

NIVA - RAPPORT

Norsk institutt for vannforskning  NIVA

Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Forskningsråd

Postadresse: Brekke 23 52 80
Postboks 333, Blindern Gaustadalleen 46 69 60
Oslo 3 Kjeller 71 47 59

Rapportnummer: 0-80054
Undernummer:
Løpenummer: 1557
Begrenset distribusjon:

Rapportens tittel: UNDERSØKELSE AV VANNKVALITETEN VED MOSS-RYGGE FELLESVANNVERK	Dato: 24.11.1983
	Prosjektnummer: 0-80054
Forfatter(e): Lasse Berglind	Faggruppe:
	Geografisk område: Østfold
	Antall sider (inkl. bilag): 21

Oppdragsgiver: Moss-Rygge Fellesvannverk	Oppdragsg. ref. (evt. NTNf-nr.):
---	----------------------------------

Ekstrakt:
Fra Moss-Rygge fellesvannverks nye råvannsinntak i Vansjø er det fire ganger i løpet av et år hentet vann for kjemiske undersøkelser. Etter kjemisk felling ble prøver av vannet tilsatt ulike doser av klor, kloramin og klordioksyd og deretter undersøkt mht. smak og innhold av kloritt og haloformer. Resultatene viste at klor relativt sett satte sterkest smak på vannet. Kloramin ga mindre smakspåvirkning enn klor, og minst smak ga klordioksyd. Etter tilsats av klordioksyd ble det påvist kloritt. Haloformkonsentrasjonene etter tilsats av klor var lavere enn oppgitte grenseverdier. Etter klordioksyd-dosering ble det ikke påvist haloformer.

4 emneord, norske:
1. Desinfisering av drikkevann
2. Smak
3. Kloritt
4. Haloformer
Moss - Rygge

4 emneord, engelske:
1. Disinfection of drinking water
2. Taste
3. Chlorite
4. Haloforms

Prosjektleder:

Lasse Berglind

Divisjonssjef:

Rolf S. Amundsen

For administrasjonen:

J. E. Samdal

ISBN 82-577-0706-6

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING
Oslo

0-80054

UNDERSØKELSE AV VANNKVALITETEN
VED
MOSS-RYGGE FELLESVANNVERK

Oslo, 5. september 1983

Saksbehandler: Lasse Berglind

For admini-

strasjonen : J.E. Samdal

Lars N. Overrein

I N N H O L D

	Side
1. SAMMENDRAG OG KONKLUSJON	3
2. INNLEDNING	4
3. PROBLEMSTILLING	4
4. METODIKK	5
4.1 Prøvetaking av vann	5
4.2 Kjemisk felling	5
4.3 Forsøk med forskjellige desinfeksjonsmidler	6
4.4 Bestemmelse av restklor	6
4.5 Smakstesting	6
4.6 Bestemmelse av haloformer	7
5. RESULTATER	7
5.1 Fysisk-kjemiske analyseresultater for råvann og kjemisk felt vann i undersøkelsesperioden	7
5.2 Resultater av kjemisk felling	10
5.3 Smakstesting av klorert vann	11
5.4 Klorittinnhold i vann tilsatt klordioksyd	13
5.5 Haloforminnhold i klorert vann	15
6. REFERANSER	18

T A B E L L E R

Tabell 1. Analyse av råvann og kjemisk felt vann fra Grimstadkilen i Vansjø	8
Tabell 2. Resultater av smaksprøving med vann fra Vansjø	12
Tabell 3. Klorittinnhold i kjemisk felt vann fra Vansjø etter tilsats av klordioksyd. Målt 18 timer etter dosering.	14
Tabell 4. Haloformer i vann fra Vansjø etter kjemisk felling og klorering	16

F I G U R E R

Figur 1. Temperaturkurver i Grimstadkilen, Vansjø	9
---	---

1. SAMMENDRAG OG KONKLUSJON

Det er utført undersøkelser vedrørende smak, kloritt- og haloforminnhold ved tilsats av klor, ammoniakk + klor og klordioksyd til kjemisk felt vann fra Vansjø.

Desinfeksjonsmidlers påvirkning av vannets smak

Med lave doser (0.25 mg/l) var det vanskelig å påvise noen forskjell i smak med de 3 typer av desinfeksjonsmiddel. Ved høyere doser var smaks-påvirkningen større med klor alene enn med ammoniakk + klor. Minst inn-virkning på vannets smak ved høyere doser syntes klordioksyd å ha; smaken ble bedømt som overveiende god selv med en klordioksyd-dosering på 1.0 mg/l regnet som Cl₂.

Kloritt

Kloritt dannes ved dosering av klordioksyd til vann. Ved forsøkene ble det påvist fra 0.11 til 0.65 mg kloritt/l med klordioksyd-doser på 0.25 til 1.5 mg/l regnet som Cl₂. Ettersom normal dosering av klordioksyd er ca 0.2 - 0.4 mg/l, vil man basert på denne undersøkelsen kunne forvente å finne 0.1 - 0.2 mg kloritt/l i Vansjø-vann etter 18 timers henstand. Kloritt er betenkelig ut fra et helsemessig synspunkt ettersom kloritt omdanner hemoglobin til methemoglobin. I de land hvor klordioksyd be-nyttets brukes lave doser for bl.a. å holde klorittinnholdet på et lavt nivå. Man oppnår likevel den ønskede effekt mht. lukt, smak og desinfek-sjon.

Haloformer

Haloformer er lettflyktige, halogenerte forbindelser som oppstår ved klorering av vann. Noen av haloformene mistenkes for å være kreftfrem-kallende.

Ved kloreringsforsøkene med felt vann fra Vansjø ble det benyttet doser i området 0.25 - 1.5 mg/l. Med tilsats av klor ble det funnet fra 1.4 - 18.5 µg/l av haloformer. Med ammoniakk + klor ble det funnet fra < 0.1 - 7.5 µg/l. Etter klordioksyd-tilsats ble det ikke påvist halo-former.

De høyeste haloformkonsentrasjonene som ble påvist lå lavere enn de grenseverdier som man opererer med i andre land, nemlig 350 µg/l i Canada, 100 µg/l i USA, 75 µg/l i Nederland og 25 µg/l i Tyskland (Peters og Perry 1980).

2. INNLEDNING

I 1977 ble det vedtatt at Moss-Rygge fellesvannverk skal bygge nytt renseanlegg basert på prinsippene for fullrensning. I 1979 ble det dessuten bestemt å legge et nytt råvannsinntak til Grimstadkilen, hvor vannkvaliteten er noe bedre enn fra det nåværende inntaket i den vestlige delen av Vansjø.

Denne rapport omhandler orienterende undersøkelser som er gjort vedrørende forventet vannkvalitet fra det nye vannverket, og gjelder særlig desinfeksjonsmidlers innvirkning når det gjelder lukt og smak og dannelse av haloformer og kloritt.

Undersøkelsene har fulgt programforslag fra NIVA datert 23. april 1980 som ble utarbeidet i samråd med Østfold fylkeskommunes utbyggingsavdeling og Moss-Rygge fellesvannverk.

3. PROBLEMSTILLING

Vannkvaliteten ved Moss-Rygge fellesvannverk har gjennom flere år vært påvirket ved at råvannskilden Vansjø mottar forurensningstilførsler fra bosetning, landbruk og i noen grad industri (Holtan 1965, Brettum 1977). Tilførselene av næringsalter har gitt algeoppblomstringer som har forårsaket lukt og smak; bl.a. er luktstoffene geosmin og 2-metylisoborneol påvist (Berglind 1979, Berglind et al. 1983). Det eksisterende mikrosilanlegget fjerner i bare liten grad det høye innholdet av organisk stoff, slik at opp til 3 mg klor/l må tilsettes for å oppnå tilstrekkelig klorrest i ledningsnett. Den høye klortilsetningen danner stoffer som gir vannet lukt og/eller smak.

Den sterke kloreringen gir også relativt høye konsentrasjoner av lett-flyktige halogenerte forbindelser (haloformer), noen av disse har mutagen effekt og er derfor også muligens karsinogene (Simons og Tardiff 1980, Maruoka og Yamanaka 1983). Det er påvist opp til 100 µg/l av haloformer i vann fra Moss-Rygge fellesvannverk, og dette er høyt sett i landssammenheng (Berglind 1978, Berglind 1979 og Carlberg et al. 1980). Det er også rimelig å anta at det dannes andre halogenerte forbindelser som både gir lukt og smak og som dessuten er uønsket i helsemessig sammenheng.

Vannet har relativt høye konsentrasjoner av jern og mangan som skyldes utløsning fra bunnsedimenter ved lavt oksygeninnhold.

4. METODIKK

4.1 Prøvetaking av vann

Prøvetaking ble foretatt sommer og høst 1980, vinteren 1980/81 og våren 1981. Prøvene ble tatt ved det planlagte nye råvannsinntaket i Grimstadkilen, ca 300 m øst for flystasjonens vannverk. Det var planlagt ytterligere prøvetaking sommeren 1980, men på grunn av liten algeoppblomstring ble dette sløffet. Til undersøkelsene ble det tatt vann fra 25 m dyp, mens analyser også ble utført på vann fra 4 m for sammenligning. Temperaturen ble målt fra 1-25 m.

4.2 Kjemisk felling

Undersøkelsene ble utført med vann som først hadde gjennomgått kjemisk felling med aluminiumsulfat på NIVA. Det ble benyttet en Phipps & Bird laboratorieflokkulator utstyrt med 6 stk. 1 l begerglass. pH ble holdt på ca. 6.2-6.5 som er det området som erfaringsmessig er optimalt for norske vanntyper. pH ble justert ved tilsats av mettet kalkvann.

Betingelsene forøvrig var følgende:

Innblandingstid	-	3 min.	ved røreverkshastighet	140 omdr./min.
Flokkuleringstid	-	57 " "	" "	20 "
Sedimenteringstid	-	60 " "	" "	0 "

Etter endt sedimentering ble vannet forsiktig tatt ut med hevert og filtrert gjennom Schleicher & Schüll foldefilter nr. 597½.

Felling ble utført med vann som holdt ca. 5 °C ved begynnelsen av fellingen. Etter endt flokkulering var temperaturen steget til ca. 10 °C, og etter sedimenteringen var temperaturen 15-18 °C.

4.3 Forsøk med forskjellige desinfeksjonsmidler

Forsøkene ble utført ved tilsats av ulike doser av klor, klor + ammoniakk og klordioksyd til kjemisk felt vann. Forsøkene ble utført i brune glassflasker.

Klor ble tilsatt som klorvann laget ved å lede klorgass ned i destillert vann. Konsentrasjonen ble bestemt ved jodometrisk titrering.

Ved tilsats av klor + ammoniakk ble ammoniakk først tilsatt i en konsentrasjon tilsvarende 1/3 av klordosen, deretter ble klor tilsatt. Dette er den metode man benytter ved Bærum vannverk (Gunnæs og Samdal 1968). Moss-Rygge fellesvannverk benytter samme metode, men klor settes her til før ammoniakk.

Klordioksyd ble fremstilt ved tilsats av svovelsyre til en vandig oppløsning av natriumkloritt og drevet ut av denne løsning med luftinnblåsing. Etter rensing i mettet natriumklorittløsning ble klordioksydgassen absorbert i dest. vann. Konsentrasjonen ble bestemt ved jodometrisk titrering.

Etter tilsats av desinfeksjonsmiddel ble prøvene lagret i kjøleskap ved 5°C. Etter 18-24 timer ble prøvene undersøkt mht. restklor, smak og innhold av haloformer og kloritt.

4.4 Bestemmelse av restklor

Restklor ble bestemt etter Palins metode (1974) som går ut på titrering med ferroammoniumsulfat (FAS) med diethyl-p-phenylene diamine (DPD) som indikator. Metoden muliggjør bestemmelse av klor, kloraminer, klordioksyd og kloritt i vann.

4.5 Smakstesting

Denne testen ble utført av en gruppe på 4-6 personer (ikke røkere) med erfaring i smakstesting av vann. Disse fikk smake på vannprøvene temperert til 15°C i 50 ml begerglass. Deltakerne fikk bedømme smaken etter følgende skala:

<u>Karakter</u>	<u>Bedømmingsgrunnlag</u>
God	Vannet smaker godt, utmerket som drikkevann.
Brukbar	Merkbar bismak, men dog brukbart som drikkevann.
Mindre god	Dårlig smak, lite egnet som drikkevann.

4.6 Bestemmelse av haloformer

Til denne analysen ble en 100 ml målekolbe fylt til merket med prøve og deretter tilsatt 5 ml n-pentan som ekstraksjonsmiddel. Kolben ble ristet kraftig i 2 minutter. Etter ekstraksjonen ble pentanfasen overført med Pasteurpipette til små glassflasker med skrukork før analyse.

Bestemmelse av haloformer ble utført på gaskromatograf etter følgende betingelser:

Instrument	- Pye Unicam 104
Kolonne	- Glass, 3 m x 1,7 mm fylt med 15% OV-225 på 80/100 Chromosorb W AW.
Bæregass	- Argon med 5% metan 15 ml/min.
Make-up gass	- " " " " 35 "
Kolonnetemperatur	- 60 °C
Detektor	- ECD Ni-63 50µS pulse space
Detektortemperatur	- 250 °C

Haloformene som ble identifisert var kloroform og diklorbrommetan. Kvantifisering ble utført ved sammenlikning med eksterne standarder.

5. RESULTATER

5.1 Fysisk-kjemiske analyseresultater for råvann og kjemisk felt vann i undersøkelsesperioden

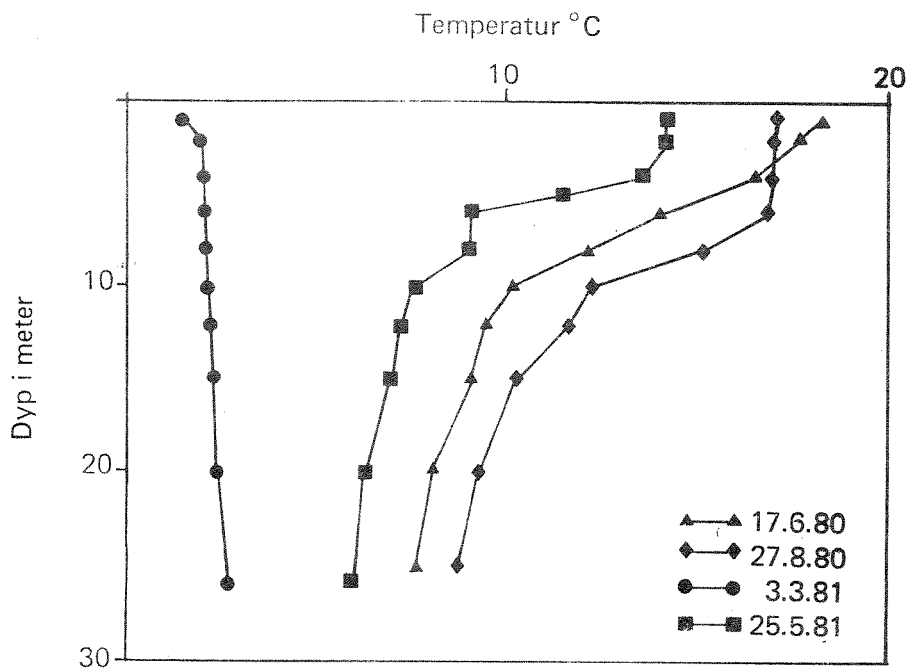
Ved prøvetakingen ble råvannet undersøkt mht. lukt. Det kunne imidlertid ikke påvises lukt ved noen av de fire prøvetakingene.

Fysisk/kjemiske analyseresultater for vann fra 4 m og 25 m dyp i Grimstadkilen er ført opp i tabell 1. Her er også resultatene for kjemisk felt vann fra 25 m dyp ført opp. Et temperaturprofil for vannmassene er gjengitt i fig. 1.

Tabell 1. Analyse av råvann og kjemisk felt vann fra Grimstadkilen i Vansjø
 Prøvetakingsdato: 17/6-80, 27/8-80, 3/3-81 og 25/5-81.

Parameter	17/6-80		27/8-80		3/3-81		25/5-81		Felt vann fra 25 m ³
	4 m dyp	25 m dyp	4 m dyp	25 m dyp	4 m dyp	25 m dyp	4 m dyp	25 m dyp	
pH	6.8	6.8	7	6.5	6.5	6.4	7.1	6.9	6.9
Sp.e.l.ledn.evne (µS/cm 20°C)	73.8	72.5	75.2	79.0	78.6	81.9	70.6	68.7	90.8
Farge (mg Pt/l)	88	78	55	65	128	143	88	150	2
Farge filtrert (mg Pt/l)	28	45	39	39	23	23	47	66	
Turbiditet (FTU)	4	5.2	1.7	2.9	8.1	9.3	4.7	8.4	0.29
KMnO ₄ -tall (mg O/l)	4.5	4.7	5.9	6.0	6.3	6.4	5.5	5.8	2.2
Jern (µg Fe/l)		380		270		330		320	10
Mangan (µg Mn/l)		223		750		90		80	60
Ammoniak (µg N/l)		<100		<10		20		40	55
Nitrat (µg N/l)		1000		1030		840		685	690
Nitritt (µg N/l)				<10		<10		<10	<10
Tot.nitrogen (µg N/l)				1360		1120		1080	1010
Tot.fosfor (µg P/l)		17		14.5		28.5		22.5	5.5
Sulfat (mg SO ₄ /l)		12		12		15		14	25
Aluminium (µg Al/l)		170		110		260		280	70
Kalsium (mg Ca/l)				5.42		6.17		5.49	7.58
Magnesium (mg Mg/l)				2.10		2.26		1.72	1.64
Oksygen (mg O/l)	7.4	7.8	8.7	3.8	11.0	9.0	10.1	9.8	
Oksygenmetning (%)	75.7	65.4	89.9	32.7	79.3	66.0	97.3	78.1	
Lukt	Ingen	Ingen	Ingen	Ingen	Ingen	Ingen	Ingen	Ingen	

- 1) - Tilsats av aluminiumsulfat 30 mg/l
 2) - ---- " ---- 40 "
 3) - ---- " ---- 40 "
 4) - ---- " ---- 50 "



Figur 1. Temperaturkurver i Grimstadkilen, Vansjø.

For vann fra 25 m varierte surhetsgraden fra nøytral til svakt sur. Elektrolytisk ledningsevne, som er et mål for ioneinnholdet, varierte fra 68,7 til 81,9 $\mu\text{S}/\text{cm}$, og dette er noe mer enn for upåvirket overflatevann fra Østlandsområdet.

Farge varierte fra 65 til 75 mg Pt/l i sommerhalvåret, og opp til 150 mg Pt/l umiddelbart etter ismeltingen. Disse høye fargeverdiene representerer imidlertid ikke ekte farge, dvs. av oppløste stoffer; det er høy turbiditet som bidrar til de høye fargetallene. De lave verdiene for filtrert farge viser dette. Den periodevis høye turbiditeten i Vansjø skyldes antakelig tilførsel av leirpartikler under flom.

Innholdet av organisk stoff uttrykt som permanganattall varierte mellom 4.7 og 6.6 mg O/l.

I råvannet varierte jerninnholdet mellom 270 og 380 $\mu\text{g Fe}/\text{l}$, mangan mellom 80 og 750 $\mu\text{g}/\text{l}$ og aluminium mellom 140 og 280 $\mu\text{g}/\text{l}$. Jern- og manganinnholdet er høyt og skyldes antakelig at disse stoffene løses ut fra sedimentene på grunn av lite oksygen nær bunnen. Det høye aluminiuminnholdet skyldes antakelig tilførselen av leirpartikler. For alle disse metallene var konsentrasjonene høyere enn angitt i normene for drikkevann (Statens institutt for folkehelse, SIFF, 1976).

For totalnitrogen var variasjonsområdet 1080-1360 $\mu\text{g N/l}$ og for totalfosfor 14,5-28,5 $\mu\text{g P/l}$. Dette er høye tall sett i relasjon til upåvirkede innsjøer og er en indikasjon på Vansjø's eutrofe karakter (Skulberg 1980).

Oksygenmetningen varierte mellom 32,7 og 78,1 % på 25 m dyp. Det var bare i mai 1981 at metningen var høyere enn 70 % som anbefales for drikkevann (SIFF 1976). Høy oksygenmetning ansees bl.a. som gunstig for vannets friskhet og smak.

Fig. 1 viser at under hele undersøkelsesperioden var temperaturen på 25 m dyp lavere enn 10 $^{\circ}\text{C}$ som ansees som maksimum for godt drikkevann (SIFF 1976). Lav temperatur i drikkevann er gunstig både mht. lukt og smak og fordi mikroorganismer vokser langsommere i ledningsnett. Tidligere undersøkelser har imidlertid vist at temperaturen under lange perioder av sommerhalvåret kan overskride 10 $^{\circ}\text{C}$ på 25 m dyp (Holtan 1966, Brettum 1977). Årsaken til dette er varierende klimatiske forhold, samt at vannmassene i Vansjø lett omveltes ved vindpåvirkning.

5.2 Resultater av kjemisk felling

Tabell 1 viser de fysiske-kjemiske egenskapene for vann fra 25 m dyp etter felling. Fargereduksjonen ved felling varierte mellom 90 og 98,6 %, hvilket kan ansees som normalt for norske typer av overflatevann. Reduksjonen i permanganattall var fra 47,8 til 61,7 %, og dette indikerer at ca. halvparten av organisk stoff i vannet forelå i oppløst form som ikke ble fjernet ved fellingen.

For nitrogen ga fellingen ingen reduksjon slik det fremgår av resultatene for nitrat og ammoniakk. For total fosfor varierte reduksjonen mellom 68,9 og 84,2 %.

Med hensyn til metaller ga fellingen god reduksjon av jern (89,4 - 96,9 %), og dette tyder på at det meste av jernet forelå i partikulær form. Jerninnholdet etter felling varierte mellom <10 til 40 $\mu\text{g/l}$, hvilket tilfredsstiller kravet til drikkevann.

For mangan var renseseffekten dårlig, bare 12-25 %, og dette viser at det meste av manganet var oppløst i vannet antakelig i 2-verdig form. Kjemisk felt vann inneholdt fra 60 til 630 $\mu\text{g Mn/l}$, hvilket er klart over den grense som tolereres for drikkevann (50 $\mu\text{g Mn/l}$). Manganinnhold i drikkevann kan reduseres ved ulike former for oksydasjon. En slik metode er blitt prøvet ved Horten fullrenseanlegg. Manganinnholdet ble her redusert ved tilsats av kaliumpermanganat i rensesanlegget (Berglind 1972).

5.3 Smakstesting av klorert vann

Resultatene av smakstesting er ført opp i tabell 2. Ved Moss-Rygge fellesvannverk benyttes idag sterkklorering med klordoser på rundt 3 mg Cl_2/l . I vannverk her i landet med fullrensing reduseres klorbehovet betraktelig, og det er ikke vanlig med så høye doser. Det ble derfor valgt tilsats av 0,25 - 1,5 mg/l av Cl_2 og ClO_2 . Målinger av restklor (tabell 2) ble utført etter 20 timer og synes å indikere at dette doseringsområde burde være tilstrekkelig. Smaksprøvinger ble utført ca. 18 timer etter klortilsatsen, noe som antas omtrent å tilsvare den lengste oppholdstiden vannet har på nettet.

De 4 seriene sett under ett viser at når kun klor ble benyttet var smakspåvirkningen lav ved 0,25 mg/l klordosering. Med 0,5 mg/l dosering var smaken noe mer påvirket, men likevel akseptabel. Tilsats av 1 mg/l og 1,5 mg/l ga imidlertid tydelig bismak og paneldeltakerne beskrev denne som klorsmak.

Med tilsats av ammoniakk og klor ble det ikke observert noen særlig påvirkning av smaken ved opp til 1,0 mg Cl_2/l , først ved 1,5 mg Cl_2/l ble smaken gjennomgående bedømt som dårlig (klorsmak). At smaken var mer utsatt for påvirkning med klor alene enn med ammoniakk+klor beror antageligvis på at man ved tilsats av ammoniakk danner kloraminer som er mindre reaktive enn fritt klor og derfor i mindre grad har evne til å danne smaksstoffer. Dette synes å kunne forklares ut fra redox potentialiet som er lavere for kloraminer enn for fritt klor (Hedberg et al. 1978). Det lavere redoxpotentialiet innebærer imidlertid også at desinfeksjonsevnen er svakere.

Tabell 2. Resultater av smaksprøving med vann fra Vansjø

Prøvetakingsdato: 17. juni 1980												
Tester	Prøve											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9			
Tilsatt Cl ₂ mg/l	0.5	1.0	1.5	0.5	1.0	1.5						
" NH ₃ mg/l				0.17	0.33	0.5						
" ClO ₂ mg/l (som Cl ₂)							0.5	1.0	1.5			
Klorrest mg Cl ₂ /l etter 20 t.	0.15*	0.25*	0.27*	0.15*	0.35*	0.70*	0.0	0.0	0.25			
Smakstest etter 24 t.												
Person 1	G	M	M	G	M	M	G	M	M			
" 2	G	M	M	G	B	M	G	B	B			
" 3	G	G	M	G	B	B	G	G	G			
" 4	G	B	M	G	B	B	G	G	G			
" 5	B	M	M	B	B	G	B	G	B			
" 6	G	B	M	G	B	B	G	G	G			
Antall G	5	1	0	5	0	1	5	4	3			
" B	1	2	0	1	5	3	1	1	2			
" M	0	3	5	0	1	2	0	1	1			

Prøvetakingsdato: 27. august 1980												
Tester	Prøve											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Tilsatt Cl ₂ mg/l	0.25	0.5	1.0	1.5	0.25	0.5	1.0	1.5				
" NH ₃ mg/l					0.08	0.17	0.33	0.55				
" ClO ₂ mg/l (som Cl ₂)									0.25	0.5	1.0	1.5
Klorrest mg Cl ₂ /l etter 20 t.	0.1*	0.1*	0.3*	0.48*	0.13*	0.3*	0.75*	1.20*				
Smakstest etter 20 t.												
Person 1	G	G	M	M	G	B	M	G	G	G	G	G
" 2	G	G	M	M	G	M	M	G	G	G	G	G
" 3	M	M	M	M	M	M	M	B	B	G	G	G
" 4	G	M	M	M	B	M	M	B	G	G	B	B
Antall G	3	2	0	0	2	0	0	2	3	4	3	3
" B	0	0	0	0	1	1	0	2	1	0	1	1
" M	1	2	4	4	1	3	4	0	0	0	0	0

Prøvetakingsdato: 3. mars 1981												
Tester	Prøve											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Tilsatt Cl ₂ mg/l	0.25	0.5	1.0	1.5	0.25	0.5	1.0	1.5				
" NH ₃ mg/l					0.08	0.17	0.33	0.5				
" ClO ₂ mg/l (som Cl ₂)									0.25	0.5	1.0	1.5
Klorrest mg Cl ₂ /l etter 20 t.	0.03*	0.07*	0.18*	0.27*	0.05*	0.18*	0.50*	0.82*	0.0	0.04	0.04	0.20
Smakstest etter 20 t.												
Person 1	G	G	M	M	G	G	B	M	B	G	G	G
" 2	B	G	M	M	B	G	B	M	G	B	G	G
" 3	G	G	M	M	B	M	M	M	G	G	G	G
" 4	B	B	M	M	M	B	M	M	G	G	G	G
" 5	B	M	M	M	B	B	B	B	G	G	G	B
" 6	B	B	M	M	M	B	B	M	G	G	G	G
Antall G	2	3	0	0	1	2	0	0	5	5	6	5
" B	4	2	0	0	3	3	4	1	1	1	0	1
" M	0	1	6	6	2	1	2	5	0	0	0	0

Prøvetakingsdato: 25. mai 1981												
Tester	Prøve											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Tilsatt Cl ₂ mg/l	0.25	0.5	1.0	1.5	0.25	0.50	1.0	1.5				
" NH ₃ mg/l					0.07	0.17	0.33	0.5				
" ClO ₂ mg/l (som Cl ₂)									0.25	0.5	1.0	1.5
Klorrest mg Cl ₂ /l etter 20 t.	0.05*	0.17*	0.25*	0.40*	0.09*	0.2*	0.75*	1.18*	0.0	0.01	0.11	0.16
Smakstest etter 20 t.												
Person 1	B	B	M	M	B	B	M	M	B	B	B	B
" 2	G	G	M	M	B	B	B	M	B	B	B	B
" 3	B	B	M	M	B	M	M	M	B	B	M	B
" 4	M	M	M	M	B	B	M	M	B	G	B	G
" 5	B	B	M	M	G	G	B	M	B	G	G	B
" 6	B	G	M	M	G	M	M	M	B	G	G	B
Antall G	1	2	0	0	2	1	0	0	0	3	2	1
" B	4	3	0	0	4	3	2	0	6	3	3	5
" M	1	1	6	6	0	2	4	6	0	0	1	0

* Summen av fri-bundet klor

G = god smak
 B = brukbar smak
 M = mindre god smak

Som det fremgår av tabell 2 var smakspåvirkningen med klordioksyd tilsynelatende mindre enn med klor og klor+ammoniakk. Smaken ble bedømt overveiende som god med opp til 0,5 mg ClO_2/l . Selv med så høy dose som 1 mg/l ga et flertall av smakdommerne bedømmelsen "god" ved 3 av de 4 seriene. Det har antakelig sammenheng med at klordioksyd normalt ikke danner lukt/smakstoffer i drikkevann ved normalt doseringsområde, dvs. 0,2 - 0,5 mg/l (Masschelein 1979). Det har således vært hevdet at klordioksyd vil kunne oksydere smakstoffer av fenoltypen i vann, disse omdannes til organiske syrer (Lur'e et al. 1973). Klor kan reagere med fenoler og danne klorfenoler som gir vannet en skarp, medisinsk smak. Derimot ser det ikke ut til at klordioksyd fjerner geosmin og 2-Metylisoborneol som gir vann en jordaktig lukt og smak (Fiessinger et al. 1981).

Når drikkevann lukter eller smaker klor skyldes dette som regel innhold av kloraminer som oppstår ved reaksjon mellom klor og ammoniakk (Vahter 1978). Dikloramin er en slik sterkt luktende forbindelse. Klordioksyd danner imidlertid ikke kloraminer (Masschelein 1979, Hedberg et al. 1978).

Fordi klordioksyd kan redusere lukt/smak i drikkevann har det siden 1950-årene vært i bruk ved flere større vannverk med slike problemer, f.eks. i Düsseldorf, Paris og Brüssel og flere amerikanske byer. I Sverige tilsettes ca. 15% av alt drikkevann klordioksyd, bl.a. gjøres dette ved vannverket i Gøteborg (Hedberg et al., 1978).

I Norge har imidlertid helsemyndighetene stilt seg avventende til bruk av klordioksyd fordi tilsats til drikkevann kan danne kloritt som fra et helsemessig synspunkt kan være uheldig.

5.4 Klorittinnhold i vann tilsatt klordioksyd

Konsentrasjonene av kloritt i prøver tilsatt klordioksyd er ført opp i tabell 3.

Det fremgår at klorittinnholdet varierte mellom 0,08 og 0,85 mg/l ved tilsats av klordioksyddoser på 0,25 - 1,50 mg/l regnet som Cl_2 . En klordioksyddosering på 0,5 mg/l regnet som Cl_2 ga i middel 0,25 mg kloritt/l, og dette var av samme størrelsesorden som ble funnet ved tidli-

gere forsøk med ozonert vann fra Aurevann hvor samme klordioksyddosering ble benyttet (Myhrstad 1967).

Tabell 3. Klorittinnhold i kjemisk felt vann fra Vansjø etter tilsats av klordioksyd. Målt 18 timer etter dosering.

Dosering av klordioksyd mg/l*	Kloritt mg ClO ₂ ⁻ /l				
	17/6-80	27/8-80	3/3-81	25/5-81	Middeilverdi
0.25	Ikke analysert	0.16	0.08	0.10	0.11
0.50	0.35	0.30	0.14	0.19	0.25
1.00	0.75	0.49	0.41	0.53	0.55
1.50	0.85	0.52	0.68	0.55	0.65

* Som Cl₂

Det er en almen erfaring at klordioksyd delvis blir redusert til kloritt i vann som inneholder organisk stoff. Ifølge Musil et al. (1964) har kloritt ved forsøk med rotter vist at LD₅₀ er 140 mg/kg. Kloritt er således å anse som bare svakt toksisk, men på grunn av dets oksydasevne er det i stand til å omdanne hemoglobin til methemoglobin. Kloritt i drikkevann innebærer derfor en fare for spedbarn som ikke har evnen til raskt å danne nytt hemoglobin. Musil et al. (1964) mener derfor at kloritt ikke må forekomme i drikkevann, det samme hevder Berndt (1965, 1966). Haller og Northgraves (1955) og Impey og Moore (1961) er imidlertid av den oppfatning at i praksis er hverken klordioksyd eller dets reaksjonsprodukter noe faremoment for forbrukerne.

I Belgia har man satt en maksimalgrense på 0,5 mg kloritt/l i drikkevann og det hevdes at dette er betryggende mht. skadelige helseeffekter (Masschelein, 1979). I USA har EPA foreslått at summen av ClO₂, ClO₂⁻ og ClO₃⁻ ikke skal overskride 0,5 mg/l i drikkevann (Vogt og Regli 1981).

I Sverige har man ingen bestemmelser når det gjelder bruk av klordioksyd og konsentrasjonen av kloritt i drikkevann. Stadig flere svenske vannverk går over til å benytte klordioksyd, og den viktigste årsaken er at klordioksyd hevdes å ha en bedre desinfeksjonsevne enn klor ved høyere pH-verdier (Hedberg et al. 1978). Dette har betydning ettersom gjeldende krav til drikkevann tilsier en pH-verdi på 8,0 - 8,5 (SIF 1976).

I Norge har helsemyndighetene bestemt at klordioksyd ikke må benyttes til desinfisering av drikkevann hvis det dannes kloritt (Myhrstad og Samdal 1969). I praksis betyr dette at klordioksyd overhode ikke kan benyttes etter som klorittdannelse ikke kan unngås fullstendig.

Til tross for dannelsen av kloritt i drikkevann synes det å være en voksende erkjennelse for at klordioksyd likevel kan være et godt alternativ til klor. Årsaken til at klor, ved nærvær av organisk stoff, danner halogenerte organiske forbindelser hvorav flere som tidligere nevnt kan være mutagene og/eller kreftfremkallende. Ca. 20% av disse forbindelsene (blandt disse er haloformer) kan påvises med kjente analysemetoder. De øvrige 80% består av stort sett ukjente høymolekylære forbindelser som man ikke kjenner de helsemessige konsekvensene av.

5.5 Haloforminnhold i klorert vann

Haloformkonsentrasjonene i felt- og mikrosilt vann etter tilsats av desinfeksjonsmiddel er ført opp i tabell 4.

Dosering av klor i konsentrasjonsområdet 0,25-1,5 mg Cl₂/l til kjemisk felt vann ga haloformkonsentrasjoner i området 1,4-18,5 µg/l i prøver tatt sommer 1980, vinter 1980/81 og vår 1981. Økende klordose resulterte i økt haloformdannelse. I prøven som ble tatt om høsten 1980 var haloforminnholdet maksimalt 6,5 µg/l selv med klordose på 1,5 mg/l. Dette er bemerkelsesverdig lavt ettersom de fysisk/kjemiske egenskapene til råvannet om høsten ikke avvek vesentlig fra råvannet ellers om året.

Det ble utført et forsøk for å klarlegge i hvilken grad kjemisk felling reduserer haloformdannelsen i forhold til den rensemetode som har vært benyttet ved MRV til nå, nemlig mikrosiling. Dette ble gjort med vann hentet 3. mars 1981 og parallelt med klorering av kjemisk felt vann ble klor også tilsatt mikrosilt vann (maskeåpning 10 µm). Tabell 4 viser at med 1,5 mg Cl₂/l ble det i mikrosilt vann dannet 20,5 µg haloformer/l og i kjemisk felt vann 13,9 µg/l, dvs. bare 18.5% mindre. Haloformer dannes ved klors reaksjon med organisk stoff i vann. Ettersom mikrosiling under vinterhalvåret har lav renseseffekt mht. organisk stoff (KMnO₄-tall) mens kjemisk felling ga en renseseffekt for organisk stoff på 47.7% (KMnO₄-tall), tyder dette på haloformer som ble dannet ved

Tabell 4. Halofomer i vann fra Vansjø etter kjemisk felling og klorering
 Analysert 1 døgn etter tilsats av desinfeksjonsmiddel.
 Konsentrasjoner i µg/l

Prove	Tilsats av desinfeksjonsmiddel	Prøvetaking 17. juni 1980			Prøvetaking 27. august 1980			Prøvetaking 3. mars 1981			Prøvetaking 27. mai 1981		
		CH ₃ Cl	CHCl ₂ Br	Sum haloformer	CHCl ₃	CHCl ₂ Br	Sum haloformer	CHCl ₃	CHCl ₂ Br	Sum haloformer	CH ₃ Cl	CHCl ₂ Br	Sum haloformer
Felt vann	0.25 mg Cl ₂ /l	1.0	0.4	1.4	<0.2	<0.1	0.9	2.1	0.4	2.5	2.1	1.2	3.3
"	0.50 "	2.4	1.0	3.4	0.5	0.4	0.9	2.7	0.7	3.4	3.5	1.5	5.0
"	1.00 "	4.0	1.8	5.8	2.5	1.0	3.5	6.1	2.4	8.5	8.0	5.5	13.5
"	1.50 "	12.6	5.9	18.5	4.3	2.2	6.5	10.0	3.9	13.9	9.3	6.5	15.8
"	0.25 mg Cl ₂ /l + 0.08 mg NH ₃ /l	0.4	0.1	0.5	<0.2	<0.1		0.30	0.2	0.50	2.5	0.5	3.0
"	0.50 " + 0.17 "	1.3	0.3	1.6	<0.2	<0.1		1.2	0.5	1.7	3.8	1.1	4.9
"	1.00 " + 0.33 "	1.9	0.4	2.3	<0.2	<0.1		3.3	1.1	4.4	5.0	1.8	6.8
"	1.50 " + 0.50 "	2.9	0.8	3.7	0.7	0.1	0.8	4.5	1.4	5.9	5.5	2.0	7.5
"	0.25 mg ClO ₂ /l	<0.2	<0.1		<0.2	<0.1		<0.2	<0.2		<0.2	<0.2	
"	0.50 "	<0.2	<0.1		<0.2	<0.1		<0.2	<0.2		<0.2	<0.2	
"	1.00 "	<0.2	<0.1		<0.2	<0.1		<0.2	<0.2		<0.2	<0.2	
"	1.50 "	<0.2	<0.1		<0.2	<0.1		<0.2	<0.2		<0.2	<0.2	
Mikrositt vann	1.50 mg Cl ₂ /l							16.7	4.1	20.5			

klorering av Vansjøvann i stor grad stammet fra klors reaksjon med oppløst organisk stoff som ikke fjernes ved felling. Det bør imidlertid bemerkes at det er vanskelig å trekke noen entydig konklusjon om dette basert på ett enkelt forsøk. Ytterligere forsøk vil kunne gi en sikrere oppfatning om dette forhold.

Ved forsøkene med dosering av klor + ammoniakk var haloformdannelsen klart lavere enn med klortilsats alene. Med maksimal klordose, 1,5 mg Cl_2/l , var haloformkonsentrasjonen på det høyeste 7,5 $\mu\text{g}/\text{l}$. Årsaken til dette må være at klor har dannet kloraminer med ammoniakk som var tilsatt på forhånd. Kloraminer har klart lavere redoxpotential enn klor og danner ikke haloformer (Carswell et al. 1980). De haloformkonsentrasjoner som ble påvist i de kloramindoserte prøvene har trolig blitt dannet av fritt klor før klor har rukket å bli omdannet til kloraminer.

Den høyeste haloformkonsentrasjonen som ble påvist (18.5 $\mu\text{g}/\text{l}$ med 1,5 mg Cl_2/l) lå lavere enn de grenseverdier som benyttes i andre land, nemlig 350 $\mu\text{g}/\text{l}$ i Canada, 100 $\mu\text{g}/\text{l}$ i USA, 75 $\mu\text{g}/\text{l}$ i Nederland og 25 $\mu\text{g}/\text{l}$ i Vest-Tyskland (Peters og Perry 1980).

Undersøkelsene vedrørende haloformdannelsen er utført ved pH 6.2 - 6.9. Imidlertid er det aktuelt å øke pH til 8 - 8.5 i behandlet vann før det transporteres ut på nettet (SIFF 1976). Slik pH-heving kan bidra til økt haloformdannelse ved høye klordoser som 8 - 10 mg Cl_2/l (Stevens et al. 1976, Oliver og Lawrence 1979, Myhrstad 1979, Peters og Perry 1980). Ved relativt lave klordoser, 1 - 2 mg/l som er mer vanlig her i landet, er imidlertid haloformdannelser nærmest uavhengig av pH (Schou 1982). Det er således neppe grunn til å vente noen økning av haloforminnhold i forbindelse med alkalisering av vann fra Vansjø.

Ved Moss-Rygge fellesvannverks nåværende mikrosilanlegg har kloreringsmetodikken vært noe anderledes enn ved forsøkene med kloramin som er beskrevet i denne rapporten. I renseanlegget er klor blitt tilsatt først, og har hatt en oppholdstid på ca. 1 time før tilførselen av ammoniakk. Dette gir en relativt sterkere haloformdannelse enn om ammoniakk hadde vært tilsatt først. Med klordose på 3 mg/l har haloforminnhold på 70 - 100 $\mu\text{g}/\text{l}$ vært påvist (Berglind 1978, 1979, Carlberg et al. 1980).

Med klordioksyd ble det ikke påvist haloformer og dette er i overensstemmelse med almen erfaring (Hedberg et al. 1978, Masschelein 1979, Villagines et al. 1977). Fiessinger et al. 1981).

6. REFERANSER

Berglind, L. (1972): "Undersøkelser av vannkvaliteten ved Horten vannverk 7/12 1971 - 26/4 1972". Norsk institutt for vannforskning, 0-23/68, 12. september.

Berglind, L. (1978): "Undersøkelse av haloformer i drikkevann fra Moss-Rygge fellesvannverk". Notat. Norsk institutt for vannforskning, 3. juli.

Berglind, L. (1979): "Undersøkelse av luktstoffer i vann og fisk utført i tidsrommet 3/3 - 30/10 1979". Norsk institutt for vannforskning, Notat A2-31, 15. november.

Berglind, L. (1979): "Forslag til undersøkelse av vannkvaliteten ved Moss-Rygge fellesvannverk". Norsk institutt for vannforskning, 0-58/77, 24. oktober.

Berglind, L., Holtan, H., Skulberg, O.M. (1983): "Case studies on off-flavours in some Norwegian lakes". Progress in Water Technology. In press.

Berndt, H. (1965): "Untersuchungen zur Wasseraufbereitung unter Wasserdesinfektion mit Chlordioxyd, insbesondere zu Fragen der pH-Wert-Abhängigkeit und der Chloritrückbildung". Archiv für Hygiene und Bacteriologie 149: 10.

Brettum, P. (1977): "Vansjø. Undersøkelse 1976-77". Norsk institutt for vannforskning, 0-87/75, 1. desember.

Carlberg, G.E., Drangsholt, H., Martinsen, K., Olufsen, B. (1980): "Analyse av haloformer, polysykliske aromatiske hydrokarboner og klorerte hydrokarboner i utvalgte drikkevannskilder". Rapport nr. 78 08 06-1. Sentralinstitutt for industriell forskning, 5. februar.

- Carswell, J.K., Clark, R.M., Dorsey, P., Geldreich, E.E., Hefferman, W.P., Hoff, J.D., Love, O.T., McCabe, L.J., Stevens, A.A. (1980): "Ozone, chlorine dioxide and chloramines as alternatives to chlorine for disinfection of drinking water". Water chlorination. Environmental Effects. Volume 2. p.p. 555-560. Ann. Arbor Science Publishers Inc.
- Fiessinger, F., Richard, Y., Montiel, A., Musquere, P. (1981): "Advantages and disadvantages of chemical oxidation and disinfection by ozone and chlorine dioxide". The Science of the Total Environment. 18. 245-261.
- Gunnæs, K.H. og Samdal, J.E. (1968): "Lukt og smaksprøving av vann fra Aurevatn etter tilsetning av ammoniakk og klor". Norsk institutt for vannforskning, 25. oktober.
- Gunnæs, K.H. og Samdal, J.E. (1968): "Bestemmelse av lukt-grenseverdi (LGV) og smaksgrenseverdi (SGV) i vann fra Aurevatn". Norsk institutt for vannforskning, 11. november.
- Haller, J.F., Northgraves, W.W. (1955): "Chlorine-Dioxide and Safety". Tappi 38: 199.
- Hedberg, T., Josefsson, B., Roos, C., Lindgren, B., Nemeth, T. (1978): "Practical experience with chlorine dioxide and formation of by-products". Oxidation techniques in drinking water treatment. Nato-CCMS Conference Karlsruhe, 11-13 september.
- Holtan, H. (1966): "Vansjø. En limnologisk undersøkelse utført i tidsrommet januar 1964 - januar 1965". Norsk institutt for vannforskning, 0-5/64, desember 1966.
- Impey, S.G., Moore, T. (1961): "Nutritive Value of Bread made from Flour Treated with Chlorine Dioxide". Brit. Med. J., 26: 553.
- Lure'l, Y.Y. et al. (1973): Vobosnabzh. Sanit. Tekh. 4:7. Chem. Abstr. 79: 23266.

- Masschelein, W.J. (1979): "Chlorine dioxide. Chemistry and Environmental Impact of Oxychlorine Compounds". Ann Arbor Science Publishers Inc.
- Maruoka, S., Yamanaka, S. (1983): "Mutagenic potential of laboratory chlorinated river water". The Science of the Total Environment 29. July. pp. 143-154.
- Musil, J., Knotek, Z., Chalupa, J., Schmit, P. (1964): "Toxicologic Aspects of Chlorine Dioxide Application for the Treatment of Water Containing Phenols". Sf. vys. SK. chem. - technol. Praxe 8: 327.
- Myhrstad, J.A. (1967): "Desinfisering med klordioksyd". Norsk institutt for vannforskning, 28. juni.
- Myhrstad, J.A., Samdal, J.E. (1969): "Behaviour and determination of chlorine dioxide". Journal American Water Works Association. Vol. 61 No 4, April.
- Myhrstad, J.A. (1979): "Haloformer i drikkevann. En preliminær undersøkelse". Statens institutt for folkehelse 23. november.
- Oliver, B.G., Lawrence, J. (1979): "Halofoms in Drinking Water: A Study of Precursors and Precursor Removal". Journal AWWA pp. 161-163. March.
- Palin, A.T. (1974): "Analytical control of water disinfection with special reference to differential DPD methods for chlorine, chlorine dioxide, bromine, iodine and ozone". J. Instn. Wat. Engrs. 28. p. 139-154.
- Peters, C.J., Perry, R. (1980): "The formation and control of trihalomethanes in water treatment processes" IAWPR post conference Alberta june.
- Schou, L. (1982): "Organiske mikroforurensninger i vann". Institutt for vassbygging, seksjon for VAR-teknikk, NTH, Universitetet i Trondheim, Trondheim.

- Simons, V.F., Tardiff, R.G. (1980): "The mutagenic activity of halogenated compounds found in chlorinated drinking water". Water Chlorination. Environmental Impact and Health Effects. Volume 2, pp. 417-432. Ann. Arbor Science Publishers Inc.
- Skulberg, O.M. (1980): "Når innsjøer og elver blir overgjødset - kulturbetinget eutrofiering og algevekst". Særtrykk. Norsk institutt for vannforskning.
- Skulberg, O.M. (1980): "Prosjekt: Planktonalger i eutrofisammenheng. Nitrogen som begrensende faktor for algevekst". NTNFs program om eutrofieringsforskning, NTNFs utvalg for eutrofieringsforskning, 24. november.
- Statens institutt for folkehelse (SIFF) (1976): "Kvalitetskrav til vann". Ny revidert utgave nov. Statens trykksaksekspedisjon 1-2026.
- Stevens, A.A., Slocum, C.J., Seeger, D.R., Robeck, G.G. (1976): "Chlorination of Organics in Drinking Water. J. AWWA. Vol. 68 No. 11, Nov.
- Vahter, M. (1978): "Klor i simhallsluft". Vatten nr. 1. årgang 34.
- Vilagines, R., Montiel, A., Derreumaux, A., Lambert, M. (1977): 96th Annual AWWA Conference Anaheim.
- Vogt, V., Regli, S. (1981): "Controlling trihalomethanes while attaining disinfection". J. AWWA. Vol. 73, No. 1. Jan.