

# Dannelse av trihalometaner ved klorering av humusvann

Av Liv Schou

Liv Schou er siv.ing. og dr.ing. fra NTH. Hun er ansatt på Institutt for kontinentalsokkelundersøkelser.

Presentert på *Vanndagene*, NTH, 1982.

## INNLEDNING

Siden en undersøkelse i 1855 /1/ viste en klar sammenheng mellom flere koleraepidemier og bruk av to drikkevannskilder i London på 1850-tallet, har det vært gjort et stort arbeid for å sikre befolkningen et hygienisk betryggende drikkevann. Årsakene til disse og liknende epidemier er innholdet av patogene (sykdomsfremkallende) mikroorganismer i vannet. Rensemetoder som koagulering, flokkering, sedimentering og filtrering fjerner ofte mer enn 99% av organismene. For å tilfredsstille kravet om at drikkevann skal være fritt for koliforme bakterier, er det imidlertid nødvendig med et eget desinfeksjonstrinn. Det viktigste desinfeksjonsmidlet har vært, og er fremdeles, klor.

En ulempe med klor er imidlertid at det ved kloring av humusholdig vann blir dannet såkalte trihalometaner (THM). Dette ble oppdaget i to uavhengige undersøkelser i 1974/2, 3/. Det betydelige internasjonale engasjement som siden da har pågått vedrørende THM i drikkevann, skyldes de mulige helseskadelige effekter disse forbindelsene kan representere for befolkningen. Resultater fra epidemiologiske undersøkelser er ikke en-

tydige, og det pågår en stadig debatt om den reelle risiko forbundet med å drikke vann som inneholder trihalometaner /4/. Resultatene har likevel ført til at det i flere land, blant annet Canada og USA, har blitt satt krav til total trihalometanmengde (TTHM) i drikkevann /4, 5, 6/.

I Norge er drikkevannskildene svært ofte humusholdig overflatevann, og klorering den mest benyttede desinfeksjonsmetoden. En undersøkelse av THM-innholdet i norske drikkevann /7/, utført av Statens institutt for folkehelse (SIFH) og Sentralinstitutt for industriell forskning (SI), viste at også norske drikkevann inneholder trihalometaner, og at konsentrasjonen varierer fra landsdel til landsdel. De høyeste konsentrasjonene (>100 ug kloroform/l) finnes i Østlandsområdet, og undersøkelsen konkluderte med at THM-dannelse også er et problem i Norge, og at det bør settes i gang tiltak for å redusere nivået.

Prinsippielt er det tre forskjellige måter å håndtere THM-problematikken på:

- i) Ved å begrense, eventuelt eliminere, bruk av klor som oksydasjons- og desinfeksjonsmiddel i vannbehandlingen
- ii) Ved å fjerne THM etter dannelsen
- iii) Ved å fjerne forløperne (organisk stoff, humus) før klorering.

De mest åpenbare motforestillinger mot alternativ i) er at en forlater (eller sterkt begrenser bruken av) et vannbehandlingskjemikalium, som mer enn noe annet, har hatt betydning for å sikre menneskene et hygienisk betryggende drikkevann. Klorering har dessuten en rekke teknisk/økonomiske fordeler fremfor andre desinfeksjonsløsninger. Av teknisk/økonomiske årsaker har heller ikke alternativ ii) vært mye benyttet. Det alternativet som står igjen, og som er mest aktuelt i Norge, er å fjerne forløperne før dannelsen. Dette har vært forsøkt gjort på forskjellige måter, blant annet ved koagulering, oksydasjon og adsorpsjon. Koagulering med etterfølgende sedimentasjon og filtrering, er den mest benyttede metoden. Resultatene som refereres her, er oppnådd på et koagulering/direktefiltreringsanlegg /8/, som er en forenkling av det konvensjonelle koaguleringsanlegget. Ved siden av resultatene fra dette pilotanlegget er det også utført forsøk i laboratorieskala, for å undersøke hvilken virkning variasjon i parametre som pH, temperatur, kontakttid, klordose, humuskonsentrasjon og bromidkonsentrasjon har på THM-dannelsen.

## EKSPERIMENTELT

Humusvann fra samme kilde, en myr på Heimdal utenfor Trondheim, ble benyttet til alle forsøkene. Vannet ble forfynnet med springvann til den ønskede utgangskonsentrasjon. Vannets humusinnhold beskrives ved fargetall (mg Pt/l) og UV-ekstinksjon (E/cm).

Forskjellige kontakttider for kloreringsreaksjonen ble oppnådd ved at noen milligram aksorbinsyre ble tilsatt for å avklare vannprøvene ved forskjellig tidspunkt. pH-variasjon ble oppnådd ved å

tilsette fosfatbuffer til pH 7, og deretter justere til pH 11 med NaOH-perler. Bromid i kjente konsentrasjoner (0,1, 0,5 og 1,0 mg Br/l) ble tilsatt i form av KBr.

Klorering ble utført ved tilsats av forfynnet NaOCl-oppløsning til vannprøvene, som var bufret med fosfatbuffer til pH 7. Mengden klor, som ble tilsatt, ble bestemt ved tilsats av dietylparafenylen-diamin (DPD) til en aliquot av vannprøvene og sammenlikning av fargen i en NEO-komparator. Når ikke annet er angitt, ble kloreringen foretatt ved humuskonsentrasjon som tilsvarer en farge på 45 mg Pt/l, pH 7, 20°C og en kontakttid på 3 døgn.

Vannprøvene (100 ml) ble ekstrahert med n-pentan (5 ml), som på forhånd var tilsatt bromtriklormetan (CBrCl<sub>3</sub>) som intern standard (0,2 ug/ml pentan). Ekstraksjonen ble foretatt i målekolber (100 ml) med blandekammer, og etter risting for hånd i 2 minutter, ble 2 ul av pentanfasen analysert gasskromatografisk.

For de gasskromatografiske analysene ble det benyttet en Hewlett Packard 5730 gasskromatograf, med en Ni-63 «electron capture» detektor (ECD) og en Hewlett Packard 3385 integrator. En 25 m SP-2100 «fused silica» kolonne (0,3 mm i.d.) ble programmert fra 30 til 120°C med 10°C/minutt. Det ble benyttet splitless injeksjon /9/, og injektor og detektor temperatur var henholdsvis 200 og 250°C. He (8 psi) ble benyttet som bæregass og Ar m/10% CH<sub>4</sub> (25 ml/min) som «make-up» gass for detektoren.

Kvantitative resultater ble beregnet fra kalibreringskurver for de enkelte trihalometanene opptatt fra eksterne standardløsninger. Den interne standarden ble benyttet for å justere for forskjeller i injeksjonsvolum.

## RESULTATER OG DISKUSJON

Klorering av humusvannet som ble benyttet, gir kloroform ( $\text{CHCl}_3$ ) og bromdiklormetan ( $\text{CHBrCl}_2$ ) som produkt. Kloroform er den dominerende forbindelsen, og bromdiklormetan utgjør vanligvis mindre enn 10% av totalt trihalometaninnhold (TTHM). I diskusjonen vil de forskjellige avhengigheter sees i forhold til  $\text{CHCl}_3$  som produkt, og bare i de tilfeller der  $\text{CHBrCl}_2$  viser en annen trend i resultatene enn  $\text{CHCl}_3$ , vil dette bli diskutert.

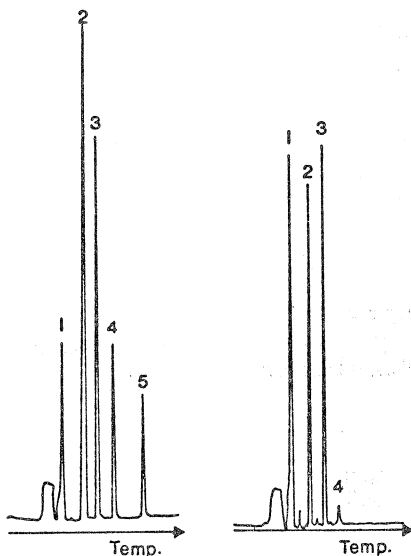
I den forsøksserien hvor bromid ble tilsatt vannet før klorering, ble det dannet store mengder bromerte THM, og forløpet både for TTHM og de 4 brom-/klortrihalometaner blir diskutert.

### Analysemetoden

Metoden som ble benyttet til THM-analysen er enkelt og rask å utføre, samtidig som den gir stor nøyaktighet og god følsomhet. Ved bruk av intern standard og kalibreringskurver for de enkelte THM, ble relativt standard avvik funnet å være mindre enn 3% for de gasskromatografiske analysene, mindre enn 4% når ekstraksjonsprosedyren tas med i beregningen og 4–5% når også kloreringen er innbefattet. Ekstrasjonsutbyttet for en gangs ekstraksjon ble funnet å være ca. 70% for  $\text{CHCl}_3$  og ca. 90% for de 3 andre THM. Alle resultatene er korrigert for ekstraksjonsutbyttet. «Electron capture» detektoren ble funnet å være lineær i det aktuelle konsentrasjonsområdet.

I figur 1 er vist et typisk gasskromatogram av en klorert vannprøve, sammen med kromatogrammet av en standardløsning. Toppene 1, 2, 4 og 5 i standardkromatogrammet representerer identiske

konsentrasjoner av de 4 THM, noe som indikerer at de 4 forbindelsene har svært ulik respons på denne detektoren. Dette betyr at kvantitative beregninger bør utføres ved å benytte responsfaktorer for de forskjellige THM.



Figur 1.

Standardløsning (venstre) og vannprøve (høyre). 1.  $\text{CHCl}_3$ , 2.  $\text{CHBrCl}_2$ , 3.  $\text{CBrCl}_3$  (int. std.), 4.  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ , 5.  $\text{CHBr}_3$ .

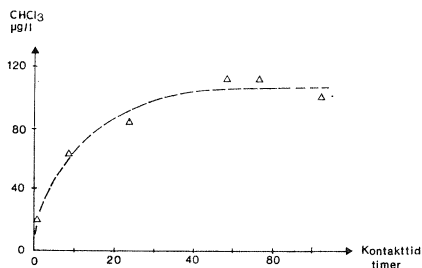
### Forsøk i laboratorieskala.

#### THM som funksjon av klorkontakttiden.

Ved klorering av humusvann med konstant klordose, skjer  $\text{CHCl}_3$ -dannelsen raskest de første timene, for deretter å avta, og etter 2–3 døgn er maksimal  $\text{CHCl}_3$ -konsentrasjonen oppnådd (figur 2). Dette er i store trekk i overensstemmelse med klorkorbruket, som er størst de første timene. Det som imidlertid er forskjellig, er at mens det ikke kan påvises restklor i

vannet etter 1 døgn reaksjonstid, så dannes det fremdeles noe  $\text{CHCl}_3$ . Dette kan skyldes at det er klor tilstede i konsentrasjoner lavere enn målemetodens deteksjonsgrense (0,1 mg  $\text{Cl}_2/\text{l}$ ), og at dette reagerer med humusvannet til

$\text{CHCl}_3$ . Men det kan også reflektere en kompleks mekanisme for  $\text{CHCl}_3$ -dannelsen. En mulighet er at det dannes uidentifiserte mellomprodukt, som omdannes videre til  $\text{CHCl}_3$  med en hastighet som er lavere enn for den initiale  $\text{CHCl}_3$ -dannelsen /10/.

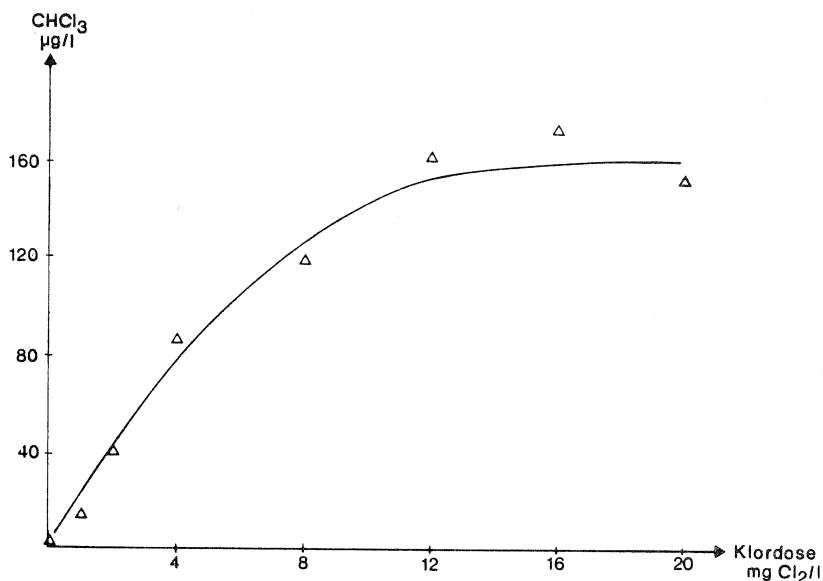


Figur 2.

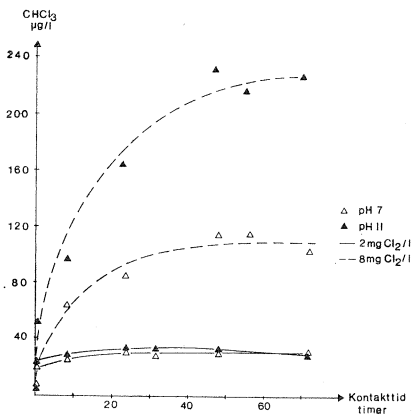
*Kloroformdannelse som funksjon av klorkontakttiden.*

### THM som funksjon av klordose

Ved en konstant klorkontaktid på 3 døgn øker dannelsen av  $\text{CHCl}_3$  med økende klordoser opp til en viss dosering (figur 3). Over dette nivået er  $\text{CHCl}_3$ -konsentrasjonen relativt konstant, og det er sannsynlig at humuskonsentrasjonen begrenser reaksjonstiden i dette området, som imidlertid ligger langt over de doseringer som benyttes i praksis.



Figur 3. Kloroformdannelse som funksjon av klordose.



Figur 4.

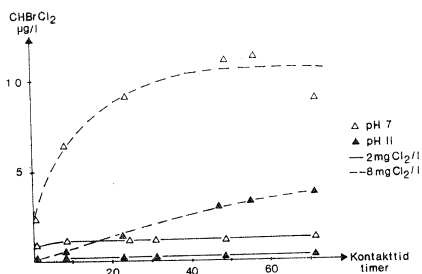
Kloroformdannelse som funksjon av klorkontaktid, pH og klordose.

Forsøk med to forskjellige klordoser og variabel kontaktid, viser at økende klordosering gir høyere CHCl<sub>3</sub>-mengde for alle klorkontaktid (figur 4).

#### THM som funksjon av pH og klordose.

Figur 4 viser, foruten variasjon med økende klordose, også hvordan CHCl<sub>3</sub>-dannelsen påvirkes av vannets pH-verdi. Det er en klar sammenheng mellom øket CHCl<sub>3</sub>-dannelse ved øking av pH fra 7 til 11 ved høy klordosering (8 mg Cl<sub>2</sub>/l), noe som også er funnet i flere tidligere undersøkelser /10, 11/. Det som imidlertid også kan sees fra disse resultatene, er at en ved lav klordosering (1–2 mg Cl<sub>2</sub>/l) oppnår en CHCl<sub>3</sub>-dannelse som er tilnærmet uavhengig av pH.

Dannelsen av bromidklorometan (CHBrCl<sub>2</sub>) er i motsetning til CHCl<sub>3</sub>-dannelsen, størst ved pH 7 (figur 5). Dette må skyldes



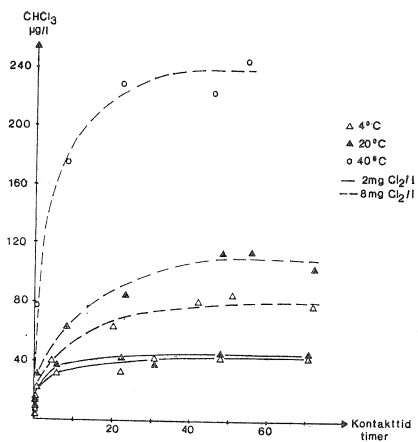
Figur 5.

Bromidklorometandannelse som funksjon av klorkontaktid, pH og klordose.

at det er to forskjellige reaksjonstyper som er årsak til dannelsen. Kloroform dannes direkte via haloformreaksjonen eller via reaktive mellomprodukt fra forløpere i humusmolekyler. For å få dannet bromerte forbindelser må imidlertid bromid i vannet først oksyderes til HOBr som deretter reagerer og gir bromerte THM. Resultatene ovenfor kan tyde på at haloformreaksjonen og dannelse/nedbryting av mellomprodukter er dominerende ved høyest pH, mens oksydasjon av bromid dominerer ved lav pH.

#### THM som funksjon av temperatur og klordose.

Disse forsøkene viser det samme forløpet for CHCl<sub>3</sub>-dannelsen som ovenfor, stor økning i CHCl<sub>3</sub>-mengden ved høy temperatur og høy klordose, mens lave klordoser gir små variasjoner (figur 6). Forholdet mellom CHCl<sub>3</sub> og CHBrCl<sub>2</sub> holder seg relativt konstant under disse forsøkene.



Figur 6. Kloroformdannelse som funksjon av klorkontaktid, temperatur og klordose.

### THM som funksjon av humuskonsentrasjon og klordose.

Resultater gitt i figur 7 viser dannelsen av CHCl<sub>3</sub> som funksjon av humuskonsentrasjonen for 3 forskjellige klordoser. Det viser seg at klor ble begrensende faktor for CHCl<sub>3</sub>-dannelsen ved UV-ekstinksjon over ca. 0,2 E/cm.

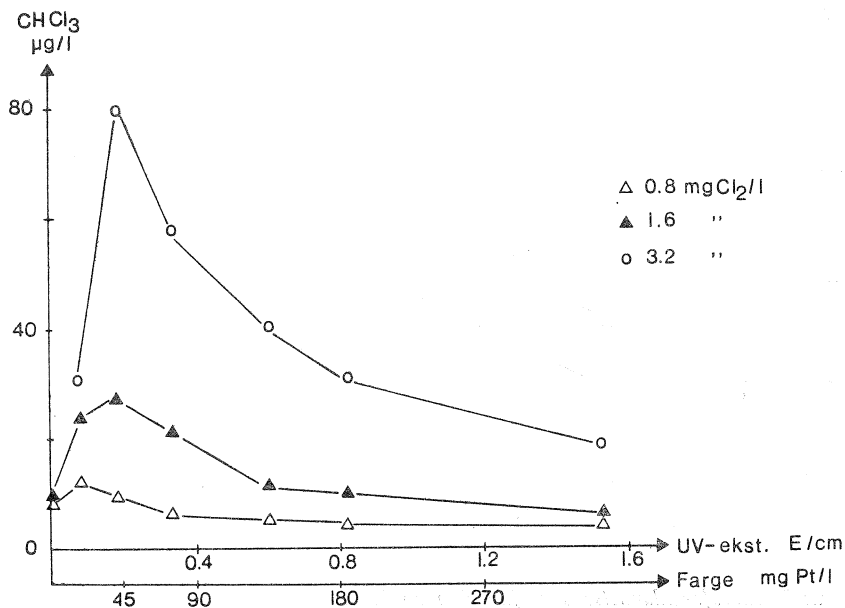
Ved lave verdier for humuskonsentrasjonen er klormengden sannsynligvis i så stort overskudd at både CHCl<sub>3</sub>-dannelsen og konkurrerende reaksjoner som f.eks. oksydasjon og nedbrytning av humusmolekyler, begrenses av andre faktorer. Ved høye humuskonsentrasjoner derimot forbrukes den tilsatte klormengden i konkurrerende reaksjoner, og mindre CHCl<sub>3</sub> dannes. Ved tilstrekkelig høy klordose viser det seg at CHCl<sub>3</sub>-dannelsen øker med økende humuskonsentrasjon.

Ved å klorere vann med samme humus-

konsentrasjoner som ovenfor med klordoser som gir en viss restklormengde (0,5 mg Cl<sub>2</sub>/l etter 1/2 times klorkontaktid), fås en lineær sammenheng som vist i figur 8. To paralleller ble klorert, til den ene ble askorbinsyre tilsatt samtidig med at restklormengden ble målt (klorkontaktid 1/2 time), mens den andre ble gitt en kontaktid på 3 døgn. Figuren viser at med denne klormengden dannes ca. halvparten av CHCl<sub>3</sub>-mengden i løpet av den første halve timen, og at forholdet mellom denne mengden og den maksimale mengden holder seg relativt konstant. Dette betyr at når klor er i overskudd, er CHCl<sub>3</sub>-dannelsen og UV-ekstinksjon lineært korrelert. Spredningen i punktene skyldes mest sannsynlig problemer med å oppnå riktig klordosering, og pilene i figur 8 indikerer i hvilken retning CHCl<sub>3</sub>-dannelsen ville vært forskjøvet dersom 0,5 mg Cl<sub>2</sub>/l etter 1/2 time var oppnådd.

### THM som funksjon av bromidinnhold, klordose og humuskonsentrasjon.

Totalt trihalometaninnhold (TTHM), som omfatter alle 4 brom-/klortrihalometaner, øker med økende klordose og bromidkonsentrasjon (figur 9). Totalmengden er imidlertid også avhengig av humuskonsentrasjonen. TTHM øker med økende UV-estinksjon til et visst nivå, for deretter å avta ved høyere humuskonsentrasjon. Maksimalpunktet varierer med bromidinnhold og klordose. Denne sammenhengen kan sammenliknes med det som er diskutert ovenfor omkring sammenhengen mellom CHCl<sub>3</sub>-dannelse og klordose og humuskonsentrasjon. Ved humuskonsentrasjon lavere enn maksimalpunktet, er humuskonsentrasjonen be-



Figur 7. Kloroformdannelse etter 3 døgn som funksjon av humuskonsentrasjon og klordose.

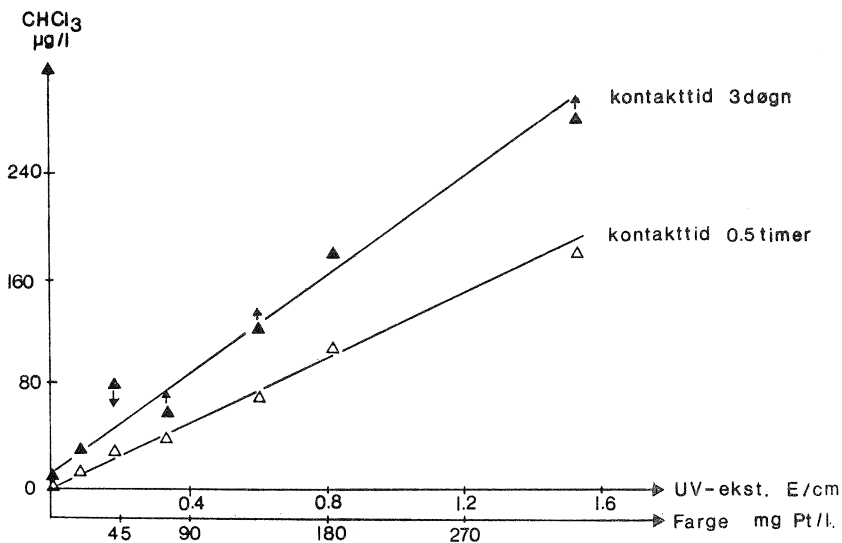
grensende faktor for THM-dannelsen, mens det ved høyere verdier for innhold av humus, er bromidinnhold og klordose som begrenser dannelsen.

Når det gjelder de enkelte trihalometaner, kan det generelt sies at andelen av bromerte forbindelser i forhold til kloroform øker med økende bromidinnhold. Forholdet mellom brommetaner og kloroform er også avhengig av humuskonsentrasjonen, slik at de bromerte forbindelsene dominerer ved lave humuskonsentrasjoner.

Disse forsøkene er alle utført ved pH 7. Ved å øke pH til 11 viser det seg at bare

CHCl<sub>3</sub> blir dannet, og at forholdet som ble funnet tidligere for CHBrCl<sub>2</sub> også gjelder for de andre bromerte THM.

Resultatene som er diskutert ovenfor, viser klart at det er en komplisert sammenheng mellom de ulike konkurrerende reaksjoner. Ved høye humuskonsentrasjoner dominerer reaksjoner som ikke fører til THM-dannelse (dersom ikke svært høye klordoser benyttes). Oksydasjon av Br<sup>-</sup> til HOBr økes med økende bromidinnhold, og med Br<sup>-</sup> tilstede dominerer haloformreaksjonen med HOBr over samme reaksjon med HOCl.



Figur 8. Kloroformdannelse som funksjon av humuskonsentrasjon ved konstant restklormengde (0,5 mg Cl<sub>2</sub>/l etter 1/2 time).

### Koagulering/direktefiltrering.

I forbindelse med utprøving av et pilotanlegg for koagulering/direktefiltrering for å fjerne humus /8/, ble det også undersøkt hvor mye det er mulig å redusere THM-dannelsen ved å klorere effluentsen fra dette anlegget istedenfor å klorere råvannet.

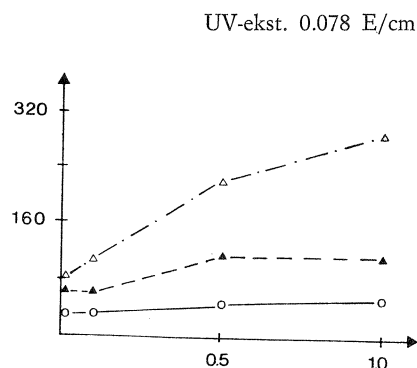
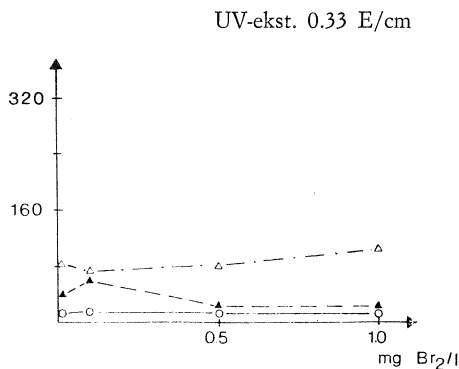
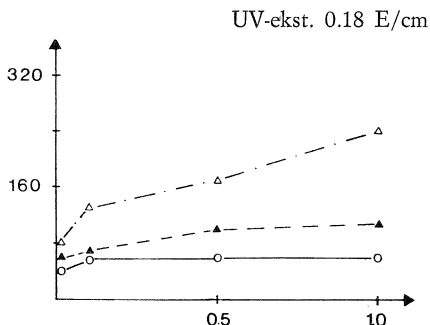
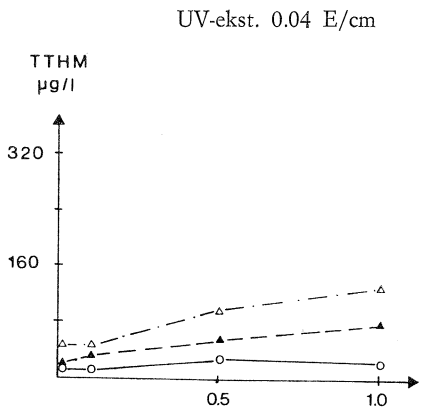
Første del av forsøkene ble utført med konstant klor dose, uavhengig av effluents kvaliteten med hensyn på humusinnhold. Kloroformdannelsen viste seg å være tilnærmet lineært korrelert til effluents UV-ekstinksjon ved klorering med 2 mg Cl<sub>2</sub>/l (figur 10). Ved å øke klor dosen til det dobbelte, ble samme forhold for CHCl<sub>3</sub>-dannelsen oppnådd, noe som tyder på at klor er i overskudd. Dette

viser at med klor i overskudd er CHCl<sub>3</sub>-dannelsen bare indirekte avhengig av variasjoner i filtreringsprosessen. I figur 10 er innbefattet ulike typer og doser av koaguleringsmiddel, sammen med forskjellig belastning på anlegget. Dette betyr at jo lavere humusinnholdet i effluentsen er for klorering, desto mindre CHCl<sub>3</sub> blir dannet ved kloreringen. Det viser seg imidlertid at renseseffekten, i forhold til råvann klorert med samme klor dose (2 mg Cl<sub>2</sub>/l), bare ble ca. 20—30%. Dette har sammenheng med diskusjonen omkring THM-dannelse som funksjon av humuskonsentrasjon og klor dose. En dose på 2 mg Cl<sub>2</sub>/l tilsatt effluentsen er nok til å gi klor i overskudd, mens samme dosering til råvannet ikke er tilstrekkelig til at klor er i overskudd her. Dette be-



tyr at det er viktig å dosere klor etter det klorbehov den enkelte vanntypen har.

Klorbehovet bør bestemmes som mengde klor som forbrukes fra det tidspunkt doseringen skjer og til vannet når forbruker. Denne tiden varierer imidlertid, og er som regel så lang at det av prak-



Figur 9.

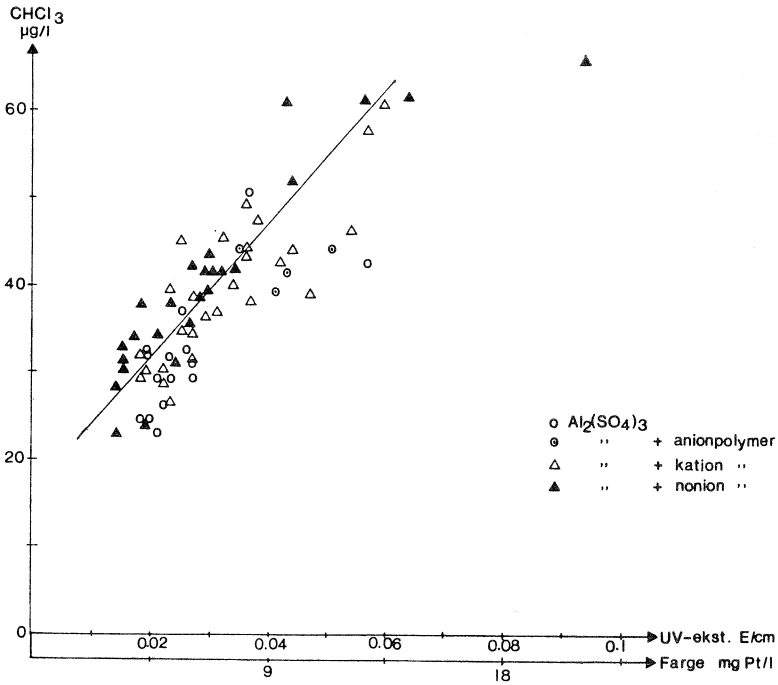
*TTHM-dannelsen som funksjon av humuskonsentrasjon, bromidinnhold og klordose.*

- O — 1 mg Cl<sub>2</sub>/l
- ▲ — 2 —»
- △ — 4 —»

tiske grunner, ikke var fornuftig å bruke den ved forsøkene. Ut fra den dosering som er vanlig i Norge (< 1 mg Cl<sub>2</sub>/l) og fra resultatene som viste at klorbehovet er størst den første halve timen, ble

en forsøksserie klorert med klormengde som ga 0,5 mg Cl<sub>2</sub>/l etter 1/2 times kontaktid.

Denne praksisen førte til at klordoseringen til effluenten kunne reduseres gjennomsnittlig med 50% i forhold til råvannet. Koagulering/direktefiltrering re-



Figur 10. Kloroformdannelse i effluenten, ved klorering med 2 mg Cl<sub>2</sub>/l, som funksjon av humuskonsentrasjon.

med ca. 50%, noe som videre gir en reduksjon i CHCl<sub>3</sub>-dannelse på ca. 50%.

Innholdet av bromdiklormetan utgjør opptil 50% av totalmengden av THM i effluentprøvene, mens det for råvannet er mindre enn 2%. Dette betyr at den relative mengden av CHBrCl<sub>2</sub> i forhold til CHCl<sub>3</sub> forskyves ved filtreringen. Hvis en går ut i fra at bromidinnholdet er det samme før og etter filtrering, må for-

skyvningene ha sammenheng med resultatene som er diskutert ovenfor. Her er det vist at forholdet mellom bromerte THM og CHCl<sub>3</sub> øker med avtagende mengde humus i vannet. Når humuskonsentrasjonen avtar, vil det være mindre sannsynlighet for konkurrerende reaksjoner, og en større del av tilsatt klor oksyderer Br til HOBr som reagerer videre til bromerte THM.

## KONKLUSJON

Hovedkonklusjonen som kan trekkes fra disse forsøkene, er at THM-dannelsen kan begrenses ved å redusere innholdet av forløpere, som humus og organisk stoff, så mye som mulig. Dette fører til et redusert klorbehov og til en lavere  $\text{CHCl}_3$ -dannelse.

Konklusjonene fra de enkelte forsøkene kan kort sammenfattes:

- Med typiske norske verdier for råvannets fargetall (ca. 45 mg Pt/l) og klordose ( $< 2$  mg  $\text{Cl}_2$ /l) dannes det kun kloroform ( $< 50$  ug  $\text{CHCl}_3$ /l, ca. 90%) og bromidklormetan (ca. 10%).
- THM-dannelsen er raskest i starten, ca. halvparten dannes i løpet av den første halve timen.
- Ved høye klordoser øker  $\text{CHCl}_3$ -dannelsen med økende pH og temperatur, mens THM-dannelsen ved lave klordoseringer er lite avhengig av pH og

temperatur.

- For et gitt humusvann er THM-dannelsen i høy grad avhengig av klordosen.
- Med klor i overskudd finnes en lineær sammenheng mellom THM-dannelse og humuskonsentrasjon både av innhold av bromid, klordose og humuskonsentrasjon. Forholdet mellom bromerte THM og  $\text{CHCl}_3$  er også sterkt avhengig av pH.
- Klorering med klor i overskudd i forhold til humuskonsentrasjonen i koagulerings/direktefiltreringseffluenten, gir en  $\text{CHCl}_3$ -dannelse i effluenten som er lineært korrelert til UV-ekstingsjonen.
- Koagulerings/direktefiltrering reduserer mengden av forløpere så mye at klorbehovet er ca. 50% lavere enn uten behandling. Av dette følger også ca. 50% reduksjon i THM-dannelsen.

## REFERANSER

- /1/ Snow, J. On the mode of communication of Cholera. Churchill, London. (1855).
- /2/ Rook, J. J. J. Water Treatm. Exam., 23 (2) (1974), 234—43.
- /3/ Bellar, T. A., Lichtenberg, J. J. og Kroner, R. C. J. AWWA: 66 (12) (1974), 703—706.
- /4/ Pendency, G. W., Schlegel, F. E. og Huston, M. J. J. AWWA, 71 (3) (1979), 118—126.
- /5/ Canadian Environmental Health Directorate Nationale Survey for Halomethanes in Drinking Water. Rapport 77-EDH-9 (1977).
- /6/ Symons, J. M., Bellar, T. A., Carswell, J. K., Demarco, J., Kropp, K. L., Robeck, G. G., Seeger, D. R., Slocum, C. J., Smith, B. L. og Stevens, A. A. J. AWWA, 67 (11), (1975), 634—47.
- /7/ Myrstad, J. A. Haloformer i Drikkevann — en preliminær undersøkelse. SIFF, Rapport 1979.
- /8/ Eikebrokk, B. Dr.ing. avhandling, Institutt for vassbygging, NTH, 1982
- /9/ Grob, K. og Grob, G. Chromatographia, 5 (1972), 3
- /10/ Stevens, A. A., Slocum, C. J., Seeger, D. R. og Robeck, A. A. J. AWWA, 68 (11) (1976), 615—620.
- /11/ Stevens, A. A. og Symons, J. E. J. AWWA, 60 (10) (1977), 546—54.