

AOX udredning, litteraturstudium

Beskrivelse af AOX, adsorberbart organisk halogen, især i svømmebassin vand

Christian Grøn og Hans Peter Dybdahl
DHI - Institut for Vand & Miljø

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling.

Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter.

Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

INDHOLDSFORTEGNELSE

1.	SAMMENFATNING.....	3
2.	BAGGRUND	3
3.	LITTERATURUNDERSØGELSE.....	3
4.	CHLORERING AF SVØMMEBADSVAND.....	3
5.	ANALYSEMETODER TIL AOX-BESTEMMELSE.....	5
5.1	AOX-definitioner og terminologi.....	5
5.2	Princip i AOX-analyserne og henvisning til standardmetoder	6
5.3	Interferenser fra andre forbindelser	8
5.4	Særlige forhold ved danske målinger af AOX i svømmebassin vand.....	9
5.5	Eksempler på forbindelser, der medbestemmes ved AOX	10
6.	DANNELSE AF HALOGENEREDE FORBINDELSER VED CHLORERING	12
6.1	Chloreringsprocessen	12
6.2	Eksempler på organiske stoffer dannet ved chloreringsprocessen	13
6.3	Styrende faktorer for dannelse af halogenerede organiske stoffer ved chlorering	16
7.	AOX OG CHLORORGANISKE STOFFER I MILJØET	20
7.1	Naturlige forbindelser og baggrundsniveauer af AOX i ferskvand.....	20
8.	MULIGE AOX-KILDER I SVØMMEBADE.....	23
9.	REFERENCER	24

Oversigt over hyppigt anvendte forkortelser og begreber:

AOX: adsorberbart organisk halogen =

TOX: totalt organisk halogen

VOX: volatile organic halogen, flygtigt organisk halogen =

POX: purgeable organic halogen, afblæseligt organisk halogen =

P-TOX: purgeable, total organic halogen, flygtigt, totalt organisk halogen

EOX: extractable organic halogen, ekstraherbart organisk halogen

DOX: dissolved organic halogen, opløst organisk halogen

NP-DOX: non-purgeable, dissolved organic halogen, ikke flygtigt, adsorberbart halogen

NP-TOX: non-purgeable, total organic halogen, ikke flygtigt, totalt organisk halogen=

NPOX: non-purgable organic halogen, ikke flygtigt organisk halogen

NPOC: non-purgeable organic carbon, ikke afblæseligt organisk kulstof =

NVOC: non-volatile organic carbon, ikke flygtigt kulstof ~

TOC: total organic carbon, total organisk kulstof

DOC: dissolved organic carbon, opløst organisk kulstof

NOM: natural organic matter, naturligt organisk stof

Humus: organisk stof af planteoprindelse, der findes i alle vandtyper i varierende mængde. I vandtyper som uforurenet grundvand udgør det hovedparten af det organiske stof.

DBP: disinfection by-products, chlorings bi-produkter

HAA: halogeneret eddikesyre

THM: trihalomethaner

THM-FP: trihalomethan dannelses potentialet

TOX-FP: total organisk halogen dannelses potentialet

Egentlige navne på specifikke forbindelser er ikke anført.

Når benævnelser er synonyme, er der anført et lighedstegn imellem benævnelserne.

1. SAMMENFATNING

Nærværende rapport sammenfatter indsamlet viden om adsorberbart organisk halogen (AOX) i vand og indeholder:

- En beskrivelse af terminologi og analysemetoder, herunder hvilke fejlmuligheder, der kan påvirke resultaterne, samt forbindelser/elementer, der kan give et falskt positivt bidrag
- En gennemgang af de forbindelser, der bestemmes ved AOX fordelt på 2 grupper: stoffer dannet ved chlorering og naturlige halogenerede forbindelser
- En gennemgang af AOX-niveauer bestemt i forskellige vandtyper og lokaliteter
- En sammenfatning af faktorer, der vil kunne bidrage til forhøjede AOX-resultater i svømmebassin vand.

2. BAGGRUND

Der er i forbindelse med analyser af vand fra svømmebade fundet AOX værdier, der ikke har kunnet forklares ved fundet indhold af identificerede, chlorerede stoffer, samt uventede forbindelser. Miljøstyrelsen har derfor anmodet DHI - Institut for Vand og Miljø (DHI) om at udarbejde en redegørelse om AOX-metoden med en beskrivelse af de forbindelser, der omfattes af en AOX-analyse. Nærværende rapport herom er baseret på eksisterende viden på DHI samt en begrænset litteraturundersøgelse.

3. LITTERATURUNDERSØGELSE

Der er gennemført en begrænset litteraturundersøgelse ved hjælp af STN Easy, som giver adgang til on-line søgning på Chemical Abstracts litteraturdatabase, samt på andre relevante baser. Som søgeord er benyttet AOX (og synonymer herfor) i vand. Referencer tilgængelige i Danmark er indhentet og vurderet for relevans i forhold til denne rapport's formål.

4. CHLORERING AF SVØMMEBADSVAND

Vand i svømmebade desinficeres ved chlorering, og de tilladte chloreringsmidler er chlogas og hypochlorit, idet der dog på forsøgsbasis kan tillades andre desinfektionsmidler [1]. Der er ved større, indendørs svømmebade krav til indhold af frit chlor (0,5-3 mg/L), bundet chlor (<1,0 mg/L) samt til trihalomethaner (<50 µg/L) [1]. Til sammenligning kan nævnes, at der for drikkevand er en vejledende højeste værdi for andre chlororganiske stoffer end pesticider og trihalomethaner på 1 µg/L, samt en kommentar om, at indholdet af trihalomethaner skal nedsættes mest muligt [2].

I WHO Guidelines for Drinking Water, Annex 2.D [3] er stillet krav til indhold af desinfektionsmidler og desinfektionsbiprodukter (DBP) i drikkevand (tabel 4.1).

Disinfectants	Guideline value (mg/L)	Remarks
Monochloramine, di- and trichloromaine chlorine	5 5	NAD ATO. For effective disinfecting there should be a residual concentration of free chlorine of $\geq 0,5$ mg/L after at least 30 minutes contact time at pH < 8,0
Chlorine dioxide		A guideline value has not been established because of the rapid breakdown of chlorine dioxide and because the chlorite guideline is adequately protective for potential toxicity from chlorine dioxide
Iodine		NAD

Disinfectant by-products	Guideline value ($\mu\text{g/L}$)	Remarks
Bromate	25 ^b (P)	for $7 \cdot 10^{-5}$ excess risk
Chlorate		NAD
Chlorite	200(P)	
Chlorophenols		
2-chlorophenol		NAD
2,4-dichlorophenol		NAD
2,4,6-trichlorophenol	200 ^b	
formaldehyde	900	
MX		NAD
Trihalomethanes		the sum of the ratio of the concentration of each to its respective guideline value should not exceed 1
bromoform	100	
dibromchloromethane	100	
bromdichloromethane	60 ^b	for excess risk of 10^{-5}
chloroform	200 ^b	for excess risk of 10^{-5}
chlorinated acetic acids		
monochloroacetic acid		NAD
dichloroacetic acid	50 (P)	
trichloroacetic acid	100 (P)	
chloral hydrate (trichloroacetaldehyde)	10 (P)	
chloroacetone		NAD
Halogenated acetonitriles		
dichloroacetonitrile	90 (P)	
dibromoacetonitrile	100 (P)	
bromchloroacetonitrile		NAD
trichloroacetonitrile	1 (P)	
Cyanogen chloride (as CN)	70	
Chloropicrin		NAD

(P) Provisional guideline value

^b For substances that are considered to be carcinogenic.

NAD No adequate data to permit recommendation of a health-based guideline value.

ATO Concentrations of the substance at or below the health-based guideline value may affect the appearance, taste, or odour of the water

Tabel 4.1 Krav til indhold af desinfektionsmidler og desinfektionsbiprodukter i drikkevand efter WHO [3].

5. ANALYSEMETODER TIL AOX-BESTEMMELSE

5.1 AOX-definitioner og terminologi

AOX, adsorberbart organisk halogen, omfatter de organiske forbindelser med indhold af chlor, brom eller iod, der kan adsorberes fra vand på aktivt kul. AOX er en samleparameter, hvor medbestemte stoffer afhænger af den metode, der benyttes. I EN 1485:1996 [4], der også foreligger som dansk standard, er der følgende definition:

AOX er en analytisk konvention. Resultatet er en parameter, der anvendes i forbindelse med kontrol af vandkvalitet. Det repræsenterer summen af organisk bundet chlor, brom og jod (men ikke fluor), der kan adsorberes på aktivt kul under bestemte betingelser.

AOX benævnes i amerikanske standarder og litteratur TOX, totalt organisk halogen, ud fra antagelsen om, at næsten alle organiske forbindelser adsorberes på aktivt kul. I denne rapport vil begreberne AOX og TOX blive benyttet synonymt og bestemt af det begreb, som anvendes i det citerede arbejde.

Følgende andre forkortelser og termer benyttes:

VOX: volatile organic halogen, flygtigt organisk halogen =
POX: purgeable organic halogen, afblæseligt organisk halogen =
EOX: extractable organic halogen, ekstraherbart organisk halogen
DOX: dissolved organic halogen, opløst organisk halogen
TOC: total organic carbon, total organisk kulstof

For alle begreberne gælder som nævnt ovenfor for AOX, at det er analysemetoderne, der fastlægger den gruppe af forskellige forbindelser, der medbestemmes.

AOX omfatter EOX og principielt også VOX. Som det fremgår af de følgende afsnit, er der dog problemer med bestemmelsen af VOX-indholdet i AOX-analysen. VOX og EOX vil i normalt forekommende prøvetyper udgøre en mindre delmængde af AOX-indholdet. Det kan også udtrykkes således, at AOX er en tilnærmelse til det totale indhold af organisk halogen, og AOX omfatter endvidere de to delmængder af de flygtige halogenerede forbindelser, VOX, og de ekstraherbare halogenerede forbindelser, EOX.

VOX omfatter de flygtige halogenerede organiske forbindelser, som f.eks. trihalomethaner og chlorerede opløsningsmidler. VOX defineres i DIN 38414/25 [5] som de forbindelser, der kan stripes ved 60°C i 15 min. fra 100 mL prøve i en defineret flaskestørrelse og med et givet gasflow. Prøverne til VOX-analyse skal endvidere håndteres som andre prøver til bestemmelse af flygtige forbindelser: helt fyldte flasker, opbevares koldt, analyseres inden for 24 timer og ingen kemisk konservering.

EOX omfatter de lipofile halogenerede organiske forbindelser, som kan ekstraheres med et apolært opløsningsmiddel. I forbindelse med økotoxikologiske undersøgelser er der særlig opmærksomhed på disse forbindelser, idet de kan forventes at være bioakkumulerbare.

For de nævnte metoder til at bestemme organisk halogen som sumparametre gælder, at metoderne giver et signal, der er afhængigt af den molære koncentration af halogen. Dette signal omregnes altid til den tilsvarende koncentration af **chlor** i µg/L eller mg/L, idet chlores molvægt på 35,5 g/mol anvendes. Dette kan begrundes med, at chlorerede forbindelser i langt de fleste prøver vil være dominerende. Da molvægtene for brom og

iod er højere end for chlor (henholdsvis 79,9 g/mol og 126,9 g/mol), vil halogenindholdet blive undervurderet, hvis prøverne indeholder meget organisk brom eller iod.

Endelig skal det huskes ved sammenligninger mellem resultater fra specifikke målinger og målinger af AOX, at i det første tilfælde angives indholdet af den specifikke forbindelse, mens der for AOX angives indholdet af chlor i forbindelserne. Eksempelvis vil chlorphenol med en koncentration på 100 µg/L svare til et AOX-indhold på 28,5 µg Cl/L.

5.2 Princip i AOX-analyserne og henvisning til standardmetoder

Analyse for AOX i en vandprøve består af følgende principielle trin:

1. Forbehandling
2. Adsorption på aktivt kul af organiske stoffer
3. Fjernelse rester af uorganisk halogenid ved skylning med nitratoopløsning
4. Forbrænding af organisk halogen til hydrogen halogenid HX (HCl, HBr eller HI)
5. Automatiseret, microcoulometrisk titrering af dannet hydrogen halogenid

For de to øvrige hyppigt benyttede sumparametre, VOX og EOX, benyttes enten afblæsning (VOX) eller ekstraktion med opløsningsmiddel (EOX) til at isolere den ønskede del af de chlororganiske stoffer samt til at fjerne uorganisk halogenid. Metoderne afsluttes begge med de samme trin 4 og 5 som AOX-analysen. Der har været foreslået alternative metoder til både adsorption (f.eks. Tenax eller XAD [6,7]) og til detektion (f.eks. ionkromatografi eller neutronaktivering [8,9]), men ingen af disse har vundet indpas i større omfang.

Den konkrete udformning af de enkelte trin i AOX-analysen er væsentlig for de stoffer, der omfattes af analysen, samt for de mulige interferenser:

1. Forbehandlingen omfatter justering af prøvens pH til stærkt sur reaktion med salpetersyre. Dette sikrer, at sure organiske forbindelser er på ikke-ioniseret form og dermed efterfølgende bedre adsorberes på aktivt kul. Den lave pH i den forbehandlede prøve sikrer endvidere, at prøven er mikrobiologisk stabil, indtil den tages i arbejde. For prøver, der indeholder frit chlor fra en chloreringsproces, tilsættes der umiddelbart efter prøveudtagningen sulfit for at stoppe yderligere chlorering (quenching af frit chlor), således at prøvens AOX-indhold ikke øges efter prøveudtagningen. Denne sulfit tilsætning virker endvidere reducerende på interferens fra uorganisk brom og iod, hvorfor sulfit også tilsættes til øvrige prøver inden adsorption. Endelig tilsættes nitrationer for at modvirke, at chloridioner bindes til kullet.
2. Adsorptionen af prøvens stoffer på kul kan gennemføres på to forskellige måder: efter kolonne- eller rystemetoden. Ved kolonnemetoden presses vandprøven gennem 2 kulrør forbundet i serie. Kullene fra hvert rør analyseres separat. Ved rystemetoden tilsættes kullet til en kendt prøvemængde, hvorefter flasken lukkes og rystes i en time. Vandet skilles fra ved filtrering, og filteret med kul kan analyseres. Her analyseres prøven i 2 forskellige fortyndinger, hvis muligt. Formålet med at benytte 2 kulrør eller 2 forskellige fortyndinger er at kontrollere eventuel ufuldstændig adsorption, ligesom der kan fås et varsel om for højt indhold af uorganisk chlorid (se nedenfor). Både ved ufuldstændig adsorption og ved for højt chloridindhold vil der være forhøjet måling på andet kulrør eller uoverensstemmelse mellem de 2 fortyndinger. Standardmetoderne foreskriver nogle kontrolgrænser herfor. Kolonnemetoden anbefales til prøver med højt chloridindhold. Rystemetoden an-

befales til prøver med indhold af partikler, der ellers vil kunne tilstoppe kulrørene, inden tilstrækkelig prøve har passeret.

3. Skyllingen af kul efter adsorption med en opløsning af nitrater, som fortrænger uorganisk chlorid fra kullet, er et vigtigt trin, fordi det er almindeligt, at indholdet af chloridioner er i mg/L, hvor indholdet af AOX er i µg/L, altså en forskel på flere dekader. Skyllingen kan effektivt fjerne op til cirka 1 g/L chlorid, og for at nedsætte binding af chlorid under adsorptionstrinnet tilsættes nitrat som et led i forbehandlingen af prøven.
4. Forbrændingen foregår i en ovn, der er udformet som et ca. 30 cm langt kvartsrør, hvor kullene forbrændes ved en temperatur på mindst 950°C. Her omdannes organisk halogen til det tilsvarende uorganiske hydrogenhalogenid (f.eks. saltsyre) og kullet til kuldioxid. Ved hjælp af en bæregasstrøm føres den dannede syre gennem en absorber fyldt med koncentreret svovlsyre, der tørrer gasstrømmen, og videre til detektoren. Utilstrækkelig forbrændingstemperatur eller forkert sammensætning af forbrændings- og bæregas medfører for lave analyseresultater.
5. Detektionen foregår i en microcoulometrisk titreringsscelle, der automatisk bestemmer mængden af halogenidioner. Når hydrogenhalogeniderne opløses i titreringcellens eddikesyre, sker en udfældning af cellens indhold af opløste sølvioner som tungtopløseligt sølvsalt (sølvchlorid, sølvbromid eller sølviodid). Microcoulometret opretholder en konstant sølvionkoncentration i titreringsscellen ved elektrolytisk at frigive sølv fra en sølvelektrode til titreringcellens væske. Den strøm, som hermed forbruges, bestemmes og integreres over måleperioden. Det integrerede signal er proportionalt med antallet af molekyler hydrogenhalogenid tilført cellen, målt i mol, og omregnet pr. konvention til µg Cl.

Interferenser ved AOX-metoden er nærmere beskrevet i afsnit 5.3.

Der har siden 1980'erne været standardmetoder til AOX, bl.a. Standard Methods 5320 [10], DIN 38409/14 [11] og ISO 9562 [12]. Der er udarbejdet en europæisk standard EN 1485 [4], der siden 1997 har været en dansk standard, DS/EN 1485 [13]. I 2000 er denne danske standard endvidere oversat til dansk. Standardmetoderne er ikke på alle punkter overensstemmende, og der er særligt historisk betingede forskelle i de amerikanske og de europæiske versioner.

For den europæiske standard, som også er gjort til dansk standard, gælder, at metoden overordnet set er tilfredsstillende, men at standarden i sin udformning ikke er præcis nok: der opstilles valgmuligheder, som kan forventes at føre til forskellige resultater, hvis forskellige laboratorier ikke træffer samme valg.

Derudover er den europæiske metode ikke følsom nok til overvågning af grundvandet i Danmark. Detektionsgrænsen er i standarden anført til 10 µg Cl/L, mens niveauet i uforurenede grundvand typisk er 1-15 µg/L. Derfor har Miljøstyrelsen i 1994 iværksat et udredningsarbejde, der har ført til, at der foreligger en særlig metode til bestemmelse af AOX på lavt niveau [14]. Her er den væsentlige modifikation, at der tages 500 mL prøve i arbejde i stedet for 100 mL. Endvidere er valgmulighederne i den europæiske metode elimineret, idet metoden alene retter sig mod grundvand. Metoden er derudover modificeret således, at evt. VOX fjernes fra prøven ved gennemblæsning ved 60°C inden AOX-analyse. Herved er der indført en klar opdeling imellem de flygtige forbindelser og de øvrige forbindelser, således at totalindholdet af organiske halogenerede forbindelser er summen af de flygtige organiske halogenerede forbindelser plus de ikke-flygtige organiske halogenerede forbindelser (TOX = "AOX" + VOX). Tilsvarende er foreslået i USA, hvor den ikke flygtige del af AOX kaldes NP-TOX eller NPOX

[15]. Denne opdeling var en klar fordel, da metoden blev udviklet, fordi alle vandprøver fra grundvandsmoniteringen blev analyseret for både VOX og AOX i forbindelse med samme prøveudtagningsrunde. En yderligere fordel ved at bestemme VOX separat er, at den prøveopbevaring, -håndtering og -konservering, der anvendes ved AOX-analysen, ikke sikrer mod tab af flygtige forbindelser. Den udviklede metode er valideret og dokumenteret, og der er gennemført en interlaboratoriemetodeafprøvning mellem de danske laboratorier med tilfredsstillende resultat [16]. Metoden med fjernelse af VOX er benyttet for de vandprøver fra svømmebade, der er analyseret på DHI i 1999 og 2000.

Der foreligger også metoder til bestemmelse af AOX i andre prøvetyper end vand. I slam og sedimenter bestemmes AOX efter DIN 38414/18 [17]. Til saltvand findes udkast til metode DIN 38409-22: 1999, Determination of AOX in Salt Loaded Water (SPE-AOX) [18]. Her er der indført et oprensningstrin, hvor vandprøvens indhold af organiske forbindelser opkoncentreres på en styren-divinylbenzen (XAD), fastfasekolonne og uorganiske forbindelser fjernes. Herefter elueres de organiske forbindelser med methanol, methanol ekstraktet fortyndes med vand, og der fortsættes som ved almindelig AOX-analyse.

Sammenfattende om AOX analysemetoderne kan følgende fremhæves:

- AOX er en sumparameter, hvor anvendelse af en standardiseret metode er særligt central for at opnå veldefinerede, ensartede analyseresultater
- der er udarbejdet standardmetoder til bestemmelse af AOX i vand samt for andre fraktioner og matricer
- alle halogener beregnes som chlor, hvilket vil medføre for lave resultater ved f.eks. indhold af bromerede forbindelser
- der er udarbejdet en modifikation af AOX-metoden, som anvendes ved analyse af grundvand i Danmark, hvor indholdet af flygtige forbindelser fjernes inden analyse for AOX.

5.3 Interferenser fra andre forbindelser

I Dansk Standard 1485 [13] er anført følgende:

- Visse uorganiske brom- og jodforbindelser kan bindes til aktivt kul, således at de medbestemmes som AOX: positiv bias. Disse interferenser kan formindskes ved tilsætning af natriumsulfit
- Organiske brom- og jodforbindelser kan under forbrænding sønderdeles til henholdsvis frit brom og frit jod, der efterfølgende kun medbestemmes delvist i detektor: negativ bias. Disse interferenser modvirkes i et vist omfang ved anvendelse af en bæregas indeholdende CO₂
- Uopløselige uorganiske halogenider vil blive fanget i det aktive kul og medbestemmes: positiv bias
- Mange levende celler (for eksempel mikroorganismer eller alger) i prøverne kan medføre, at cellerne med deres høje indhold af uorganisk chlorid fanges i det aktive kul og medbestemmes: positiv bias. I disse tilfælde analyseres prøven tidligst 8 timer efter syretilsætning, således at alle celler er sprængt af pH og ionstyrkeeffekter
- Høje chloridkoncentrationer (> ca. 1 g/l) kan for rystemetoden medføre, at ikke al uorganisk chlorid fjernes fra det aktive kul ved vaskningen, således at restchlorid medbestemmes: positiv bias. Denne interferens kan modvirkes ved at benytte kolonnenmetoden, som er mindre følsom herfor.

Den væsentligste systematiske fejl ved AOX er analyse af vandprøver med for højt indhold af uorganisk chlorid, uden at der tages de nødvendige forholdsregler til at modvirke positiv bias.

Det er vist, at uorganisk iod i grundvandet fra Skagen og Kalundborg fører til forhøjede AOX-resultater, som ikke har sammenhæng med indholdet af halogenerede organiske forbindelser [19]. Iodindholdet i disse vandtyper er så højt, at der formodentlig ikke er mulighed for at forhindre interferens af det uorganiske iod ved AOX-bestemmelsen.

Der findes beskrevet et beregningseksempel [20], hvor bromid- og bromatkoncentrationen kan bruges til at korrigere TOX-tallet, så der ved høje indhold af bromforbindelser kan opnås et TOX-resultat, der bedre udtrykker indholdet af organisk bundet halogen. Denne fremgangsmåde kan ikke umiddelbart anbefales, idet adsorption og detektion af bromid og bromat vil variere, og dermed vil AOX-resultatet være betydeligt mere usikkert end sædvanligt.

Der er i detektionstrinnet risiko for, at andre ioner end halogenider, som danner tungt opløselige sølvsalte, f.eks. sulfid, giver for høje analyseresultater. Et eksempel på dette er en række boringer til uforurennet grundvand i Jylland [21], hvor der påvistes forhøjede værdier af DOC og AOX ved prøveudtagning i flere dybder. Årsagen viste sig at være afgivelse af en blødgører, N-butylbensulfonamid (NBSA), fra installationer af nylon. De målte værdier var indtil 74 mg/L C og 254 µg/L Cl, hvilket er 50 til 100 gange højere end det, der konstateredes i en nærliggende boring uden nyloninstallationer. NBSA indeholder ikke halogen og skulle derfor ikke give anledning til AOX, men en nærmere undersøgelse [22] viste, at svovlet i NBSA detekteres af microcoulometret og dermed giver et signal som halogen. Der er ikke en lineær sammenhæng imellem svovlindhold og signal størrelse: under en vis koncentration er der intet signal og over en anden koncentration øges signalet ikke yderligere. Dermed kan denne interferens ikke uden videre kompenseres beregningsmæssigt. Problemet er forværret i den metodevariant, der anvendes mest i Danmark til grundvand, hvor prøvemængden er øget fra 100 til 500 mL for at øge følsomheden/sænke detektionsgrænsen. Problemet antages at være generelt, således at der kan opstå positiv bias fra organiske svovlforbindelser og ved sulfidholdige vandtyper som perkolat. Det skal bemærkes, at der ligeledes er rapporteret bias fra organiske kvælstofforbindelser [23].

Sammenfattende om interferenser fra andre end halogenholdige, organiske forbindelser ved AOX kan siges:

- Meget høje chloridindhold kan føre til positiv bias
- Positiv bias fra uorganisk bromid og iodid kan ikke elimineres i alle tilfælde
- Der er dokumenteret et tilfælde, hvor en organisk svovlforbindelse gav positiv bias.

5.4 Særlige forhold ved danske målinger af AOX i svømmebassin vand

DHI – Institut for Vand og Miljø har udført enkelte målinger for AOX i svømmebassin vand. Da indholdet af de flygtige forbindelser her blev bestemt ved analyse for trihalomethaner, THM, på de samme prøver, blev prøverne til AOX efter aftale med rekvirenten strippet for at fjerne de flygtige forbindelser inden AOX analyse. Disse AOX resultater vil altså ikke indeholde bidrag fra flygtige forbindelser. Det fremgår i øvrigt af afsnit 5.2 side 7 nederst og side 8 øverst vedr. AOX og flygtige stoffer og tabel 5.4.1, at flygtige forbindelser bestemmes bedst som VOX fremfor som AOX.

Ingen af de modtagne prøver af svømmebassin vand, som er analyseret for indhold af AOX på DHI, har været tilsat sulfid ved prøveudtagningen. Dette anbefales i standard-

metoderne for at reducere indholdet af frit chlor og dermed standse yderligere dannelse af AOX inden ankomsten til laboratoriet. Netop for svømmebassin vand, hvor kloringen ikke er foretaget umiddelbart forinden prøveudtagningen, og der dermed har været lang kontaktid imellem chlor og organisk stof i vandet inden prøvetagning, forventes dannelsen af AOX efter prøveudtagningen dog at være minimal.

Ved analyse for indhold af chlor i henhold til DS 282:1990 måles der frit chlor og total chlor, og bundet chlor bestemmes som forskellen. Bundet chlor omfatter både uorganiske og organiske chloraminer. Chloraminer antages at dechloreres ved reduktion med sulfid og forventes derfor ikke medbestemt som AOX, men der er ikke fundet eftervisning af dette i den undersøgte litteratur.

Der vil ikke være interferens fra frit chlor og fra levende mikroorganismer, idet tilsætningen af sulfid fjerner overskud af frit chlor og tilsætningen af syre i mindst 8 timer før analysen sikrer, at alle celler er sprængt på grund af pH og ionstyrkeeffekter.

5.5 Eksempler på forbindelser, der medbestemmes ved AOX

Der foreligger i litteraturen omfattende tests af genfindning af modelforbindelser, men det skal bemærkes, at disse kun kan sammenlignes, såfremt der er benyttet eksakt samme standardiserede analysemetode.

Et eksempel (tabel 5.4.1) er en test for genfindning af AOX, EOX og VOX for en udvalgt gruppe modelstoffer med metoder, der for AOX og EOX ligger tæt på de metoder, som benyttes på DHI i dag [19].

De bemærkes, at for de flygtige forbindelser, er der et tydeligt billede af at, disse bestemmes bedst ved en VOX analyse, idet procedurerne for AOX analysen ikke sikrer mod fordampningstab.

Efter gennemførelsen af disse undersøgelser er VOX-metoden modificeret til direkte overførsel fra afstripping til forbrænding, så der ikke længere er lav genfindning for dichlormethan og vinylchlorid. For AOX bestemtes de flygtige forbindelser med lav genfindning, især for vinylchlorid, freon 113 og dichlormethan. Dichlormethan vides at adsorbere dårligt til kul fra vand, vinylchlorid mistes formodentlig på grund af den ekstreme flygtighed, mens freon er vanskeligt forbrændbart. Ved separat bestemmelse af de flygtige forbindelser og efterfølgende bestemmelse af AOX på strippede prøver forsvinder denne effekt. Hexachlorbenzen gav en lav genfindning, formodentlig fordi stoffet er vanskeligt forbrændbart. Den stærke syre Dalapon, 2,2-dichlorpropansyre, med en pK_a på 1,74-1,84 genfandt dårligt, formodentlig på grund af at adsorptionsforholdene ved pH på 2 er ugunstige for denne forbindelse.

De halogenerede eddikesyrers genfindning er undersøgt ved TOX-analyse i henhold til EPA/EMSL Method 450.1 [24]. Genfindingerne var ensartet høje med et gennemsnit på 85% (tabel 5.4.2). Det anføres i referencen, at monochloreddikesyre i andre undersøgelser er bestemt med 0% genfindning, hvor monochloreddikesyre i denne undersøgelse gav 75% genfindning.

Forbindelse	AOX %	EOX %	VOX %
Dichlormethan	14	< 2	< 5
Tetrachlormethan	67	5,0	87
Cis-1,2-Dichlorethylen	65	< 2	73

Vinylchlorid	< 5	< 2	< 5
1,1,1-Trichlorethan	54	3,8	77
1,1,2-Trichlorethan	77	-	84-90
1,1,2-Trifluortrichlorethan	< 5	< 2	14
Trichlorethylen	64	6,7	87
Chlorbenzen	86	32	86
Brombenzen	79	-	104
1,2,4-trichlorbenzen	-	72	-
Hexachlorbenzen	50	61	-
2,4-Dichlorphenol	100	32	< 5
2,4,6-trichlorphenol	102	-	-
Pentachlorphenol	73	86	-
2-Chloranilin	102	3,2	-
Lindan	87	109	9,9
Aldrin	-	80-98	-
DDT	-	73	-
Heptachlor	-	73	-
Atrazin	96	10	-
Dichlorprop	88	< 2	< 5
Dalapon	59	< 2	-
PCB	76	75	-

Tabel 5.4.1 Genfindning af halogenerede organiske forbindelser ved AOX-, EOX- og VOX-analyse af syntetiske vandprøver på niveau 1-10 µg Cl/L [19]. Der er nu foretaget enkelte rettelser af fejl i den oprindelige tabel.

		Højt niveau ~ 300 µg/L		Lavt niveau ~ 60 µg/L	
		genf. %	SD%	Genf. %	SD%
MCAA	mono-chlor-eddikesyre	86	15	64	30
MBAA	mono-brom-eddikesyre	100	11	89	16
DCAA	di-chlor-eddikesyre	92	6	83	25
TCAA	tri-chlor-eddikesyre	84	6	79	9
BCAA	brom-chlor-eddikesyre	96	3	85	14
DBAA	di-brom-eddikesyre	97	9	93	7
DBCAA	di-brom-chlor-eddikesyre	77	6	79	1
TBAA	tri-brom-eddikesyre	80	3	87	13
DCBAA	di-chlor-brom-eddikesyre	89	5	87	7

Tabel 5.4.2 Oversigt over genfindning og præcision af TOX for 9 forskellige halogenerede eddikesyrer med metode EPA/EMSL Method 450.1

Summen af de enkelte halogenerede organiske forbindelser, som kan identificeres ved brug af specifikke analyser (f.eks. GC, GC-MS, HPLC), er meget ofte mindre end summen af de halogenerede forbindelser bestemt ved AOX. Det kan være resultatet af, at der ved en given undersøgelse ikke er foretaget et rigtigt valg af specifikke analysemetoder, men generelt er der blandt de halogenerede organiske forbindelser målt som AOX en væsentlig del, der ikke kan gøres rede for. Et eksempel er analyse af lossepladsperskolat, hvor der typisk findes langt højere AOX, end summen af de specifikke forureningsstoffer betinger, på grund af et højt indhold af chlorholdige humusstoffer dannet ved den mikrobielle omsætning i lossepladsen [25]. Generelt skyldes uoverensstemmelsen imellem AOX og summen af identificerede, haloorganiske forureninger 3 forhold:

- Der findes i prøven en stor mængde af chlororganiske stoffer, som hver især er i koncentrationer under de specifikke analysemetoders detektionsgrænser, men som samlet giver et betydeligt bidrag til AOX
- Der findes i prøven stoffer, hvor der ikke findes velegnede analysemetoder, typisk polære stoffer og chlorerede humusstoffer
- De specifikke analysemetoder, som benyttes, er ikke tilstrækkeligt bredspektrede til at måle for alle haloorganiske forureningsstoffer, typisk indgår polære stoffer og nedbrydningsprodukter ikke.

Sammenfattende gælder, at:

- AOX er tæt på en metode til bestemmelse af totalindhold af chlor i organiske stoffer i vand
- gode genfindinger for både polære og apolære forbindelser ses for AOX
- der kan være problemer med flygtige, med vanskeligt forbrændbare og med stærkt sure forbindelser
- ved EOX og VOX genfindes henholdsvis lipofile stoffer og flygtige stoffer som forventet ud fra metodernes karakteristika
- som for andre sumparametre er det metoden, der fastlægger, hvilke stoffer der medbestemmes, hvorfor anvendelse af en standardiseret metode er central
- flygtige forbindelser vil ikke blive bestemt fuldstændigt ved AOX, medmindre der træffes særlige foranstaltninger. Derfor er de flygtige forbindelser fjernes forinden analyse ved de danske målinger på bassin vand
- flygtige, halogenerede forbindelser bør derfor bestemmes som VOX, såfremt de ønskes bestemt som sumparameter.

6. DANNELSE AF HALOGENEREDE FORBINDELSER VED CHLORERING

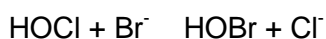
Siden Rook i 1974 viste, at der dannes trihalomethaner (THM) ved chlorering af vand indeholdende naturligt organisk stof ("humus") [26], er isoleret en bred vifte af biprodukter ved chlorering: desinfection by products, DBP. Den store interesse skyldes, at chlorering på den ene side er et effektivt middel til at fjerne patogener fra for eksempel drikkevand, mens en række af biprodukterne på den anden side er miljø- og sundhedsmæssigt betænkelige. Hovedvægten på undersøgelser af chloreringsbiprodukter har været rettet imod chlordesinfektion af drikkevand og i mindre omfang på behandling af spildevand.

6.1 Chloreringsprocessen

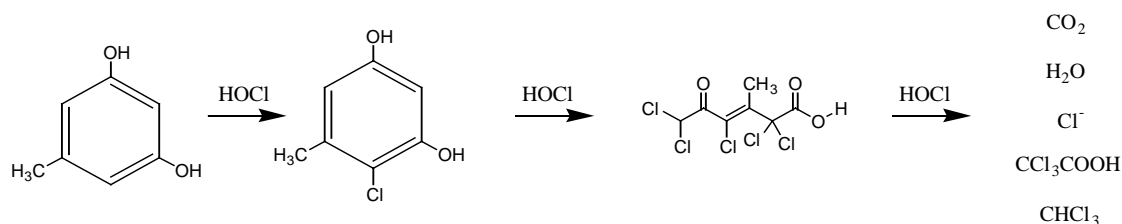
Under anvendelse af chlogas eller hypochlorit, som er standard for desinfektion i svømmebade (afsnit 4), virker chlor som et kraftigt oxidationsmiddel, under alle omstændigheder via hypochlorit efter [27]:



I naturlige vandtyper findes i reglen et lavt indhold af bromid, hvorved også dannes hypobromit:



Begge stoffer kan oxidere organisk stof, idet der samtidig indføres chlor- eller bromatomer i de organiske molekyler [28,29] (figur 6.1.1).



Figur 6.1.1 Skematisk, ikke afstemte reaktionsligninger for dannelse af chlororganiske stoffer under chlorering, efter [28,29].

Phenoler, som de viste, ligner strukturmæssigt de humusstoffer, som er en del af det naturlige organiske stof i vand. Som det ses, dannes ved chloreringen en blanding af en række chlororganiske stoffer, foruden chlorid, vand og kuldioxid, ligesom der kan dannes bromerede organiske stoffer. Det er chloreringsbetingelserne, der primært bestemmer, hvor langt reaktionen forløber, og hvilke stoffer der dannes. Kun en mindre mængde af den tilsatte mængde chlor ender som organisk bundet chlor, mens det meste bliver reduceret til chlorid [30].

Undersøgelser af vand fra et fransk drikkevandsbehandlingsanlæg viste, at det organiske chlor for denne vandtype ikke sad i den aromatiske struktur, men snarere i alifatiske forbindelser eller alkylkæder af mere komplekse forbindelser [31].

De to almindelige oxidationsmidler chlor og chloramin har forskellige mekanismer [30], idet chlor kan oxidere organiske forbindelser og bindes i de organiske molekyler, men også ende som uorganisk chlorid (se ovenfor), mens chlor fra chloramin altid vil ende i de organiske molekyler.

6.2 Eksempler på organiske stoffer dannet ved chloreringsprocessen

Undersøgelser af dannelse af disinfection by-products, DBP, i svømmebade ved pilotforsøg [32] har vist, at de to væsentligste parametre for dannelse af trihalomethaner, THM, og chloraminer er antal personer, der har badet, samt dosis af chlordesinfektionsmiddel tilsat. Desuden viste massebalancestudier, at en stor del (40-60%) af det organiske stof og chlor, som blev tilsat, ikke kunne findes som eksempelvis THM, men formodentlig fandtes som chlorerede syrer af forskellig art i vandet.

I en Japansk undersøgelse [33] af svømmebassin vand fra 30 svømmehaller og 16 fri-luftsbade blev TOX og indholdet af trihalomethaner, THM, bestemt (Tabel 6.2.1).

	TOX µg Cl/L	THM µg/L	THM : TOX %
Indendørs	438-2800	21-195	3,5-10
Udendørs	115-1170	7-127	4,8-19

Tabel 6.2.1 TOX og THM i vand fra japanske svømmebade [33].

I begge typer var der et bemærkelsesværdigt højt indhold af chloroform og ingen bromoform. Efter udskiftning af vandet var der en signifikant øgning af indholdet af TOX og THM, ligesom der var en klar sammenhæng mellem TOX og øvrige vandkvalitetsparametre som permanganattal, chlorid, ledningsevne og især TOC.

Yderligere information om sammensætning og styrende faktorer for dannelse af DBP ved chlorering kan findes i undersøgelser med relation til drikkevand.

I Standard Methods findes et afsnit om halogenerede forbindelser: 5710 Formation of Trihalomethanes and Other Disinfection By-Products [34]. Her anføres, at følgende forbindelser kan dannes ved chloring: trihalomethaner, halogenerede eddikesyrer og halogenerede nitriller ved reaktion med naturligt forekommende stoffer som humussyrer og fulvussyrer. Det anføres, at det naturlige indhold af bromid i vandet vil føre til dannelse af bromerede forbindelser. Med et forhold mellem chlorid:bromid på 40:1 vil der dannes lige store molære mængder af organisk chlor og brom. Er der mindre mængder bromid tilstede, vil der i forbindelser med mere end et halogenatom være mulighed for alle tænkelige kombinationer af chlor og brom, eksempelvis trihalomethanerne: chloroform (CHCl_3), dichlorbrommethan (CHCl_2Br), chlordibrommethan (CHClBr_2) og bromoform (CHBr_3).

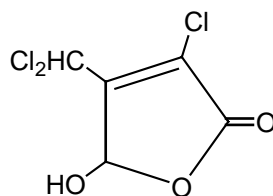
I Standard Methods 5710 anføres det, at koncentrationen af halogenerede forbindelser generelt stiger med reaktionstiden, men der er undtagelser: hvis pH er høj vil der ikke dannes trichloreddikesyre, ligesom di-halo-eddikesyre hurtigt når et maksimum og derefter begynder at hydrolyseres. Nogle forbindelser, som bromerede eddikesyrer, er ustabile og vil nedbrydes ved opbevaring.

Standard Methods 5710 anfører de mest almindelige desinfektionsbiprodukter som vist i tabel 6.2.2.

Gruppe	Specifikke forbindelser
Trihalomethaner	Chloroform, trichlor-methan (CHCl_3) dichlor-brom-methan (CHCl_2Br) chlor-dibrom-methan (CClBr_2) bromoform, tribrom-methan (CHBr_3).
Trihalogeneddikesyre	Trichlor-eddikesyre (CCl_3COOH) Dichlor-brom-eddikesyre ($\text{CCl}_2\text{BrCOOH}$) Chlor-dibrom-eddikesyre ($\text{CClBr}_2\text{COOH}$) Tribrom-eddikesyre (CBr_3COOH)
Dihalogeneddikesyre	Dichlor-eddikesyre Chlor-brom-eddikesyre Dibrom-eddikesyre
Monohalogeneddikesyre	Chlor-eddikesyre Brom-eddikesyre
Chloralhydrat	
Dihalogenacetonitril	Dichlor-acetonitril, $\text{CHCl}_2\text{-CN}$ Chlor-brom-acetonitril Dibrom-acetonitril
Chlorketon	1,1,1-trichlor-propanone, $\text{CCl}_3\text{-CO-CH}_3$
Chloropicrin	Chlor-picrin, trichlor-nitro-methan, CCl_3NO_2
Cyanogen chlorid	
DOX/TOX	

Tabel 6.2.2 Mest almindelige biprodukter ved chlorering efter Standard Methods [34].

Det skal her bemærkes, at stoffet MX i tabel 4.1, som er et trivialnavn for 3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2-(5H)-furanon (figur 6.2.1), er det stærkeste mutagen, der dannes ved chlorering af drikkevand, og er fundet at udgøre 20-50% af den mutagene effekt af chloreret drikkevand [35,36].



Figur 6.2.1 Kemisk struktur af det stærkeste mutagen i chloreret drikkevand, MX [36].

Standard Methods 5710 anfører tillige metoder til bestemmelse af Disinfection By-Products Formation Potential og Trihalomethane Formation Potential, hvor vandprøver behandles under specificerede betingelser i en specificeret periode med en kendt mængde chlor, og de dannede produkter derefter bestemmes.

I en undersøgelse af dannelse af DBP blev 33 specifikke forbindelser dækkende 4 trihaloemethaner, THM, 9 halogenerede eddikesyrer, HAA's, 4 halogenerede acetonitriler, 2 haloketoner, chloropicrin, 13 aldehyder og bromate bestemt sammen med sumpametrene TOX, TOCl og TOBr [37]. Undersøgelsen blev gennemført på ultrarent vand tilsat fulvussyrer til 3 mg/L TOC, med og uden indhold af bromid i 0,1 mg/L, samt med fire almindeligt anvendte desinfektionsmidler: chloramin, chlordioxid, chlor og ozone. Indholdet af TOX var størst efter behandling med chlor (tabel 6.2.3). Derudover viser tabellen, at kun 50% af TOX blev identificeret ved chlorbehandling og endnu mindre for de øvrige desinfektionsmidler.

	Chloramin	ClO ₂	Cl ₂	O ₃
TOX, µg/L Cl	155	61	572	6
TOCl, µg/L Cl	143	25	534	0
TOBr, µg/L Cl	12	36	38	6
Uidentificeret, %	82,9	71,5	51,5	91,7
HAA, %	10,8	25,3	11,9	7,1
THM, %	3,9	2,5	35,6	1,1
Other, %	2,3	0,6	0,9	0,0

THAA, total halogeneret eddikesyre, TTHM, total trihalomethan, identificeret som % af TOX vist.

Tabel 6.2.3 Dannelse af DBP ved desinfektion med 4 forskellige metoder af fulvussyrer, TOC 3 mg/L, i vand [37]/.

Information om dannelse af chlorerede organiske forbindelser kan endvidere fås i litteraturen om stoffer dannet ved chlorering af træmasse i celluloseindustrien. I et review over en række gennemførte undersøgelser vedrørende chlorblegning af papirmasse med chlor [38] findes en gennemgang af de påviste chlorerede forbindelser. Der skelnes traditionelt i denne type af undersøgelser imellem AOX, der bestemmes i et vandigt ekstrakt, EOX, der bestemmes efter ekstraktion med et opløsningsmiddel, og endelig ikke-ekstraherbare organiske forbindelser. Afhængigt af trætypen udgjorde den udvaskelige del, AOX, mindre end 10% og den ekstraherbare del, EOX, ca. 50% af total organisk chlor. Mere end 80% af EOX var lipofilt og havde en log P_{OW}, som var større end 4, hvilket angiver, at der var tale om bioakkumulerbare forbindelser. Endvidere var der en del af EOX med log P_{OW} større end 6,2. Strukturundersøgelser med NMR-teknik viste, at der var et meget lavt indhold af aromatiske forbindelser i de undersøgte ekstrakter. Der blev identificeret linolsyre med op til 4 chloratomer.

Chlorering af vand med indhold af organisk stof anvendes desuden udbredt for udløb fra renseanlæg [39], især hvor vandet skal anvendes til kunstvanding af markafgrøder eller til f.eks. infiltration med henblik på grundvandsdannelse. I chloreret spildevand blev identificeret nogle af indholdsstofferne [39]: chlorerede alkoholer, ketoner og syrer, mens der ved chlorering af overfladevand og modelhumusstoffer mest dannedes THM og halogenerede eddikesyrer, HAA.

I behandlet overfladevand fra forskellige lokaliteter i USA blev forholdet mellem TOX og specifikke forbindelser undersøgt [40]. Det viste sig, at forholdet var næsten konstant, når det beregnedes på basis af vandets indhold af organisk kulstof: 220 µg TOX dannet pr. mg TOC ved chlorering ved pH 7,0 ved et Cl₂-C forhold på 4-5 (mg /mg forhold) og en behandlingstid på 72 timer. Endvidere viste det sig, at uafhængigt af kilden udgjorde CHCl₃ omtrent 20% af TOX, trichloreddikesyre 18% og dichloreddikesyre 6 % af TOX, mens trichloracetone og dichloracetone udgjorde mindre end 1 %. Tilsammen udgjorde disse forbindelser 44% af det målte TOX, hvilket svarer til resultaterne af tidligere undersøgelser. I de tilfælde, hvor yderligere forbindelser er identificeret med avancerede analyser, udgjorde den del, som er identificeret højst omkring 50 %. Forholdet mellem TOX og THM afhang af den øvrige vandbehandling og lå imellem 29% og 44% THM i forhold til TOX.

I en anden undersøgelse af behandlet drikkevand fra 10 lokaliteter i USA [41] omfattende flod-, sø- og grundvand bestemtes indhold af trichloreddikesyre, TCA, på 4 – 54 µg/L med en medianværdi på 30 µg/L. TOX blev målt til 146 – 566 µg Cl/L med en medianværdi på 350 µg Cl/L. TCA-indholdet udgjorde mellem 2 og 10 % af TOX-indholdet, med en medianværdi på 6 %. Der kunne etableres en lineær regression mellem TCA- og TOX-koncentrationerne med regressionskoefficient, R = 0,861.

I Tama River, der udmunder i Tokyo, er der målt dannelse af THM og TOX på 8 lokaliteter op ad floden [42]. Ved behandling med 10 mg/L chlor i 24 timer var dannelsespotentialerne henholdsvis 22 – 64 for THM og 112-200 µg/L for TOX.

I Galilæa søen i Israel, der har højt indhold af bromid (1,9 mg/l), påvistes bromerede organiske forbindelser ved chlorering [28]. 3 bromerede haloeddikesyrer blev påvist i høje koncentrationer. THM og haloeddikesyrer udgjorde 75 % af TOX, og over 85 % af TOX var bromerede forbindelser. Tribromeddikesyre kunne omdannes til bromoform, ligesom det ses for dannelsen af chloroform fra trichloreddikesyre.

I atomkraftværker i USA, der ligeledes benytter chlorering til deres kølevand [43], er der identificeret THM, chlor- og bromphenoler og TOX (alternativ, nu forældet, metode med adsorption på XAD i stedet for på aktivt kul). I chloreret kølevand fra flodvand eller havvand identificeredes 21 chlor- og bromphenoler med indtil 3 halogenatomer, samt 2 nitro- og 1 ethoxybromphenol. Totalindholdet af chlorphenoler var ca. 1 µg/L, af THM 0,5-2,8 µg/L og af TOX 2-4 µg/L. Den væsentligste forskel på havvand og ferskvand var, at der især var bromerede forbindelser i havvand, formodentlig på grund af det højere indhold af uorganisk brom i havvand.

6.3 Styrende faktorer for dannelse af halogenerede organiske stoffer ved chlorering

I en gennemgang af forskellige desinfektionsmidlers effektivitet og DBP-dannelse konstateredes, at dannelsen af flygtige THM og af ikke-flygtigt TOX, NPTOX, giver en fordeling med 1,5 – 11 gange mere NPTOX end THM [30]. I artiklen fremhæves, at den traditionelle regulering af chlordesinfektionsprocessen for drikkevand ved hjælp af THM-indholdet ikke er hensigtsmæssig, fordi THM kun udgør en mindre del af de chlo-

erede organiske forbindelser, som ønskes undgået. Eksempelvis danner chloraminer mindre THM, men ikke mindre TOX. Til gengæld er chloraminer mindre effektive til desinfektion. Dette perspektiveres af, at forfatteren anser NPTOX for at være den mest betænkelige del af DBP på grund af høj carcinogen effekt (sammenlign med den kraftige carcinogene effekt af MX, som vil findes i NPTOX-fraktionen), mens den flygtige del af TOX, PTOX, hovedsageligt vil være THM. Det bemærkes tillige, at ved chlorbehandling falder dannelsen af THM moderat med faldende pH, mens dannelsen af TOX stiger voldsomt. Selv om TOX-dannelsen ved chlordesinfektion ikke i sig selv er reguleret, er det altså god praksis at kontrollere TOX-dannelsen ud over THM-dannelsen.

I en undersøgelse af chlorering af ikke-nitrificeret spildevand med indhold af ammonium dannedes chloraminer og ikke-flygtigt organisk halogen, mens der i nitrificeret spildevand, uden ammonium, dannedes store mængder af TOX og THM [39]. Undersøgelserne viste, at ved tilstedeværelsen af ammonium opnåedes et gennemsnitligt forhold TOX/DOC på 7,5 µg Cl/mg C og lave indhold af THM og HAA. Ved chlorering af nitrificeret spildevand opnåedes et gennemsnitligt forhold TOX/DOC på 49 µg Cl/mg C. Forskellene i dannelse af DPB på de forskellige typer af spildevand skyldes formodentlig, at ammonium i vandet reagerer med tilsat chlor, hvormed chloreringseffekten reduceres [30]. En lavere dannelse af DBP i vand med højt indhold af ammonium kan altså være samtidig med en lavere desinfektionseffekt.

Undersøgelsen af behandlet overfladevand [40] viste, at der var en god relation mellem både potentialet for dannelsen af THM (THMFP) og for dannelsen af TOX (TOXFP) og vandets indhold af organisk stof bestemt som TOC eller som UV-absorption ved 254 nm på en sur prøve. Eksempelvis var korrelationen mellem TOXFP og TOC bestemt på 59 prøver:

$$\text{TOXFP } [\mu\text{g Cl/L}] = 152 (\pm 13,8) \text{ TOC } [\text{mg C/l}] + 222 (\pm 217), R = 0,825,$$

Et indhold af TOC på 10 mg C/L forudsiges at kunne føre til et indhold af TOX på 1742±355 µg Cl/L.

Korrelationen mellem THMFP og TOC bestemt på 59 prøver var:

$$\text{THMFP } [\mu\text{g /L}] = 54 (\pm 4,8) \text{ TOC } [\text{mg C/l}] + 46,6 (\pm 76,5), R = 0,828,$$

Et indhold af TOC på 10 mg C/L forudsiges at kunne føre til et indhold af THM på 587±125 µg/L.

Tilsvarende er effekten af procesfaktorer som organisk stof indhold i vandet (TOC), det organiske stofs sammensætning (karakteriseret ved absorption af ultraviolet lys, UV, ved 254 nm), pH, chlordosis, temperatur og tid beskrevet i sæt af ligninger for forskellige DBP [44]. Det skal bemærkes, at denne type generaliseringer skal anvendes med varsomhed, idet betingelser, der ligger uden for det datasæt anvendt i opstillingen af ligningerne, kan gøre ligningerne upålidelige. Et eksempel på ligning for dannelse af chloroform (CHCl₃) og trichloreddikesyre (TCAA) er vist nedenfor:

$$\text{CHCl}_3 (\mu\text{g/L}) = 0,278 * (\text{TOC} * \text{UV-254})^{0,616 *} (\text{Cl}_2)^{0,391 *} (\text{T})^{1,15 *} (\text{t})^{0,265 *} (\text{pH}-2,6)^{0,8 *} (\text{Br} + 1)^{-2,23}$$

$$\text{TCAA } (\mu\text{g/L}) = 87,182 * (\text{TOC})^{0,355 *} (\text{UV-254})^{0,901 *} (\text{Cl}_2)^{0,881 *} (\text{t})^{0,264 *} (\text{pH})^{-1,732 *} (\text{Br} + 1)^{-0,679}$$

Ligningerne beskriver, at både chloroformdannelse og dannelse af trichloreddikesyre stiger med stigende indhold af organisk stof i råvandet, med chlordosis, med reaktionstid og med temperaturen (indgår kun for chloroform). Chloroformdannelsen stiger med

pH, mens TCAA-dannelsen falder med pH. Bromid mindsker dannelsen af de fuldt chlorerede DBP, fordi der i stedet dannes de analoge bromerede stoffer.

Den parameter, som primært er variabel med henblik på nedbringelse af dannelsen af DBP, er altså mængde og art af det organiske stof. Chlordosis kan ikke nedbringes under den effektive værdi, pH og temperatur kan ikke justeres uden gener for brugerne, og reaktionstid kan kun nedbringes ved at øge dimensionerne i behandlingsanlægget.

I undersøgelsen af behandlet overfladevand [40] sås det, at traditionel vandbehandling med flokkulering og bundfældning reducerede TOC og dermed THMFP og TOXFP med 50 %.

I drikkevandsbehandlingsanlæg i Frankrig [31] er undersøgt fordelingen på forskellige molekylfraktioner med gelfiltrering, gel permeation kromatografi, GPC, før og efter chlorering (tabel 6.3.1).

Sandfiltreret vand	Molekylvægt fraktion	% TOC	% TOX	TOX/TOC (µg/mg)
før chloring	> 5000	16	2	10-15
	1000-5000	32	27	100
	<1000	52	71	170
efter chloring	> 5000	21	2	10-15
	1000-5000	41	42	180
	<1000	38	56	260

Tabel 6.3.1 Molekylvægtsstørrelse af TOC og TOX før og efter chlorering [31].

I det ikke-chlorerede vand var kun 2 % af TOX i den tungeste fraktion, og efter chlorering var dette uændret. Altså reagerede denne fraktion begrænset med chlor, mens de 2 letteste fraktioner reagerede mest med chlor. Mere specifikt blev nogle modelstoffers TOX-dannelsespotentialer, TOXFP, testet ved at behandle med 1 mg chlor pr mg stof i 24 timer (tabel 6.3.2).

	TOX/TOC (µg/mg)
Dextran, MW 40.000	34
Protein, BSA	60
Humic Acid	86
Fulvic Acid	116

Tabel 6.3.2 TOXFP for forskellige typer af organisk stof [31].

Ved hjælp af pyrolyse GC/MS kunne det vises [31], at den tunge fraktion af TOC (tabel 6.3.1) var domineret af kulhydrater og proteiner snarere end af polyhydroxyaromater (humus- og fulvussyrer). Den tunge fraktions ringe dannelse af TOX kan dermed forklares ud fra proteins og kulhydraters mindre TOXFP, som det fremgår for dextran (kulhydrat) og protein i tabel 6.3.2. Dette antyder, at vand med et mindre indhold af humus og et højere indhold af kulhydrater og proteiner, som eksempelvis forventet i svømmebade, vil give en lavere produktion af DBP end beregnet ud fra ligningerne ovenfor.

Hovedfraktionen af TOX var lavmolekylære forbindelser (tabel 6.3.1), MW < 1000, hvor de fleste af disse forbindelser kunne ikke analyseres ved almindelig GC og kunne ikke ekstraheres med konventionelle teknikker [31], hvilket er typisk for polære forbindelser.

Dette forklarer, hvorfor det normalt ikke er muligt at redegøre for al TOX ved specifikke analyser.

Chlorering af 22 forskellige aminosyrer og nogle veldefinerede oligo- og polypeptider (proteiner) har vist [31,45], at frie aminosyrer og proteiner krævede høj chlordosis, hvor chlor behovet varierede fra 2,5 – 16 mol Cl₂/mol stof. De frie aminosyrer viste sig at have lavt THMFP, men et højt TOXFP. Forfatteren anfører, at da aminosyrekoncentrationen i drikkevand kan variere fra få nanomol til adskillige hundrede nanomol pr. liter, må det forventes, at disse forbindelser udgør en betydelig del af chlorbehovet i forbindelse med behandling af drikkevand.

Til nærmere at anslå TOX-dannelsespotentialer af det organiske stof i vand er foreslået UV-spektrofotometri [46], idet der måles på det fald i UV-absorbans af naturlige organiske forbindelser (NOM), der sker ved chlorering. Faldet i UV-absorbans afbildet imod bølgelængden kaldes et differential UV-spektrum. Mens konventionelle UV-spektre af NOM stort set kun viser en jævnt faldende kurve uden megen reel information, viser differential UV-spektre af NOM et bemærkelsesværdigt billede typisk for en bred vifte af vandtyper og chloreringsbetingelser med et maksimum ved 272 nm. Størrelsen af faldet i absorbans er en indikator for potentialer for TOX-dannelse ved chloreringen, idet UV-målingen reelt foretages på den del af molekylet, der også reagerer med chlor. Fordi den indledende reaktion mellem chlor og NOM medfører, at hovedparten af den tilførte chlor bliver inkorporeret i det organiske molekyle, giver viden om graden af tidligere chlorering målt ved differential UV-spektrofotometri mulighed for at forudsige potentialer for fortsat DPB-dannelse, for eksempel i vand under konstant chlorering i et svømmebad. Dette understøttes af den registrerede stigning i dannelse af TOX og THM i japanske svømmebade efter vandudskiftning og dermed tilførsel af frisk organisk stof (se tidligere i dette afsnit).

Sammenfattende kan siges om de forbindelser, der dannes ved chlorering af vand, samt om processerne, at

- ved chlorering af vand indeholdende organisk stof dannes chloreringsbiprodukter, DBP
- af totalt dannet DBP målt ved AOX kan i bedste fald identificeres 50 %
- der identificeres primært trihalomethaner, halogenerede eddikesyrer, chloropicrin, chlorketoner, chlornitriller, chlorphenoler og chloraminer
- der dannes ved chlorering mindst 1 potent mutagen, MX, som ikke indgår i THM, men i AOX
- trihalomethaner kun udgør en mindre del af DBP/AOX, og analyse herfor er ikke nok til at følge dannelsen af chlorerede forbindelser
- der er en klar sammenhæng mellem mængden og arten af organisk stof til stede og mængden af AOX der dannes
- pH, chlordosis, chloreringsmiddel, temperatur, chloreringstid og andre stoffer til stede påvirker DBP dannelsen
- AOX målinger og differential UV-spektrofotometri kan være supplerende styreparametre for chloreringsprocesser

7. AOX OG CHLORORGANISKE STOFFER I MILJØET

Halogenerede forbindelser er ofte identiske med menneskeskabte miljøfremmede forbindelser, eksempelvis:

- Chlorerede opløsningsmidler
- Chlorerede pesticider
- Chlorphenoler
- Bromerede flammehæmmere
- PCB
- Dioxiner
- DBP = desinfektion by-products

De chlorerede organiske forbindelser betragtes traditionelt som uønskede i miljøet. Chlororganiske stoffer er som gruppe opført på EU's liste over stoffer, der så vidt muligt skal undgås, ligesom der er 10 halogenerede stoffer/stofgrupper på den danske liste over uønskede stoffer [47].

En række chlorerede organiske stoffer har erkendte egenskaber, der er betænkelige med hensyn til miljø og sundhed: giftighed, persistens, bioakkumulerbarhed, kræftfremkaldende effekt og mutagenicitet. Risici ved stofferne varierer afhængig af det enkelte stofs egenskaber fra fuldstændig uproblematisk (f.eks. chlorholdige humusstoffer, se afsnit 7.1) til stærkt problematiske stoffer (f.eks. MX, se afsnit 6). Det er således nødvendigt at foretage en differentieret vurdering af de enkelte stoffer.

7.1 Naturlige forbindelser og baggrundsniveauer af AOX i ferskvand

Det er igennem de seneste 15 år erkendt, at halogenerede organiske stoffer også optræder som naturlige stoffer i miljøet. Dette har ikke i sig selv en betydning for vurderingen af risici for miljø og sundhed, idet stoffer er lige giftige eller ugiftige, om de kommer fra naturen eller er menneskeskabte. På den anden side skal baggrundsniveauet for en række stoffer tages i betragtning, når der opstilles krav til koncentrationer og udledninger af stoffer, som forekommer naturligt.

De naturligt forekommende chlororganiske stoffer dannes først og fremmest af organismer i havet (primært bromerede og ioderede stoffer), af svampe og planter, der lever på land (primært chlorerede stoffer), samt ved naturlig nedbrydning af organisk stof i jord, lossepladser mv (primært chloreret humus, chloroform og formodentlig trichloreddikesyre).

Af relevans for denne rapport er først og fremmest, at ferskvand indeholder et måleligt AOX på grund af naturligt indhold af chlorerede humusstoffer, samt at chloroform kan findes i grundvand af naturlige årsager.

Et landsdækkende dansk måleprogram viste [19], at baggrundsniveauet for AOX i uforurenede grundvand i Danmark var 1-15 µg/L. For grundvandsmagasiner i marine, postglaciale lag, samt for meget humusholdige grundvandstyper, blev der fundet højere værdier af AOX, uden at der var tale om forurening. Der blev analyseret 142 grundvandsboringer, hvor AOX indholdet i 90 % af prøverne var under 15 µg/l, i 5 % mellem 15 og 29 µg/L og i 5 % over 30 µg/L med et gennemsnit på 7 µg/L [48]/. Der blev målt EOX og VOX i de samme prøver, men her fandtes kun værdier over detektionsgrænserne i få boringer, formodentlig i forbindelse med forurening. Forhøjede AOX-niveauer

blev fundet i grundvand fra magasiner med lav pH og høj nitrat koncentration i forbindelse med højt indhold af organisk kulstof (dvs.: med højt indhold af humusstoffer). Det er dokumenteret, at det målelige AOX i uforurenede grundvand primært skyldes chlorerede humusstoffer [19,38]. Det betyder, at naturligt baggrundsindhold af halogenerede organiske forbindelser skal indgå i overvejelserne, når AOX benyttes som indikator for menneskeskabt grundvandsforurening.

I en undersøgelse af grundvand under Klosterhede Plantage i Nordjylland er det påvist, at chloroform i koncentrationer op til 2,7 µg/L kan findes i uforurenede grundvand [49]. Chloroformen dannes i jorden og diffunderer ned til grundvandet. Der er upublicerede oplysninger om op til 10 µg/L chloroform i uforurenede, terrænnære grundvandsmagasiner i Danmark.

I ikke-industrielt overfladevand i Sverige [50] blev indholdet af AOX bestemt til 10 - 50 µg/L. Sammensætningen af de halogenerede forbindelser blev undersøgt ved molekylfraktionering, og det viste sig, at egenskaberne for AOX lignede egenskaberne for det organiske stof som sådan. Ved en undersøgelse af chlorerede strukturelle elementer i højmolekylært organisk stof fra uforurenede vand og fra spildevand fra celluloseblegning blev fundet flere lighedspunkter [51]. Efter en oxidativ nedbrydning kunne de samme mono- og dichlorerede forbindelser identificeres. Hovedparten af AOX i uforurenede overfladevand tilskrives aromatisk bundet chlor i fulvussyrer (én fraktion af humusstoffer) [50].

I Tama River-undersøgelsen (se afsnit 6.2) blev der i ubehandlet flodvand fundet 2 – 5 µg/L THM og 7 – 33 µg/L TOX med tendens til stigende værdier nedstrøms [42]. Resultaterne fra de enkelte stationer er gennemsnit af 8 prøveudtagninger fordelt over 22 måneder.

I nedbør er fundet niveauer på 2 - 10 µg/L AOX med de laveste koncentrationer i den nordlige, mindst industrielt belastede del af Sverige [52]. Blandt de væsentligste identificerede stoffer var: dichlornitromethan (muligvis dannet ved forbrændingsprocesser eller i atmosfæren), tris(2-chlorethyl)phosphat (en flammehæmmer) og chloreddikesyrer (atmosfæriske nedbrydningsprodukter af chlorerede opløsningsmidler).

I 1999 blev der på VKI analyseret 67 indløbsprøver og 64 udløbsprøver fra kommunale rensningsanlæg i forbindelse med det landsdækkende NOVA 2003-analyseprogram. Heraf var det muligt at identificere både indløb og udløb for 52 prøvesæt, der alle var ugeblandprøver. For flere anlæg er gennemført prøveudtagning og analyser flere gange inden for perioden. En sammenfatning af resultaterne er vist i tabel 7.1.1.

Det ses, at EOX samlet set udgjorde 14 % henholdsvis 12 % af AOX i indløbsprøverne, afhængigt om det er gennemsnit eller median, der sammenlignes. For udløbsprøverne udgjorde EOX samlet set 5 % henholdsvis 3 % af AOX indholdet. Dette kan forklares med, at der for de lipofile forbindelser målt som EOX var større tilbageholdelse/rensningsgrad end for det totale indhold af chlororganiske stoffer, målt som AOX. For de ca. 20% af EOX resultaterne målt på udløb, der var under metodens detektionsgrænse, er anvendt detektionsgrænsens værdi på 0,5 µg/L som værdi. Det skal endvidere bemærkes, at mens rensningseffektivitet var ca. 90% for EOX og NVOC, var den for AOX kun ca. 60 %. De mere polære organiske halogenerede forbindelser i AOX fraktionen var altså mindre nedbrydelige og/eller havde mindre tendens til at binde til slammet. Det skyldes formodentlig, at en del af AOX i spildevand er chlorerede, humuslignende stoffer.

		Antal	Median	Gennemsnit	Minimum	Maksimum	Normal-niveau
AOX	IND	67	64 µg/L	110 µg/L	18 µg/L	850 µg/L	30-300 µg/L
	UD	64	26 µg/L	36 µg/L	11 µg/L	190 µg/L	15-100 µg/L
	Rensnings-effektivitet	52	61 %	56%	(-3%)	89%	30-80%
EOX	IND	67	9 µg/L	10 µg/L	1,54 µg/L	37 µg/L	3-20
	UD	64	1,0 µg/l	1,6 µg/L	< 0,5 µg/L	9,5µg/L	< 0,5-5
	Rensnings-effektivitet	52	90%	86%	55%	97%	65-85%
NVOC	IND	58	168 mg/L	237 mg/L	7 mg/L	1800 mg/L	60-500 mg/L
	UD	56	11 mg/L	39 mg/L	4,6 mg/L	440 mg/L	5-100 mg/L
	Rensnings-effektivitet	44	91%	86%	12%	100%	65-98%

Tabel 7.1.1 Indhold af AOX, EOX og NVOC i dansk spildevand i 1999.

Indholdet af AOX i ferskvand fra naturlige kilder og baggrundskilder (diffus forurening) kan opsummeres som de typiske baggrundsniveauer af AOX i ferskvand (tabel 7.1.2).

Vandtype	AOX (µg/L)
Grundvand	1-15
Nedbør	2-10
Overfladevand	10-50
Spildevand, indløb	30-300
Spildevand, udløb	15-100

Tabel 7.1.2 Opsummering af baggrundsværdier for AOX i forskellige typer af ferskvand efter [19,50,52]

Sammenfattende kan det siges om AOX, der findes naturligt og som baggrundsbelastning:

- Chlorerede humusforbindelser er naturligt til stede i grundvand, overfladevand og i spildevand på µg/L niveau.
- Strukturelle undersøgelser antyder, at der blandt de forbindelser, der ikke kan identificeres ved specifikke analyser, er en betydelig overensstemmelse mellem naturlige chlorerede forbindelser, og de forbindelser der dannes i forbindelse med chlorering
- Trihalomethaner og halogeneddikesyrer kan ligeledes findes uden for punktkilders påvirkningsområde.
- Indholdet af AOX følger indholdet af organisk stof, målt eksempelvis som TOC.

8. MULIGE AOX-KILDER I SVØMMEBADE

I svømmebade vil der være 4 kilder til AOX:

- dannelse af halogenerede forbindelser ved chlorering.
- indhold af AOX i benyttet råvand.
- afgivelse af chlorerede forbindelser fra installationerne
- falsk positive bidrag fra ikke chlorerede organiske forbindelser eller fra uorganiske forbindelser

Der vil dannes halogenerede organiske forbindelser ved chlorering af svømmebassin-vandets naturlige indhold af organisk stof, af det organiske stof, der afgives fra de badende, samt af eventuelt organisk stof afgivet fra installationer. Trihalomethaner forventes kun at udgøre en begrænset del af de dannede halogenerede organiske stoffer, og kun at redegøre for en begrænset del af de sundhedsskadelige effekter. Ved danske målinger af AOX i svømmebadsvand vil trihalomethaner og andre flygtige forbindelser normalt være fjernet ved afstripping forinden analyse og dermed ikke indgå i AOX.

AOX i svømmebadsvand bør vurderes i forhold til (drikke-)vandets naturlige AOX indhold, der typisk vil være 1-15 µg Cl/L

Der vil kunne afgives halogenerede organiske forbindelser fra installationerne i svømmebade. Dette er særligt relevant for den type af svømmebassiner, hvor det er én stor membran, der udgør bassinbund og -sider. Det kan ikke afvises, at folien kan indeholde chlorerede organiske forbindelser, der kan afgives til vandet, samt også kan afgive ikke-halogenerede forbindelser, der efterfølgende reagerer med chlor.

Endvidere kan en del af AOX i svømmebadsvand skyldes interferens, positiv bias, fra ikke-halogenerede organiske forbindelser eller fra høj indhold af uorganisk brom og iod. Positiv bias fra ikke-halogenerede organiske stoffer forventes primært fra svovl- eller kvælstofholdige stoffer som N-butylbensensulfonamid. Der er ikke fundet indikation af, at andre blødgørere, eksempelvis phthalater, skulle kunne føre til forhøjede AOX-værdier. Vandtyper med forhøjet brom og iod er ikke almindeligt forekommende i Danmark.

I en samlet vurdering må det konkluderes, at mens der for drikkevand og delvist også for spildevand ligger en betydelig viden om desinfektion ved chlorbehandling med hensyn til for eksempel:

- dannede stoffer og mængder ved chlorbehandling
- justering af procesparametre til nedbringelse af dannelse af chloreringsbiprodukter
- egnede styreparametre,

så er den tilsvarende viden for svømmebade overordentlig begrænset.

9. REFERENCER

1. Miljøstyrelsen: Vejledning fra Miljøstyrelsen, nr. 3 1988: Kontrol med svømmebade . 1988.
2. Miljøstyrelsen. Bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg . 8-29-1988.
3. WHO: Annex 2: Tables of Guideline Values; Guidelines for drinking-water quality. 1993, pp 172--181
4. European Standard. EN 1485 Determination of adsorbable organically bound halogens (AOX). 1996.
5. DIN. DIN 38409 H 25. Bestimmungk von ausblasbaren organischen Halogenen (POX). draft. 1.
6. Sekerka I, Lencher JF: Potentiometric Determination of Organohalides in Natural Water Using Tenax Adsorption and Combustion. Intern.J.Environ.Anal.Chem. 1982;11:43-52.
7. Sjöström L, Rådeström R, Lindström K: Determination of Total Organic Chloride in Spent Bleach Liquors . Svensk Papperstidning 1982;3:R7-R13
8. Brandt G, Kettrup A: Determination of Organic Group Parameters: (AOCl, AOBr, AOX) in Water by Means of Ion-Chromatographic Detection. Pyrohydrolysis and Absorption. Intern.J.Environ.Anal.Chem. 1987;31:129-143.
9. Häsänen E, Manninen P: Determination of Total Organic Chlorine and Bromine in Water Samples by Adsorption onto Activated Carbon and Neutron Activation Analysis. Chemosphere 1987;16:969-972.
10. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. SM 5320 Dissolved Organic Halogen. 19, 5-22- 5-27. 1995.
11. DIN. DIN 38409/14 Bestimmung der adsorbierbaren organisch gebundenen Halogene (AOX). 1985.
12. International standard. ISO 9562. Determination of adsorbable organic halogens (AOX). 9-1-1989.
13. Dansk Standard. DS/EN 1485 Bestemmelse af mængden af adsorberbare organisk bundne halogener (AOX). 1-1-1997.
14. Dybdahl, H. P. Bestemmelse af adsorberbar organisk halogen (AOX) på lavt niveau i grundvand. 2-13-1997.
15. Stevens AA, Dressman RC, Sorrel RK, et al: Organic Halogen Measurements: Current Uses and Future Prospects. J.- Am.Water Works Assoc. 1985;146-154.
16. Dybdahl, H. P. AOX - afprøvninger og anbefalinger. 400004/970 . 2-13-1997.

17. DIN. DIN 38414/18 Determination of adsorbed organically bound halogens (AOX) in sludge and sediments. 1989.
18. DIN. DIN 38409-22 Determination of adsorbable organically bound halogens in salt loaded water (SPE-AOX). Entwurf. 1999. (GENERIC)
Ref Type: Serial (Book,Monograph)
19. Grøn, C. Organic Halogens in Danish Ground Waters. 1989. ITG, DTH. (GENERIC)
Ref Type: Thesis/Dissertation
20. Shukairy HM, Miltner RJ, Summers RS: Bromide's effect on DBP formation, speciation, and control: part 1, ozonation. J.- Am.Water Works Assoc. 1994;86(6):72-87.
21. Grøn C, Madsen JØ, Simonsen Y, et al: Contamination of Ground Water Samples From Well Installations. Environmental Technology 1995;17:613-619.
22. Grøn C, Dybdahl HP: Determination of Total Organic Halogens (TOX); Bias From a Non-Halogenated Organic Compound. Environment International 1996;22-3:325-329.
23. Oake RJ, Anderson IM: The Determination of Carbon Adsorbable Organo-Halide in Waters, Technical Report TR 217. Water Research Centre, 1984.
24. Pourmoghaddas H, Dressman RC: Determination of Nine Haloacetic Acids in Finished Drinking Water. Proc.- Water Qual.Technol.Conf.(1993) 1993;PT 1 date 1992:447-464.
25. Grøn C, Christensen JB, Jensen D.L., et al: Organic Halogens in Landfill Leachates. Water, Air, and Soil Pollution 2000;120:331-345.
26. Rook JJ: Formation of Haloforms During Chlorination of Natural Waters. Water Treatment and Examination 1974;23:234-243.
27. Thomason M, Shoults M, Bertsch W, et al: Study of Water Treatment Effects on Organic Volatiles in Drinking Water. Journal of Chromatography 1978;158:437-447.
28. Heller-Grossman L, Manka J, Limoni-Relis B, et al: Formation and Distribution of Haloacetic Acids, THM and TOX in Chlorination of Bromide-Rich Lake Water. Wat.Res. 1993;27(8):1323-1331.
29. Boyce SD, Hornig JF: Reaction Pathways of Trihalomethane Formation from the Halogenation of Dihydroxyaromatic Model Compounds for Humic Acid. Environ.Sci.Technol. 1983;17:202-211.
30. Johnson JD, Jensen JN: THM and TOX Formation: Routes, Rates, and Precursors. J.- Am.Water Works Assoc. 1986;78(4):156-162.
31. Bruchet A, Tsutsumi Y, Duguet JP, et al: Characterization of Total Halogenated Compounds During Various Water Treatment Processes; in R.L.Jolley (ed): Water Chlorination: Chem. Environ. Impact health Eff., Proc. Conf., 5th (1985). Lewis, Chelsea, Mich., 2000, pp 1165-1184.

32. Judd SJ, Black SH: Disinfection By-Product Formation in Swimming Pool Waters: A Simple Mass Balance. *Wat.Res.* 2000;34:1611-1619.
33. Hasegawa K, Naito s: Trihalomethane, chloropicrin and total organic halides (TOX) in swimming pools. *Nippon Kosshu Eisei Zasshi* 1989;36:88-96.
34. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. SM 5710 Formation of Trihalomethnes and Other Disinfection By-Products. 19, 5-50- 5-59. 1995.
35. Långvik VA, Hormi O: Possible Reaction Pahthways for the Formation of 3-Chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone (MX). *Chemosphere* 1994;28:1111-1117.
36. Kronberg L, Holmbom B, Reunanen M, et al: Identification and Quantification of the Ames Mutagenic Compound 3-Chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone and Its geometric Isomer (E)-chloro-3-(dichloromethyl)-4-oxobutenoic Acid in Chlorine-Treated Humic Water and Drinking Water Extracts. *Environ.Sci.Technol.* 1988;22:1097-1103.
37. Zhang X, Echigo S, Minear RA, et al: Characterization and Comparison of Disinfection By-Products From Using Four Major Disinfectants. *Prep.Ext.Abrst.ACS Natl.Meet., Am Chem.Soc., Div.Environ.Chem.* 1999;39(1):251-254.
38. Reeve DW: Organochlorine in bleached kraft pulp. *Tappi Journal* 1991;74(2):123-126.
39. Rebhun, M., Heller-Grossman, L., and Manka, J. Formation of Disinfection By-Products in Chlorination of Secondary Effluents. 3-37-3-48. 1996. *Water Environment Federation, Alexandria, Va. Disinfect. Wastewater Discharge Reuse, Proc.*
40. Singer PS, Chang SD: Correlations Between Trihalomethanes And Total Organic Halides Formed During Water Treatment. *J.- Am.Water Works Assoc.* 1989;81(8):61-65.
41. Norwood DL, Thompson GP, Johnson JD, et al: Monitoring Trichloroacetic Acid in Municipal Drinking Water; in R.L.Jolley (ed): *Water Chlorination: Chem., Environ. Impact Health Eff., Proc. Conf., 5th (1985).* Lewis, Chelsea, Mich, 1985, pp 1115-1122.
42. Onodera S, Nishikawa T, Igarashi K, et al: Chemical Changes of Organic Compounds in Chlorinated Water. XV. The Concentration and Compositions of Halogenated Organics Formed during Chlorination of Water from the Tama River. *Ei-sei Kagaku* 1989;35(1):9-18.
43. Bean RM, Mann DC, Neitzel DA: Organohalogens in Chlorinated Cooling Waters Discharged From Nuclear Power Stations; in R.L.Jolley (ed): *Water Chlorination. Environment impact and health effect.* 1983, pp 383-390.
44. Singer PS: Control of Disinfection By-Products in Drinking Water. *Journal of Environmental Engineering* 1994;120:727-744.
45. Hureiki L, Croue JP, Legube B: Chlorination Studies of Free and Combined Amino Acids. *Wat.Res.* 2000;28(12):2521-2531.

46. Li C-W, Korshin GV, Benjamin MM: Monitoring DBP formation with differential UV spectroscopy. J.- Am.Water Works Assoc. 1998;90:88-100.
47. Miljøstyrelsen: Environmental Review, no 7. List of Undesirable Substances. 1998.
48. Grøn C: Organic Halogen Group Parameters as Indicators of Ground Water Contamination. Ground Water Monitoring & Remediation 1993;13-3:148-158.
49. Laturnus F, Lauritzen FR, Grøn C: Chloroform in Pristine Aquifer System - Towards an Evidence of Biogenic Origin. Groundwater Resources Resarch 2000;
50. Wigilius B, Allard B, Bóren H, et al: Determination of Adsorbable Organic Halogens (AOX) and Their Molecular Weight Distribution in Surface Water Samples. Chemosphere 1998;17 No.10:1985-1988.
51. Dahlman O, Mörck R, Ljungquist P, et al: Chlorinated Structural Elements in High Molecular Weight Organic Matter from Unpolluted Waters and Bleached-Kraft Mill Effluents. Environ.Sci.and Technol. 1993;27:1616-1620.
52. Laniewski, K. Halogenated Organic Matter in Precipitation. 1998.
Ref Type: Thesis/Dissertation