenminste  $0,5 \times 10^{-3}$  molair (29 mg/l) moet zijn om onder de condities van de chloring in het waterleidingbedrijf chloroform in concentraties van  $0,5 \times 10^{-6}$  molair te kunnen leveren.

Op grond van deze proefuitkomsten hebben wij het uitgesloten geacht dat aceton de precursor is voor de haloformvorming bij de bedrijfschloring van oppervlaktewater, waarbij immers binnen  $\frac{1}{2}$  uur reeds 0,5 tot  $1 \times 10^{-6}$  molair chloroform ontstaat. Na de publicatie (8) van onze bevinding in 1974 werden deze waarnemingen bevestigd in het drinkwaterlaboratorium van de Environmental Protecting Agency, door *Stevens et al.* (9) in 1976. Zij stelden vast dat een waterige oplossing van 1 mg/l aceton, na behandeling met 10 mg/l chloor, bij pH 7 en

kamertemperatuur, na 96 uur (sic) 0,7% van de theoretische opbrengst aan  $\text{CHCl}_3$  leverde. Acetofenon bleek evenmin voldoende reactief om als precursor te worden aangezien.

Volgens een recenter Canadees onderzoek *Oliver en Lawrence* (10) 1978 gaf aceton bij pH 11, na een reactieduur van 24 uur met een tienvoudige (gewichts)hoeveelheid chloor bij  $20^\circ\text{C}$  een opbrengst van 4 tot 6% chloroform. In dezelfde omstandigheden gaf acetofenon 15 tot 20% opbrengst en acetylaceton zelfs 70%. In proeven bij pH 7 daalden echter de omzettingssnelheden zo sterk, dat de onderzoekers deze stoffen als ongeschikte precursors in de grote Canadese meren afwijzen. Zij bevestigden nog nader dat de precursor geen vluchtige stof kan zijn, door watermonsters uit een aantal meren tot een tiende deel van het volume in te dampen. Daarna werden de monsters met "ultrapure" water op het oorspronkelijke volume teruggebracht.

Het bleek dat na chloorbehandeling van niet- en wel ingedampt water dezelfde hoeveelheid chloroform ontstond.

Zij spreken het vermoeden uit, dat de precursors natuurlijke stoffen zijn, die door algen of plantaardig materiaal in het water kunnen worden gebracht, zoals: lignine, humusstoffen en polyfenolen.

Zij vermelden dat ook het water van de grote meren, ondanks de lage gehalten aan organische stof, na chloorbehandeling meetbare hoeveelheden chloroform opleverde. Zo gaf water uit Lake Superior met een totaal organisch koolstofgehalte (TOC) van 1,4 mg/l met 10 mg/l chloor na 24 uur 16  $\mu\text{g/l}$  chloroform, water van Lake Erie, met TOC = 1,8 mg/l leverde 16  $\mu\text{g/l}$  chloroform, water uit Lake Ontario, TOC = 2,1 mg/l, gaf 19  $\mu\text{g/l}$ .

#### 4.2. Andere mogelijke precursors

In hoofdstuk 3.3. is beschreven dat chloroform resp. bromoform ontstaat indien natuurlijk water van geheel verschillende herkomst met chloor of broom wordt behandeld. De vraag rijst of in water van veenplassen, duinmeren, vennen, stuwmeren, rivieren en spaarbekkens een algemeen voorkomende stof als precursor voor haloformaten kan worden aangewezen. Een dergelijke natuurstof, die kennelijk bestand is tegen microbiële afbraak, niet door verdamping verdwijnt, zou de op humus gelijkende

gele kleurstof kunnen zijn, die onder de naam "Gelbsäuren" of "yellow acids" in de limnologie bekend is.

Nu is bekend dat humusachtige stoffen in verschillende chemische degradatiemethoden polyhydroxybenzenen als ontledingsproducten opleveren, waarvan de bekendste zijn: floroglucinol, orcinol, resorcinol, pyrogallol, catechol en daarvan afgeleide methoxy-verbindingen.

Het was ons opgevallen in de publicatie van *Booth en Saunders* (4) dat verschillende van die polyhydroxybenzenen met jodium de jodoformreactie geven. Dit bracht ons op de gedachte te onderzoeken of humusstoffen precursors kunnen zijn voor chloroform of bromoform bij de chloring van natuurlijk water. Voorwaarden daarvoor zijn, dat de polyhydroxybenzenen inderdaad ook met chloor en broom de overeenkomstige haloformen geven en voorts dat er voldoende reactieve plaatsen beschikbaar blijven als zij zijn ingebouwd in een humuszuur-"matrix".

In de volgende paragraaf zullen wij eerst uit de literatuurgegevens nagaan of natuurlijke wateren humusachtige stoffen bevatten. Vervolgens zullen wij vaststellen of humuszuren met chloor chloroform kunnen opleveren.

#### 4.2.1. Humusstoffen in water; literatuurstudie

Humuszuren zijn weinig gedefinieerde natuurstoffen, die vooral in de bodem het grootste deel van de organische stof uitmaken.

Afhankelijk van de molukuulgrootte zijn ze goed, matig of niet oplosbaar in water. Hun structuur is nog steeds niet volledig opgehelderd. Humuszuren worden als volgt gekarakteriseerd, (11, 12).

#### Karakteristieke eigenschappen van humuszuren

- 1) Extraheerbaar uit de bodem met verdunde loog, alcoholen of dioxaan.
- 2) Geelbruine kleur, welke bij pH verhoging dieper wordt.
- 3) Zuur karakter, pK waarden van 3 tot 4, door carboxylgroepen en fenolische OH groepen.
- 4) Binding uit water aan basische ionenwisselaars.
- 5) Complexvorming met kationen, waarvan de onoplosbare neerslaan uit water, n.l. met barium, ijzer, aluminium en zware metalen zoals lood.
- 6) Functionele groepen zijn: fenolisch OH, chinoïde O, methoxy- en carboxylgroepen.

Zij bepaalden de concentraties in water door indamping van monsters, die eerst middels ether-extractie waren bevrijd van plantaardige vetten, vetzuren en wasachtige stoffen. Vervolgens sloeg men de grotere moleculen: humuszuur en hymatomelanine, neer bij pH 1. Het gewicht van deze fracties bleek voor alle monsters rond 10 tot 14% uit te maken van de totale door indampen verkregen organische stof. De infraroodspectra vertoonden onderling grote overeenkomst, met name waren zij typisch voor aromatische polyhydroxy-methoxy-carbonzuren. Deze laatste komen ook als voornaamste bouwstenen in fulvinezuren uit de bodem voor. De conclusie van *Black en Christman*, dat in niet verontreinigde wateren de fulvinezuren 90% van het totale organische stof-gewicht uitmaken, lijkt verantwoord.

Door het ontbreken van een specifieke isolatietechniek (slechts verwijdering van de ether-oplosbare stoffen) was er de mogelijkheid dat in hun organische stof polysaccharides, tannines en peptides aanwezig waren. Op grond van de stikstofbepalingen kon voor peptiden wel een verwaarloosbaar laag percentage worden aangehouden. Polysaccharides en tannines konden niet apart worden bepaald.

De conclusie dat de natuurlijke organische stof in water inderdaad voor meer dan 90% uit fulvine en humuszuren bestaat vindt ondersteuning in het werk van *Packham* (17), die fulvinezuren isoleerde met behulp van een anionenwisselaar van de russische onderzoekers *Shevchenko en Taran* (18) en *Fotiev* (19), die een vloeistofchromatografie toepasten.

In verontreinigde rivierwaters moet de verhouding wel anders liggen. De werkgroep van *H. Sontheimer* (21) kon met behulp van extractietechnieken die specifiek zijn voor zwakke zuren, zoals het extraheren van het triheptylamine-zout in butanol, een groeppenindeling maken voor de organische stof in de Rijn. Hij rapporteert de volgende groeppensamenstelling van de "totaal organische koolstof" (TOC) in de benedenloop van de Rijn bij hoge waterdebieten: 42% humuszuren en fulvinezuren, 36% kleine biodegradabele moleculen, (afgeleid uit BZV), 10% ligninesulfonaten, 7% benzeensulfonzuren en 5% gechloreerde organische verbindingen. Bij lagere waterafvoeren was er een verschuiving in de richting van door de mens gemaakte stoffen, waardoor het aandeel natuurlijke humuszuren terugliep tot 35%.

*Meyers* (22) heeft al in de jaren 1968-1970 bepaald dat in nederlands Rijnwater het aandeel "humusachtige stof" dat werd gevonden als aan een macroporeuze anionenwisselaar gesorbeerde stof, na zuivering, ruim 3 mg/l fulvinezuur beliep. Dit getal komt overeen met circa 25% van de totale hoeveelheid organische koolstof. Rekening houdend met het door *Meyers* bereikte zuiveringsrendement, is dit getal in overeenstemming met *Sontheimers* opgave.

Uit een studie van *Rook en Oskam* (23) blijkt dat water uit de Rijn door opslag in een spaarbekken een vèrgaande zelfreiniging ondergaat, zodanig dat na 4 tot 6 weken standtijd de biologisch afbreekbare stoffen tot praktisch 0 zijn afgenomen.

In de Maas zijn de met petroleumether extraheerbare, organische chloorverbindingen veel minder aanwezig dan in de Rijn (volgens het RWS-meetnet) slechts 0,3 µg/l in de Maas tegen rond 26 µg/l in de Rijn, zie Rijkswaterstaatrapporten (24). Op grond hiervan schatten wij dat deze verbindingen 1% van de totale organische koolstof uitmaken. Gehaltes aan ligninesulfonzuur zijn van de Maas nog niet bepaald.

Het verblijf van 3 tot 4 maanden in de Biesboschspaarbekkens is voldoende langdurig om een vèrgaande mineralisatie van biologisch afbreekbare stoffen te waarborgen. Er heeft wel een autochtone productie van organische stof in de vorm van algen plaats. De technische algenbeheersingsmaatregelen zijn in staat gebleken de algenproductie op een zeer laag niveau te houden.

Kenmerkend hiervoor is het lage chlorofylgehalte dat wekelijks, en in het seizoen veelal dagelijks, wordt bepaald. Het gemiddeld chlorofylgehalte bedroeg over 1975 slechts 6,5 µg/l, met slechts op twee dagen een maximum van 40 µg/l.

Uit het chlorofylgehalte is de organische-stofproductie te benaderen als volgt.

*Golterman* (25) geeft aan, dat de droge stof van groene algen circa 1,5% chlorofyl bevat, en verder dat de gemiddelde samenstelling van droog algenmateriaal redelijk wordt benaderd door  $C_5H_7NO_2$ . De koolstof maakt ca. 50% uit. Langs deze weg komen wij tot een, door algen in het Biesboschspaarbekkenwater geproduceerde organisch koolstofgehalte van

gemiddeld 0,2 mg/l. Deze bijdrage is op het totale organische koolstofgehalte (TOC) van 6 à 7 mg/l verwaarloosbaar klein. Wij besluiten op grond van deze overwegingen dat humuszuren tesamen met ligninesulfonzuren praktisch 100% van de gemeten TOC uitmaken. Het aandeel ligninesulfonzuren is nog niet bekend, doch dit is op een lager percentage dan dat van de Rijn te schatten. In het vervolg van ons onderzoek zijn wij ervan uitgegaan dat de organische stof in spaarbekkenwater voor meer dan 90% uit fulvinezuren bestaat. Bij een gemiddeld gevonden TOC-gehalte van 5 à 6 mg/l kunnen wij het gehalte aan fulvinezuren en opgeloste humusachtige stoffen in het bestudeerde spaarbekkenwater op 10 tot 12 mg/l aanhouden. In het volgende zal blijken dat deze hoeveelheid voldoende precursormateriaal is om 0,1 mg/l  $\text{CHCl}_3$  te vormen.

#### 4.3. De reactie van fulvinezuren met chloor

##### 4.3.1. Inleidende proef

Uit het voorgaande bleek dat de natuurlijke geelbruine organische stof in water dezelfde structurelementen bevat als fulvinezuur uit de bodem. Op grond van de gemelde ervaring van *Booth en Saunders* (loc. cit.) dat verschillende polyhydroxybenzenen de jodoformreactie geven hebben wij gepostuleerd dat fulvinezuren in water de precursorstof zijn voor de haloformreactie met chloor of broom.

Om dit vermoeden te testen, hebben wij humuszuur uit de handel, merk Roth, hetgeen volgens opgave een bruinkoolextract is, in water opgelost tot een concentratie van 15,5 mg/l, d.i. rond 6 mg/l TOC. Daarna werd deze oplossing met 50 mg/l chloor bij pH 7,0 gedurende 2 uur bij temperatuur 15°C in reactie gehouden. Het daarna opgenomen headspace-chromatogram bevatte duidelijk chloroform. De opbrengst was 0,12 mg/l.

Daar handelspreparaten onvoldoende gedefinieerd zijn, hebben wij zelf een extract uit een bekend materiaal bereid, dat met zoveel mogelijk zekerheid fulvinezuren bevat. Wij hebben daartoe een zogeheten phragmites-turf, de bruine losse turf gekozen.

#### 4.3.2. De bereiding van het gebruikte fulvinezurenextract

Er bestaan meerdere werkwijzen om humus uit de grond te extraheren, waarbij veelal gestreefd wordt naar zo hoog mogelijk rendement, daartoe worden sterke alkaliën toegevoegd en zouten als fluoriden. Men verkrijgt dan min of meer volledige extracten, met het daaraan verbonden bezwaar, dat de grotere molecuulfracties in de extracten slecht houdbaar blijken. Zij zijn instabiel en vlokken spoedig uit. De fractie die bij aanzuren tot pH 1 niet neerslaat heet bij definitie fulvinezuren. Zij is wel opgebouwd uit dezelfde bouwstenen, maar kleinere molucuuलगrootte is haar voornaamste kenmerk.

Daar in oppervlaktewater juist de kleinere fracties voorkomen, hebben wij opzettelijk een zure extractie gekozen. Als grondstof is turf genomen als zeer humusrijk materiaal. Uit 5 gram bruine losse turf (lange turf) kregen wij door een eenvoudig infuus in 100 ml gedestilleerd water bij kamertemperatuur reeds een stabiel extract, dat na een nacht overstaan een gehalte aan organische koolstof (TOC) van rond 120 mg/l had. Door enkele uren opwarming tot 80°C kon wel een extract met 400 mg/l organisch koolstof worden verkregen. I.v.m. het risico dat door verwarmen structuurwijzigingen optreden hebben wij in de volgende proeven koude infusen gebruikt.

Wij hebben overal de concentratie bepaald en uitgedrukt in TOC, zijnde de eenvoudigste direkte instrumentele elementairanalyse voor koolstof in water. Losse bruine tuinturf bleek sterker geconcentreerd en stabielere extracten te geven met gedestilleerd water dan harde turf. Deze laatste bleven niet helder. Wij hebben het waterinfuus van de losse turf gebruikt als model voor fulvinezuren in oppervlaktewater.

Nog een voordeel was, dat deze infusen zoutarm waren; er was ook geen bromide in aantoonbaar.

De bepaling van chloride was in de turfextracten niet direkt argentometrisch uitvoerbaar, door vorming van bruine vlokkege neerslagen nabij het omslagpunt. Door toepassing van een voor zilver ionspecifieke electrode en registratie van de potentiaal tijdens de titratie, kon toch een titratiekromme voor chloride met zilver worden verkregen. Op deze wijze bepaald, bleek een water-extract van tuinturf, ca. 0,9 mg/l per 100 mg/l TOC (totaal organisch gebonden koolstof) te bevatten.

Daar fulvinezuren 50 tot 55% koolstof bevatten, komt dat neer op een gehalte van 0,4% op fulvinezuurgewicht.

Dat wij door een waterextract van turf te maken een fulvinezuur van dezelfde structuur en eigenschappen kregen als de van nature voorkomende "yellow acids" in water van meren en plassen, konden wij aannemelijk maken op de volgende vier punten van overeenkomst:

- 1) Beide stoffen bleken sterk aan wijdmazige kationenwisselaars (macroporous resins), die in de  $\text{OH}^-$ -vorm verkeerden, te worden gebonden. Zij worden beide duidelijk door pekels weer geëluëerd, te zien aan donkerbruin eluens en TOC-bepalingen. Deze stoffen worden door basische ionenwisselaars gebonden. Het is bekend dat humuszuren zwakke zuren zijn.
- 2) Oplossingen van beide stoffen vertonen kleurintensivering van lichtgeel bij pH 2 tot donkerbruin bij pH 8 of hoger.
- 3) De schijnbare molecuulgrootte-verdeling in drie groepen, die optreedt als de concentraten met een buffer van pH 7 over Sephadex G25 kolommen wordt geëluëerd, terwijl bij elutie met buffer bij pH 3 slechts één piek verschijnt, is eveneens een parallel met het door *de Haan* (26) gevonden gedrag van fulvinezuren verkregen uit het humusrijke water van het Tjeukemeer.
- 4) Bij een poging onze extracten door middel van dialyse zoutvrij te maken, bleek een zeer groot deel van de gekleurde organische stof dialyseerbaar door cellulose-acetaatmembranen (Visking, gemiddelde poriëndiameter 2 nm.). Ook *de Haan* vond dat bij dialyse van een fosfaathoudend concentraat een kwart van de kleur verloren ging. De poriëngrootte is door hem niet aangegeven. Het is niet zonder meer begrijpelijk dat fulvinezuren door de genoemde membraan diffunderen. Waarschijnlijk bevatten de membranen toch een aantal poriën van voldoende grootte om tijdens het vele uren durende dialyseren kleinere fulvinezuren door te laten.

#### 4.3.3. Experimenteel bewijs van de haloformreactie van fulvinezuur

Van het door ons gemaakte turfextract werd voor de beslissende proef de concentratie verlaagd tot een voor rivierwater gebruikelijke waarde. Dit kon eenvoudig aan de hand van de bekende TOC-waarden.



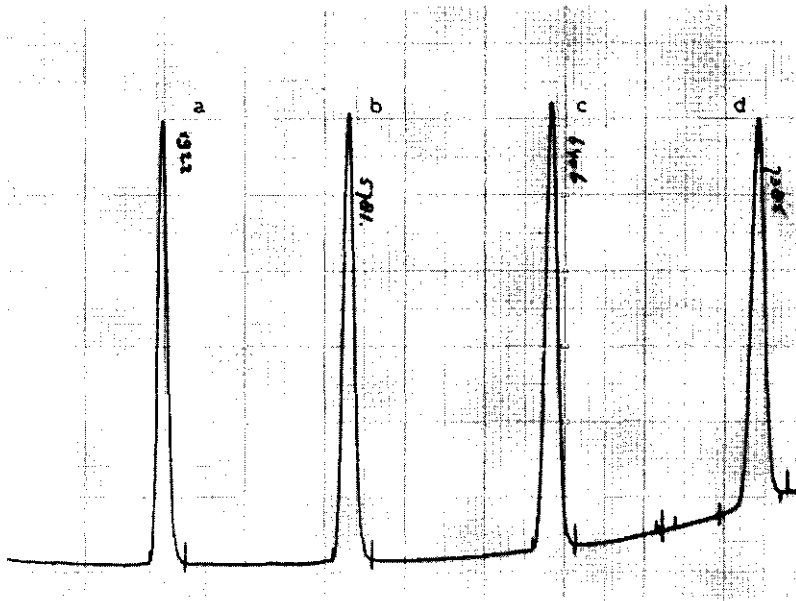


Fig. 4.1. Headspace chromatogram turfextract na 2 uur reactie met chloor NaBr toegevoegd.

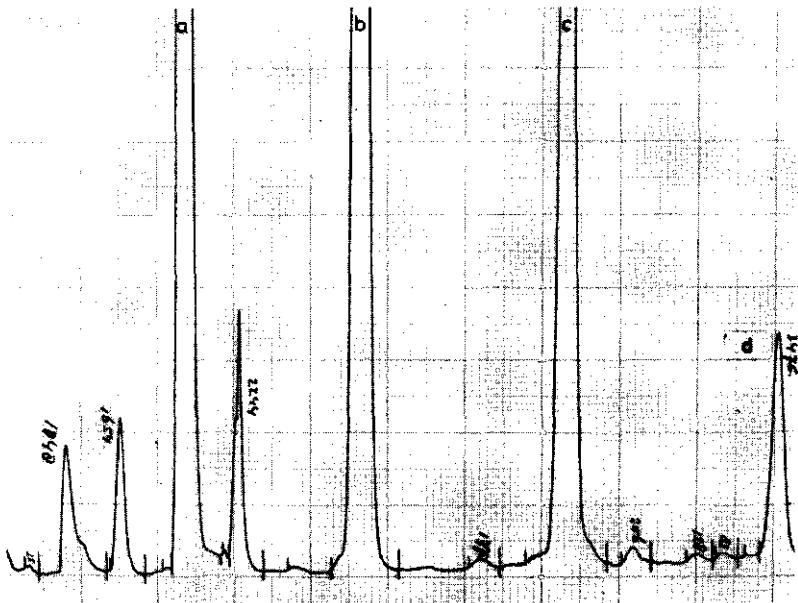


Fig. 4.2. Chromatogram van standaardoplossing van  
 a)  $\text{CHCl}_3$  b)  $\text{CHCl}_2\text{Br}$  c)  $\text{CHClBr}_2$  d)  $\text{CHBr}_3$ .

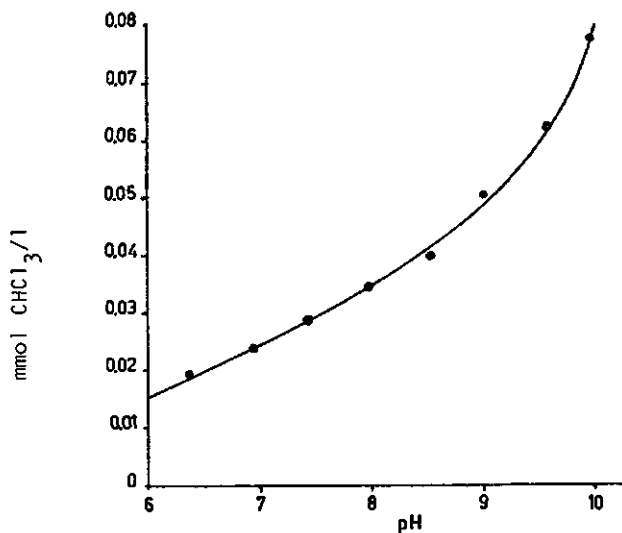
Het extract werd met gedestilleerd water verdund tot het totaal organisch koolstofgehalte 8 mg/l bedroeg. Alvorens deze verdunde fulvinezuren te chloreren, hebben wij een hoeveelheid anorganisch bromide toegevoegd van 1,4 mg/l. De pH werd op 8,0 ingesteld. Vervolgens werd 17 mg/l chloor toegevoegd, door chloorwater van bekende sterkte bij te pipetteren. Deze oplossing kreeg in de headspacefles gedurende 2 uur bij kamertemperatuur gelegenheid te reageren. Daarna werd de pH gemeten, die na reactie tot 7,5 was gedaald, en voldoende sulfiet toegevoegd om de overmaat chloor weg te nemen. Op de gebruikelijke wijze werd de headspace-analyse uitgevoerd. Het resulterende chromatogram vertoonde op overtuigende wijze de vier haloformen, zie figuur 4.1. pieken a, b, c en d die overeenstemmen met die der zuivere stoffen in figuur 4.2. Als gevolg van de drie maal hogere concentratie aan anorganisch broom in deze proef dan in rivierwater waren nu de pieken van de broomhoudende haloformen veel groter dan in gechloord rivierwater waarin met name de bromoform niet meer dan enkele millimeters boven de achtergrondruis kwam, vergelijk figuur 3.1.

Dit experiment heeft daarmee voldoende overtuigend aangetoond dat humuszuren, in concentraties, bij een pH-waarde en bij temperaturen zoals in de waterzuivering voorkomen met enkele milligrammen chloor en/of broom trihalomethanen geven.

Door vergelijking met de piekgrootten van de ijkstoffen blijkt dat hier enige tientallen microgrammen haloform uit milligrammen fulvinezuur precursor verkregen worden. Dit is een opbrengst van rond 1%, zodat wij mogen zeggen dat het om een nevenreactie gaat.

Tenslotte is nog door proefnemingen met turfextract bepaald of de vorming van chloroform uit humusextract en chloorwater pH-afhankelijk is, zoals dat voor methylketonen het geval is.

Daartoe werd een serie proeven uitgevoerd waarin turfextract van een totaal organisch koolstofgehalte TOC = 250 mg/l met steeds dezelfde overmaat chloor van 880 mg/l gedurende 2 uur in reactie werd gehouden bij verschillende pH-waarden, die wij instelden op waarden van 6 tot 9.



Figuur 4.3. Invloed pH op chloroform-vorming bij chloorbehandeling van turfextract.

De verkregen chloroformopbrengsten in mmol/l zijn in figuur 4.3. weergegeven. Verhoging van de pH begunstigt hier wel de vorming van chloroform, doch de pH-invloed is duidelijk geringer dan in het geval van aceton.

## Literatuur

1. P.D. Bartlett, J. Am. Chem. Soc. 56, 967 (1934).
2. R.P. Bell, H.C. Longuet-Higgins, J. Chem. Soc. 636 (1946).
3. R.C. Fuson, C.W. Tullock, J. Am. Soc. 56, 1638 (1934).
4. H. Booth, B.C. Saunders, Chemistry & Ind., 824 (1950).
5. J.J. Rook, A.A. Gras, B.G. v.d. Heijden, J. de Wee, J. Environ. Sci. Health, A13 (2), 91 (1978).
6. R.N. Seelye, T.A. Turney, J. Chem. Educ. 36, 572 (1959).
7. E. Gorter en W.C. de Groot, Klinische Diagnostiek, (7e druk, Stenfert Kroese, Leiden 1955).
8. J.J. Rook, Proc. Water Treatm. and Exam., 23, 234 (1974).
9. A.A. Stevens, C.J. Slocum, D.R. Seeger, G.C. Robeck, Jour. AWWA, 68, 615 (1976).
10. B.G. Oliver, J. Lawrence, prepublication; Canada Centre for Inland Waters, Burlington, 1977. (Jour AWWA 1978 in press.).
11. M. Schnitzer & S.U. Khan, Humic Substances in the Environment, (Marcel Dekker Inc., N.Y. 1972).
12. J.H. Weber, S.A. Wilson, Water Research, 9, 1079 (1975).
13. F.J. Stevenson, K.M. Goh, Geoch. et Cosmochim Acta, 35, 471 (1971).
14. R.F. Christman, M. Ghassemi, Jour. AWWA, 58, 723 (1966).
15. E.T. Gjessing, Nature, 208, 1091 (1965).
16. A.P. Black, R.F. Christman, Jour. AWWA, 55, 897 (1963).
17. R.F. Packham, Proc. Soc. Water Treatm. & Exam. 13, 316 (1964).
18. M.A. Shevchenko, P.N. Taran, Ukr. Khim. Zhurn. 32, 1132 (1966).
19. A.V. Fotiev, Chem. Abstr. 68, 117068 (1968).
20. A.L. Wilson, Jour. Appl. Chem. 9, 501 (1959).
21. H. Sontheimer, 11th Congr. Int. Water Supply Ass. Amsterdam, sept. 1976; (Proc. IWSA London 1978).

22. A.P. Meyers, Dissertatie, Delft (1970).
23. J.J. Rook, G. Oskam, Jour AWWA, 62, 249 (1970).
24. Anon. Kwartaalrapporten "Kwaliteitsonderzoek in de Rijkswateren"  
(Rijkswaterstaat, RIZA 1973 e.v.).
25. H.L. Golterman, "Physiological Limnology", (Elsevier Amst. 1975).
26. H. de Haan, Dissertatie, Groningen (1975).

## HOOFDSTUK 5

### REACTIEMECHANISME

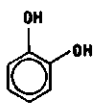
#### 5.1. Literatuur over de structuur van humuszuren

De gecompliceerdheid van de humusstoffen is zo groot, dat na welhaast 150 jaar chemisch en fysisch onderzoek nog steeds de chemische structuur niet vaststaat. Wel zijn een groot aantal ontledingsproducten bekend, die met behulp van uiteenlopende chemische afbraakmethoden zijn verkregen. De toegepaste methoden zijn te verdelen in oxyderende en reducerende methoden, beide weer toegepast in natte of droge uitvoering, waarbij wij ook droge destillatie en alkalismelt rekenen. Soms wordt de uit de bodem geïsoleerde humus vóór de afbraak gemethyleerd om de fenolische hydroxylgroepen te beschermen.

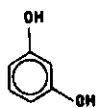
In hun boek "Humic Substances in the Environment" (1) geven *Schmitzer en Khan* de volgende opsomming van de in de loop der jaren toegepaste afbraakmethoden: alkalische en zure hydrolyse, alkalische oxydatie met permanganaat, met nitrobenzeen, natte oxydaties met ozon, chloordioxyde, salpeterzuur, perjodaat, broomwater, droge oxydatie met  $\text{CuO-NaOH}$ , als ook reductie door middel van  $\text{HI}$ , met amalgaam, of droog d.m.v. zinkstofdestillatie, hydrogenéring met behulp van een katalysator en tenslotte nog de niet destructieve extractie, na methylering, met verschillende solvents. Met al deze methoden zijn een honderdtal stoffen verkregen, die wellicht bouwstenen zijn, maar mogelijk ook artefacten. Een voorbeeld van dat laatste is dat *Cheshire* (2) uit de, bij zinkstofdestillatie verkregen polyaromaten: naftaleen, anthraceen, pyreen en peryleen, concludeerde dat humuszuren kernen van polyaromaten zouden hebben. Deze conclusie is aan twijfel onderhevig, als met rekening houdt met het feit dat door polyhydroxybenzenen met zinkstof droog te destilleren, ook polyaromaten ontstaan (1).

De kennis van de structuur van humusstoffen is nog steeds beperkt, daar men niet met zekerheid kan zeggen hoe de gevonden onderdelen in de legpuzzel humuszuur passen.

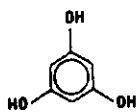
In het literatuuroverzicht van *Schmitzer en Khan* (1) worden de volgende groepen van geïdentificeerde afbraakproducten genoemd:



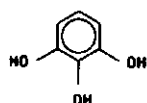
I



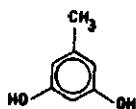
II



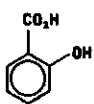
III



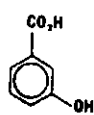
IV



V



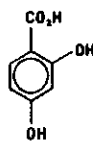
VI



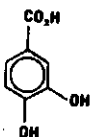
VII



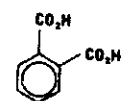
VIII



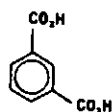
IX



X



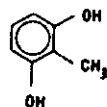
XI



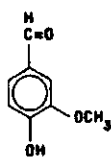
XII



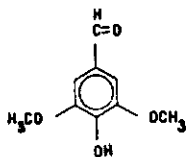
XIII



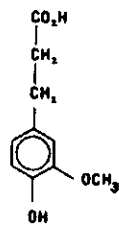
XIV



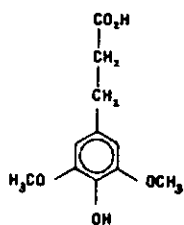
XV



XVI



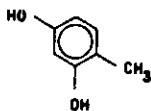
XVII



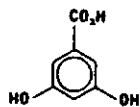
XVIII



XIX



XX



XXI

polyhydroxybenzenen, benzeenpolycarbonzuren en mengvormen van beide, verder in geringere mate sacchariden, glucosiden, aminosuikers, alifatische mono- en dicarbonzuren, heterocyclische stikstofverbindingen en aminozuren. In hoeveelheid overheersen fenolen en hydroxybenzeencarbonzuren. Catechol I, resorcinol II, floroglucinol III, pyrogallol IV, orcinol V, o-, m- en p-hydroxybenzoëzuur, VI, VII en VIII, de benzeen-dicarbonzuren XI, XII en XIII, protocatechuzuur X, vanilline XV, syringinealdehyde XVI, 2,4-dihydroxybenzoëzuur IX, 3,5-dihydroxybenzoëzuur XXI, maken tot 30% van het gewicht uit na reduceren met amalgaam; en tot 50% van de door alkalismelt verkregen stoffen. Verder zijn nog 2,6-dihydroxytolueen XIV en 2,4-dihydroxytolueen XX aangetroffen.

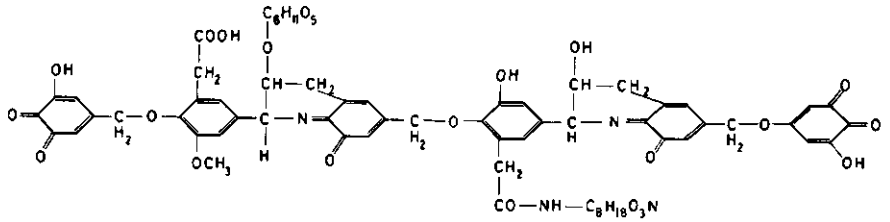
Deze en aanverwante stoffen zijn ook als afbraakprodukten van lignine gevonden, waarbij evenwel derivaten van fenylpropionzuur, zoals guajacylpropionzuur XVII, syringinepropionzuur XVIII en in het algemeen derivaten van p-hydroxybenzaldehyde XIX nl. XV en XVI in de meerderheid zijn. De heersende opvatting over het onderscheid tussen humusstoffen en lignine is dan ook, dat voor lignine de kenmerkende verbindingen zijn: parahydroxyfenylpropionzuren, waarbij veelal twee hydroxypropionzuren gekoppeld zijn tot pinoresinolen; welke bindingsvorm nauwelijks voorkomt in humuszuren.

*Greene en Steelink* (3) stellen dat de door hen middels de oxydatieve afbraak van humuszuren met  $\text{CuO} - \text{NaOH}$  gevonden resorcinol II, floroglucinol III, 2,4-dihydroxytolueen XX, 3,5-dihydroxybenzoëzuur XXI en metasalicylzuur VII uitsluitend ontstaan uit humuszuur, niet uit lignine.

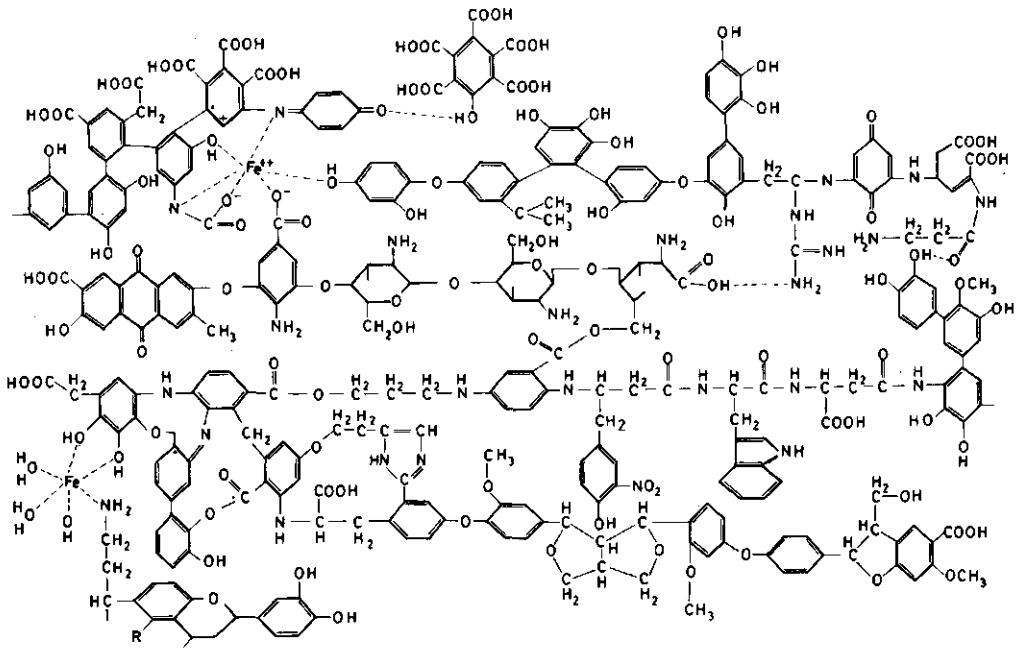
Volgens een uitspraak van *D. Kleinhempel* (4) van het Institut für Acker- und Pflanzenbau in Müncheberg kan men voor deze natuurstoffen geen eenduidige structuur verwachten; "dass es eine reproduzierbare Struktur oder Konstitution im Sinne der klassischen Chemie nicht gibt".

Een andere wijze van omschrijving, geformuleerd door *W. Flaig* (5), (1967) is, dat in de humusstoffen een verzameling van bouwstenen statistisch verdeeld gepolymeriseerd voorkomen, waarvoor de uitdrukking "random polymerization" d.w.z. dat in humus heterogene bouwstenen op verschillende wijze onderling zijn verbonden, karakteristiek is. Bekende onderzoekers op dit gebied, *Dubach en Mehta* (6) spraken in 1963 reeds uit "Perhaps no two molecules of humic substances are exactly alike".





Dragunov



Kleinhempel

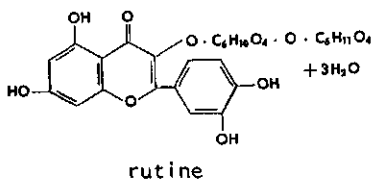
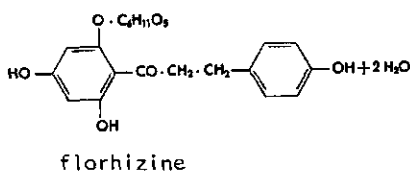
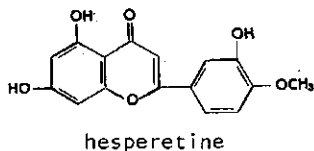
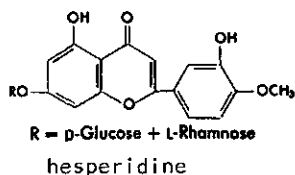
Fig. 5.1. Mogelijke structuren van humuszuren.

Een tweetal structuur-ideeën voor humusstoffen geven wij weer in de figuur 5.1. De bovenste structuur geeft het voorstel van *Dragunov* weer, geciteerd in het boek van *Kononowa* (7). Hij was de eerste die inzag dat behalve polyhydroxybenzeenderivaten ook glucosiden en stikstofbasen essentiële bestanddelen zijn in humus. Eerder werd het stikstofgehalte toegeschreven aan onzuiverheden.

De andere structuur in figuur 5.1. is volgens *D. Kleinhempel* (4) een voorbeeld van een rangschikking der bouwstenen die de realiteit van verschillende eigenschappen redelijk verklaren. Hij stelt uitdrukkelijk dat zulk een model niet anders is dan een tamelijk willekeurig verdeelde rangschikking der bouwstenen.

#### 5.2.1. Proefnemingen met een aantal laagmoleculaire natuurstoffen die als bouwstenen van humus worden beschouwd

In paragraaf 4.3.1. hebben wij uiteengezet dat de natuurlijke geelbruine kleurstoffen in water dezelfde structurelementen - n.l. polyhydroxybenzenen en derivaten daarvan - bevat als fulvinezuren uit de bodem. Wij hebben voorts gepostuleerd dat dergelijke structuurtypen verantwoordelijk zijn voor de vorming van chloroform. Om deze veronderstellingen nader te toetsen hebben wij in eerste instantie als modelstoffen enkele natuurstoffen gekozen, die evenals humuszuren, hydroxybenzeenstructuren bevatten. De vier verbindingen die hieronder zijn afgebeeld werden als modelstoffen voor de haloformvorming beproefd.



Hesperidine en zijn aglykon hesperetine komen evenals het daaraan verwante rutine als natuurstoffen in planten voor. Tenslotte hebben wij ook nog het florhizine als modelstof gebruikt. Deze stof is geen flavonderivaat, maar kan toch als een goede modelstof worden beschouwd i.v.m. de wijze waarop polyfenolen in humus zijn gebonden. Analoge  $C_6-C_3-C_6$ -structuren waarvan de alifatische  $C_3$  één carbonylgroep bezit (chalkonen) zijn aangetroffen in "black liquor", de ingedikte afvalvloeistof van het "Kraft"-proces voor de ontsluiting van cellulose uit hout. Black liquor bevat afbraakprodukten van lignine, waaronder chalkonen en stilbeenderivaten. Overigens zijn chalkonen niet in natieve lignines aangetoond. Florhizine komt wel als natuurstof in wortels van rosaceeën voor.

#### Experimenten

De reacties van oplossingen van deze vier stoffen met chloor werden onderzocht. Wegens de geringe oplosbaarheid van deze glycosides kon slechts met concentraties van  $10^{-5}$  molair gewerkt worden. De oplossing wordt met chloorwater op een chloorconcentratie van  $10^{-4}$  molair chloor gebracht. Deze oplossingen laat men gedurende 4 uur bij pH 7,2 en bij kamertemperatuur reageren. Na 4 uur wordt de reactie gestopt door toevoegen van een passende hoeveelheid droog natriumsulfiet. Met behulp van headspace-chromatografie zoals beschreven in hoofdstuk 2 is bepaald of en hoeveel chloroform is ontstaan. De opbrengsten zijn gegeven in tabel 5.1.

#### Tabel 5.1.

Opbrengst aan mol chloroform uit de reactie van 1 mol modelstof met chloorwater, 4 uur, pH 7, temp.  $20^{\circ}C$ , (duplo).

hesperidine	0,30 - 0,32
hesperetine	0,50 - 0,56
rutine	0,65 - 0,70
florhizine	0,90 - 0,94

Deze modelstoffen geven in de bovengenoemde zeer lage concentraties bij behandeling met chloorwater duidelijk meetbare opbrengsten aan chloroform. De structuur van de overige reactieprodukten hebben wij niet onderzocht.

De hoogste omzetting tot chloroform vindt blijkbaar plaats bij de stoffen waarin twee meta-standige hydroxylgroepen aan de benzeenkern, op plaatsen 5 en 7 van het flavon zitten.

In hesperidine, waar i.p.v. de hydroxylgroep op plaats 7 een glucosidische binding voorkomt, is de omzetting tot chloroform beduidend minder dan in het verwante aglycon hesperetine.

De bovengenoemde gelijkenis van deze stoffen met delen van het humusmodel van *Kleinheмпel*, in combinatie met de duidelijke geschiktheid van deze structuren voor de haloformvorming, bevestigden de veronderstelling dat (zie 4.2.) polyhydroxybenzenen, óók als ze zijn ingebouwd in een groter molecuul, als precursor kunnen optreden. Het bleek daarom ook van belang de polyhydroxybenzeenderivaten zelf te onderzoeken.

#### 5.2.2.1. Experimenten met hydroxybenzenen en daarmee verwante verbindingen

Uit het hiervoor beschreven experiment kan worden afgeleid, dat in het bijzonder de polyhydroxybenzenen met 2 meta-standige OH-groepen, zoals resorcinol of floroglucinol geschikte precursors voor chloroform kunnen zijn.

Chloorbehandeling van water dat humuszuren - in het bijzonder de groep fulvinezuren - bevat, is in principe een oxydatief halogenerende afbraakmethode van deze natuurstof. Dus moeten wij rekenen op drastische veranderingen door gelijktijdig verlopende oxydaties en substituties, met opensplitsing van C-C bindingen op verschillende plaatsen, hetgeen leidt tot verschillende afbraakproducten. Chloroform is slechts één van de reactieproducten. Door zijn vluchtigheid is chloroform in de door ons toegepaste headspace-analyse het eerst als bijproduct van de chloorbehandeling van water waargenomen. Het percentage chloroform in de afbraakproducten zal geheel afhangen van de verschillende, naast elkaar verlopende reacties met als uitgangsubstanten diverse bouwstenen van humuszuren.

Uitgaand van de werkhypothese dat het C-atoom in de benzeenring dat door twee meta-standige substituenten is geactiveerd voor electrofiële substituties, teruggevonden wordt in het chloroform, zijn voor dit onderzoek als modelstoffen benzeenderivaten gekozen die als substituenten hydroxyl-, methoxy-, methyl- en carboxylgroepen bevatten.

Men dient daarbij wel te bedenken dat bij de chloorbehandeling van deze eenvoudige modelstoffen oxydatieve ringsplitsingen en andere fragmentaties, ja zelfs ringcontracties kunnen optreden.

Daar reeds vastgesteld was dat bij de chloorbehandeling van humushoudend water verhoging van de pH een verhoogde opbrengst geeft, hebben wij de chloroformopbrengsten van de modelstoffen bij pH 7 en bij pH 11 gemeten.

#### 5.2.2.2. Beschrijving van de proeven

De doelstelling van de proeven is, na te gaan in welke mate verschillende benzeenderivaten en andere eenvoudige verbindingen die als bouwstenen in humuszuren kunnen optreden, na behandeling met chloorhoudend water chloroform opleveren.

Daartoe kan men reactiesnelheden meten. Wij hebben in verband met de omslachtige bepalingmethode voor chloroform, verkozen de opbrengst aan chloroform uit de verschillende verbindingen na één vastgestelde reactietijd te bepalen.

De reactiecondities zijn in de proeven zoveel mogelijk in overeenstemming met de omstandigheden van de chloring in de waterzuivering gebracht, d.w.z. in verdunde waterige oplossingen, met concentraties van  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  molair, temperatuur 10 à  $15^{\circ}\text{C}$ , pH 7 tot 8 en reactietijden van meer dan 1 uur.

Wat de verhouding tussen de concentraties van chloor en organische stof betreft, zijn wij ervan uitgegaan dat in de praktijk van de overchloring van oppervlaktewater met een "Total Organic Carbon" (TOC) van 6 mg/l, na een half uur reactietijd een restconcentratie 1 à 2 mg/l vrij chloor wordt gehandhaafd voor desinfectiedoeleinden.

In de proeven moest aan de verschillende modelstoffen voldoende overmaat chloor worden toegevoegd, zodat na het eerste snelle chloorverbruik dat met name bij de sterk reducerende verbindingen, zoals catechol, resorcinol, floroglucinol of pyrogallol optrad, nog vrij chloor zou overblijven. Nu is een complicatie dat sommige der onderzochte verbindingen veel langzamer reageren dan de hier genoemde. Sommige reageren in verdunde koude oplossing nagenoeg niet.

Wij hebben daarom in voorproeven voor enkele verbindingen bepaald hoeveel mol chloor onder de gegeven condities door 1 mol verbinding worden verbruikt. Voor deze proeven werden  $10^{-4}$  molair concentraties van resp. resorcinol, resorcinolmonomethylether en floroglucinol in gebufferde oplossingen (1 g/l  $\text{NaHCO}_3$ ) gebruikt. Daaraan werd chloorwater toegevoegd tot een aanvangsconcentratie van  $1,2 \times 10^{-3}$  molair.

De pH bleek na chloorbehandeling uit te komen op pH 7,4 (bij de mono-ether) resp. 7,6 (bij resorcinol). Na verloop van 2, 3, 5 en 30 minuten bij  $18^{\circ}\text{C}$  werden monsters van 10 ml uit het reactiemengsel gepipetteerd en snel overgebracht in overmaat gestelde thiosulfaat-oplossing. Op deze wijze kon na elk tijdstip de reactie worden gestopt en door jodometrische titratie de hoeveelheid verbruikt chloor worden bepaald.

Voor de drie genoemde stoffen bleek de verbruikte hoeveelheid chloor na 2, 3, 5 en 30 minuten binnen de titratiefout gelijk te zijn. Klaarblijkelijk is de hoofdreactie al na 2 minuten voltooid. Eventuele nachlorering van fragmentatieproducten is hier niet gemeten.

De verbruikte hoeveelheden mol chloor per mol substraat zijn de volgende:

resorcinol	7,1 - 7,3
resorcinolmonomethylether	6,5 - 6,7
floroglucinol	9,5 - 9,8

Het hoogste chloorverbruik werd gevonden voor floroglucinol, n.l. bijna 10 mol. chloor voor 1 mol organische stof. Hier is niet getracht om te onderscheiden in verbruik van chloor voor oxydatie en voor substitutie.

Wij hebben op grond van deze uitkomsten besloten alle stoffen met een 11-voudige overmaat chloor in te zetten. Voor stoffen die onder deze reactieomstandigheden niet of langzaam worden geoxydeerd maar wel enige omzetting tot chloroform of andere chloreringsproducten ondergaan, zou de relatief grote overmaat mogelijk tot verdergaande reacties kunnen leiden.

Wij hebben voor een enkele verbinding, n.l. resorcinol, in een proef bepaald of een vergroting van de aangeboden overmaat chloor inderdaad tot verdergaand chloorverbruik zou leiden.

Daartoe werden in een reeks gesloten flessen van 150 ml, waarin steeds 78 mg (1,1 millimol) chloor aanwezig was, oplopende hoeveelheden resorcinol toegevoegd en gedurende 1 uur bij pH 7,5 in reactie gelaten. De gemeten waarden waren als volgt, zie tabel 5.2.

Tabel 5.2. Mol chloorverbruik per mol resorcinol, 1 uur in 150 ml water, pH 7,5, temp. 18°C; chloor 1,1 m mol.

m mol resorcinol	mol chloor per mol resorcinol	chloor verbruik m mol	verbruikte molen chloor per mol resorcinol
0,56	2	1,1	1,95
0,28	4	1,1	3,9
0,14	8	1,0	7,1
0,07	16	0,49	7,0

De eerste twee mengsels hadden ondermaat chloor. Wij lezen af dat zowel bij aanbod van 8-voudige als 16-voudige overmaat, het chloorverbruik 7 molen per mol resorcinol is. De verdere proeven zijn met 11-voudige overmaat chloor uitgevoerd.

Nu moet nog een keuze worden gemaakt over de reactieduur der proeven. Daar wij afzagen van bepaling van reactiesnelheden, moeten wij een tijdsduur kiezen die toelaat dat ook langzaam reagerende precursors nog juist meetbare hoeveelheden chloroform produceren.

De volgende voorproef met twee verbindingen, waarvan één die snel veel chloroform levert maar de andere traag reageert, werd uitgevoerd met een oplossing die  $10^{-3}$  mol resorcinol resp. hydrochinon met  $1,1 \times 10^{-2}$  molair chloor bevat. De opbrengsten aan gevormd chloroform zijn na oplopende reactieduur gemeten, zie tabel 5.3.

Tabel 5.3. Chloroformopbrengst in % na verschillende tijd, bij 10°C.

resorcinol pH 7,1	hydrochinon pH 7,1	pH 11
0,5 minuut 35%	½ uur -	0
1 minuut 50%	1 uur 0	0
5 minuten 87%	2 uur 1,7%	14%
12 minuten 100%	4 uur 2,3%	20%

Op grond van deze indicaties, hebben wij mede om redenen van praktische uitvoering van de proeven, een reactieduur van 2 uur gekozen.

### 5.2.2.3. Beschrijving van de bepalingsmethode voor de opbrengst van chloroform uit organische verbindingen

Principe: Van alle stoffen werd een  $10^{-3}$  molair oplossing gemaakt in water met 0,07 molair fosfaatbuffer, waaraan chloor werd toegevoegd tot een concentratie van  $1,1 \times 10^{-2}$  molair. Na de bepaalde tijd in een thermostaatbad van 15°C, werd de reactie gestopt door toevoegen van natriumsulfiet. Het ontstane chloroform werd uitgeschud met het oplosmiddel trichloorethyleen. Dit extract bevatte voldoende chloroform om met injectie van 1 microliter in de gaschromatograaf goed meetbare pieken te geven.

#### De uitvoering was als volgt:

In stopflessen van 140 ml werd achtereenvolgens toegevoegd:

ca 20 ml van een waterige oplossing van 0,14 m mol (afgewogen) van de te onderzoeken organische stof, vervolgens 10 ml van een 1 molaire bufferoplossing van  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  welke met NaOH op pH 7,1 was ingesteld. Daarna werd 'dubbel gedestilleerd' water toegevoegd tot de fles circa 120 ml oplossing bevatte. Daaraan werd een passende hoeveelheid, meestal 10,3 ml van 0,15 molair chloorwater toegevoegd, zodanig dat een 11-voudige overmaat chloor, dat is een beginconcentratie van  $1,1 \times 10^{-2}$  molair ontstond. Dan werd de fles tot de rand gevuld met dubbel gedestilleerd water, goed gesloten en in het thermostaatbad van 15°C geplaatst.

4) methylering van de hydroxylgroepen in resorcinol onderdrukt de chloroformvorming.

De vorming van chloroform zal moeten plaatsvinden door een inleidende chlorering van de benzeenkern. De waarneming dat a) in basisch milieu in het algemeen hogere opbrengsten aan chloroform worden gevonden dan in neutraal milieu, en b) bij volledige verethering van de hydroxylgroepen praktisch geen chloroform wordt gevonden, laat vermoeden dat het phenoxyde-ion het reactieve substraat is.

De aromatische kern in dit substraat is zeer gemakkelijk voor electrofiele substitutie toegankelijk, zelfs voor deeltjes met zwak electrofiele eigenschappen. Wat de structuur van het electrofiele deeltje precies is, valt niet met zekerheid te zeggen. Naast chloor, onderchlorigzuur  $\text{HClO}$  en  $\text{Cl}_2\text{O}$ , kunnen de ionen  $\text{ClOH}_2^+$ , eventueel het chlorinium-ion  $\text{Cl}^+$ , maar ook mogelijk een adduct van chloor aan de koolstof of zuurstof van het substraat een rol spelen. In aanwezigheid van humuszuren kunnen ook de adducten van chloor aan de stikstofatomen van de humus, van betekenis zijn. In basisch milieu komt het onderchlorigzuur nog in aanzienlijke concentraties als ongedissocieerd deeltje voor. De pK-waarde van onderchlorigzuur ligt bij pH 7,6, zodat in de omstandigheden van de chloring bij de drinkwaterbereiding het  $\text{HClO}$  een belangrijke rol speelt.

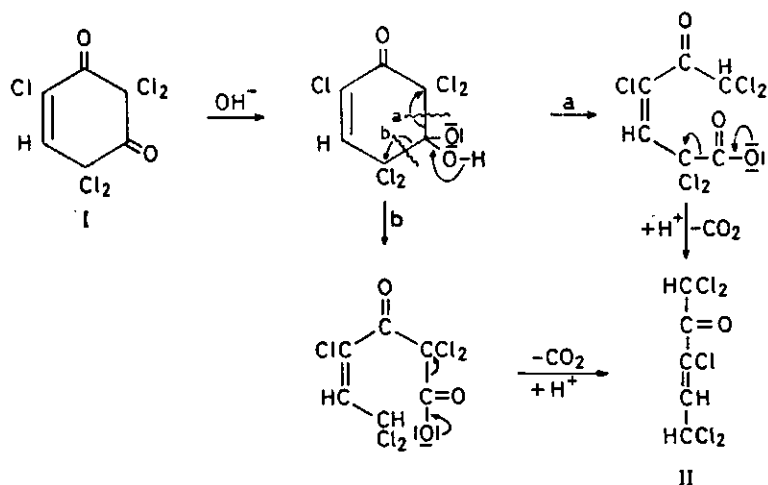
Hoewel bekend is dat  $\text{HClO}$  niet een effectief C-halogenierend agens is, toch is dit species wel in staat het zeer reactieve phenoxyde-ion te chloreren.

Een waarneming die strijdig lijkt met deze hypothese is, dat voor floroglucinol bij pH 11 de chloroformvorming sterk wordt onderdrukt. Daaruit mag echter niet worden afgeleid, dat het ion niet zou worden gechloreerd. Integendeel, *Zincke* (10) toonde reeds in 1889 aan dat alkalische chlore-ring van floroglucinol nagenoeg de theoretische hoeveelheden tetrachlooraceton, dichloorazijnzuur en  $\text{CO}_2$  levert. Het snel substitueren van het eerste Cl-atoom is daarmee niet alléén bepalend voor de daaropvolgende reacties. In onze experimenten is gebleken dat indien een van de drie OH-groepen van floroglucinol is veretherd, de chloroformvorming weer verloopt zoals dat bij resorcinol het geval is.

De waarneming dat catechol en hydrochinon spoortjes chloroform geven bij chloorbehandeling in water van pH 7, geeft aan dat in het complexe patroon van afbraakreacties kleine hoeveelheden  $\text{CHCl}_3$  worden geleverd door nevenreacties. De reactiewegen worden blijkbaar ook door pH-verhoging bevorderd, zoals uit de resultaten bij pH 11 blijkt.

Wij zien de vorming van het chloroform uit het meta-dihydroxybenzeen als volgt. Er vindt een chlorering plaats op de o- en p-plaatsen van de verbindingen. Bij gebruik van overmaat chloor leidt dit tot bijv. de pentachloorverbinding I (zie onderstaand schema).

Na additie van het hydroxyl-ion aan de CO-band kan op twee wijzen de ring worden geopend (in schema aangegeven met *a* en *b*).



Deze ringopening wordt bevorderd door de sterk electronenzuigende werking der beide chlooratomen. Het gevormde 1,1,3,5,5-pentachloorpent-3-een-2-on (II) kan op de bekende wijze na aanhechting van een derde chlooratoom tot chloroform worden ontleed.



De nagenoeg even grote opbrengst uit 1,4-benzochinon en uit hydrochinon is interessant. 1,4-Benzochinon kan immers geen phenolaat-ion geven. Volgens de klassieke studies van *Zincke en Fuchs* (9) ontstaat bij chlorering van 1,4-benzochinon in hoofdzaak chlooranil. Aan dit product wordt nog één molecule  $Cl_2$  aan één dubbele C=C band geaddeerd. Het ontstane gechloroerde cyclische dion wordt door hydrolyse gesplitst in dichloormaleïnezuur en trichloorethyleen. Het is interessant hier op te merken dat wij na excessieve chloring van oppervlaktewater ook een spoor trichloorethyleen hebben gevonden, zie 5.3.1.

Als samenvatting van bovenstaande experimentele ervaring, kan worden gezegd dat bij chloorbehandeling van humushoudend water in het eerste half uur het meeste chloroform wordt gevormd waarna slechts zeer traag enig chloroform wordt nagevormd. Bij chloorbehandeling van humusachtige stof zijn de meta-dihydroxystructuren verantwoordelijk voor het grootste deel van de eerste relatief snelle chloroformontwikkeling. Daarnaast treden oxydatieve splitsingen op van op de  $\alpha$ -plaats gechloroerde chinonen en andere meervoudig gesubstitueerde aromaten waarin een carbonylgroep kan ontstaan. Deze oxydatieve ringsplitsingsreacties blijven, op een lager niveau, chloroform naleveren zolang er nog humuszuren en vrij chloor in het drinkwater aanwezig zijn.

### 5.3. Andere chloorhoudende afbraakproducten

#### 5.3.1. Identificatie in gechloord Maaswater

Daar wij moeten aannemen dat chloroform slechts één van de afbraakproducten van humuszuren is, hebben wij getracht door gaschromatografie van extracten na normale chloorbehandeling van spaarbekkenwater andere afbraakproducten te vinden. In het gaschromatogram is het aantal pieken groot, maar de hoeveelheden zijn te klein voor massaspectrometrische identificatie met het beschikbare instrument (Finnigan 3100). Daarom werd besloten om spaarbekkenwater gedurende lange tijd met een tienmaal hogere chloordosis dan normaal te behandelen.

Hiertoe werd 20 liter spaarbekkenwater oorspronkelijk afkomstig uit de Maas, met 50 mg per liter chloor bij kamertemperatuur gedurende 60 uur in contact gelaten en daarna de rest van het vrije chloor met sulfiet weggenomen. In een continu extractieapparaat werd deze 20 liter gedurende

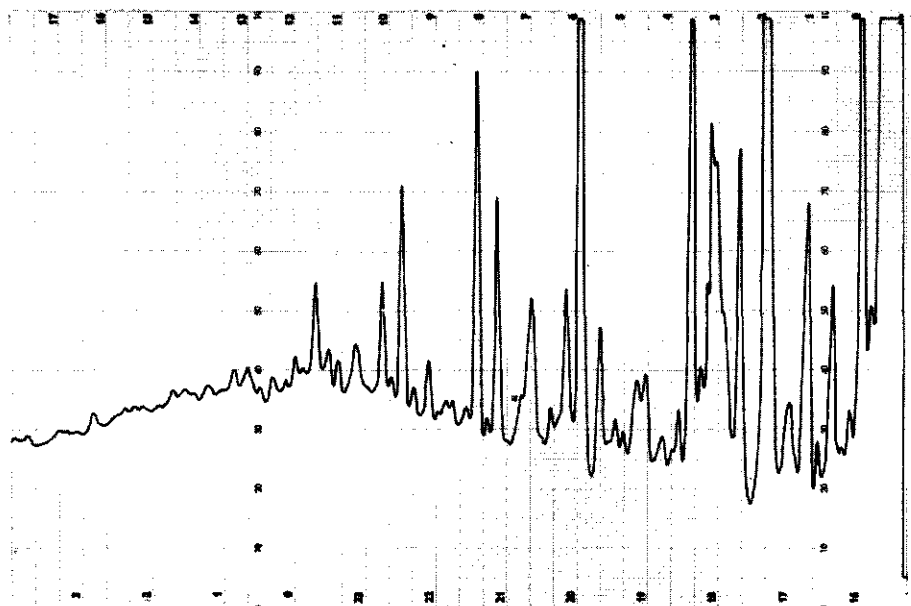


Fig. 5.2. Niet-vluchtige stoffen in spaarbekkenwater behandeld met 50 mg/l chloor.

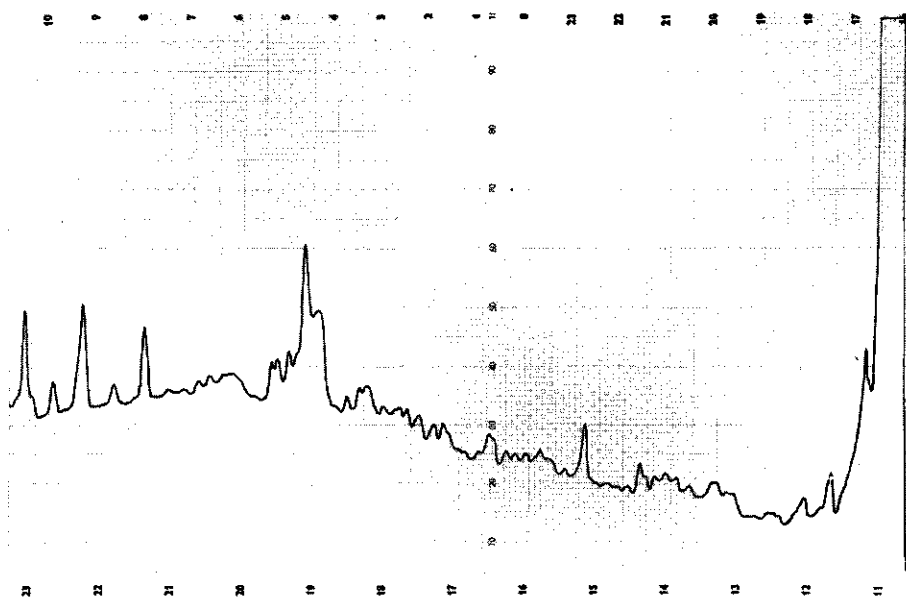


Fig. 5.3. Niet-vluchtige stoffen in spaarbekkenwater behandeld met 4 mg/l chloor.

24 uur geëxtraheerd met zeer zuivere dichloormethaan. Om een halve liter extract over te houden, was het nodig in de kookkolf met 1 liter dichloormethaan te beginnen. De hoeveelheid extract werd op de gebruikelijke wijze in een Kuderna Danish apparatuur tot 10 ml ingedampt, gedroogd op watervrij natriumsulfaat en daarna in een puntbuisje tot 1 ml geconcentreerd. Het is niet te vermijden dat daarbij wat van de vluchtige stoffen verloren gaat.

De ervaring leerde dat inspuiting van 2 µl extract op de gepakte kolom onvoldoende pieken te zien gaf. Wij hebben daarom een macroinjectieapparaat vóór de inlaatpoort van de gaschromatograaf aangebracht, dat berust op een vóórverdamper van het zgn. splitsing-principe. Door een ventielen-schakeling en een detector op de splitteruitgang, is het mogelijk de grote hoeveelheid oplosmiddel te separeren van de daarop volgende injectie. Zodra deze detector aangeeft dat de solventpiek eindigt, wordt door snel omschakelen middels een "Toggle valve" de injectie in de kolom gestart. Gebruikt is een Pye Unicam 104 gaschromatograaf met FID. De 2 m lange kolom bestaat uit 3% OV-1 op Chromosorb W. De temperatuur wordt van 50° tot 300°C geprogrammeerd. De verkregen chromatogrammen van spaarbekkenwater dat langdurig met 50 mg/l chloor is behandeld en dat wat op normale wijze ½ uur met 4 mg/l chloor is behandeld zijn afgebeeld in de figuren 5.2. en 5.3. Vergelijking van de gaschromatogrammen leert, dat door de sterke chloorbehandeling ongeveer 25 grote pieken en nog meer kleine zijn ontstaan. Alléén de 19 grootste zijn met voldoende zekerheid geïdentificeerd.

In tabel 5.5. zijn de verbindingen genoemd in volgorde van de retentietijden op de gaschromatografische OV 1-kolom, zoals ze geïdentificeerd zijn met behulp van een MS type Varian CH5. \*

In dit onderzoek is niet gestreefd de exacte plaats van de chlooratomen in de verschillende verbindingen nauwkeurig vast te stellen.

Tabel 5.5. Geïdentificeerde afbraakproducten in sterk gechloord spaarbekkenwater.

trichlooretheen  
trichloorpropaan  
trichlooraceton  
dichloorazijnzuur  
trichlooraceton (isomeer)  
pentachloorpropaan  
trichloorpentaanon  
trichlooracroleïne  
trichloor-2-methylbutanol  
trichloorpentaanol-1  
trichloorisopentaanol

\* Voor de MS-analyse danken wij de heer A.A. Noordsij van KIWA N.V.

dichloorethylbenzeen  
tetrachloorisobutanol  
pentachloorisopentanol  
chloordimethylbutanol  
dichloormethoxytolueen  
chloornaftolderivaat  
chloormethoxystilbeen

Daar wij vermoedden dat het hier in hoofdzaak humusafbraakstoffen betrof, hebben wij allereerst nagegaan of resorcinol - één van de karakteristieke structuurfragmenten in humus - ook dergelijke afbraakproducten zou geven. Hierna is onderzoek verricht of deze afbraakproducten ook worden gevormd bij sterke chlorering van het fulvinezuurextract van turf.

### 5.3.2. Identificatie van producten die ontstaan bij chlorering van resorcinol en fulvineextract van turf.

De proeven met resorcinol werden als volgt uitgevoerd. In 200 ml gedestilleerd water werd 250 mg (2,27 mmol) resorcinol opgelost. Deze oplossing werd behandeld met chloorwater gedurende 2 uur bij 20°C (toegevoegd 22 mmol chloor). Voor de pH van de reactie werd pH 7 en daarnaast nog pH 11 gekozen. Na 2 uur werd de reactie gestopt door sulfiet toe te voegen.

Vervolgens werd aangezuurd tot pH 2 en het reactiemengsel drie maal met 10 ml diethylether geëxtraheerd. De verenigde extracten werden na droging op  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bij lage temperatuur ingedampt tot 1 ml. In eerste aanleg werd gezocht naar de aanwezigheid van carbonzuren. Daartoe werd de etherische oplossing behandeld met diazomethaan, dat werd bereid door een oplossing van 2,14 gram p-tolylsulfonmethylnitrosamine uit een scheitrechter te doen druppelen in een gekoelde reactiekolf waarin 25 ml ethanol en 5 g KOH in 8 ml  $\text{H}_2\text{O}$  was gebracht. Het ontstane gas werd direct in het etherextract geleid. 1 of 2  $\mu\text{l}$  van de oplossing van het reactiemengsel werd in de gaschromatograaf-massaspectrometer combinatie geïnjecteerd. De massaspectrometer was een quadrupole (Finnigan 3100) instrument. De daarbij behorende gaschromatografische kolom was 1,8 meter lang, gepakt met 3% OVI als stationaire fase op Chromosorb W, DMCS. De verkregen recorderopnamen lieten te kleine pieken zien. Vergelijking met opnamen van referentiestoffen de methylesters van maleïnezuur en oxaalzuur liet zien dat deze zuren niet in het reactiemengsel aanwezig waren.

Bij directe injectie van de etherextracten kwamen in de chromatogrammen vele kleine en 5 à 6 grote pieken voor. De laatste konden wij identificeren, de kleine pieken waren te veel gecontamineerd met achtergrondstoringen. De geïdentificeerde stoffen, ontstaan door chloorbehandeling van resorcinol bij pH 7 en 11 worden in tabel 5.6. genoemd. Op vrijwel identieke wijze werd 200 ml van een turfextract dat 160 mg TOC bevatte, met 20 mmol chloor behandeld bij zowel pH = 7 als pH = 11. De producten die geïdentificeerd zijn, zijn eveneens vermeld in tabel 5.6.

Tabel 5.6. Massaspectrometrisch geïdentificeerde afbraakproducten ontstaan bij chlorering van turfextract resp. resorcinol in waterige oplossing.

turfextract	
pH 7	pH 11
dichloormethaan	dichloormethaan
trichloorethanal (++)	2-chloor-3-methylbutanol (++)
1,1,3,3-tetrachlooraceton	1,1,3,3-tetrachlooraceton (+)
1,3,3,3-tetrachlooraceton	1,3,3,3-tetrachlooraceton
1,1,3-trichloorpropeen	pentachlooraceton (+)
dichloorazijnzuur	trichloorfenol
trichloorazijnzuur	

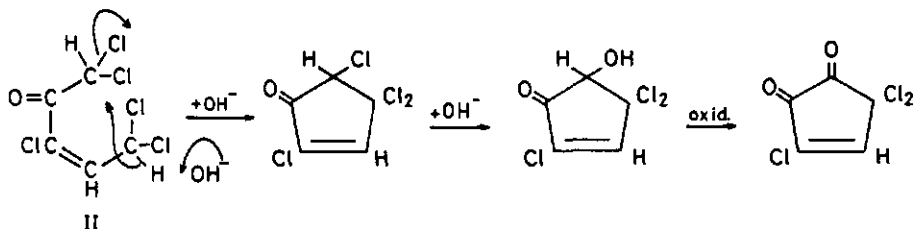
resorcinol	
pH 7	pH 11
dichloormaleïne-zuuranhydride (++)	3,5,5-trichloorcyclopent-3-ene-1,2-dion (++)
3,5,5-trichloorcyclopent-3-ene-1,2-dion	
1,1,3,3-tetrachlooraceton	1,1,3,3-tetrachlooraceton
pentachlooraceton	1,1,3-trichloorpropeen
dichloorazijnzuur (+)	dichloorazijnzuur (+)
dichloorfurfural	

De aanduiding (++) betekent de grootste piek in het chromatogram.

Interessant was de vorming van het cyclopenteenderivaat 3,5,5-trichloorcyclopent-3-een-1,2-dion, dat bij de chlorering van resorcinol ontstaat en de afwezigheid van die stof bij de chlorering van het turfextract. Het structuurbewijs van het cyclopenteenderivaat is gebaseerd op massaspectrometrische gegevens.

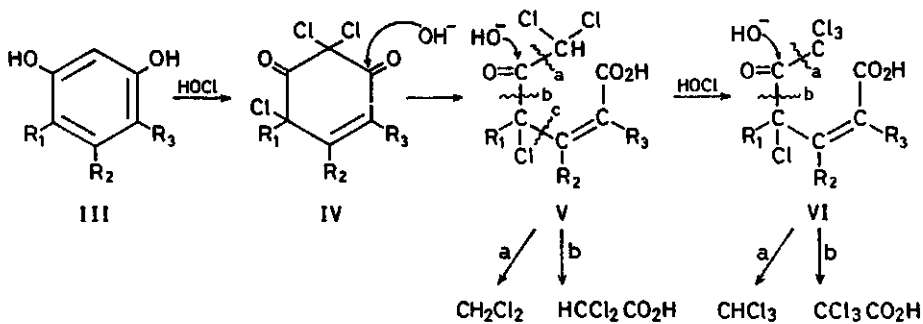
Naast de  $M^+$  (m/e) van 198 (200,202) ( $C_5HO_2Cl_3$ ) komt tweemaal een afsplitsing van CO voor, n.l. m/e 170 (172,174)  $C_4HOCl_3$  ( $M^+ - CO$ ) en m/e 142 (144,146)  $C_3HCl_3$  ( $M^+ - 2 CO$ ). Ook de andere fragmenten n.l. m/e 110 (112)  $CCl_2 \cdot CO$  en m/e 90 (92) ( $CH \cdot CCl \cdot CO$ ) worden aangetroffen.

Het ontstaan van deze verbinding kan men zich - uitgaande van 1,1,3,5,5-pentachloorpent-3-een-2-on - op de volgende wijze voorstellen:



Dit mechanisme kan ook wel op redelijke wijze verklaren waarom uit het turfextract geen cyclopenteenderivaat wordt verkregen.

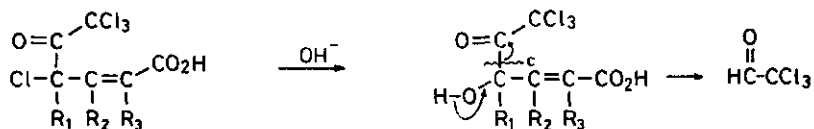
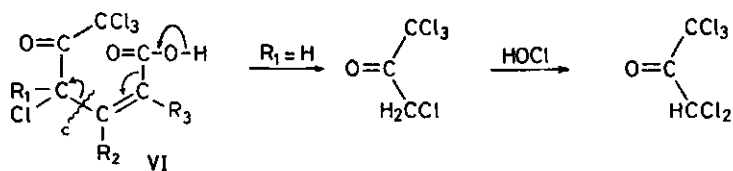
Immer in de humusmatrix is het resorcinol gebonden (aan te geven als III) in het volgende schema.



Chlorering van III leidt tot verbinding IV, die na ringopening (bovenstaand schema) het trichloorpentenoncarbonzuur V geeft. Het is duidelijk, gebaseerd op het mechanisme gegeven in dit schema, dat indien  $R_3$  géén H-atom is, er geen cyclisering tot een cyclopenteenderivaat kan optreden. In V kan na aanval van het nucleofiel ( $H_2O$  of  $OH^-$ ) op de carbonylgroep op twee wijzen C-C band-splitsing optreden n.l. bij  $a$ , hetgeen leidt tot dichloormethaan en bij  $b$ , waarbij dichloorazijnzuur wordt gevormd. Voortgezette chlorering van V geeft de tetrachloorverbinding VI. Hier zal bij de C-C splitsing, aangegeven met  $a$  en  $b$ , het chloroform en trichloorazijnzuur ontstaan.

De met  $b$  aangegeven C-C splitsing in V zowel als VI leidt, naast reeds genoemde producten, tot het trichloorpropyleencarbonzuur (indien  $R_1$  en  $R_3$  beide H-atomen zijn). Decarboxylering geeft het trichloorpropyleen dat experimenteel inderdaad is aangetoond.

De vorming van het tetra- en pentachlooraceton geeft aan dat naast reeds genoemde splitsingen  $a$  en  $b$  een derde splitsing moet optreden n.l. bij  $c$ . Deze splitsing zal kunnen worden ingeleid door de decarboxylering zoals in onderstaand schema is aangegeven voor verbinding VI:



De reacties in het bovendeel van dit schema geven een verklaring voor het ontstaan van asymetrische tetrachlooraceton en pentachlooraceton. Het onderste gedeelte van het schema toont mogelijkheid voor het ontstaan van trichloorethanal, dat wij als chloraal in het gechlloreerde water aangetoond hebben.

Het ontstaan van de gechlloreerde butanon en pentanon kan op analoge wijze worden verklaard. In dat geval stelt  $R_1$  een methyl- of ethylgroep voor.

Samenvattend kan worden gezegd, dat met bovengenoemde schema's de meeste reactieproducten van het turfextract kunnen worden verklaard.

In § 4.3 is uiteengezet dat turfextract een goed model is voor de natuurlijke humusstoffen van oppervlaktewater. In het boven beschreven onderzoek is gebruik gemaakt van het voordeel dat op eenvoudige wijze de chloreringsreactieproducten konden worden bestudeerd in dit geconcentreerde fulvinezuurextract. Nu de afbraakproducten uit tabel 5.6. bekend waren, werd het mogelijk een gericht onderzoek uit te voeren naar het voorkomen van deze verbindingen in met chloor gedesinfecteerd spaarbekkenwater met een circa 200 maal lagere concentratie aan humusachtige stof. Als eerste te bepalen stof werd 1,1,3,3-tetrachlooraceton gekozen, omdat deze verbinding in het gechlloreerde turfextract was aangetoond, doch niet was aangetroffen in de analyse van sterker dan normaal



gechloord spaarbekkenwater, tabel 5.5.

De ervaring met de beschikbare combinatie gaschromatograaf en massaspectrometer (Finnigan 3100) was, dat stoffen waarvan de concentratie in water lager was dan 1 µg/l, niet in de extracten aantoonbaar waren wegens teveel achtergrondsignaal.

Voor het op de verbinding 1,1,3,3-tetrachlooraceton gerichte onderzoek werd gebruik gemaakt van specifieke massadetectie van de vier kenmerkende fragmenten, n.l. m/e 111 en 113 van CCl<sub>2</sub>.CO resp. m/e 194 en 196 van het "parent" ion. Als standaardstof werd 1,1,3,3-tetrachlooraceton bereid volgens *Zincke* (10). Na injectie van 0,2 µl van dichloormethaanextract (1 ml uit 10 l monster) van met 6 mg/l chloor gedesinfecteerd spaarbekkenwater, gaf het gaschromatogram een piek op dezelfde retentietijd als de standaardstof te zien, en tevens de signalen van de vier genoemde fragmenten in de juiste verhouding; resp. 100%, 65%, 22% en 18%. Door vergelijking met de standaardstof kon voor de concentratie 1 µg/l worden bepaald.

Op analoge wijze werden aanwijzingen verkregen voor de aanwezigheid van kleine sporen pentachlooraceton.

Hiermede is met zekerheid te zeggen dat in water dat met chloor is gedesinfecteerd - naast de trihalomethanen - ook andere, niet vluchtige, chloorhoudende verbindingen ontstaan.

## Literatuur

1. Schnitzer M. and Khan S.U., Humic Substances in the Environment, Marcel Dekker, N.Y. (1972).
2. Cheshire M.V., Cranwell P.A., Haworth R.D., Tetrahedron 24, 5155 (1968).
3. Greene G., Steelink C., Jour. Org. Chem., 27, 170 (1962).
4. Kleinhempel D., Albrecht Thaer Archiv (DDR), 14, 3 (1970).
5. Flaig W., Sympos. "Humus et Planta IV", (Praag 1967).
6. Dubach P., Mehta N.C., Soils and Fert., 26, 293 (1963).
7. Kononova M.M., Soil Organic Matter, p. 65, Pergamon Press, London (1961).
8. Moye C.J., Chem. Communications, 196 (1967).
9. Zincke Th., Fuchs O., Liebigs Annalen Chem., 267, 1 (1892).
10. Zincke Th., Kegel O., Ber. 22, 1467 (1889).

## HOOFDSTUK 6

### MOGELIJKHEDEN TOT VERMINDERING VAN HET HALOFORMGEHALTE IN DRINKWATER.

Uit het beschreven onderzoek is gebleken dat chloorbehandeling van humushoudend water aanleiding geeft tot vorming van bijproducten, waarvan chloroform in de grootste hoeveelheid aanwezig is. Bij een door de E.P.A. in 1975 uitgevoerd landelijk onderzoek in de V.S. *Symons et al.* (1), werden in enkele drinkwaters gehalten tot 0,13 mg/l gevonden.

Inmiddels is vastgesteld dat chloroform, ook indien het in lage concentraties wordt geconsumeerd, bedenkelijk is voor de volksgezondheid, zodat het ontstaan van dit bijproduct van de chlooring dient te worden tegengegaan. In het volgende overzicht zullen wij enige technische mogelijkheden tot verlaging van het gehalte van dit bijproduct aangeven.

#### 6.1. Volksgezondheidsaspecten van sporen chloroform in het drinkwater

In 1974 publiceerde de Amerikaanse consumenten organisatie "Environmental Defense Fund" het rapport: *The Implication of Cancer causing substances in Mississippi River Water*", waarin *Harris en Page* (2), op grond van statistische bewerking van sterftecijfers, vaststelden dat de mortaliteit door kanker aan maagdarmkanaal en urinewegen in die plaatsen van de staat Louisiana waar het drinkwater uit de Mississippi werd bereid, 15% hoger was dan in plaatsen waar grondwater werd gebruikt. De aanleiding tot dat onderzoek was dat de mortaliteitsstatistieken van de V.S. over de periode 1950-1969 aantoonde dat in de staat Louisiana, in het bijzonder New Orleans, relatief hogere frequenties van kanker voorkwamen dan elders. In genoemde studie stelden *Harris en Page* dat potentieel kankerverwekkende stoffen: gechloreerde organische stoffen (pesticiden en oplosmiddelen) gentreerde aromaten, anilines en polyaromaten in de rivier waren aangetoond en deze door de toegepaste drinkwaterzuivering (bestaande uit chlooring, coagulatie en filtratie) niet worden verwijderd. Met verwijzing naar de publicatie van *Rook* (3) werd het vermoeden uitgesproken dat verdachte stoffen ook bij de waterzuivering zouden ontstaan.

Een verder uitgangspunt voor deze studie was dat volgens WHO-gegevens 60 tot 90% van de menselijke neoplasmen door uitwendige milieufactoren zouden worden geïnduceerd.

*Page et al.* (4) pasten een multiple regressieanalyse toe, waarin de door kanker veroorzaakte mortaliteit gerelateerd werd aan een groot aantal factoren zoals landelijk of stedelijk wonen, inkomen, werkzaamheid in chemische industrie, petrochemie of mijnindustrie, en de herkomst van het drinkwater; grondwater of rivierwater.

De kankerverschijnselen werden gegroepeerd volgens orgaangroepen die met voedsel en wateropname in verbinding staan zoals maag-darmkanaal en urinewegen. Gevonden werd dat de regressie met de drinkwaterherkomst significant was zowel voor gastrointestinale als urinewegenkanker.

De beroepsfactoren droegen weinig bij tot de verklaring der varianties. Het landelijk of stedelijk karakter van de woonplaats was wel van betekenis, terwijl de regressie met inkomensgrootte inconsistent bleek te zijn. De kwaliteit van de diagnose werd voor de genoemde organen voldoende goed geacht in de periode 1950 tot 1969.

Toen men echter met deze regressieanalyse voor leverkanker geen verband vond met drinkwater, werd als verklaring de moeilijkheid van de diagnose genoemd. Een in de lever beginnende kanker zou namelijk zodanig metastaseren naar andere organen, dat die als doodsoorzaak zouden kunnen zijn opgegeven.

Een verdere bevestigende indicatie voor de waarschijnlijkheid dat het Environmental Defense Fund rapport een goed spoor had gevonden was de bevinding van *Dowty, Carlisle en Laseter* (5), die in bloedplasma van proefpersonen die het drinkwater uit de Mississippi nuttigden, dezelfde microverontreinigingen aantroffen als in het water, met name tetrachloorethyleen en chloroform.

Toxicologische gegevens zijn voor chloroform verzameld ten dienste van de arbeidshygiëne, in het kader van het onderzoek naar het gevaar van industriële solvents zoals tetrachloorkoolstof, trichloorethyleen, benzeen e.d. voor de gezondheid. Hoewel chloroform als humaan anestheticum in onbruik is geraakt, wordt het nog steeds verwerkt in hoestsiropen, tandpasta en crèmes (IARC, 1971 (6)).

De hoeveelheid haloformen kan men drastisch beperken indien men minder chloor toevoegt dan voor het breekpunt nodig is. Overigens werd chlooramine op grond van zijn veel zwakker desinfecterend vermogen ongeschikt voor de drinkwaterbereiding geacht.

- ad 2) Men heeft getracht de precursor uit het water te verwijderen alvorens te chloren. Daartoe is de adsorptie aan gegranuleerde actieve kool beproefd. De adsorptiecapaciteit voor humusachtige stof blijkt beperkt te zijn. Dat brengt de noodzaak van frequent reacteren van de kool mee. Daarmede zijn hoge kosten verbonden, zie tabel 6.1.

De E.P.A.-studie noemt nog als mogelijk alternatief voor de precursor-verwijdering een adsorptie aan macroporeuze ionenwisselaarharsen. Over deze werkwijze beschikt de E.P.A.-studie over geen enkel gegeven. Men schat deze unit-operation voorlopig te kostbaar.

- ad 3) Tenslotte heeft men de verwijdering van eenmaal gevormd chloroform door beluchting gezien. In een bassin met een verblijftijd van 20 minuten verkreeg men bij een lucht-waterverhouding 30 tot 1 een verwijdering van 90%. De kostenverhoging voor deze methode ter verwijdering van chloroform uit drinkwater werd voor een gemiddeld gezin berekend op 10 dollar per jaar. Deze techniek heeft voor de Amerikaanse praktijk overigens het grote nadeel, dat bij de eis van vrij chloor aan de tappunten, de chloroformvorming in het distributienet opnieuw tot hoge waarden kan doorgaan, doordat de precursor nog steeds aanwezig blijft.

Het verwijderen van eenmaal gevormd chloroform door actieve kool wordt als te weinig effectief verworpen.

Het kostenaspect wordt als zeer belangrijk voor de keuze van de optimale waterbehandeling gezien.

Uit de gegeven kostenramingen citeren wij die voor ontwerpcapaciteiten van 10, 100 en 150 million gallon per dag installaties bij 70% werkelijke gemiddelde productie.

Het is niet goed mogelijk de kosten naar nederlandse omstandigheden om te rekenen.

Daar de onderlinge verschillen wel indicatief zijn geven wij het amerikaanse overzicht onvertaald weer.

Tabel 6.1. Behandelingskosten (bron EPA "Interim Guide", 1976) costs in U.S. cents per 1000 gal.

Design capacity	10 mgd	100 mgd	150 mgd
Average plant flow	7 mgd	70 mgd	105 mgd
2 mg/l chlorine 30 min. contact time	1 ct.	0,7 ct.	0,6 ct.
1 mg/l ozone from air, 20 min. contact time	2	0,9	0,8
1 mg/l ozone from oxygen, 20 min. contact time	2	1	0,8
1 mg/l $ClO_2$ from sodium chlorite, 30 min. contact time	2	1	1
granul. activated carbon, on site reactivation	12	6	5
aeration 30 to 1 air to water ratio, 20 min. detention time	7	4	3

De kosten voor het verwijderen van chloroform of zijn precursor, door kool of beluchting zijn aanzienlijk hoger dan het vervangen van het desinfectant chloor door ozon of chloordioxyde. De voorlopige conclusie van juni 1976 is dat de EPA aanbeveelt verdere studies aan de verwijdering van de precursor voorrang te verlenen.

Een en ander resulteert in het algemeen advies de chloring uit te voeren in het zo ver mogelijk gereinigd water, dat is zo laat mogelijk in de procesgang. Men voert als voorbeeld aan dat chloring van bezonken rivierwater, t.o.v. de chloring in onbezonken water, in een bepaald geval de  $CHCl_3$ -vorming bleek te verlagen tot ca. 15% van het oorspronkelijke. De geconstateerde vermindering is te verklaren uit de verwijdering van aan de zwevende stof geadsorbeerde humusstoffen.

Als bezwaar tegen de plaatsing van de chloorbehandeling als laatste onderdeel van het zuiveringsproces wordt genoemd dat de haloformvorming in het water tijdens het verblijf in het distributienet zou blijven doorgaan.

### 6.3. Eigen onderzoek

Op grond van onze gaschromatografische analyses (weergegeven in 3.2.) was in de jaren 1972 en 1973 gebleken dat de chloorbehandeling, die als eerste zuiveringstrap bij de drinkwaterbereiding op het bedrijf Berenplaat wordt toegepast, de oorzaak is van de vorming van trihalomethanen in het drinkwater.

Toen ons de grondstof waaruit deze bijproducten ontstaan nog niet bekend was, hebben wij onderzoek verricht naar methoden om ze te verwijderen, althans vermindering van de concentraties te bereiken.

In eerste instantie hebben wij nagegaan hoe de, in het bedrijf Berenplaat na de overchloring volgende zuiveringsstappen de concentraties beïnvloeden. In paragraaf 6.3.1. worden de gemeten verwijderingspercentages vermeld.

Een volgend onderzoek was gericht op de verbetering van het verwijderings-effect door het batch-proces met poederkool te vervangen door percolatie door gegranuleerde koolkolommen. De uitkomsten van proeven op semi-technische schaal, en daaraanvolgend van grote filters in het nieuwe bedrijf van Rotterdam, worden gegeven in paragraaf 6.3.2.

Als geheel andere weg is getracht het chloor gedeeltelijk door ozon te vervangen. Met name is beproefd om de reactieve plaatsen van de precursorstof vooraf te oxyderen met ozon om daarna de - voor een betrouwbaar handhaven van de verkregen bacteriologische kwaliteit - passende hoeveelheid chloor ter na-desinfectie toe te voegen. Deze combinatie is gewenst omdat ozon een te korte levensduur heeft om het drinkwater in het leidingnet tegen herinfectie of bacteriële nagroei te beschermen. Dit wordt beschreven in paragraaf 6.3.3.

Nadat was gebleken dat bovengenoemde methodes niet het gewenste effect hadden, is getracht de humusstoffen zo volledig mogelijk te verwijderen alvorens chloor toe te passen.

Dit komt in 6.3.4. aan de orde.

### 6.3.1. Vermindering van gehalogeneerde bijproducten tijdens de procesgang in de drinkwaterbereiding

Als een eerste mogelijkheid om tot vermindering van de bijproducten te komen, zou men aan verlaging van de chloordosering kunnen denken.

In het bedrijf Berenplaat vormt de breekpuntchloring, die aan het begin van het zuiveringsproces staat, de eigenlijke hygiënische barrière tussen oppervlaktewater en drinkwater. De ervaring heeft geleerd dat na de eerste snelle chloorconsumptie door organische stof een tragere reactie met ammonium-ionen volgt. Een contacttijd van een half uur met een gehalte van 0,5 mg/l vrij restchloor is nodig om 99,9% afdodings-effect van de meest bestendige bacteriën, met name van clostridiumsporen te verkrijgen. In het bestaande bedrijf mag de chloordosering niet lager worden gesteld, zodat slechts één mogelijkheid overblijft, namelijk te trachten de gevormde bijproducten in de daarna volgende zuiveringsstappen te verwijderen.

Het proces bestaat uit: overchloring, dosering van actieve poederkool; na 20 à 30 seconden gevolgd door toevoegen van coagulant Fe (III), vlok-vorming, vlokverwijdering door een vlokkendecken en zandfiltratie.

Tijdens de gang van het water door het bedrijf zijn er twee wegen die kunnen leiden tot vermindering van de concentraties: n.l. vervluchtiging en adsorptie aan poederkool. De vluchtige trihalomethanen kunnen diffunderen naar de omgeving door de grote lucht-water contactoppervlakken van open kanalen en filters. De zwaardere verbindingen kunnen aan de actieve poederkool worden geadsorbeerd.

Wij hebben in de praktijk van het Berenplaat drinkwaterbedrijf nagegaan in welke mate de, bij de overchloring in het begin van het zuiveringsproces, gevormde haloformen door verdamping of door de toegepaste poederkool worden verwijderd. In dit proces wordt als regel een dosering van 10 mg poederkool per liter toegepast.

De gemiddelde vermindering van de concentraties is voor 1975 bepaald door de gemiddelde waarden van 12 maandelijks monsters van water na de breekpuntchloring te vergelijken met de uitkomsten van drinkwater. Deze gegevens zijn in tabel 6.2. verzameld.



Tabel 6.2. Verwijdering van haloformen in de chemische zuivering  
(jaargemiddelde concentraties bedrijf Berenplaat, 1975).

	Begin concentra- ties na chloring µg/l	Concentraties in drinkwater µg/l	Verwijderings- percentage
CHCl <sub>3</sub>	24,5	14,3	43,5%
CHCl <sub>2</sub> Br	11,3	8,0	29 %
CHClBr <sub>2</sub>	4,8	4,4	9 %
CHBr <sub>3</sub>	1,2	1,0	8 %

De waargenomen verwijdering is het gevolg van zowel vervluchting als van adsorptie aan poederkool.

Het blijkt dat de chloroformgehalten in het verloop van het zuiveringsproces veel sterker worden verlaagd dan die van de broomhoudende trihalomethanen. De in het drinkwater resterende chloroformconcentratie is met 14 µg/l ruim beneden de door verschillende toxicologen genoemde grenswaarden (zie 6.2.).

Blijkens de reeks van gemeten verwijderingspercentages worden de zwaardere, minder vluchtige trihalomethanen in het proces het minst verwijderd. Dit zou kunnen betekenen dat de verwijdering vooral op verdamping berust. Wij weten uit verdere proeven (zie 6.3.2.) dat bromoform sterker wordt geadsorbeerd aan kool dan chloroform. Had de toegepaste poederkool de hoofdbijdrage tot de verwijdering geleverd, dan zou bromoform verder zijn verwijderd dan chloroform. Het percentage verwijdering van chloroform is nog aanzienlijk, hoewel in dit bedrijf het water-lucht contact beperkt is tot de wateroppervlakken in filters en bufferkelders.

In de jaren 1970 tot 1973 begon in de drinkwatertechnologie het inzicht te groeien dat de adsorptie van microverontreinigingen door éénmalig contact met het adsorbens poederkool verre van ideaal is. Een veel beter effect wordt verkregen als men het water door kolommen van gegranuleerde actieve kool leidt. De WRA-Conference van 1973, "Activated Carbon in Water Treatment" (13) geeft duidelijk een trend naar vervanging van poederkool voor actieve koolkolomfilters aan.

### 6.3.2. Experimenten ter verwijdering van haloformen met actieve koolkolommen

Indien men chloring wenst te handhaven blijft als mogelijkheid open de haloformen aan actieve kool te adsorberen. Wij hebben onderzocht in hoeverre een passage door een kolom gegranuleerde actieve kool een meer effectieve adsorptie van  $\text{CHCl}_3$  of  $\text{CHBr}_3$  zou kunnen bewerkstelligen dan poederkool.

In de proefinstallatie werd daartoe een koolkolom van 3 meter laag-hoogte en 0,25 m doorsnede, inhoud 54 kg Norit ROW, korrelgrootte: doorsnede 0,8 mm, lengte 2 tot 6 mm, met gechloord leidingwater uit het bedrijf Honingerdijk gepercoleerd, waarbij een tamelijk lange contacttijd, 12 minuten, in acht werd genomen. De verwijdering is af te lezen in tabel 6.3., waar de restpercentages na passage door kool zijn gegeven.

Tabel 6.3. Doorslagpercentages van trihalomethanen door een actieve koolkolom, 1973 (Contacttijd 12 min.)

Looptijd	$\text{CHCl}_3$	$\text{CHCl}_2\text{Br}$	$\text{CHClBr}_2$	$\text{CHBr}_3$	aantal bedvolumens doorgeleid water
24 hr.	0,4	0,4	0	0	120
3 weken	5,5	3,8	0	0	2520
10 weken	72	38	25	8	8400
22 weken	100	98	52	40	18000
gemiddelde influent con- centratie in $\mu\text{g/l}$	21	15	12	7,5	

Chloroform blijkt sneller doorslag door de adsorptiekolom te geven dan de broomhoudende trihalomethanen. Het dient te worden opgemerkt dat de concentratie-verhouding in de reeks van de vier stoffen van  $\text{CHCl}_3$  tot  $\text{CHBr}_3$  naar molgewicht ongeveer 5: 3: 2: 1 is geweest.

De eerste chloroformdoorslag trad op bij bovengenoemde koolkolom na behandeling van ca. 2500 bedvolumens water; dat is na 3 weken looptijd. De kool was toen nog niet verzadigd met bromoform. De adsorptie van die stof, die in de drinkwaterbereiding altijd in veel lagere concentraties dan de overige trihalomethanen optreedt, was beëindigd na passage van rond 8000 bedvolumens.

Na percolatie van 8400 bedvolumens water met gemiddeld 7,5 µg/l CHBr<sub>3</sub> werd nog 92% uit het water verwijderd.

Om een indruk te geven van het koolverbruik berekenen wij dit, ervan uitgaande dat de gebruikte 54 kg actieve kool na behandeling van 8500 bedvolumens (=1250 m<sup>3</sup> water) uitgewerkt is, op een verbruik van 43 mg/l. Ter vergelijking diene dat voor poederkool, welke als regel niet wordt teruggewonnen, een dosering van 5 tot 10 mg per liter water normaal is voor verwijdering van reuk en smaak.

Deze getallen zijn van belang voor kostprijsbeschouwingen waarop wij aan het eind van de paragraaf terugkomen.

In dit verband is voorts interessant, dat uit onze pesticiden-bepalingen bleek dat na 10 weken de geringe hoeveelheden pesticiden, voornamelijk van 0,1 µg/l hexachloorbenzeen, nog steeds volledig werden verwijderd, ook al was er doorslag van de kleinere haloformmoleculen.

De beschreven proef geeft aan dat broomverbindingen beter aan kool worden geadsorbeerd dan chloorverbindingen. Voor bromoform is de looptijd zeer bevredigend. Men zou kunnen overwegen om juist broom als desinfectans te gebruiken, daar dan alleen bromoform, en ook nog in lagere concentraties, ontstaat. De looptijden der koolfilters zouden dan mogelijk nog langer kunnen worden door de afwezigheid van de andere haloformen. Op deze mogelijkheid is niet verder ingegaan, daar het werken met het zeer reactieve broom in vloeistofvorm ons te gevaarlijk voorkwam.

De resultaten van de verwijdering van trihalomethanen door kooladsorbeurs op fabrieksschaal zijn bepaald in het nieuwe produktiebedrijf Kralingen, dat midden 1977 in dienst is genomen. De kooladsorbeurs bestaan uit cilindrische stalen tanks van 6 m doorsnede, 9 m hoogte, waarin een laag actieve korrelkool van 4 m dik is aangebracht. De contacttijd is hier 13 minuten geweest. De resultaten worden gegeven voor het kooltype ROW-Supra van het fabrikaat Norit.

Het granulaat heeft de vorm van cylindertjes met een doorsnede van 0,8 mm, met lengtes variërend van 2 tot 6 mm.

Tabel 6.4. Doorslagpercentages van trihalomethanen door actieve kool  
in bedrijfsomstandigheden (1977)

looptijd	$\text{CHCl}_3$	$\text{CHCl}_2\text{Br}$	$\text{CHClBr}_2$	$\text{CHBr}_3$	doorgeleid aantal bedvolumens water
18 dagen	3,5	4	0	0	2000
47 dagen	25,5	10,5	2,5	0	5200
74 dagen	69	35	19	0	8000
109 dagen	93	50	33	6	11500
140 dagen	95	61	41	20	14500

gemiddelde  
 influent  
 concentratie  
 in  $\mu\text{g/l}$

$35 \pm 5$      $24 \pm 3$      $11,5 \pm 1$      $1,75 \pm 0,8$

De doorbraak van chloroform door de kolom treedt op na een vergelijkbare hoeveelheid behandeld water als in de proefkolom; die van bromoform is in dit geval pas veel later zichtbaar. De concentratie van bromoform was hier ruim viermaal lager dan in de eerder genoemde proeffabriek-opstelling. De molaire concentratieverhoudingen der vier trihalomethanen waren; 42, 5: 21: 7,8: 1. In dit geval was het de concentratie van bromoform die het sterkst afweek van de proef in 1973, nu namelijk 4,5 maal lager.

Voor de overige stoffen werd in de praktijk dezelfde verwijdering met de grote kolom in 1977 verkregen als in het eerdere pilot plant experiment van 1973.

De vraag rees of het later doorslaan van bromoform toe te schrijven was aan de veel lagere bromoformconcentratie dan die van chloroform, of aan het feit dat de laatstgenoemde minder wordt geadsorbeerd door actieve kool. Er werden proeven gedaan met water waarin  $\text{CHCl}_3$  en  $\text{CHBr}_3$  in gelijke concentraties, 10 mg/l werden toegevoegd.

De concentratie werd veel hoger gekozen dan in het drinkwater normaal voorkomt, terwille van een duidelijker en sneller meetresultaat.

De kolom bevatte Norit ROW, 2 m laaghoogte. De doorstromingsnelheid bedroeg 7,5 m per uur. De resultaten van monsters van aftappunten na 0,5 m resp. 1 m en 2 m worden hieronder weergegeven, na 2 weken doorstroming.

Het is daartoe nodig een verband te kennen tussen de concentratie precursor en de hoeveelheid haloformopbrengst na een vastgelegde contacttijd met een bepaalde hoeveelheid chloor. Daartoe werd een serie proeven met oplopende concentraties turfextract ingezet. De concentraties liepen van 10 tot 500 mg/l aan organisch koolstof, het chloor was 25 meq/l, de reactieduur 4 uur bij een temperatuur 10°C.

Figuur 6.1. geeft de gevonden opbrengsten  $\text{CHCl}_3$  in millimolen/l. Tussen 0 en 100 mg/l koolstof is de  $\text{CHCl}_3$ -opbrengst bij benadering recht evenredig met de precursor-concentratie.

Wij hebben in de eerste plaats onderzocht of de coagulatie met ijzer kan worden verbeterd wat betreft de verwijdering van de humusachtige stoffen uit water. Dit vlokingsmiddel heeft een zeer lage kostprijs, nl. 0,5 cent/m<sup>3</sup> bij een dosering van 10 mg/l Fe(III) dat bereid is uit ferrosulfaat en chloor.

#### 6.3.4.1. Verwijdering door coagulatie

In de Rotterdamse proefinstallatie van 6 m<sup>3</sup>/uur capaciteit werden toenemende ijzerdoseringen toegepast. De uitkomsten zijn weergegeven in tabel 6.8. en wel voor de parameters TOC en kleur, die beide een zekere maat voor de hoeveelheid humusstoffen zijn. De bepaling werd uitgevoerd na vlokafscheiding en filtratie.

Tabel 6.8. Verwijdering van humusstoffen door Fe(III)-vlokking, bij pH 7,8 ± 0,1 water spaarbekken Berenplaat. (Gemiddelden van 10 proeven)

dosis Fe(III) mg/l	TOC mg/l	kleur mg/l	UV abs. 254 nm per cm	KMnO <sub>4</sub> -verbruik mg/l	Chloroformgehalte, na 24 uur met 5 mg/l chloor
0	5	13	0,157	10	72 µg/l
	restpercentages				
5	85	70	98	75	40 µg/l
10	78	50	88	50	33 µg/l
15	72	48	79	50	30 µg/l
20	66	42	76	50	29 µg/l
25	66	40	76	50	27 µg/l

Er is een grens aan de verwijdering, die hier bij een dosering van 20 mg/l ijzer III wordt bereikt. Het blijkt dat in deze proef de kleur meer afneemt dan overeenkomt met de daling van het totaal organisch koolstofgehalte (TOC). De UV-absorptiedaling lijkt beter overeen te komen met de TOC-waarden van de kleur. De oxydeerbaarheid met permanganaat neemt niet meer af bij grotere ijzerdoses dan 10 mg/l. De bepalingmethode is echter niet betrouwbaar in het lage gebied. De afname van de precursorhoeveelheid voor chloroform is boven een ijzerdosering van 10 mg/l niet meer van betekenis.

In de praktijk is de ijzerdosering ook begrensd door de concentratie en hoeveelheid ijzerhydroxydevlok die het vlokafscheidingsstelsel nog kan verwerken. De in deze proeven toegepaste lamellenseparatoren beginnen minder efficiënt te werken bij ijzerdoseringen van 15 tot 20 mg/l. Het ijzergehalte in het effluent stijgt dan boven 2 mg/l, met als gevolg te hoge belasting van de navolgende filters. Uit de bovenstaande praktijkresultaten blijkt dat een ijzerdosering van 10 mg/l een halvering van de chloroformvorming teweegbrengt. Verdere verhoging van deze dosering blijkt geen zinvolle verbetering te geven.

In de meeste studies over de verwijdering van de organische kleurstof uit water werden kleur en u.v.-absorptie, of chemisch zuurstofverbruik (COD, permanganaat) als maatstaf gebruikt om de bereikte verwijdering door coagulatie te meten. Daarbij bleek dat verwijderingspercentages bepaald uit optische eigenschappen (kleur) een beter effect suggereerden dan die berekend uit oxydeerbaarheid, zie *v. Breemen en Nieuwstad* (19). Dit stemt overeen met onze bevindingen. Een deel van de totale organische stof is blijkbaar minder gekleurd.

*Gauntlett en Paekham* (20) wijzen erop dat er een grens is waarboven verdere verhoging van de coagulant-dosis géén verdere kleurverwijdering geeft. Dit ging ook op voor uit rivierwater geïsoleerde fulvinezuren, die weer in water waren opgelost.

Hier was de maximale verwijdering in het laboratorium 80%, bij Al(III) dosis van 14 tot 16 mg/l, hetgeen voor de praktijk bezwaarlijk veel vlok geeft.

Het meeste werk over coagulatie van humuszuren is verricht in de jaren vóór 1970, toen nog geen instrumentale bepaling van de totale organische koolstof (TOC) mogelijk was. Daar wij in 6.3.4. een lineair verband tussen chloroformvorming uit turfextracten en het totaal organische koolstofgehalte hebben vastgesteld, was het voor ons van belang de precursorverwijdering als TOC te kennen. Wij zagen uit onze vlokkingsproeven, dat die vermindering maar tot een 20 à 25% technisch uitvoerbaar is.

#### 6.3.4.2. Ionenwisselaars

Een andere mogelijkheid om de humusstoffen te verwijderen is de toepassing van macroporeuze anionwisselaars. Deze harsen bestaan uit in geringe mate "cross-linked" polystyreen met trimethylaminogroepen, die de basische groepen in de hars uitmaken. Dit type wijdmazige ionenwisselaars wordt bij de bereiding van ketelvoedingswater soms toegepast als voorreiniging teneinde vervuiling van anionenwisselaars, die door een hoge mate van crosslinking spoedig door fulvinezuren verstopt kunnen raken, te voorkomen.

Een in Nederland veel toegepast type, Asmit 259N (Imacti, Amsterdam) hebben wij beproefd. Deze hars kan de organische kleurstof verwijderen uit 1500 à 2000 l water per liter hars, afhankelijk van de kleur van het te behandelen water.

Wij hebben op laboratoriumschaal een kolom verse hars van 0,3 liter gebruikt, waardoor gecoaguleerd en gefiltreerd water, contacttijd 7,5 min., werd geleid. Na doorleiden van 200 bedvolumens bedroeg de restconcentratie van organische stoffen, uitgedrukt in TOC, 45% van het ingaande water.

De kleur daalde nog sterker, nl. van 11 naar 1 (mg/l Pt). Blijkbaar werden bij voorkeur kleurintensievere fracties verwijderd.

De chloorbehandelingsproef werd uitgevoerd met water uit het spaar-bekken Berenplaat (als referentie), ten tweede met gecoaguleerd water en ten derde met water dat door de macroporeuze hars was gereinigd.

Na een reactie met 7 mg/l chloor, bij 12°C gedurende 2 uur bij pH 7,5, werden de volgende opbrengsten aan haloformen gevonden, zie tabel 6.9.

Tabel 6.9. Vermindering van de trihalomethaanvorming door verwijdering aan humusstoffen vóór de chloring.

soort water	TOC (mg/l)	kleur (mg/l Pt)	CHCl <sub>3</sub> µg per liter gevormd na chloring	CHCl <sub>2</sub> Br	CHClBr <sub>2</sub>	CHBr <sub>3</sub>
Maaswater	6,0	11	65	19	10	6
idem gecoaguleerd 10 mg/l Fe	4,9	6,5	28	13	8	6
als voren na passage door Asmit-hars	2,6	1	9	5	±	0

Er lijkt een beter verband te bestaan met lagere kleur dan met de TOC-verlaging. De passage door de macroporeuze hars resulteerde in een verlagend effect op de haloformproductie.

Teneinde informatie te verkrijgen over de cyclusduur, is in een volgende proef nagegaan na hoeveel bedvolumina de haloformvorming bij chloring weer begint op te lopen. Hiertoe is water gebruikt dat in het bedrijf Honingerdijk een coagulatie met Fe(III) en snelfiltratie had ondergaan. Over een kolom van 0,3 liter vers geregenereerde Asmit-hars (lengte 60 cm) werd dit voorgezuiverde spaarbekkenwater met een contacttijd van 7,5 minuten, ofwel met een snelheid van 8 bedvolumens per uur, gepercoleerd. Het aangeboden snelfiltraat had TOC-waarden van 3,2 tot 3,4 mg/l. Het chloroformvormend vermogen werd door ons op dezelfde manier getest als eerder beschreven in hoofdstuk 3; het water werd 2 uur lang met 5 mg/l chloor, bij pH 7,5 en bij 20°C, in contact gehouden.

De volgende tabel geeft de resultaten:



Tabel 6.10. Vermindering  $\text{CHCl}_3$ -vorming door voorbehandeling met macroporeuze ionwisselaar

bedvolumens doorgeleid water	TOC (mg/l)	$\text{CHCl}_3$ ( $\mu\text{g/l}$ )
effluent		
20	1,0	12
200	1,8	7
590	1,8	10
790	2,0	11
1320	2,2	13
1730	2,6	23
1890	2,7	35
onbehandeld influent	3,2	40

Na doorvoer van 1900 bedvolumens blijkt het behandelde water na chloring nagenoeg evenveel chloroform te leveren als het onbehandelde water. De verwijdering van kleurstoffen, gemeten volgens de gebruikelijke Pt-methode, was aan het begin van de run 90%, aan het eind nog 50%. De harsen zijn technisch goed toepasbaar, zij zijn in de bereiding van ketelvoedingswater al jaren lang in gebruik. De kosten van deze behandeling zijn volgens ervaring in elektrische centrales, waar de cyclus tot 1000 bedvolumens bedraagt, ca. 3 tot 4 cent per  $\text{m}^3$ . De regeneratie geschiedt als regel door verdringing van de gesorbeerde humaten met twee bedvolumens van een oplossing van 100 g/l NaCl en 20 g/l NaOH. Het regeneraat is door de geconcentreerde humusstoffen donkerbruin gekleurd. Indien voor drinkwaterbehandeling de cyclusduur slechts tot 2000 bedvolumens beperkt moet blijven, zou er een lozingsprobleem kunnen ontstaan doordat frequent een hoeveelheid zouten moet worden afgevoerd. Mogelijk kan door toepassing van andere typen harsen, of combinaties daarvan, of door hergebruik van de regeneratievloei stof, de lozing worden beperkt. Wij geven hier de te verwachten hoeveelheid keukenzout die moet worden gespuid voor een waterleidingbedrijf met een uurcapaciteit van  $4000 \text{ m}^3$ , waarbij wij verder aannemen dat de 10% pekeloplossing tweemaal kan worden gebruikt.

Voor de genoemde productie zal per uur  $2 \text{ m}^3$  hars moeten worden gerege-  
reerd. Bij hergebruik van de pekkel moet dan  $2 \text{ m}^3$  zoute oplossing, dat  
is 200 kg/uur NaCl worden geloosd. Voor waterbedrijven die aan een  
getijderivier nabij de zee kust liggen behoeft dit geen bezwaar te zijn.  
Voor in het binnenland gelegen bedrijven dient verder hergebruik te  
worden beproefd.

De effectiviteit van de macroporeuze harsen voor verwijdering van humus-  
achtige stoffen is zo hoog, dat het zoeken naar een economische en  
milieuvriendelijke wijze van regeneratie prioriteit dient te krijgen.  
Samenvattend moet worden vastgesteld, dat het vinden van een technisch-  
economisch verantwoorde oplossing voor het voorkomen van de vorming van  
gehalogeneerde bijproducten in uit oppervlaktewater bereid drinkwater  
nog veel onderzoek zal vergen.

Enerzijds blijkt dat de gewenste mate van verwijdering van humusachtige  
stoffen niet door de gebruikelijke coagulatie en filtratie te bereiken  
is, terwijl anderzijds afbraak van deze stoffen door ozon slechts in  
beperkte mate plaatsvindt. Vooralsnog lijkt de beste oplossing een  
zuiveringscombinatie waarin het ammoniumion niet door chloor maar op  
biologische wijze wordt verwijderd, gevolgd door een vlokking van de  
humusbestanddelen. Daarna volgt desinfectie met ozon, waarna een  
beperkte nachloring nodig kan blijken om het af te leveren water een  
lange tijd te conserveren in het distributiesysteem.

Literatuur.

1. J.M. Symons et al., Jour. AWWA, 67, 634 (1975).
2. R.H. Harris, T. Page, "The Implications of Cancer causing Substances in Mississippi River Water", report Environm. Defense Fund (Washington, Nov. 6, 1974).
3. J.J. Rook, Proc. Water Treatm. & Ex. 23, 234 (1974).
4. T. Page, R.H. Harris, S.S. Epstein, Science, 193, 55 (1976).
5. B. Dowty, D. Carlisle, J.L. Laseter, Science, 187, 75 (1975).
6. Anon., IARC - "Evaluation of Carcinogenic Risks of Chemicals to Man," Vol 1, 61-65, Int. Agency for Res. on Cancer (Lyon, 1971).
7. G.C. Robeck, geciteerd in T.&P. Statement, Willing Water 18 no. 2, 3 (1974).
8. Anon., "Chlorination Threat", weekblad Time, p64, Nov. 25 (1974).
9. F.J.C. Roe, Prelim. Rept. on long-term Tests of Chloroform on Rats, Mice and Dogs, Hazelton Labs., (Vienna, Virginia, march 12, 1976).
10. R.G. Tardiff, Jour. AWWA, 69, 658 (1977).
11. Anon. "National Interim Primary Drinking Water Regulations", p95, EPA Office of Water Supply, EPA-570/9-76-003, (U.S. Gouvernmt. Printing Office, Washington 1977).
12. J.M. Symons et al., "Interim Treatment Guide for the Control of Chloroform and other Trihalomethanes", EPA report, Water Supply Div., (Cincinnati, 1976).
13. Proceedings, Conference on Activated Carbon in Water Treatment at Reading 1973, (Water Res. Ass., Medmenham 1974).
14. M. Schalekamp, 7 te. Vortragsreihe spezielle Fragen der Wassertechnologie, Veröffentl. Lehrstuhl Wasserchemie T.H. Karlsruhe, Heft 9, 119 (1975).
15. W.C. van Lier, ibidem, Heft 9, 142 (1975).

16. K. Dietlicher, 3 te. Vortragsreihe Wassertechnologie Berlin 1968; p. 171 in Schriftenreihe des Vereins Wasser-Boden-Lufthyg. nr. 31 (Fischer, Stuttgart 1970).
17. J.J. Rook, Vom Wasser 44, 57 (1975).
18. W. Kölle, Vom Wasser 35, 367 (1968).
19. A.N. van Breemen, T.J. Nieuwstad, "Fulvinezuren en de Waterzuivering", rapport afd. Civ. Techn., T.H. (Delft 1975).
20. R.B. Gauntlett, R.F. Packham, Chemistry and Ind., 812 (1973).
21. Anon. EPA Interim Primary Drinking Water Regulations; Proposed Rules, U.S. Federal Register, 43, 28, Febr. 9 (1978).

## APPENDIX (bij hoofdstuk 3)

### Onderzoek naar bromidegehalten in Maas en Rijn.

In hoofdstuk 3 is vermeld dat bij de chloring van rivierwater, bromide wordt geoxydeerd tot hypobromiet, dat op zijn beurt gemakkelijk tot bromering van organische stof in staat blijkt. Het is daarom van belang de hoeveelheden en de herkomst van het bromide in de rivieren Maas en Rijn te kennen.

Bepalingen werden door ons uitgevoerd in monsters van deze rivieren met behulp van de door ons verbeterde methode van Fishman en Skougstad (hoofdstuk 2).

Het was ons in 1973 opgevallen dat de Rijn ruim driemaal zo hoge bromidegehalten bevatte dan de Maas. Om een beeld te krijgen van de belasting van de rivieren hebben wij op verschillende plaatsen langs de stroom monsters onderzocht. In de benedenloop van de Maas hebben wij in het jaar 1973 een gemiddeld gehalte van 0,1 mg/l Br<sup>-</sup> gevonden uit 28 waarnemingen. In de Beneden-Rijn werd in de eerste helft van 1972 een gemiddeld gehalte van 0,4 mg/l bepaald, en 0,35 mg/l over de tweede helft van 1972.

In september 1974 werden ons door de Antwerpse Waterwerken monsters van verschillende plaatsen langs de Maas toegezonden.

De gehalten en de daarbij berekende totale afvoer in gram/sec, waren op 9 september 1974 als volgt:

Bromide in de Maas, September 1974.

Plaats	debiet m <sup>3</sup> /s	Cl <sup>-</sup> mg/l	Br <sup>-</sup> mg/l	absolute afvoer g/s	
				Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>
Agimont	31	25	0,065	527	2
Jambes	46	25	0,057	920	2,5
Namêche	48	67	0,094	2740	4,5
Luik (benedenstr.)	61	110	0,155	7015	9,5
Zijrivier Samber	2	60	0,93	1200	1,9
Grave	100	65	0,170	6500	17

Uit de grote toename op het monsterpunt beneden Luik mag worden afgeleid dat de chloride- en bromidebelasting voornamelijk door menselijke activiteiten wordt veroorzaakt. Dit is vooral te zien aan de absolute afvoer in gram per sec. van de Samber waarop vele industrieën lozen. De toename in chloride- en bromidebelasting tussen Jambes en Namêche kan nagenoeg geheel uit de chlorideafvoer à 1200 g/s resp. bromideafvoer à 1,9 g/s van de Samber worden verklaard. Bij Luik is wederom sprake van een belangrijke toename van beide zoutafvoeren, n.l. ruim een verdubbeling. Dat er op het Nederlandse traject een geringe vermindering van de chloridebelasting werd gemeten kan worden verklaard door toestroming van zijrivieren met een lage belasting. De bromidetoename moet ons inziens aan uitlaatgassen van het autoverkeer worden toegeschreven. Aan loodhoudende benzine wordt o.a. ethyleendibromide en ethyleenchloride toegevoegd; deze organische verbindingen worden toegevoegd om het lood bij de hoge verbrandingstemperatuur in vluchtige zouten om te zetten.

Van de rivier de Rijn zijn ons door het Engler Bunte Institut te Karlsruhe de maandgemiddelde monsters van een aantal vaste meetpunten over de periode april t/m juli 1976 ter beschikking gesteld.

In de volgende tabel zijn de gevonden gehalten aan chloride en bromide in mg/l opgegeven, met daarnaast de berekende absolute afvoer per seconde.

Chloride en bromide in de Rijn		gemiddelden van april - juli 1976			
Plaats en stroom km.		Cl <sup>-</sup> mg/l	Br <sup>-</sup> mg/l	absolute afvoeren	
				Cl <sup>-</sup> kg/s	Br <sup>-</sup> g/s
Schaffhausen	44 km	6	0,007	2	2,3
Bazel	164 km	12,5	0,03	11,2	26
Maxau	354 km	147	0,21	138	185
Mainz	501 km	178	0,28	180	280
Düsseldorf	722 km	201	0,34	220	315
Wesel	814 km	245	0,39	270	435

Uit deze cijfers is af te lezen dat de zwitserse Rijn-takken nog schoon water aanvoeren. Na Bazel is er duidelijk sprake van een vervuiling. De invloed van de grote chemische industrieën moet hier merkbaar zijn. Opvallend is de sterke toename op het traject Bazel-Maxau, waar een chloridebelasting van 127 kg/s werd vastgesteld. Het lozingspunt van de Kalimijnen ligt op dit traject.

Het is aannemelijk dat de forse stijging in bromide ook op een lozing door deze zoutmijnen, ter grootte van 160 g/s, is terug te voeren. Over het traject van Maxau tot Wesel vinden we nog een bromidebelasting van 250 g/s, dat is een toename met een factor 2,35, in vergelijking met een toename in chloride met een factor 1,95. Ook over dit duitse Rijntraject merken we op, dat het bromide iets meer toeneemt dan het chloride. Hoewel het verschil minder sterk is dan voor de Maas, kan ook hier de bijdrage van het verkeer groot worden verondersteld.

## SAMENVATTING

Het hier beschreven onderzoek heeft als hoofdthema een verklaring te vinden voor het ontstaan van trihalomethanen en enkele andere laagmoleculaire chloorverbindingen bij de desinfectie van oppervlaktewater met chloor.

De inleiding geeft een overzicht van de doelstellingen van de chlorering in de drinkwaterbereiding.

Chloor wordt voor desinfectie van oppervlaktewater gebruikt sedert 1900. De populariteit van chloor in de drinkwaterbereiding is mede te danken aan de eigenschap dat het in een aantal gevallen muffe bijmaak door oxydatie kan verwijderen. Een belangrijke stimulans voor het gebruik van chloor is de ontdekking van de breekpuntchlorering geweest, die de volledige chemische zuivering van oppervlaktewater tot drinkwater mogelijk heeft gemaakt.

In de drinkwaterbereiding te Rotterdam wordt sinds 1953 de breekpuntchlorering als een der zuiveringsstappen toegepast. Rond 1960 bleek de chemische zuivering niet meer te voldoen om de steeds slechter wordende smaak van het Rijnwater te verwijderen.

In dezelfde tijd had de microchemische analysetechniek een ontwikkeling naar veel gevoeliger instrumentele meetmethodes te zien gegeven. De gaschromatografie maakt scheiding en herkenning van nanogrammen organische stoffen mogelijk. Hoofdstuk 2 behandelt de toepassing van de gaschromatografie in het laboratorium van de Rotterdamse drinkwaterleiding. De eerste gaschromatograaf werd in 1966 gebruikt om te trachten ongewenste reuk- en smaakstoffen op te sporen. De toenmalige analysetechniek vereiste dat een vooraf geconcentreerd extract werd geïnjecteerd. Daar het injectievolumen beperkt is tot enkele microliters, moeten extracten sterk worden ingedampt. De reuk van het rivier- en drinkwater deed vermoeden dat de smaakbedervende stoffen tengevolge hun vluchtigheid bij de indampbewerking aan de analyse ontsnapt. Wij hebben het accent gelegd op de analyse van vluchtige stoffen in het water. De in de levensmiddelenindustrie ontwikkelde headspace-methode, waarin speciaal het vluchtige bouquet van een drank gaschromatografisch wordt ontleed, is door ons voor water toegepast.



De voor vruchtenaroma's bekende technieken moesten enkele aanpassingen ondergaan. De door ons voor drinkwater ontwikkelde methode wordt in het eerste deel van hoofdstuk 2 beschreven.

De ontgassing en de overbrenging via een adsorptiekolom naar de gaschromatograaf is geoptimaliseerd.

Een foutendiscussie en een overzicht van het bepalingrendement (recovery) en detectiegrenzen besluiten deel 1 van hoofdstuk 2.

Toen in de loop van het onderzoek was gebleken, dat chloring in het bestudeerde bedrijf leidde tot gebromeerde verbindingen in het drinkwater, ontstond de noodzaak bromide gehalten naast overmaat chloride te kunnen analyseren. Het bleek dat de uit de literatuur bekende bepalingmethoden op verschillende punten te kort schoten. De ontwikkeling van een verbeterde analysemethode wordt in het tweede deel van hoofdstuk 2 beschreven.

In hoofdstuk 3 worden de resultaten van de headspace-analyse in water uit het spaarbekken en drinkwater gerapporteerd. Bij de chloring van dit water bleken vier verbindingen in het water te ontstaan:

$\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CHCl}_2\text{Br}$ ,  $\text{CHClBr}_2$  en  $\text{CHBr}_3$ .

Ook in water van andere herkomst bleken door chloring deze stoffen te worden gevormd. Bij analyse van het gebruikte chloor bleek dit geen broom te bevatten.

Hoofdstuk 4 beschrijft het onderzoek naar de oorzaak van het ontstaan van gechloreerde en gebromeerde methanen. De klassieke haloformreactie werd beproefd met aceton en chloor. De proef wees uit dat bij de pH, temperatuur en reactieduur zoals die bij de drinkwaterzuivering voorkomen, de klassieke haloformreactie niet verantwoordelijk kan zijn voor de vorming in de gevonden concentraties. Het vermoeden dat de reactie is toe te schrijven aan de natuurlijke geelbruine humuskleurstof in water kon worden bevestigd door proeven met een humuspreparaat en met waterig turf-infuus.

In hoofdstuk 5 worden proeven beschreven die hebben geleid tot het opstellen van een reactiemechanisme. Er is uitgegaan van in de literatuur als humusbouwen stenen bekende meervoudige gesubstitueerde ringverbindingen, met name polyhydroxy- en polymethoxybenzenen.

Aangetoond kon worden dat een aantal van deze verbindingen in reactie met hypochloriet in water chloroform als degradatieproduct opleveren. Dit blijkt het geval te zijn voor de benzeenkernen met twee metastandige hydroxylgroepen, met name floroglucinol en resorcinol. Als de OH-groepen vervangen zijn door methoxygroepen, wordt de haloformvorming sterk onderdrukt. Dit leidde tot de theorie, dat dissociatie tot fenolaat-ion nodig is om een voldoende snelle substitutie van het eerste halogeenaatoom te verkrijgen, als inleidende stap tot een verder verloop analoog aan de klassieke haloform-reactie. Deze theorie kon door proeven bij pH 7 en pH 11 worden bevestigd.

Verder moest nog worden aangetoond, dat de genoemde ringen met twee metastandige hydroxylgroepen in waterige oplossing met hypochloriet dezelfde reactie blijven geven als zij in een groter molecuul zijn ingebouwd. Dit kon worden bevestigd door glycosiden met flavon-structuur te nemen als modelstoffen voor de resorcinolbouwsteen in humuszuren. Uit een serie proeven waarin turfextract en natuurlijk water aan een langduriger chloorbehandeling dan in de waterzuivering gebruikelijk, werden onderworpen bleken een aantal alpha-gechloreerde ketoverbindingen te ontstaan, met name gechloreerde acetonen, chloral en dichloorazijnzuur. Door deze degradatieproducten mede te beschouwen, kon een reactieschema worden opgesteld.

Hoofdstuk 6 bevat een korte beschouwing van de volksgezondheidsaspecten van het voorkomen van trihalomethanen in drinkwater. Enkele technische mogelijkheden tot vermijden van het ontstaan van chloroform door verwijdering van de precursor worden behandeld.

Het blijkt, dat de verwijdering van humusstoffen door verhoging van de ijzerdosering bij de coagulatie maar tot een zekere grens mogelijk is. Verdergaande verwijdering lijkt mogelijk door de toepassing van wijd-mazige ionenwisselaars.

Een aantal proeven is gewijd aan de combinatie ozonisatie gevolgd door na-chloring. Uit het onderzoek blijkt, dat de humusstoffen door een praktijkozonisatie niet voldoende worden aangetast om de reactie met chloor tot chloroform onmogelijk te maken. Voorts is een studie gemaakt of het mogelijk is eenmaal gevormde trihalomethanen door actieve kool te verwijderen. Dit bleek slechts beperkt mogelijk.

## SUMMARY

It has been established that chlorination of naturally coloured waters produces chloroform and other trihalomethanes in concentrations that are considerably higher than most of the organic microcontaminants commonly found in polluted surface waters.

The objective of this study was to investigate the origin of the trihalomethanes in drinking water and the mechanism responsible for their formation.

Chapter 1 gives a historical survey of the use of chlorine in drinking water treatment. The main application of chlorine originally was disinfection. Soon after, chlorination became common practice for the oxidative removal of earthy tastes and odors. Additionally the bleaching of naturally coloured water was found to be advantageous.

As a result of studies of the various reactions between chlorine and inorganic ammonium the breakpoint phenomenon was discovered in 1940. Since then breakpoint chlorination is used for quantitative removal of ammonium from raw water. Until that time alternate methods of removal included biological means such as slow sand filtration. Breakpoint chlorination led to the development of water purification methods that could be accomplished by entirely physico-chemical treatment.

However, as the levels of pollution of river Rhine water increased, the experience in Rotterdam was that breakpoint chlorination became less and less effective. Additionally the taste was adversely affected. In 1965 gaschromatography was applied in an attempt to determine the reaction products responsible for the taste problem.

Chapter 2 describes the development in our laboratory of a modified headspace vapour analysis method for water. This allowed for the capture of minute amounts of volatile organics before and after chlorination of the river water. The technique basically is a static method in which a gas volume (headspace) is brought into equilibrium with the water sample. The headspace gas is collected on a cold trapping column which contains the same adsorbent as used for the stationary phase in the subsequent gaschromatographic separation. Using this technique for drinking water four large peaks were found which were not present in the untreated water.

The four compounds were identified with chloroform, dichloro-bromo-methane, chloro-dibromomethane and bromoform.

Chapter 3 gives the analytical data obtained from Rotterdam drinking water, first prepared from river Rhine and later from river Meuse. Surprisingly the same four haloforms were found after chlorination of both waters.

It was analytically established that the chlorine gas did not contain trihalomethanes. Neither did it contain bromine in detectable amounts, i.e. less than 100 mg/kg.

In an investigation of natural waters chloroform formation was found to occur after chlorination of samples from several unpolluted ponds and lakes. Those that contained bromide-ions in concentrations higher than 0.1 mg/l also gave the brominated trihalomethanes.

It was suspected that both the organic precursor for chloroform and the inorganic precursor for the brominated compounds were present in all types of natural waters. Chlorination resulted in the oxidation of  $\text{Br}^-$  to  $\text{HBrO}$ , which in turn is known to react as a halogenating agent.

Chapter 4: Since the major soluble organic compounds in natural waters are humic substances - mainly fulvic acids - it was logical to assume that they are the organic precursor. Humic acids contain both carboxylic and phenolic functionalities. Polyphenols are known to make up for the bulk of the degradation products of humic acids. Furthermore several polyhydroxybenzenes are known to give the iodoform reaction. The combination of the latter two facts led to the theory that polyphenolic structures in the humic acid matrix are the reactive sites from which chloroform is formed. To prove this, the principle experiment consisted of chlorination of peat extracts and aqueous solutions of commercial humic acids. Both solutions gave chloroform when treated with chlorine. Addition of inorganic bromide before chlorination resulted in the formation of all four haloforms.

Chapter 5 involves an investigation of the specific type of polyhydroxybenzene responsible for chloroform-formation. Compounds in which two hydroxy-groups are in the meta-position gave the highest yields of chloroform.

We also found that in the methylethers of resorcinol and phloroglucinol the formation of chloroform is suppressed. This led to the theory that the phenoxide-ion is essential for the formation of the halogenated mono-carbon degradation product.

It is a reasonable assumption that in the competitive oxidation and substitution reactions the aromatic nucleus is destroyed to give an alpha-chlorinated ketone. A reaction mechanism is proposed in which the carbon atom in between two meta-positioned OH-groups is chlorinated twice. This is followed by scission into a linear alpha-ketone. This intermediate is further chlorinated to  $\text{RCCl}_3$  according to the pathways known to occur in the haloform reaction.

In chapter 6 cursory pilot plant studies focused on removal of chloroform by adsorption on activated carbon are described.

It was found that the adsorptive capacity of carbon for chloroform was too low to be of interest. Further investigation aimed at the removal of the fulvic acids which are the precursor for the trihalomethanes. Pre-ozonation was tried but had little effect.

Some experimental results with macroporous ion exchange resins appear effective in removing a major portion of the precursor for the haloform-formation.

Curriculum vitae.

Johannes Jurriën Rook werd geboren te Rotterdam op 23 april 1921.

Zijn middelbare opleiding volgde hij aan de HBS-B te Utrecht.

In 1939 ving hij aan de Rijks Universiteit aldaar de studie in de scheikunde aan. Na een driejarige onderbreking tijdens de oorlog werd het doctoraal examen in de richtingen biochemie en microbiologie behaald in 1950.

Van 1950 tot 1955 was hij assistent van prof. dr. ir. A.J. Kluyver in het Laboratorium voor Microbiologie van de T.H. te Delft.

Daarna vervulde hij functies in de industrie als chemicus-microbioloog.

Sedert september 1964 is hij in dienst van de gemeente Drinkwaterleiding van Rotterdam als hoofd van de Scheikundige en Bacteriologische Dienst.