



**Mogelijkheden voor de inzet van
de collimated beam installatie
met grotere volumes
*tweede, uitgebreide editie***

BTO2012.011
April 2012



Watercycle Research Institute

Mogelijkheden voor de inzet van de collimated beam installatie met grotere volumes *tweede, uitgebreide editie*

BTO2012.011
April 2012

© 2012 KWR

Alle rechten voorbehouden.

Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen, of enig andere manier, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de uitgever.

Colofon

Titel

Mogelijkheden voor de inzet van de collimated beam installatie met grotere volumes

Opdrachtnummer

B111683

Onderzoeksprogramma

BTO, Waterbehandeling

Projectmanager

E.F. Beerendonk

Opdrachtgever

CvO

Kwaliteitsborger

M.M. Nederlof

Auteurs

C.H.M. Hofman-Caris, D.J.H. Harmsen

Verzonden aan

Dit rapport is verspreid onder BTO-participanten en is openbaar

Voorwoord

Dit onderzoek maakt onderdeel uit van het project “Ontstaan van nevenproducten bij waterbehandeling met UV/UV-oxidatie”, dat wordt uitgevoerd binnen de programmalijnen Chemische Waterkwaliteit en Waterbehandeling. In het kader van dit project worden diverse deelonderzoeken uitgevoerd. Voor het bestuderen van het effect van waterkwaliteits- en procestechnologische factoren op de vorming van bijproducten onder invloed van UV-bestraling, zou een collimated beam installatie een geschikt instrument kunnen zijn. Voor analyse van de bijproducten is een volume van zeker 500 ml nodig. In de literatuur is echter niets bekend over het gebruik van collimated beam installaties bij grotere volumes, en meer in het bijzonder, bij waterlagen dieper dan enkele centimeters. In dit deelonderzoek is bestudeerd of het mogelijk is om experimenten uit te voeren in een collimated beam installatie met een waterlaagdiepte tot 10 cm. Als dit het geval blijkt, kan deze techniek worden toegepast om de vorming van bijproducten onder invloed van UV-bestraling onder goed gecontroleerde omstandigheden te bestuderen.

Dit rapport betreft een tweede en uitgebreide versie van het eerder verschenen rapport BTO 2011.040. In deze tweede editie zijn ook de resultaten opgenomen van extra experimenten (de bepaling van fotolyse- en oxidatieconstanten in andere waterkwaliteiten en de bepaling van de quantum yield voor de omzetting van nitraat in nitriet), waarmee de brede toepasbaarheid van deze methode is vastgesteld. De projecten binnen het UV-onderzoek van het BTO worden begeleid door de Expert Groep UV en UV/H₂O₂. Deze EG heeft het onderzoek, zoals beschreven in dit rapport begeleid, en de auteurs danken de leden voor hun bijdrage. Verder bedanken ze Bas Wols van KWR voor het berekenen van de oxidatie- en fotolyse-constanten in dit rapport.

Samenvatting

Op basis van eerder onderzoek is gebleken dat onder bepaalde omstandigheden genotoxische bijproducten kunnen ontstaan in water dat behandeld is met UV-straling of een UV/H₂O₂ proces. In dit project ("Het ontstaan van nevenproducten bij waterbehandeling met UV/UV-oxidatie") wordt dit effect nader onderzocht. Het is o.a. de bedoeling het effect van verschillende factoren op het ontstaan van genotoxische bijproducten te bestuderen. In een Collimated Beam (CB) installatie zouden deze experimenten relatief eenvoudig en onder goed gedefinieerde (stralings) omstandigheden kunnen worden uitgevoerd. Voor genotoxische analyses is een monstervolume van minstens 500 ml nodig terwijl de CB installatie bij KWR tot nu toe alleen voor relatief kleine volumes (ca. 100 ml), en dus ondiepe waterlagen (1-2 cm), was gebruikt. Het is mogelijk een bestraling meermaals uit te voeren, en de monsters te combineren, maar het zou veel praktischer zijn wanneer een volume van 500 ml in één keer zou kunnen worden bestraald.

In principe zijn er twee mogelijkheden om het monstervolume in een CB-installatie te vergroten: het vergroten van het bestraalde oppervlak of de diepte van de waterlaag. Aangezien de eerste optie op diverse praktische bezwaren stuitte, is ervoor gekozen monsters met een grotere waterdiepte te bestralen. Uit experimenten met een kleurstof bleek, dat het mogelijk is in deze monsters op het oog een goede menging te verkrijgen, zonder dat er een vortex ontstaat.

In de literatuur is nauwelijks informatie beschikbaar over toepassing van grotere volumes en/of waterdieptes in een CB-installatie. Er bestaan wel spreadsheets van J. Bolton, waarmee ook bij grotere waterdieptes UV-doses kunnen worden uitgerekend, maar ook hiervan is niet bekend of die bij een diepte groter dan enkele centimeters juiste resultaten geven. Daarom is besloten eerst een onderzoek uit te voeren naar de mogelijke toepassing van grotere volumes in de CB-installatie van KWR.

In eerste instantie zijn experimenten uitgevoerd met een kaliumjodide (KI)-actinometer in milli-Q water. Uit deze experimenten bleek dat de UV-energie die aan de oplossing wordt toegevoegd recht evenredig is met de bestralingstijd, ongeacht het volume van het bestraalde water. Uit deze experimenten kan nauwkeurig de energie worden berekend die de UV-lamp levert ("incident irradiance"). Bovendien wijzen ook deze resultaten erop, dat er voldoende menging optreedt in het monster.

Wanneer gebruik wordt gemaakt van ander water dan milli-Q, wordt normaal gesproken niet uitgegaan van de ingestraalde energie ("incident irradiance") of het ingestraalde vermogen (fluence rate), maar van de "UV-dosis". Dit is de foton-energie die in principe beschikbaar is om door prioritaire stoffen of micro-organismen te worden opgenomen, dus in feite de ingaande energie minus de energie die wordt geabsorbeerd door bijvoorbeeld de watermatrix en de bodem van het gebruikte schaalteje/vaatje. Uit experimenten met atrazine, bromacil, NDMA en pCBA in snelfiltraat van Dunea bleek dat het mogelijk is om de omzetting van deze verbindingen bij verschillende volumes op basis van de berekende UV-dosis met elkaar te vergelijken, zelfs wanneer een waterlaagdiepte van ongeveer 10 cm wordt toegepast. De experimenten zijn daarna herhaald met twee andere soorten water, Milli Q en Nieuwegeins drinkwater, die met name verschilden in de gehalten bicarbonaat, NPOC en nitraat.

De oxidatie- en fotolyse-reactieconstanten voor de vier geteste modelverbindingen bleken in alle drie de soorten water onafhankelijk te zijn van het volume (de diepte van de waterlaag), wanneer ze werden bepaald op grond van de toegepaste UV-dosis. Dit geldt zowel voor Lagedruk (LD)- als voor Middendruk (MD)-lampen.

Op basis van deze resultaten wordt geconcludeerd dat het mogelijk is de CB-installatie met grotere monstervolumes in te zetten voor onderzoek naar de omzetting van organische microverontreinigingen, zelfs in een "moeilijke" matrix als Dunea water (water met een relatief hoog gehalte aan NOM en nitraat, en een lage UV-transmissie), of in een heel schone matrix als Milli Q. Dit betekent dat deze techniek ook kan worden toegepast voor het kwalitatieve onderzoek naar de vorming van bijproducten. Op deze wijze kan relatief eenvoudig belangrijke informatie worden verkregen over de oorzaak van het ontstaan van genotoxische bijproducten tijdens behandeling met UV of UV/H₂O₂, en de factoren die hierbij een rol spelen. Een punt van aandacht hierbij is, dat uit ander onderzoek van KWR de hypothese is ontstaan dat vorming van genotoxische bijproducten wordt veroorzaakt door verbindingen die ontstaan door UV-absorptie door het natuurlijk organisch materiaal (NOM) in het water. Vergelijkingen van

verschillende experimenten moeten dan ook bij voorkeur worden uitgevoerd bij één specifiek volume (bijvoorbeeld 600 ml) om bij onderlinge vergelijkingen dezelfde correctiefactor voor het effect van de watermatrix te hanteren. De UV-dosis, zoals die met behulp van de spreadsheets van J. Bolton kan worden berekend, kan worden gebruikt als stuurparameter. Voor de UV-absorptie door de watermatrix wordt echter gecorrigeerd bij de berekening van de toegepaste UV-dosis. Bovendien is, naar analogie met het corrigeren voor de DNA-curve bij de inactivatie van micro-organismen, gecorrigeerd voor het absorptiespectrum van de microverontreinigingen. Deze laatste correctie is niet mogelijk bij onderzoek naar vorming van genotoxische bijproducten en is niet nodig indien experimenten worden uitgevoerd bij één specifiek volume.

Om het effect van UV-absorptie door de watermatrix in beeld te krijgen, is het aan te bevelen naast de dosis ook de "incident irradiance" c.q. bestralingstijd als parameter te variëren.

De algemene conclusie van dit onderzoek is, dat toepassing van de collimated beam installatie gebruikt kan worden in het kwalitatieve onderzoek naar het ontstaan van genotoxische bijproducten. Het is hiermee mogelijk om onder gecontroleerde omstandigheden het effect van verschillende parameters, zoals NOM, nitriet, nitraat, bicarbonaat, carbonaat, en dosis, op het ontstaan van genotoxische bijproducten te bestuderen. Aangezien bij doorstroomreactoren ook andere factoren (als de leeftijd van de lampen, en daarmee hun efficiëntie, de reactorgeometrie en de stroomsnelheid) een belangrijke rol spelen is het altijd, en dus ook in dit geval, lastig resultaten van een collimated beam installatie kwantitatief te vertalen naar (full scale) doorstroomreactoren.

Inhoud

| | |
|---|-----------|
| Voorwoord | 1 |
| Samenvatting | 3 |
| Inhoud | 5 |
| 1 Inleiding | 7 |
| 2 Theorie | 9 |
| 2.1 UV Terminologie | 9 |
| 2.2 Actinometrie | 10 |
| 2.3 Gebruik van grotere volumes in een collimated beam installatie | 13 |
| 2.4 "Extinctie Factor" | 15 |
| 2.5 Advanced Oxidation Processes (AOPs) | 16 |
| 3 Materialen en methoden | 19 |
| 3.1 Inleiding | 19 |
| 3.2 UV-"incident irradiance" en UV-dosis | 19 |
| 3.3 UV-lampen | 20 |
| 3.4 Collimated Beam Installatie | 20 |
| 3.5 Experimenten met grotere volumes | 21 |
| 3.6 Roervlo testen | 21 |
| 3.7 Opzet actinometer experimenten | 22 |
| 3.8 Organische microverontreinigingen in een watermatrix | 23 |
| 3.9 Bepaling van de quantum yield voor de omzetting van nitraat in nitriet | 25 |
| 4 Resultaten en discussie | 27 |
| 4.1 Menging | 27 |
| 4.2 Actinometrie | 27 |
| 4.3 Omzetting van organische microverontreinigingen bij waterdieptes > 2 cm. | 30 |
| 4.3.1 Dosis versus "incident irradiance" | 31 |
| 4.3.2 Omzetting van organische microverontreinigingen | 33 |
| 4.3.3 Berekening reactieconstanten experimenten met snelfiltraat Dunea | 36 |
| 4.3.4 Berekening reactieconstanten experimenten met milli-Q en drinkwater Nieuwegein | 42 |
| 4.4 Bepaling van de quantum yield voor de fotolytische omzetting van nitraat in nitriet | 46 |
| 4.5 Toepasbaarheid van de CB-installatie met grotere volumes | 49 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 5 | Conclusies en aanbevelingen | 51 |
| 5.1 | Conclusies | 51 |
| 5.2 | Aanbevelingen | 51 |
| 6 | Literatuur | 53 |
| I | Resultaten Actinometrie | 55 |
| II | CB experimenten met organische microverontreinigingen | 57 |
| III | Resultaten CB experimenten organische microverontreinigingen | 63 |

1 Inleiding

In het kader van het project “Ontstaan van nevenproducten bij waterbehandeling met UV/UV-oxidatie” wordt onderzoek gedaan naar het effect van procestechnologische en waterkwaliteitsparameters op de vorming van bijproducten en het eventueel ontstaan van genotoxiciteit.

Één van de resultaten uit het BTO-project “UV/H₂O₂ -oxidatie” geeft aan dat de genotoxische respons toeneemt na behandeling van water met UV/H₂O₂ -oxidatie met middendruk UV-lampen (Heringa 2011). Hierbij is tevens aangetoond dat deze respons weer afneemt na behandeling met actieve-koolfiltratie. Na dit resultaat is besloten om meer onderzoek uit te voeren naar de effecten van UV-desinfectie en UV/H₂O₂ -oxidatie op de vorming van nevenproducten. Dit onderzoek wordt uitgevoerd binnen de programmalijnen “Chemische waterkwaliteit” en “Waterbehandeling” van het BTO.

Binnen het deelproject van de programmalijn “Chemische waterkwaliteit” zal in eerste instantie onderzoek worden verricht waarbij verschillende analysemethodes, die beschikbaar zijn voor analyse van genotoxiciteit, worden vergeleken, en de meest geschikte methodiek worden geselecteerd. Tevens zal binnen dat deelproject worden getracht de verbinding(en) te identificeren die vermoedelijk verantwoordelijk is (zijn) voor het mogelijk ontstaan van genotoxiciteit bij bestraling met UV-licht. Binnen het deelproject van de programmalijn “Waterbehandeling” zullen analyses worden uitgevoerd bij praktijkinstallaties. Daarnaast is een belangrijk doel om de invloed van procestechnologische- (lamptype, UV-dosis, H₂O₂ -dosis, etc.) en waterkwaliteitsfactoren (UV-transmissie, NOM-gehalte, nitraatgehalte, etc.) op de vorming van genotoxische bijproducten vast te stellen. De invloed van deze factoren zou idealiter met experimenten op labschaal kunnen worden onderzocht, of met een collimated beam (CB) installatie.

CB-experimenten kunnen onder goed gecontroleerde omstandigheden worden uitgevoerd. Bovendien zijn ze relatief eenvoudig uit te voeren en daarom vanuit kosten oogpunt aantrekkelijk. Tot nu toe werd bij CB-experimenten maximaal 100 ml monster bestraald in de CB-installatie van KWR, wat betekent dat een waterdiepte van 1 á 2 cm werd toegepast. Voor het uitvoeren van genotoxiciteitsanalyses is een monstervolume van minstens 500 ml nodig. Uit praktische overwegingen (kosten- en tijdsbesparing) en omdat het een betrouwbaarder monster oplevert, verdient het de voorkeur dit volume in één keer in de CB-installatie te bestralen, in plaats van verschillende kleinere volumes na bestraling te combineren. Wanneer vijf keer een klein volume wordt bestraald, wordt er vijf keer een systematische fout gemaakt in de volume-bepaling en de bestralingstijd (die, zeker bij kleine volumes en dus korte bestralingstijden, wordt afgerond).

Het was op voorhand niet duidelijk of het mogelijk is (veel) grotere volumes dan 100 ml te bestralen in de CB-installatie. In de literatuur is niets bekend over de maximale hoogte van de waterlaag en het volume van een oplossing die in een CB-opstelling kan worden bestraald. Er zijn wel enkele spreadsheets van Jim Bolton (Bolton 2010), waarmee bij laagdiepte groter dan 2 cm de UV-dosis van LD- of MD-lampen kan worden berekend, maar er is geen literatuur beschikbaar waaruit blijkt of het ook kan bij een laagdiepte van circa 10 cm.

Voordat kan worden gestart met het genotoxiciteitsonderzoek op laboratoriumschaal, diende eerst te worden uitgezocht of de CB installatie geschikt zou zijn voor de bestraling van monsters met een waterdiepte van ongeveer 10 cm (ca. 600 ml). Nadat was vastgesteld hoe een effectieve menging van het monster kon worden verkregen, zonder dat er een vortex optrad, is onderzocht hoe de omzetting van een aantal modelverbindingen in watermonsters verloopt als functie van de UV-dosis bij verschillende waterdiepten. Hiervoor zijn zowel de fotolyse- als oxidatieconstanten van deze modelverbindingen in drie verschillende typen water onderzocht. Bovendien is in Milli-Q bij verschillende waterdiepten de overall quantum yield voor de omzetting van nitraat in nitriet bepaald, die in principe ook onafhankelijk van de waterdiepte zou moeten zijn.

Dit rapport beschrijft de uitvoering en resultaten van experimenten om de haalbaarheid van het bestralen van grote volumes in de collimated beam installatie bij KWR vast te stellen. Ter verduidelijking

is in hoofdstuk 2 een overzicht gegeven van de gebruikte terminologie. De gebruikte materialen en methoden zijn beschreven in hoofdstuk 3, terwijl de resultaten en discussie zijn te vinden in hoofdstuk 4.

2 Theorie

2.1 UV Terminologie

UV-lampen kunnen straling uitzenden van één bepaalde golflengte of over een breder spectrum van golflengten. Lage druk (LD) -lampen zenden straling uit met een golflengte van 253,7 nm, terwijl middendruk (MD)-lampen straling uitzenden met golflengten tussen 200 en 400 nm. De hoeveelheid straling die wordt uitgezonden, of door een monster kan worden geabsorbeerd, kan op diverse manieren worden bepaald. In dit hoofdstuk wordt een beknopt overzicht gegeven van de termen die op dit gebied gangbaar zijn.

Straling wordt uitgezonden in de vorm van fotonen. De fotonenstroom (Φ_p) wordt uitgedrukt in mol fotonen/seconde ofwel einstein/s (Oppenländer 2003).

Het stralingsvermogen ("radiant power" P_Φ) van een lichtbron is het totale vermogen (in Watt) dat door de bron in alle richtingen wordt uitgezonden. De stralingsenergie ("radiant energy" Q , in Joules) wordt dan uitgerekend via formule 1 (Bolton 2010), via een integratie over een tijdsperiode dt .

$$Q = \int P_\Phi dt \quad \text{Formule 1}$$

De "straling" ("irradiance" E , in W/m^2) is gedefinieerd als "het totale stralingsvermogen dat van bovenaf op een oneindig klein oppervlak valt". Een andere manier om "straling" te definiëren is als het totale stralingsvermogen dat per oppervlakte-eenheid vanuit alle richtingen door een oneindig klein volume van een doorsnede valt (Bolton 2010). Dit wordt in het Engels de "fluence rate" genoemd (E_0 of ook wel E' , eveneens uitgedrukt in W/m^2 ofwel W/cm^2 ofwel $J/(s \text{ cm}^2)$). Bij toepassing van UV-technologie voor desinfectie moet de term "fluence rate" worden gebruikt, omdat een micro-organisme UV-straling uit alle richtingen kan opnemen, zeker in het geval er meerdere UV-lampen in de buurt actief zijn. Dit geldt ook voor oxidatie omdat een microverontreiniging UV-straling uit alle richtingen kan opnemen. Bij een CB installatie, waarbij de UV-stralen nagenoeg loodrecht en parallel op het monster vallen, zijn "irradiance" en "fluence rate" aan elkaar gelijk.

De "Radiant Exposure" (H , uitgedrukt in J/m^2), is gedefinieerd als "de totale stralingsenergie per oppervlakte-eenheid die van bovenaf op een oneindig klein oppervlakte-element valt" (dus in feite het product van stralingsvermogen en bestralingstijd).

De UV-dosis (in het Engels de "Fluence" genaamd) wordt gedefinieerd als "de totale hoeveelheid stralingsenergie van alle golflengtes, die per oppervlakte-eenheid vanuit alle richtingen door een oneindig kleine doorsnede valt". Deze "Fluence" wordt in formules weergegeven als "F", en wordt, net als "H", uitgedrukt in J/m^2 ofwel mJ/cm^2 . Bij een constante straling (dus een constant geleverd stralingsvermogen ofwel Fluence rate) kan de fluence worden berekend met behulp van formule 2:

$$F = E_0 * t \quad \text{Formule 2}$$

In deze formule is "t" de bestralingstijd.

Bij CB installaties en ook in proefinstallaties en praktijkinstallaties wordt er meestal van uitgegaan, dat de lampen een constant stralingsvermogen afgeven.

In principe is er een verschil tussen de termen "fluence" en "UV-dose". "UV-dose" slaat op de hoeveelheid energie die kan worden geabsorbeerd door een micro-organisme of verbinding, terwijl "fluence" verwijst naar de hoeveelheid energie die op bijvoorbeeld een micro-organisme terechtkomt. Uiteraard zal dit micro-organisme slechts een klein deel van de "fluence" absorberen, maar in de praktijk worden beide termen vaak als synoniem gebruikt. Aangezien bij een Collimated Beam installatie meestal gebruik wordt gemaakt van kleine waterlagen (1-2 cm), is het verschil tussen fluence en dosis vaak niet groot. De hoeveelheid energie die op een of andere manier "verloren gaat" en niet door de

verontreinigingen geabsorbeerd zou kunnen worden (bijvoorbeeld door absorptie door de watermatrix) is dan vaak zo klein, dat het verschil tussen fluence en dosis vrijwel verwaarloosbaar is. Vandaar dat beide termen in de literatuur vaak door elkaar worden gebruikt, terwijl dat eigenlijk in principe niet juist is. Wanneer er wel relatief veel straling geabsorbeerd kan worden door bv. de watermatrix, is het zeker niet juist om beide termen als synoniem te gebruiken. In het geval dat er micro-organismen aanwezig zijn, wordt gecorrigeerd voor de DNA-curve (absorptie van de straling door het DNA van de organismen), en ook bij lagere UV-transmissies is er zeker verschil tussen “incident irradiance” en dosis.

In dit rapport zal onderscheid worden gemaakt tussen de termen “UV-dosis” en “incident irradiance”. De term “incident irradiance” zal worden gebruikt voor de hoeveelheid energie die wordt “ingestraald” op het oppervlak. Deze hoeveelheid energie is afhankelijk van de gebruikte lamp en de stralingstijd (zie formule 2). Bij “UV-dosis” wordt de energie berekend die een micro-organisme, of een organische microverontreiniging ontvangt en dus zou kunnen absorberen. Bij de berekening hiervan wordt gecorrigeerd voor de energie die wel wordt “ingestraald”, maar wordt geabsorbeerd door bijvoorbeeld de watermatrix, en die dus niet beschikbaar is voor organische microverontreinigingen. Wanneer grotere laagdieptes worden toegepast, zoals in dit onderzoek het geval was, gaat deze correctie een grotere rol spelen, en wordt het verschil tussen “incident irradiance” en dosis groter (zie ook paragraaf 2.3, waar dit effect wordt uitgelegd).

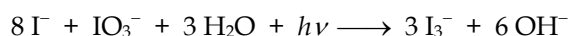
Bij desinfectie wordt de UV-dosis vaak gecorrigeerd voor de DNA-curve (het absorptie-spectrum van DNA), omdat niet elke golflengte een gelijk effect veroorzaakt. Dit gebeurt niet bij organische microverontreinigingen, omdat het hier in de praktijk vaak om een breed scala aan stoffen gaat, met elk hun eigen absorptiespectrum. Natuurlijk veroorzaakt dit verschillen in de effectiviteit van het proces voor de verwijdering van specifieke moleculen, wat bijvoorbeeld tot uiting komt in de berekening van de EEO (de “electrical energy per order”, dat is de energie die nodig is om per volume-eenheid 90% van een stof om te zetten). Voor de ene verbinding is die EEO veel lager dan voor de andere, wat betekent dat het proces voor die eerste verbinding veel effectiever is.

Wat hier nog een rol bij speelt, is het feit dat een middendruk lamp polychromatisch licht uitzendt. Bij de berekening van de “dosis” of de “incident irradiance” wordt hierbij meestal uitgegaan van een soort gewogen gemiddelde, “genormeerd” op 254 nm. In wezen zou voor elk golflengtegebiedje apart het effect bepaald moeten worden, maar dat maakt alles erg gecompliceerd. Bovendien blijkt in de praktijk dat er goed te werken is met dit “gewogen gemiddelde”.

2.2 Actinometrie

Een “actinometer” is een fotochemische reactie waarvan de “quantum yield” bekend is. De “quantum yield” is gedefinieerd als het aantal moleculen dat gemiddeld wordt omgezet per geabsorbeerd foton. Door de chemische omzetting te bepalen, kan het aantal fotonen worden berekend.

In het onderzoek beschreven in dit rapport is gebruik gemaakt van een kaliumjodide (KI) actinometer. Deze is gebaseerd op de fotolyse van jodide in de aanwezigheid van jodaat, dat als electron-acceptor fungeert. De reactievergelijking is hieronder weergegeven:



Het tri-iodide ion (I_3^-) geeft een sterke absorptie in het UV-gebied, en kan nauwkeurig worden geanalyseerd aan de hand van zijn absorptie bij $\lambda = 352 \text{ nm}$ (molaire absorptie coëfficiënt $\epsilon = 27,636 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ in een 0.6 M KI/0.1 M KIO_3 oplossing) (Jin 2006). Andere componenten storen niet in dit gebied. De actinometer oplossing absorbeert geen straling boven 310 nm, en kan daardoor worden toegepast in normaal licht.

Aangezien actinometer experimenten worden uitgevoerd in milli-Q water, en KI een bijzonder efficiënte actinometer is, kan men er onder “normale” omstandigheden van uitgaan dat de hoeveelheid fotonen die door de lampen wordt uitgezonden evenredig is met de hoeveelheid fotonen die door het KI wordt geabsorbeerd.

In dit rapport wordt een kort overzicht gegeven van de formules die betrekking hebben op de KI-actinometer (zie ook Linden 2003).

Voor een LD-lamp kan de fluence-rate (het vermogen, dus de energie per seconde) worden berekend via onderstaande formules (waarin A_{352} de absorptie van de oplossing bij 352 nm is, en N het Aantal mol I_3^-):

$$[I_3^-] = [A_{352}(\text{monster}) - A_{352}(\text{blanco})]/27,636 \quad \text{Formule 3}$$

$$N = [I_3^-] \times V \quad \text{Formule 4}$$

Waarin V het volume van het bestraalde water is in L.

$$\text{Aantal mol fotonen} = \text{aantal einstein} = N / \Phi \quad \text{Formule 5}$$

Waarin Φ de "quantum yield" is, die voor deze reactie is bepaald op 0.74 (protocol J. Bolton).

N.B. ϕ_p is volgens UPAC de fotonenstroom (mol/s), terwijl de cursief gedrukte ϕ de quantum yield is. Om verwarring te voorkomen, stelt M. Stephan (Parsons 2004) voor om in plaats van " ϕ_p " " $N_0(\lambda)$ " te gebruiken.

De fotonbestraling (E_p') = einsteins/(bestraald opp. \times tijd) uitgedrukt in einstein $s^{-1} cm^{-2}$. De Fluence Rate E' kan nu als volgt berekend worden, met $U_{253.7}$ de foton energie bij 253.7 nm voor een LD lamp/(opp \times tijd):

$$E' = E_p' \times U_{253.7} \quad \text{Formule 6}$$

$$U_{253.7} = 471,576 \text{ J/einstein}$$

In deze formule kan nog een correctiefactor r worden toegepast, voor de straling die door het wateroppervlak wordt gereflecteerd (in het voorbeeld wordt hiervoor 2.5% aangehouden (protocol J. Bolton), wat betekent dat E' nog eens door een factor $r = 0.975$ gedeeld moet worden). De algemene formule voor de fluence rate is dan samengevat:

$$E' = \frac{(A_{352}(\text{monster}) - A_{352}(\text{blanco})) \times V \times U}{\epsilon \times \Phi \times A \times t \times r} \quad \text{Formule 7}$$

met

E' = fluence rate in W/cm^2

A_{352} = absorptie bij 352 nm

V = volume monster (L)

U = foton energie per einstein (= 471,576 J/einstein)

ϵ = molaire absorptie coëfficiënt (= 27,636 $M^{-1}cm^{-1}$ voor KI)

Φ = quantum yield (=0.74)

A = bestraalde opp. (cm^2)

t = bestralingstijd (s)

r = correctiefactor voor reflectie aan wateropp.

N.B. Het kan verwarrend zijn dat voor het bestraalde oppervlak "A" wordt genomen, terwijl voor de absorptie bij 352 nm " A_{352} " wordt gebruikt. Omdat in de literatuur deze termen op deze manier worden gebruikt, is ervoor gekozen ze in dit rapport ook zo aan te houden.

Aangezien in onze CB-experimenten petrischalen en bekeerglazen zijn gebruikt met identieke diameter, is A voor alle monsters gelijk. V/A is gelijk aan de hoogte van de bestraalde waterlaag. Dit is wel handig bij collimated beam experimenten, waarbij vooral die hoogte wordt gevarieerd.

Voor de fluence (in J/cm^2) geldt dat deling door "t" niet nodig is, ofwel E' weer met de bestralingstijd t moet worden vermenigvuldigd.

Wanneer de formule voor een LD-lamp wordt toegepast op een systeem met MD-lampen (met een breder golflengtespectrum), geeft dat een onderschatting van de fluence (Linden 1997). In het voorbeeld in de literatuur (Linden 1997) bedroeg deze afwijking ongeveer 15%. Linden gebruikt in zijn artikel een totale afwijking (lamp, plus afwijking veroorzaakt door absorptie door de gebruikte bufferoplossing) van 27%.

Bij toepassing van polychromatische lichtbronnen moet eigenlijk de molaire absorptiecoëfficiënt bij de maximale absorptie golflengte van de actinometer worden gebruikt (Jin 2006). In de literatuur wordt meestal gewerkt met een correctiefactor, zoals boven beschreven.

Voor de fotonenergie U (energie per einstein) wordt de gemiddelde fotonenergie van de lichtbron genomen. Bij elke golflengte hoort een corresponderende fotonenergie, die overeenkomt met de energie van 1 mol fotonen (1 einstein) bij die specifieke golflengte. Voor een polychromatische lichtbron wordt U bepaald door de totale uitgezonden energie (J) te delen door het totaal aantal uitgezonden fotonen (einstein). De totale, uitgezonden energie is de som van de foton emissie bij elke afzonderlijke golflengte (gemeten m.bv. een spectrometer), vermenigvuldigd met de overeenkomstige fotonenergie. Het totale aantal uitgezonden fotonen is dan de som van de fotonemissie per golflengte voor alle uitgezonden golflengtes.

R. Rahn (Rahn 1997) heeft het effect van concentratie en temperatuur op de quantum yield bestudeerd. Hiervoor heeft hij de absorptie als functie van de iodide concentratie en als functie van de temperatuur bepaald, en aangenomen dat het verband dat hij op die manier empirisch vond, ook geldt voor het effect op de quantum yield. Zijn standaardexperimenten vonden plaats bij een KI-concentratie van 0.577 M, en een temperatuur van 20.7 °C. Op deze manier vond hij de volgende verbanden:

Relatie tussen quantum yield Φ en concentratie: $\Phi = 0.75[1 + 0.23(C - 0.577)]$ Formule 8

Relatie tussen quantum yield Φ en temperatuur: $\Phi = 0.75[1 + 0.02(T - 20.7)]$ Formule 9

De relatie tussen Φ en temperatuur, zoals hier weergegeven, is in de oorspronkelijk door Linden gebruikte formules (Linden 2003) toegepast.

In de literatuur is verder niet veel informatie te vinden over het effect van de temperatuur op de absorptie zoals die hier beschreven is. Uit onderzoek van Tekin en Cebe (Tekin 2003) blijkt dat het effect van de temperatuur op ϵ vrij klein is, zeker in het gebied tussen 20 en 40 °C. Volgens Malanca et al. (Malanca 2006) is het effect van de temperatuur op de UV-absorptie (van fluorocarbonyl peroxy-nitraat, FC(O)OONO₂) heel klein bij lage golflengtes (en iets groter bij hogere golflengtes in de buurt van 300-320 nm). Een mathematisch verband wordt bij beide auteurs niet gegeven. Koch et al. (Koch 2008) doet wel een poging om bij elke temperatuur de absorptie van aceton en 3-pentanon tussen 230 en 330 nm te benaderen m.bv. een Gauss-curve, maar ook hier is niet echt een verband tussen temperatuur en absorptieformule uit te halen, wat wij in ons systeem zouden kunnen toepassen.

Formules die volgens Linden kunnen worden gebruikt, waarbij ook de invloed van de temperatuur volgens formule 9 wordt meegenomen, zijn:

Voor een LD -lamp:

$$H_{LD} = \frac{(A_{352}^S - A_{352}^{Bo}) * V * (23786,40)}{(l) * [1 + 0.02(T - 20.7)] * A} \quad \text{Formule 10}$$

Hierin is

- H_{LD} : De fluence van de gebruikte LD-UV lamp (mJ/cm²)
 A_{352}^S : Absorptie van het bestraalde monster bij 352 nm
 A_{352}^{Bo} : Absorptie van de actinometer blanco bij 352 nm
 V : Het volume van het bestraalde monster [l]
 l : weglengte door het cuvet [cm]
 T : temperatuur (°C)
 A : bestraalde oppervlakte van het monster [cm²]
23786,40 : constante, die corrigeert voor de “quantum yield”, molaire absorptie
coëfficiënt, en de conversie factor van Einstein naar mJ/cm²
specifiek voor de gebruikte LD-UV lamp (Linden 2003).

Voor een MD-lamp:

$$H_{MD} = \frac{(A_{352}^S - A_{352}^{Bo}) * V * (24070,70)}{(l) * [1 + 0,02(T-20,7)] * A} \quad \text{Formule 11}$$

- H_{MD} : De fluence van de gebruikte MD-UV lamp (mJ/cm²)
 A_{352}^S : Absorptie van het bestraalde monster bij 352 nm
 A_{352}^{Bo} : Absorptie van de actinometer blanco bij 352 nm
 V : Het volume van het bestraalde monster [l]
 l : weglengte door het cuvet [cm]
 T : temperatuur (°C)
 A : bestraalde oppervlakte van het monster [cm²]
24070,70 : constante, die corrigeert voor de “quantum yield”, molaire absorptie
coëfficiënt, en de conversie factor van Einstein naar mJ/cm²
specifiek voor de gebruikte MD-UV lamp.

In feite is de fluence afhankelijk van de lamp: de energie van de fotonen die door de lamp wordt uitgezonden. Als de CB-installatie goed werkt, worden deze fotonen door de actinometer geabsorbeerd, en moet de toegepaste dosis kunnen worden berekend uit de omzetting van de actinometer.

2.3 Gebruik van grotere volumes in een collimated beam installatie

Fotolyse is de omzetting van moleculen door absorptie van fotonen. Hoewel UV-fotonen, net als chemicaliën, een chemische reactie kunnen veroorzaken bij in het water opgeloste stoffen, zijn er enkele wezenlijke verschillen tussen toegevoegde chemicaliën en fotonen. Chemicaliën die worden toegevoegd aan de oplossing, worden gemengd met de oplossing, en reageren tot één van de componenten van de reactie is verbruikt of totdat er een evenwichtssituatie is bereikt. Fotonen daarentegen, komen de oplossing binnen, en bewegen zich met grote snelheid in rechte lijn door die oplossing (ze worden niet “gemengd” door de roerder). Bij ondiepe waterlagen in een CB-installatie bewegen ze zich zelfs rechtlijnig door die oplossing. Wanneer ze de bodem of de wand van het reactorvat bereiken, worden ze daar volledig geabsorbeerd. Moleculen die deze fotonen op hun weg door de oplossing tegenkomen, kunnen een foton absorberen, waardoor een reactie kan plaatsvinden (fotolyse). Of dit gebeurt, is afhankelijk van de golflengte (energie) van de fotonen en het absorptiespectrum van het molecuul, dat bepaalt of een molecuul een dergelijk foton al dan niet kan absorberen.

De term “UV-dosis” wordt in dit verband gebruikt voor de hoeveelheid beschikbare UV-energie die de in het water aanwezige “target compounds” (organische microverontreinigingen) “toegediend” krijgen, ofwel zouden kunnen absorberen. Hierbij wordt, in het protocol voor uitvoeren van CB-experimenten van Bolton, op de “incident irradiance” (zie paragraaf 2.1) een correctie toegepast voor de hoeveelheid UV-energie die voor de microverontreinigingen “verloren” gaat door absorptie door de watermatrix (het water zelf, en hierin aanwezige verbindingen zoals NOM). De UV-dosis is dan eigenlijk de totale

hoeveelheid toegevoegde stralingsenergie ("incident irradiance") minus de energie die door de watermatrix wordt geabsorbeerd.

Bij een toenemende diepte van de waterlaag bij collimated beam experimenten gaan er twee factoren tegelijkertijd spelen in deze berekening: enerzijds neemt de weglengte van de fotonen door de oplossing toe, en anderzijds treedt er divergentie van de fotonenbundel op doordat de bundel in feite niet ideaal parallel is (Bolton 2003, Morowitz 1950). Het eerste effect, de toenemende weglengte van de fotonen door de oplossing, leidt tot een "effectiever" gebruik van de straling: doordat de fotonen "langer" onderweg zijn door de oplossing, neemt de kans toe dat ze worden geabsorbeerd door om te zetten verbindingen of de watermatrix voordat ze de bodem van het reactorvat bereiken. Dit betekent dat ook de watermatrix meer fotonen zal absorberen, en dat er minder UV-straling de bodem van de reactor zal bereiken. In de literatuur (Bolton 2003, Morowitz 1950) is dit wiskundig beschreven met behulp van de "waterfactor":

$$\text{waterfactor} = (1-10^{-al}) / (a \cdot l \cdot \ln 10) \quad \text{Formule 12}$$

In deze formule is "a" de absorptie coëfficiënt (cm⁻¹), en "l" de weglengte (cm) die de straling door de oplossing aflegt.

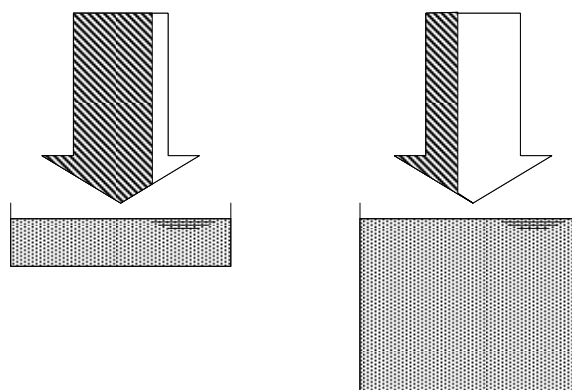
Daarnaast speelt de "divergentiefactor" een rol, die in feite corrigeert voor het feit dat het in werkelijkheid geen ideale, parallelle bundel is. Bij kleine waterlagen is het verschil verwaarloosbaar, maar bij grotere dieptes gaat het wel een rol spelen. Dit kan worden berekend met behulp van de divergentiefactor:

$$\text{divergentiefactor} = L / (L+1) \quad \text{Formule 13}$$

waarin "L" de afstand van de lamp tot het vloeistoppervlak is, en "l" de weglengte door de oplossing.

Beide factoren, de waterfactor en de divergentiefactor, moeten samen worden geïntegreerd over de diepte van de waterlaag (Bolton 2003). In de spreadsheets van Bolton gebeurt dit via een numerieke integratie.

Naarmate de waterdiepte toeneemt, worden beide correctiefactoren belangrijker, waardoor het verschil tussen "incident irradiance" (de ingestraalde energie) en dosis toeneemt (immers, bij een langere weglengte door de oplossing zal ook meer straling door de watermatrix worden geabsorbeerd). Dit is schematisch weergegeven in Figuur 2-1.



Figuur 2-1 Schematische weergave van "incident irradiance" (gehele pijl) en dosis (gearceerd deel van de pijl) bij twee verschillende waterdieptes. Bij beide experimenten wordt dezelfde "incident irradiance" toegepast. Bij geringe waterdiepte is het verschil tussen dosis en "incident irradiance" klein, terwijl dit verschil bij toenemende waterdiepte toeneemt.

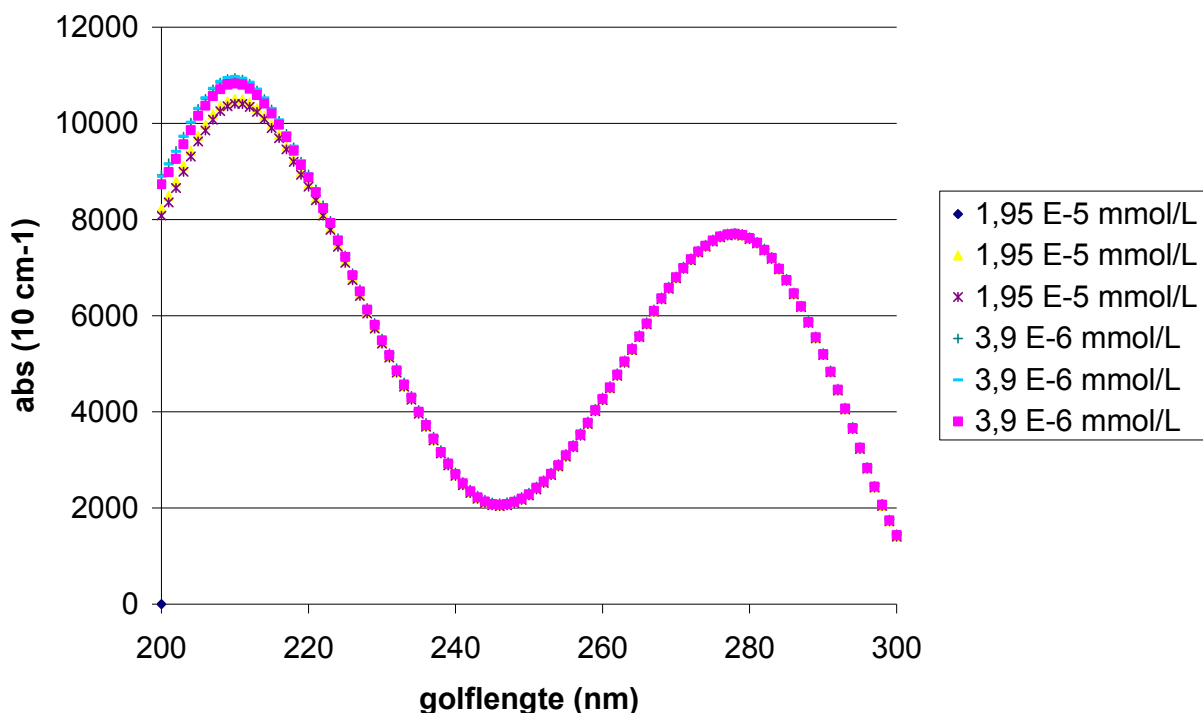
Chemisch gezien is het netto-effect van deze correcties, dat de UV-straling "effectiever" wordt gebruikt voor omzetting van moleculen (voornamelijk in de watermatrix) als een groter volume wordt bestraald

(grotere waterlaag). Als dezelfde hoeveelheid energie (fotonen) wordt ingestraald, is volgens deze formules het absolute aantal moleculen dat wordt omgezet in een groter volume groter dan in een kleiner volume. Dit vormt een wezenlijk verschil met de inzet van chemicaliën voor chemische reacties. Wanneer immers dezelfde hoeveelheid chemicaliën wordt toegevoegd aan een groter volume, zal dat niet leiden tot meer reacties. Een ander verschil met chemicaliën in een oplossing is, dat straling niet “gemengd” kan worden: de straling gaat in rechte lijn door de oplossing, waarbij een stralingsgradiënt ontstaat.

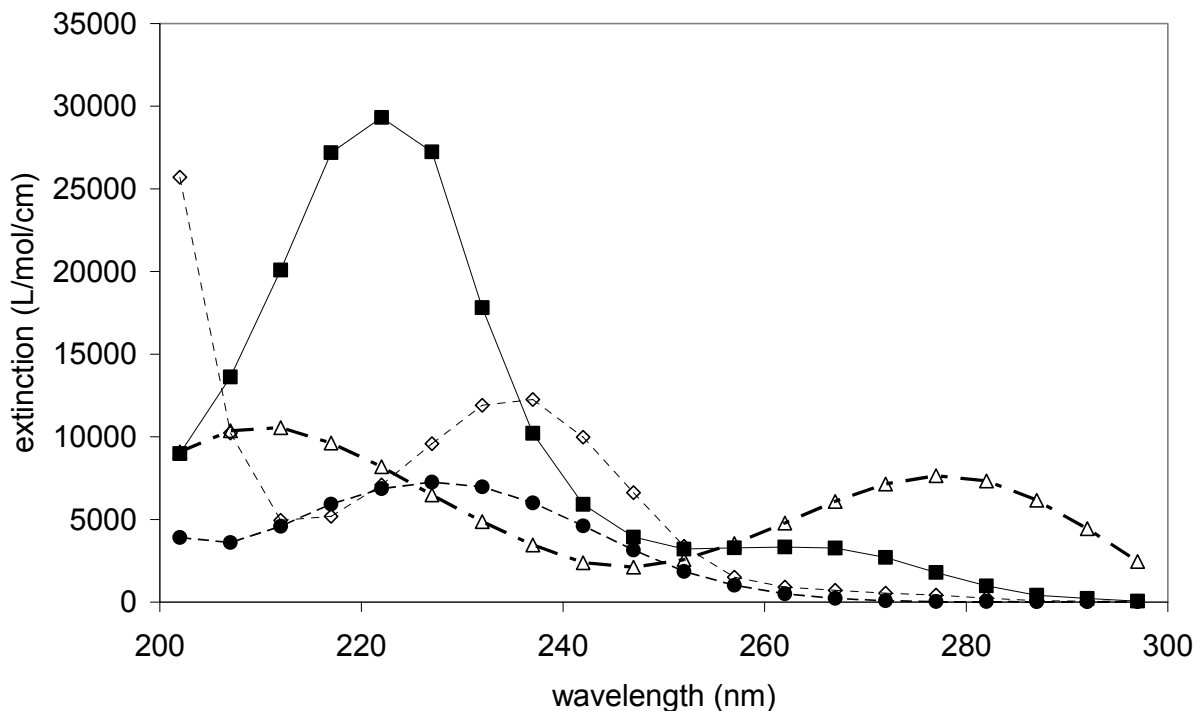
2.4 “Extinctie Factor”

Wanneer polychromatische UV lampen (MD-lampen) worden gebruikt voor desinfectie-doeleinden, moet er rekening mee gehouden worden dat niet elke golflengte evenveel bijdraagt aan het inactiveren van micro-organismen. Daarom wordt de UV-dosis (“germicidal fluence”) berekend door het UV spectrum te “corrigeren” voor het absorptiespectrum van het micro-organisme (Linden en Darby, 1997; Bolton en Linden, 2003; Chen et al, 2009): de zogenaamde “germicidal factor”. Hierbij wordt het spectrum gerelateerd aan de germicidale activiteit die bij 254 nm op 1,00 wordt gesteld. Omdat het absorptiespectrum voor elk micro-organisme in feite anders is, wordt meestal gebruik gemaakt van het absorptiespectrum van DNA (von Sonntag en Schuchmann, 1992) als een soort algemene correctiefactor. Een dergelijke dosiscorrectie zou ook voor het UV-absorptiespectrum van organische verbindingen moeten worden toegepast, die met behulp van UV-processen worden omgezet: een “extinctie factor”, die corrigeert voor de molaire extinctie van de verbindingen. In de praktijk wordt dit meestal niet gedaan, omdat vaak niet bekend is welke verbindingen aanwezig zijn in water. Indien het gaat om onderzoek naar specifieke verbindingen, zoals in onderhavig onderzoek naar toepasbaarheid grote volumina, is dit echter wel mogelijk. In dit onderzoek is dit principe toegepast voor NDMA, bromacil, atrazine en pCBA in fotolyse-experimenten, en voor H₂O₂ in oxidatie-reacties.

Het absorptiespectrum voor NDMA en H₂O₂ (Sharpless and Linden, 2003) , atrazine (Sharpless et al., 2003) en pCBA (Sutherland and Adams, 2007) is in de literatuur bekend, het absorptiespectrum voor bromacil is voor dit doel gemeten (zie Figuur 2-2 en Figuur 2-3).



Figuur 2-2: absorptiespectrum van bromacil (5,089 mg/L)



Figuur 2-3: Absorptie spectra van atrazine ■, NDMA ●, pCBA ◇ and bromacil △ gebruikt voor berekening extincie factor.

2.5 Advanced Oxidation Processes (AOPs)

Bij LD-lampen worden fotonen met slechts één specifieke golflengte (253,7 nm) uitgezonden, en dit geeft alleen een fotolyse-reactie als een molecuul in de oplossing deze specifieke golflengte kan absorberen. MD-lampen zenden fotonen uit over een relatief breed spectrum van golflengtes, waardoor de kans dat een molecuul een foton kan absorberen en dus kan reageren, groter is bij MD-lampen dan bij LD-lampen.

In een "Advanced Oxidation Process" (AOP) wordt onder andere gebruik gemaakt van hydroxylradicalen, om een effectieve omzetting van microverontreinigingen in water te verkrijgen. In het UV/H₂O₂ proces wordt de UV-straling niet alleen gebruikt om fotolyse van bepaalde moleculen in het water te bewerkstelligen, maar ook om het aanwezige peroxide om te zetten in hydroxylradicalen (•OH). Deze radicalen kunnen een aspecifieke oxidatie van allerlei organische verbindingen veroorzaken, waardoor een effectief proces kan worden verkregen om organische microverontreinigingen in water om te zetten in kleinere, beter biodegradeerbare verbindingen, of zelfs te mineraliseren tot CO₂ en H₂O.

Uiteraard zijn het niet alleen de microverontreinigingen in het water die UV-fotonen kunnen absorberen; ook het in het water aanwezige NOM en het water zelf zijn in staat fotonen te absorberen. Verder hangt de effectiviteit van een AOP ook af van in het water aanwezige verbindingen die bijvoorbeeld (•OH) radicalen kunnen wegvangen, zoals carbonaat- en bicarbonaationen.

Het fotolyse- en het oxidatieproces vinden gelijktijdig plaats. Vaak blijkt dat de totale reactie wiskundig kan worden benaderd met een eerste orde relatie tussen de omzetting van een verbinding en de bestralingstijd (Real 2009):

$$\ln(C/C_0) = -k'_0 * t$$

Formule 14

waarin k'_0 de pseudo-eerste orde reactieconstante is ("pseudo", omdat er in werkelijkheid geen sprake is van een eerste-orde reactie). C is de concentratie van een component, C_0 is de beginconcentratie van deze component, en t is de bestralingstijd (s).

De bestralingstijd is rechtevenredig met de "incident irradiance", en omdat die vaak overeenkomt met de UV-dosis, dus meestal ook met de UV-dosis.

Hoewel formule 14 in de praktijk vaak een handige methode lijkt om mee te werken, is het in werkelijkheid een vrij ruwe benadering van wat er echt plaatsvindt in de reactor. Niet alleen treden er eigenlijk twee processen tegelijkertijd naast elkaar op, maar in de berekening wordt vaak ook een benadering van de fluence (of dosis) toegepast. Bij een LD-lamp, die slechts bij één specifieke golflengte straling uitzendt, is de (pseudo-)eerste orde reactieconstante wel te bepalen, maar bij MD-lampen, die straling over een breed golflengtegebied uitzenden, zou de reactieconstante eigenlijk voor elke golflengte apart moeten worden bepaald. In de praktijk wordt echter meestal uitgegaan van een soort "gemiddelde": de fluence of dosis wordt "genormeerd" op 254 nm. Dit kan worden gedaan met behulp van een "correctiefactor" (zie ook paragraaf 2.2), of door inderdaad voor een bepaalde lamp het effect te bepalen in golflengtegebiedjes van ongeveer 5 nm, en het totale resultaat te vergelijken met de fluence van een LD-lamp die hetzelfde overall resultaat geeft. Dit leidt ertoe dat k'_0 een "pseudo-eerste orde reactieconstante" wordt genoemd.

Het fotolyse- en oxidatieproces zijn echter ook wiskundig afzonderlijk te beschrijven, met behulp van twee verschillende formules. Deze formules zijn wiskundig grotendeels uit te werken in allerlei termen en factoren die de invloed van diverse parameters op de processen beschrijven (Hofman-Caris 2010), maar kunnen worden benaderd door te stellen dat

$$\ln(C/C_0) = -(k_{\text{fotolyse}} + k_{\text{oxidatie}}) * t$$

Formule 15

Uit de data die worden verkregen wanneer alleen fotolyse plaatsvindt kan de k_{fotolyse} worden berekend. Door deze k_{fotolyse} te combineren met de k'_0 kan dan de k_{oxidatie} worden afgeleid. In par. 4.2.2. van dit rapport is de berekening van k_{fotolyse} en k_{oxidatie} uitgewerkt door gebruik te maken van parameter fitting via de kleinste kwadratenmethode. Deze methode is een benadering van de werkelijkheid, want er wordt uitgegaan van overall reactieconstantes, terwijl er talloze chemische reacties na en naast elkaar optreden, en van een soort "gemiddelde" UV-dosis voor MD-lampen, genormeerd op 254 nm.

Wanneer wordt gecorrigeerd voor de extinctiefactor, kan de "gewogen" UV dosis voor een MD-lamp worden berekend met behulp van formule 16:

$$\ln(C/C_0) = -(k_{\text{fotolyse}} + k_{\text{oxidatie}}) * \text{dosis} = -k_{\text{fotolyse}} * \text{dosis}_{\text{gewogen fotolyse}} - k_{\text{oxidatie}} * \text{dosis}$$

Formule 16.

3 Materialen en methoden

3.1 Inleiding

In eerste instantie zijn er experimenten uitgevoerd waarbij met behulp van verschillende modellen en afmetingen roervlo's en een kleurstof de menging in verschillende waterdieptes is bestudeerd, zonder dat hierin een vortex ontstond. Vervolgens is met behulp van actinometrie de "incident irradiance" bepaald bij verschillende volumes en is vastgesteld of het bestraalde volume van invloed is op de "incident irradiance". Deze experimenten zijn uitgevoerd in milli-Q water.

Daarna is een serie experimenten uitgevoerd in voorbehandeld water van Dunea, waarbij de omzetting van een aantal gedoseerde prioritaire stoffen bij verschillende waterdieptes, lamptypes en UV-doses is bestudeerd. Deze experimenten zijn uitgevoerd in Maaswater, omdat het effect van de watermatrix dan meegenomen kon worden. De resultaten van deze experimenten zijn in detail beschreven in hoofdstuk 4.3.

3.2 UV-"incident irradiance" en UV-dosis

Zowel voor LD- als voor MD-lampen, is een spreadsheet beschikbaar van J. Bolton, waarmee onder verschillende omstandigheden kan worden berekend hoe lang de bestralingstijd moet zijn om een bepaalde UV-dosis te bereiken, of hoe groot de toegepaste dosis is bij een bepaalde bestralingstijd. Er zijn aparte spreadsheets voor berekeningen bij waterdieptes kleiner en groter dan 2 cm, voor zowel MD- als LD-lampen.

Bij de berekeningen moet allereerst de petrifactor worden bepaald (via een spreadsheet). Deze geeft de verhouding aan tussen de gemiddelde invallende straling over de bovenkant van het petrischaaltje en de straling in het centrum van het schaalpje. Deze factor is noodzakelijk, omdat de UV-stralen nooit exact loodrecht op het wateroppervlak vallen. Verder moeten het toegepaste volume, de afstand van het centrum van de UV-lamp tot het wateroppervlak in het petrischaaltje, en de uitslag van de radiometer in het centrum van het petrischaaltje (in mW/cm²) worden ingevuld.

De echte stralingsvermogen E kan worden berekend volgens formule 16:

$$E = \Gamma * (\text{uitslag sensor}) \quad \text{Formule 16}$$

In formule 16 is Γ een gewogen gemiddelde correctiefactor, die de sensorfactor genoemd wordt. Deze wordt berekend met behulp van formule 17:

$$\Gamma = S_{254} / \bar{S} \quad \text{Formule 17}$$

In formule 17 is \bar{S} de fotonstraling gewogen gemiddelde gevoeligheid van de detector over het golflengtegebied in kwestie, en is S_{254} de gevoeligheid van de detector bij 254 nm (waarbij een radiometer meestal wordt gecalibreerd) (Bolton 2010). Deze sensorfactor kan ook met behulp van een spreadsheet worden bepaald, waarbij we gebruik hebben gemaakt van de calibratie-gegevens van de leverancier (International Light). De eenheid van de sensorfactor is cm²/W. De gemiddelde sensorfactor wordt bepaald over golflengtegebiedjes van 5 nm tussen 200 en 300 nm, en dan gerelateerd aan de metingen bij 254 nm.

Een andere factor die ingevuld moet worden is de absorptiecoëfficiënt, of de UV-transmissie van het water. Bij LD-lampen wordt deze bepaald bij 254 nm, bij MD-lampen wordt hij over het gebied van 200-300 nm gemeten, waarbij telkens over een interval van 5 nm wordt gemiddeld.

Bij waterdieptes groter dan 2 cm moeten over de waterdiepte zowel de waterfactor als de divergentiefactor worden geïntegreerd (zie ook paragraaf 2.3). De spreadsheet berekent met behulp van deze gegevens de benodigde stralingstijd bij een gewenste UV-dosis.

3.3 UV-lampen

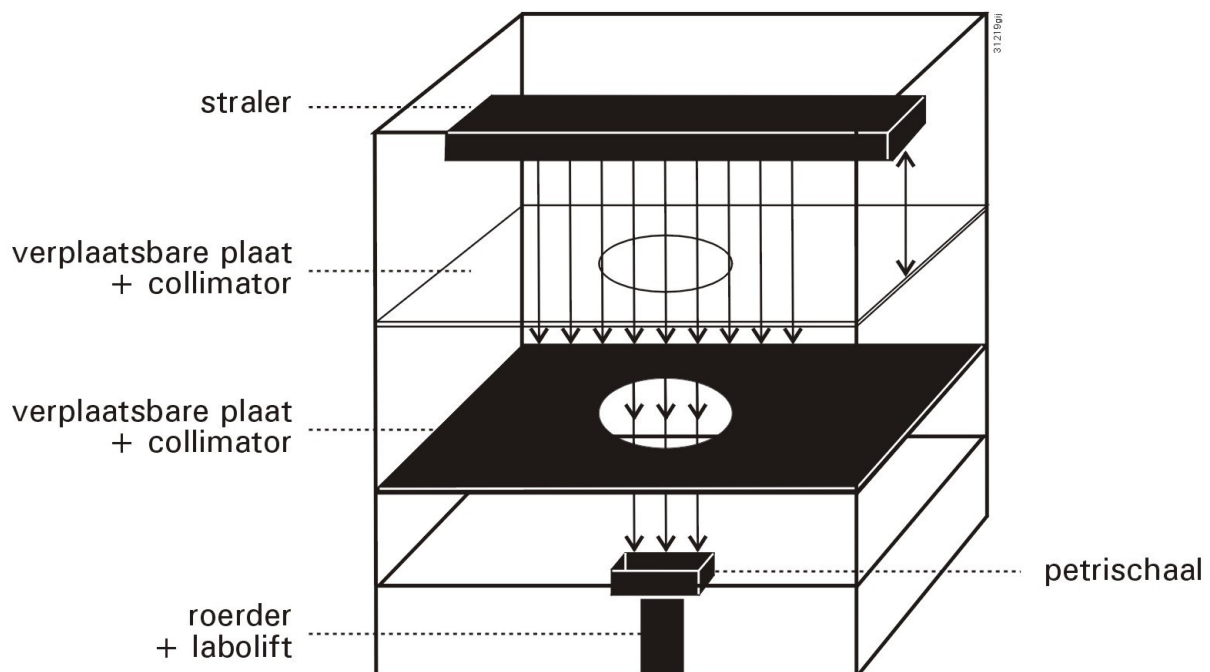
Alle lampen die zijn gebruikt tijdens het onderzoek zijn beschikbaar gesteld door Philips Lighting BV uit Roosendaal.

Middendruk (MD) lamp: Philips HOK 20/100; 2 kW middendruk lamp

Lagedruk (LD) lamp: Philips TUV PL-L95/4P; 95 W HO lagedruk lamp

3.4 Collimated Beam Installatie

Een collimated beam installatie biedt de mogelijkheid om op laboratoriumschaal onder gecontroleerde en ideale condities het effect van de UV-dosis op de inactivatie van micro-organismen en omzetting van chemische verbindingen vast te stellen (dosis-effect relaties). In de installatie van KWR kunnen verschillende typen UV-lampen worden geplaatst, zoals LD en MD kwiklampen zodat de dosis-effect relatie bij een specifieke lamp kan worden bepaald [Harmsen, 2004]. De collimated beam installatie van KWR is schematisch weergegeven in Figuur 3-1.



Figuur 3-1 Schematische weergave collimated beam installatie KWR

De lamp ('straler' in Figuur 3-1) bevindt zich in een RVS-kast. De lampstraling vanuit de RVS-kast valt in een houten kast door een gat. Via een collimator, aangebracht door verplaatsbare platen, valt de UV-bundel als het ware evenwijdig op het watermonster. Met behulp van de uitneembare en verplaatsbare platen kan de bundel worden aangepast, zodat er een optimale uniforme bestraling van het monsteroppervlak plaatsvindt. Daarnaast wordt het monster gedurende de bestraling geroerd.

Via een automatische sluiters wordt de UV-straling na een bepaalde bestralingstijd onderbroken. De benodigde bestralingstijd wordt aan de hand van specifieke condities (oa. UV_{254nm} (LD-lamp) of UV_{200-300 nm} (DBD- of MD-lamp), UV-intensiteit lamp, bestraald volume, petrifactor) [Bolton en Linden, 2003] berekend met behulp van de eerder genoemde spreadsheets van Bolton (zie paragraaf 3.2). Als er desinfectie experimenten worden uitgevoerd, wordt er gecorrigeerd voor de DNA curve bij de berekening van de bestralingstijd. Bij UV/H₂O₂ experimenten wordt er niet gecorrigeerd voor de DNA curve. De UV-"incident irradiance" (mJ/cm²) is gedefinieerd als het product van de bestralingstijd (t in seconden) en de stralingsintensiteit (golflengteafhankelijke UV-output van de lamp) in mW/cm²). Een gedetailleerde uitleg over de berekening van de UV-dosis is te vinden in BTO 04.014 "Protocol Collimated Beam UV" [Harmsen, 2004] en in het artikel "Standardization of Methods for fluence (UV Dose) Determination in Bench-scale UV Experiments" [Bolton en Linden, 2003].

De lampintensiteit (=stralingsintensiteit) wordt gemeten met de IL 1700 Research Radiometer en een SED sensor. Deze sensor detecteert UV-licht van 185 tot 310 nm. Dit komt overeen met het golflengtegebied dat wordt gebruikt voor desinfectie toepassingen en omzetting van organische microverontreinigingen. Daarnaast is de sensor uitgerust met een filter, de zogenaamde wide-eye diffusor (W). Deze diffusor zorgt ervoor dat licht dat onder verschillende hoeken op de sensor valt even zwaar meetelt in de totaal gemeten intensiteit.

3.5 Experimenten met grotere volumes

In de huidige CB test opzet worden volumes tot maximaal 100 ml bestraald. Voor het toekomstige genotoxiciteitsonderzoek is het gewenst om volumes van minstens 500 ml te bestralen. Om dit te realiseren zijn er in principe twee mogelijkheden:

1. Toepassing van petrischalen met een groter oppervlak, waarbij de waterdiepte niet zoveel hoeft toe te nemen wanneer het volume wordt vergroot.
2. Toepassing van petrischalen met hetzelfde oppervlak, waarbij een groter volume wordt verkregen door de waterdiepte te laten toenemen.

De eerste methode is praktisch lastig uitvoerbaar. Het betekent dat de aanwezige installatie ingrijpend moet worden veranderd, omdat er dan ook een bredere UV-bundel nodig is, die wel exact parallel moet zijn. Hiervoor zijn andere collimatoren met een groter kwartsglas nodig, en dan nog wordt het praktisch lastig om een grote, parallelle bundel te verwezenlijken. Daarom is uiteindelijk gekozen voor de tweede optie, waarbij hogere "petrischalen" worden toegepast. Uit praktische overwegingen is er gekozen voor petrischalen met een diameter van 9 centimeter (gelijk aan de huidige diameter van de grootste toepasbare petrischaal). Voor elk getest volume is een aparte petrischaal gemaakt om te zorgen dat de glaswand boven het vloeistof oppervlak zo klein mogelijk is ter voorkoming van weerkaatsing van UV-straling door het glas.

3.6 Roervlo testen

Menging is een heel belangrijke parameter bij CB experimenten. Bij een goede menging krijg je een gemiddelde uitwerking van de dosis over het gehele bestraalde volume. Bij laagdieptes van 1 á 2 cm is het niet moeilijk om met behulp van een magnetische roervlo voldoende menging te bewerkstelligen. Bij grotere volumes (waterdieptes) moet er echter op gelet worden dat er voldoende menging optreedt, zonder dat er een vortex ontstaat, omdat deze invloed zou kunnen hebben op de bestraling. Daarom zijn

er eerst mengtesten (roervlo testen) uitgevoerd om vast te stellen welke afmetingen en types roervlo nodig zijn om voldoende menging te verkrijgen. Er zijn staaf- en eivormige roervlo's getest.

Aan de te testen oplossingen is 1 ml 20 mmol/l Kaliumpermangaat oplossing toegevoegd en m.b.v. een timer gecheckt hoe lang het duurde voordat de oplossingen gemengd zijn zonder dat er een vortex ontstaat.

3.7 Opzet actinometer experimenten

Er zijn experimenten uitgevoerd met de KI/KIO₃ actinometer, gebaseerd op het protocol zoals beschreven door Karl Linden [Linden, 2003]. Zie paragraaf 2.2 voor de theoretische achtergrond.

Er werden twee oplossingen (A en B) bereid:

Oplossing A:

Er werd een oplossing bereid die 0,010 M Borax/0.10M jodaat bevatte.

In een maatkolf van 1 liter werd 3,81g Na₂B₄O₇·10H₂O (Merck, casnr. 1303-96-4) en 21,4 g KIO₃ (JT Baker, casnr. 7757-05-6) opgelost in milli-Q. Indien nodig werd de oplossing op een pH van 9,25 gebracht m.b.v H₂SO₄. Deze oplossing is 30 dagen houdbaar mits in het donker bewaard.

Oplossing B:

Deze oplossing wordt altijd op de dag van de experimenten gemaakt. Aan 1 liter van oplossing A werd 99,6 gram KI (JT Baker, casnr. 7681-11-0) toegevoegd en geroerd totdat alle KI was opgelost.

Oplossing B komt overeen met 0,6M jodide. De oplossing werd in een bruine fles bewaard om reactie met licht te voorkomen.

Er werd getest bij verschillende hoeveelheden van oplossing B en bij verschillende UV-doses, waarbij de bestralingstijden werden berekend m.b.v. de beschikbare spreadsheets van Bolton. De experimenten werden uitgevoerd met de LD- en de MD lamp. De instellingen zijn weergegeven in Tabel 3-1.

Tabel 3-1: Instellingen collimated beam tijdens actinometer experimenten

| Test | Volume ml | Waterlaag diepte cm | Dosis mJ/cm ² |
|------|-----------|---------------------|--------------------------|
| 1 | 100 | 1,64 | 0-50-100-300-500 |
| 2 | 100 | 1,64 | 0-100-300 |
| 3 | 200 | 3,21 | 0-50-100-300-500 |
| 4 | 200 | 3,21 | 0-100-300 |
| 5 | 300 | 4,82 | 0-50-100-300-500 |
| 6 | 300 | 4,82 | 0-100-300 |
| 7 | 450 | 7,23 | 0-50-100-300-500 |
| 8 | 450 | 7,23 | 0-100-300 |
| 9 | 600 | 9,64 | 0-50-100-300-500 |
| 10 | 600 | 9,64 | 0-100-300 |

Tijdens een test werd op diverse tijdstippen (overeenkomend met een bepaalde berekende dosis) 1 ml monster genomen, waarna de oplossing verder werd bestraald tot de gewenste bestralingstijd. De temperatuur van de totale oplossing werd tijdens iedere monsternamen gemeten.

De monsters werden vervolgens 10 x verdund met milli-Q en de absorptie werd spectrofotometrisch bepaald bij 352 nm in een 1 cm cuvet. De monsters werden tussen het uitvoeren van de test en het bepalen van de absorptie in het donker bewaard.

Uit de verkregen resultaten kunnen de fluence rate (W/cm^2) en fluence (mJ/cm^2) worden berekend met behulp van de formules die zijn weergegeven in paragraaf 2.2. Bij een goede menging mag het volume van het bestraalde monster geen invloed hebben op de berekende "incident irradiance".

3.8 Organische microverontreinigingen in een watermatrix

Met behulp van de spreadsheets van J. Bolton is het mogelijk de UV-dosis te berekenen, ook bij grotere waterdieptes. Aangezien in de literatuur niets bekend is over waterdieptes groter dan enkele centimeters, hebben we experimenten uitgevoerd met vier modelstoffen bij verschillende waterdieptes, en bestralingstijden (zowel de "incident irradiance" als de dosis is afhankelijk van de bestralingstijd). De volgende vier modelstoffen zijn toegepast:

- Atrazine (gevoelig voor zowel fotolyse als oxidatie)
- Bromacil (gevoelig voor zowel fotolyse als oxidatie)
- n-nitrosodimethylamine (NDMA, vooral gevoelig voor fotolyse)
- parachloorbenzoëzuur (pCBA, met name gevoelig voor oxidatieprocessen).

Deze vier verbindingen zijn bekende modelstoffen, die vaker zijn gebruikt in UV/ H_2O_2 studies (Hofman-Caris 2011), omdat ze het hele gebied, van fotolyse tot oxidatie, bestrijken. Er is bestudeerd of de omzetting van deze verbindingen als functie van de UV-dosis onafhankelijk is van de waterdiepte.

De modelstoffen werden toegevoegd aan snelfiltraat van Dunea, waarin natuurlijk organisch materiaal en radicaalvangers als bicarbonaat aanwezig zijn. Dit leidt, zeker bij grotere waterdieptes, tot een groter verschil tussen "incident irradiance" (ingestraalde energie) en dosis (energie die voor deze vier componenten "beschikbaar" is). Vervolgens zijn deze experimenten herhaald met heel schoon water (Milli Q), en met Nieuwegeins drinkwater, dat meer carbonaat maar minder nitraat en NPOC bevat dan snelfiltraat van Dunea. Op deze manier is de methode getest voor een breed toepassingsgebied wat betreft waterkwaliteiten.

Chemicaliën:

Waterstofperoxide 30% (H_2O_2); JT Baker, casnr. 7722-84-1.

Vanuit de stockoplossing is de H_2O_2 verdund met milli-Q tot de gewenste concentratie.

Er zijn experimenten uitgevoerd bij 0 mg H_2O_2/L en bij 10 mg H_2O_2/L . Bij experimenten uitgevoerd in aanwezigheid van H_2O_2 , werden de monsters direct na UV-behandeling geneutraliseerd met Na_2SO_3 .

Natriumsulfiet (Na_2SO_3); JT Baker, casnr. 7757-83-7.

Om de H_2O_2 te neutraliseren is aan 100 ml oplossing 0,3 ml 100 g Na_2SO_3/l toegevoegd. Dit komt overeen met 300 mg Na_2SO_3 per liter oplossing.

Atrazine; Dr. Ehrenstorfer GmbH, casnr. 1912-24-9.

Bromacil; Dr. Ehrenstorfer GmbH.

NDMA; Supelco, casnr. 62-75-9.

Er is, in milli-Q, een stockoplossing bereid met 1 mg/L atrazine, bromacil en NDMA. Vanuit deze oplossing zijn de gewenste atrazine, bromacil en NDMA concentraties (2 $\mu g/L$) bereid voor de collimated beam experimenten.

4-chloorbenzoëzuur 99% (pCBA); Sigma-Aldrich Chemie BV, casnr. 74-11-3.

Er is, in milli-Q, een stockoplossing bereid met 10 mg/L pCBA. Vanuit deze oplossing is de gewenste pCBA concentratie (100 $\mu g/L$) bereid voor de collimated beam experimenten.

Analyses:

De nitraatanalyses zijn uitgevoerd door het Vitens Laboratorium in Leeuwarden. Alle andere analyses zijn uitgevoerd door de laboratoria van KWR.

Analyses waterkwaliteit

Waterstofperoxide; Voorschrift LAM-048, conform Kiwa-huisvoorschrift 1-06-1 (1995)

Waterstofperoxide vormt met titaan(IV)-ionen in zwavelzuur milieu geel gekleurde peroxytitanalcomplexen, o.a. $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{4+}$. De intensiteit van de kleur wordt gemeten met de Thermo Spectronic Unicam UV500 spectrofotometer bij een golflengte van 400 nm.

UV scan/UV_{254nm}; Voorschrift LAM-033

De UV-scan is opgenomen met de Thermo Spectronic Unicam UV500 spectrofotometer bij een golflengte van 200-300 nm, of 254nm bij UV_{254nm} bij een weglengte van 1 cm.

Zuurgraad; Voorschrift LAM-043, conform NEN 6411 (1981)

De pH wordt gemeten met een PHM 83 autocal pH meter van Radiometer Copenhagen.

Waterstofcarbonaat; Voorschrift LAM-042, conform NEN 6531 en 6532

Waterstofcarbonaat wordt met zoutzuur getitreerd tot een pH van 4,35. De pH wordt gemeten met een PHM 83 autocal pH meter van Radiometer Copenhagen.

Nitraat; Voorschrift VL-W-AC02

Nitraat wordt bepaald door middel van spectrofotometrie met behulp van discreetanalyser.

Niet vluchtig organisch koolstof (Non-purgeable organic carbon: NPOC); Voorschrift LAM-041, conform ISO 8245 en NEN-EN 1484

Het niet vluchtig organisch koolstof wordt met behulp van een infraroodgas analyzer geanalyseerd. De analyzer is een Shimadzu TOC-5000A met TOC-control en een ASI-5000A autosampler.

Atrazine en Bromacil; Voorschrift LOA-600

Atrazine en Bromacil zijn geanalyseerd met de Orbitrap (off-line SPE monsters).

NDMA; Voorschrift LOA-535

NDMA is geanalyseerd met GC/MS CI+.

pCBA; Voorschrift LOA-007

pCBA is geanalyseerd met HPLC-UV (Waters 996 diode array detector).

Een overzicht van de uitgevoerde testen is gegeven in Tabel 3-2. Het uitgebreide meetprotocol is terug te vinden in Bijlage 1a)i)(1) II.

Tabel 3-2: Instellingen collimated beam testen organische microverontreinigingen

| Lamp | Monstervolume ml | H ₂ O ₂ conc. mg/l | UV-dosis mJ/cm ² |
|------|------------------|--|-----------------------------|
| LD | 100 | 0 | 0 - 100 - 300 - 500 |
| | 100 | 10 | 0 - 100 - 300 - 500 |
| | 300 | 0 | 0 - 100 - 300 - 500 |
| | 300 | 10 | 0 - 100 - 300 - 500 |
| | 600 | 0 | 0 - 100 - 300 - 500 |
| | 600 | 10 | 0 - 100 - 300 - 500 |
| MD | 100 | 0 | 0 - 100 - 300 - 500 |
| | 100 | 10 | 0 - 100 - 300 - 500 |
| | 300 | 0 | 0 - 100 - 300 - 500 |
| | 300 | 10 | 0 - 100 - 300 - 500 |
| | 600 | 0 | 0 - 100 - 300 - 500 |
| | 600 | 10 | 0 - 100 - 300 - 500 |

3.9 Bepaling van de quantum yield voor de omzetting van nitraat in nitriet

Experimenten zijn uitgevoerd in de CB-opstelling met een MD-lamp.

Aan een bufferoplossing van pH 8 werd 11 mg NO₃/L toegevoegd. De waterkwaliteit is weergegeven in tabel 3.3. De benodigde bestralingstijd is berekend met behulp van de spreadsheets van Bolton, voor volumes van 100, 300 en 600 ml. De toegepaste doses zijn 50, 100, 300, 500 en 700 mJ/cm².

Tabel 3-3: gegevens waterkwaliteit voor de bepaling van de quantum yield voor de fotolytische omzetting van nitraat in nitriet in Milli-Q.

| Monster volume ml | H ₂ O ₂ mg/l | pH | Nitraat mg N/l | nitraat mg NO ₃ /l | Uvabs _{254nm} cm ⁻¹ | UV-T _{254nm} % |
|-------------------|------------------------------------|-----|----------------|-------------------------------|---|-------------------------|
| 100 | 0 | 7,9 | 1,4 | 6,2 | 0,0051 | 98,8 |
| 300 | 0 | 7,9 | 1,6 | 7,1 | 0,0051 | 98,8 |
| 600 | 0 | 7,8 | 1,5 | 6,6 | 0,0024 | 98,9 |

4 Resultaten en discussie

4.1 Menging

De resultaten van de experimenten met verschillende typen en afmetingen roervlo's zijn weergegeven in Tabel 4-1.

Tabel 4-1: Resultaten roervlo testen

| Volume | roervlo | | | Tijd tot menging | Gebruikt voor experimenten |
|-------------------|----------------------|------------------|-----------------|---------------------|----------------------------|
| | Vorm | Lengte | diameter | | |
| ml | | mm | mm | s | |
| 100 ^{*)} | Staaft ^{*)} | 20 ^{*)} | 6 ^{*)} | 3 - 5 ^{*)} | Ja ^{*)} |
| 100 | eivormig | 20 | 10 | --- | Nee |
| 200 | eivormig | 25 | 14 | 2 | Ja |
| 300 | eivormig | 25 | 14 | 9 | Nee |
| 300 | eivormig | 30 | 15 | 5 | Ja |
| 450 | eivormig | 30 | 15 | 3 | Ja |
| 600 | eivormig | 30 | 15 | 7 | Nee |
| 600 | eivormig | 35 | 16 | 3 | Ja |

^{*)} Standaardcondities

Onder standaardcondities wordt een volume van 100 ml gemengd met behulp van een staafvormige roervlo met een lengte van 20 mm en een diameter van 6 mm. Wanneer een druppel kleurstof aan een dergelijk monster wordt toegevoegd, duurt het 3-5 s voordat complete menging is bereikt. Dit is voldoende voor CB-experimenten (die altijd onder deze omstandigheden zijn uitgevoerd). Het werd duidelijk dat een staafvormige roervlo niet in staat is een groter volume effectief te mengen, zonder dat er een vortex wordt gevormd. Een eivormige roervlo geeft in grotere volumes betere resultaten, afhankelijk van de afmetingen. Voor de experimenten werden, afhankelijk van het volume, verschillende roervlo's gebruikt (zie Tabel 4-1), zodat de totale mengtijd niet langer werd dan 5 s. De typen roervlo zijn weergegeven in Figuur 4-1.



Figuur 4-1: verschillende typen roervlo gebruikt om een mengtijd < 5 s mogelijk te maken.

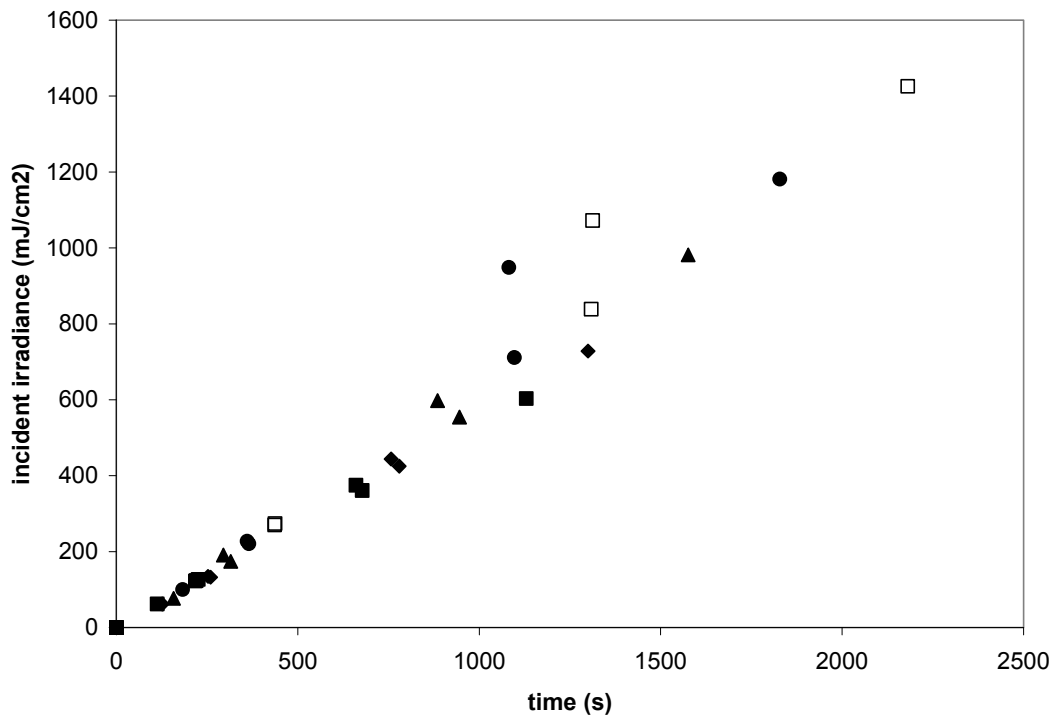
4.2 Actinometrie

De meetresultaten verkregen bij de experimenten met de KI-actinometer zijn weergegeven in bijlage I (tabel I-1 en I-2).

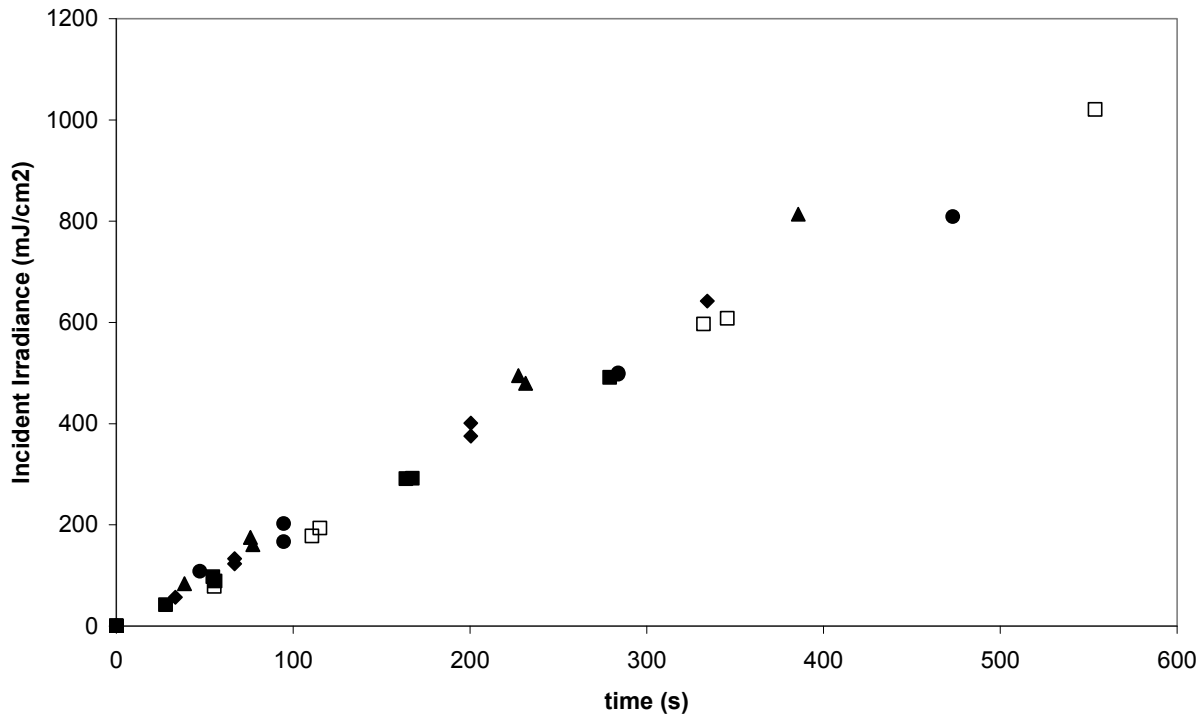
De fluence rate en dus de fluence zijn afhankelijk van de lamp: de energie van de fotonen die door de lamp worden uitgezonden. Deze fotonen worden door de actinometer geabsorbeerd, en de toegepaste "incident irradiance" kan worden berekend uit de omzetting van de actinometer in milli-Q water. Dit betekent dat de "incident irradiance" die uit de absorptie van de actinometer wordt berekend als functie

van de tijd (volgens formule 10 of 11) een rechte moet geven, ongeacht het gebruikte volume. Aangezien de actinometer erg effectief fotonen absorbeert, vindt deze absorptie plaats in het bovenste laagje van de oplossing. Als het volume wel van invloed is op deze rechte, klopt de aanname niet dat de menging in het petrischaaltje goed is.

In Figuur 4-2 en Figuur 4-3 is het verband tussen fluence (incident irradiance in dit geval) en tijd uitgezet voor de LD- en MD lamp. De metingen zijn uitgevoerd bij verschillende bestralingstijden, omdat die bestralingstijden zijn berekend op een gelijke UV-dosis. Twee punten, bij 450 en 600 ml, geven een afwijkende duplo te zien, waarvoor op geen verklaring gevonden is.



Figuur 4-2: Fluence versus bestralingstijd voor de LD lamp bij verschillende monstervolumes; (■) 100ml, (◆) 200 ml, (▲) 300 ml, (●) 450 ml, (□) 600 ml



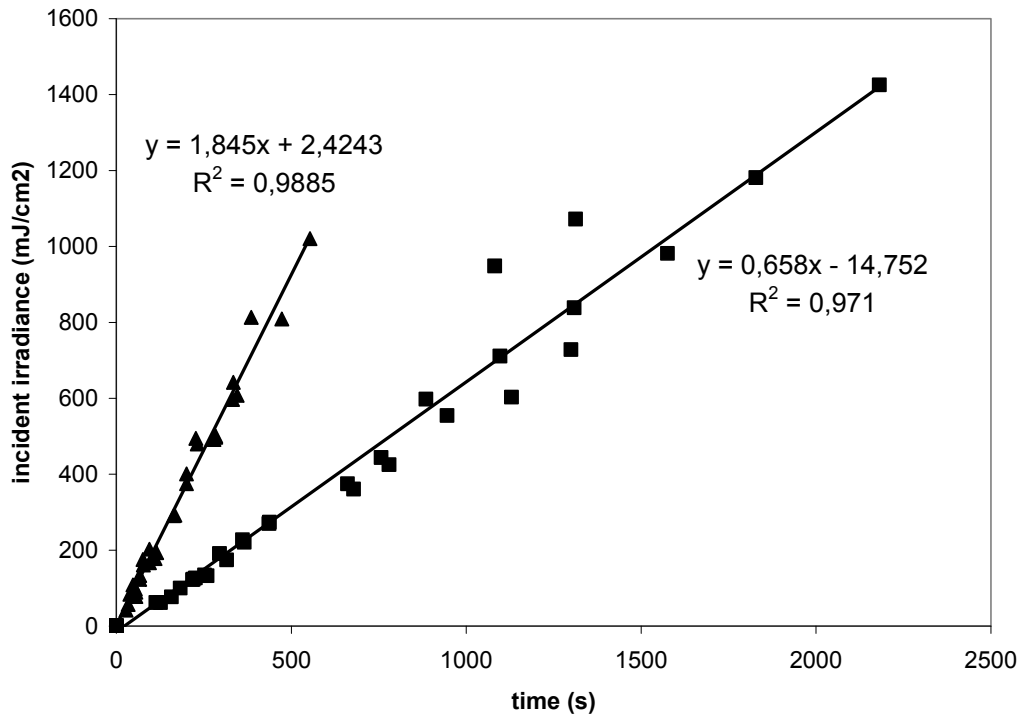
Figuur 4-3: Fluence versus bestralingstijd voor een MD lamp bij verschillende monstervolumes; (■) 100ml, (◆) 200 ml, (▲) 300 ml, (●) 450 ml, (□) 600 ml

Bij de resultaten van de MD lamp moeten enkele opmerkingen worden gemaakt:

Hier is gebruik gemaakt van een gewogen gemiddelde, maar eigenlijk zou voor elke golflengte een aparte berekening moeten worden gemaakt, zoals in paragraaf 3.2 aangegeven. Het gebruik van een gewogen gemiddelde waarde leidt in principe tot een onnauwkeurigheid in de getallen, waarmee overigens in de praktijk van toepassingen van MD-lampen meestal goed te werken is. In de literatuur wordt meestal uitgegaan van een dergelijk gewogen gemiddelde.

Verder lijkt het erop dat bij het kleinste volume (100 ml) bij gebruik van de MD lamp een kleine afwijking van de rechte wordt gevonden. Bij deze reactie werd een vrij grote omzetting van de actinometer gehaald. Volgens Bolton (Bolton 2003) kan er dan een soort "verzadiging" optreden. In zijn artikel laat hij zien dat het gevormde tri-iodide bij 240.7 nm als een soort inwendige filter gaat optreden voor de actinometer, waardoor bv. bij de bepaling van de quantumyield onder die omstandigheden een te lage waarde wordt gemeten. Ofwel: door de hoge omzetting van I^- naar I_3^- zal het gevormde I_3^- een deel van de straling absorberen, die dan niet meer door de actinometer wordt gebruikt, waardoor het lijkt alsof er een te lage omzetting heeft plaatsgevonden (zichtbaar bij 300 en 500 s). Dit effect doet zich bij een LD lamp niet voor, omdat die nauwelijks uitstraalt bij die golflengte, die door I_3^- wordt geabsorbeerd.

Als alle punten in een grafiek worden gecombineerd, geeft dat het volgende beeld (zie Figuur 4-4).



Figuur 4-4: Incidence irradiance versus bestralingstijd; (■) MD lamp, (◆) LD lamp

Uit Figuur 4-4 valt af te lezen dat de afwijking bij zowel de MD als de LD lamp klein is, en dat er een redelijke lineaire correlatie is tussen fluence/ incident irradiance en de tijd. Het volume heeft dus geen wezenlijke invloed op de berekende fluence.

Op grond van deze gegevens kan uit de bestralingstijd de "incident irradiance" worden berekend.

4.3 Omzetting van organische microverontreinigingen bij waterdieptes > 2 cm.

In de literatuur zijn tal van gegevens te vinden over de omzetting van organische microverontreinigingen in een CB-installatie bij waterdieptes tot ongeveer 2 cm. Met behulp van de spreadsheets van J. Bolton is het ook mogelijk doses te berekenen voor grotere waterdieptes, maar in de literatuur is niets te vinden over de effecten bij waterdieptes tussen 5 en 10 cm. Om te controleren of de spreadsheets ook in dergelijke gevallen bruikbaar zijn, zijn deze experimenten uitgevoerd. De experimentele details zijn weergegeven in paragraaf 3.8 en Bijlage II.

De waterkwaliteit op de verschillende test-data is weergegeven in Tabel 4-2.

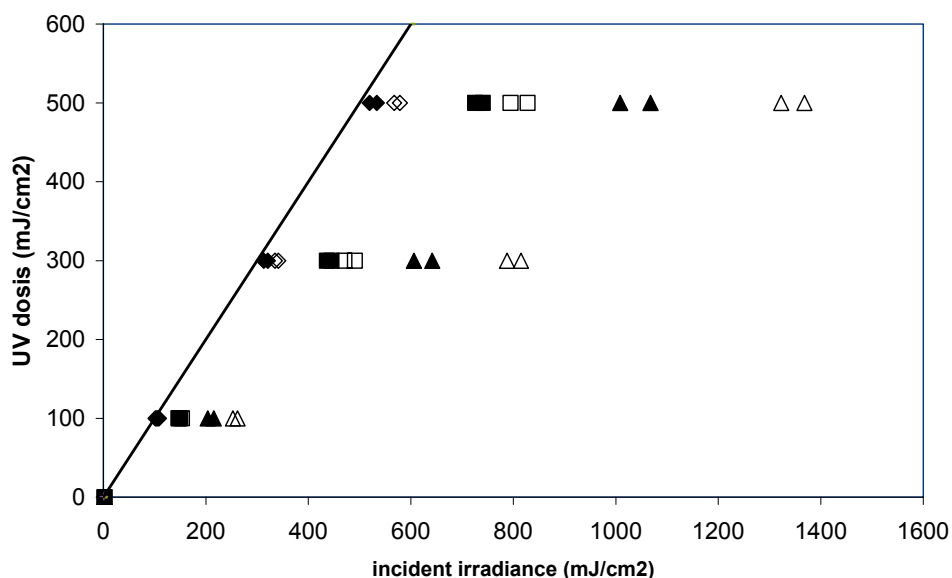
Tabel 4-2: Watersamenstelling SF Bergambacht

| Datum | pH | HCO ₃ mg/l | NPOC mg C/l | nitraat mg NO ₃ /l | UV-T bij 254 nm % |
|-----------|-----|--------------------------|----------------|----------------------------------|-------------------------|
| 7-7-2010 | 7,8 | 155 | 3,3 | 11,1 | 83,4 |
| 8-7-2010 | -- | -- | -- | -- | 82,7 |
| 14-7-2010 | 7,7 | 155 | 3,4 | 11,1 | 82,3 |

4.3.1 Dosis versus "incident irradiance"

Zoals in paragraaf 2.3 beschreven, moet het verschil tussen "incident irradiance" (de ingestraalde energie) en dosis (de energie beschikbaar voor omzetting van organische microverontreinigingen) toenemen met toenemende waterdiepte, als gevolg van een toegenomen absorptie van UV-fotonen door de watermatrix.

Dit effect werd ook zichtbaar in onze metingen, zoals weergegeven in Figuur 4-5. Voor de experimenten met vier modelverbindingen in snelfiltraat van Bergambacht werd met behulp van de spreadsheets van J. Bolton berekend welke bestralingstijd nodig is om een bepaalde UV-dosis te bereiken. Aan de hand van de actinometer-resultaten (paragraaf 4.1) werd berekend wat bij deze bestralingstijd de "incident irradiance" is (onafhankelijk van de watermatrix). In Figuur 4-5 is de dosis uitgezet als functie van deze "incident irradiance". De getrokken lijn geeft weer waar dosis en "incident irradiance" aan elkaar gelijk zouden zijn.



Figuur 4-5: Berekende dosis versus "incident irradiance" (evenredig met bestralingstijd) in snelfiltraat van Dunea
◆ MD 100 ml (1,6 cm), ■ MD 300 ml (4,8 cm), ▲ MD 600 ml (9,6 cm), ◇ LD 100 ml (1,6 cm), □ LD 300 ml (4,8 cm), △ LD 600 ml (9,6 cm).

Uit Figuur 4-5 blijkt duidelijk dat bij een klein volume (100 ml, waterdiepte 1,6 cm) zowel voor de LD als voor de MD lamp de dosis vrijwel gelijk is aan de "incident irradiance". Bij grotere "incident irradiance"-waarden treedt er, met name bij de LD-lamp, een kleine afwijking op.

Naarmate de waterdiepte toeneemt, neemt het verschil tussen dosis en "incident irradiance" voor beide typen lampen toe. Dit effect is het grootste voor LD-lampen. Dit wijst erop, dat deze watermatrix UV-straling met een golflengte van 254 nm "efficiënter" kan absorberen dan andere golflengtes uit het spectrum van een MD-lamp.

Uit deze experimenten kan worden geconcludeerd, dat er bij waterdieptes groter dan 2 cm inderdaad onderscheid gemaakt moet worden tussen "incident irradiance" (c.q. bestralingstijd) en dosis (de hoeveelheid UV-energie die beschikbaar is voor de omzetting van organische microverontreinigingen).

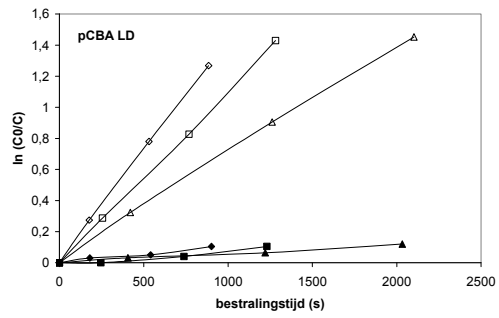
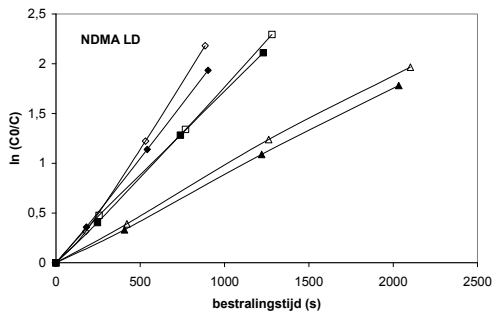
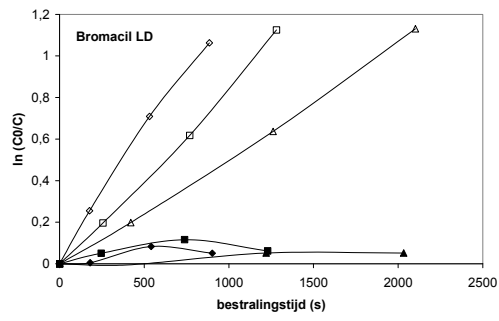
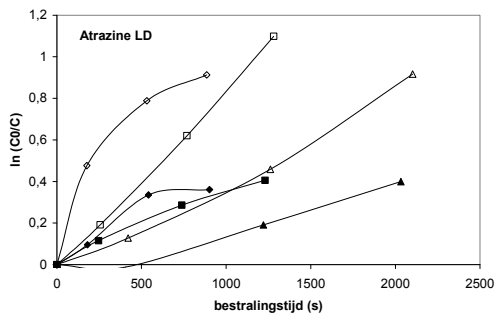
Bij de berekening van de dosis in diepere waterlagen, wordt hiervoor gecorrigeerd met behulp van de waterfactor en de divergentiefactor (paragraaf 2.3).

4.3.2 Omzetting van organische microverontreinigingen

Uit de theorie en de op deze theorie gebaseerde spreadsheets (Bolton 2003, Morowitz 1950) volgt dat de absolute omzetting van moleculen bij dezelfde "incident irradiance" maar bij toenemend volume zal toenemen, als gevolg van de waterfactor (door de langere weglengte van de UV-straling door de oplossing). De toegenomen absorptie door de watermatrix is schematisch weergegeven in Figuur 2-1, en dit effect wordt bevestigd door Figuur 4-5.

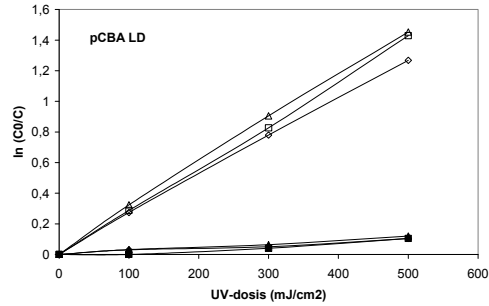
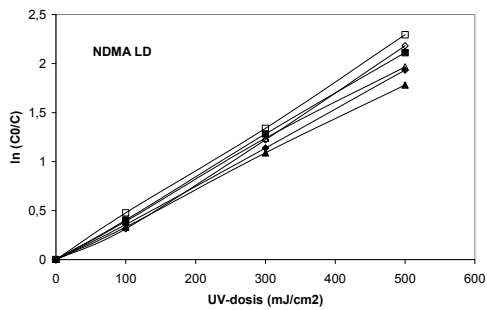
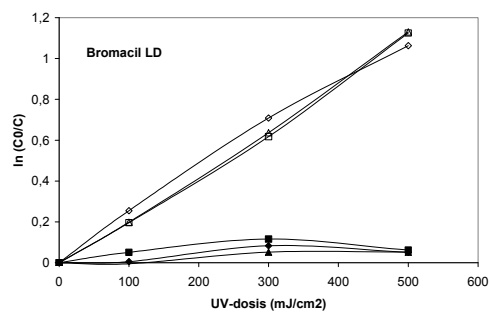
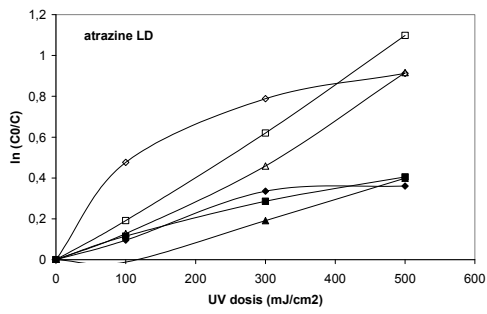
Vier verschillende verbindingen (atrazine, bromacil, NDMA en pCBA) werden toegevoegd aan een watermatrix (snelfiltraat van Dunea). Van NDMA is bekend dat het vooral gevoelig is voor fotolyse, van pCBA dat met name oxidatie een rol speelt in de omzetting (en dat het nauwelijks gevoelig is voor fotolyse), en atrazine en bromacil kunnen zowel door middel van fotolyse als oxidatie worden omgezet. Deze combinatie van verbindingen staat model voor een scala aan organische microverontreinigingen. Vervolgens werd de omzetting van deze verbindingen gemeten na bestraling in drie verschillende volumes (100 ml, c.q. 1,6 cm waterdiepte, 300 ml, c.q. 4,8 cm waterdiepte, en 600 ml, c.q. 9,6 cm waterdiepte). Dit experiment werd uitgevoerd bij vier verschillende UV-doses (zie Tabel 3-2). De hiervoor benodigde bestralingstijden werden berekend met behulp van de spreadsheets van J. Bolton. Deze experimenten werden uitgevoerd zonder H₂O₂ en in aanwezigheid van 10 mg H₂O₂ per liter.

Uit de metingen werd $\ln(C_0/C)$ berekend, en vervolgens uitgezet tegen de bestralingstijd ("incident irradiance", weergegeven in Figuur 4-6 en Figuur 4-8) of de dosis (ook afhankelijk van de tijd, maar met een correctie voor de absorptie door de watermatrix; weergegeven in Figuur 4-7 en Figuur 4-9). Bij deze figuren moet wel worden opgemerkt, dat de gegevens zijn gebaseerd op slechts een klein aantal metingen per serie, waardoor bijvoorbeeld een kleine onnauwkeurigheid in de analyse al tot een relatief groot verschil in de berekende reactieconstante kan leiden.



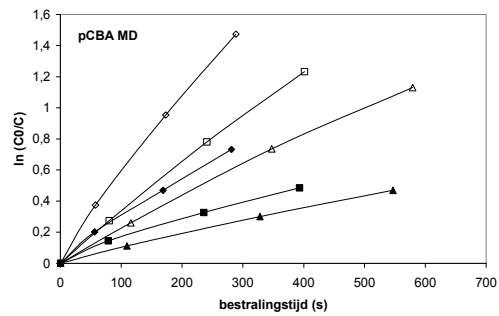
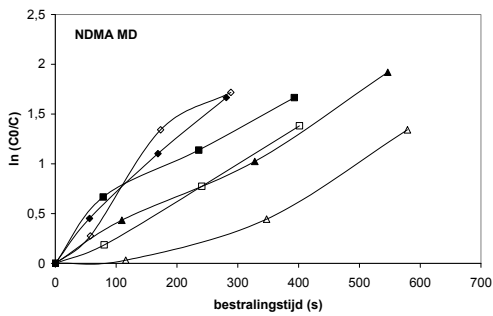
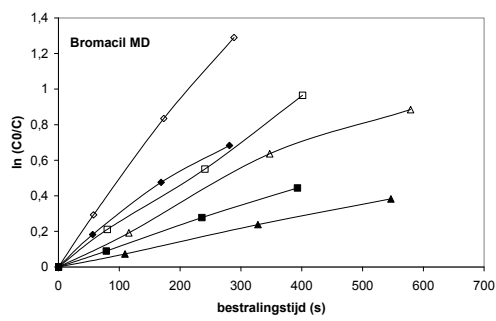
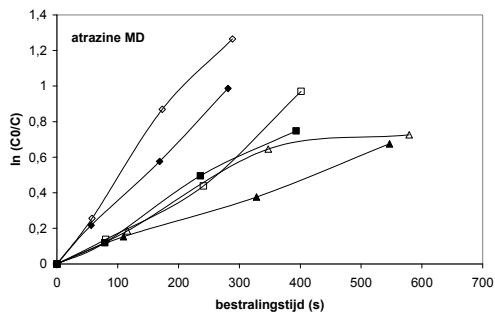
Figuur 4-6: $\ln(C_0/C)$ versus bestralingstijd bij LD-lampen;

◆ 100 ml (1,6 cm), ◇ 100 ml, H₂O₂, ■ 300 ml (4,8 cm), □ 300 ml, H₂O₂, ▲ 600 ml (9,6 cm), △ 600 ml, H₂O₂



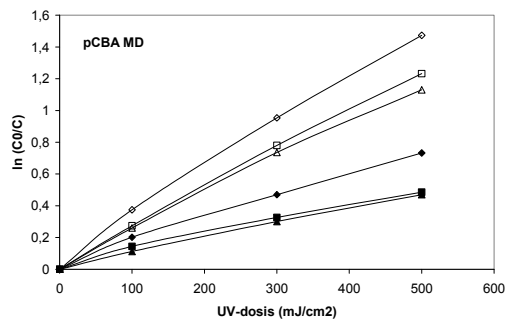
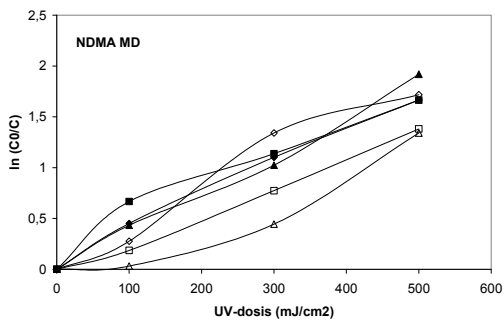
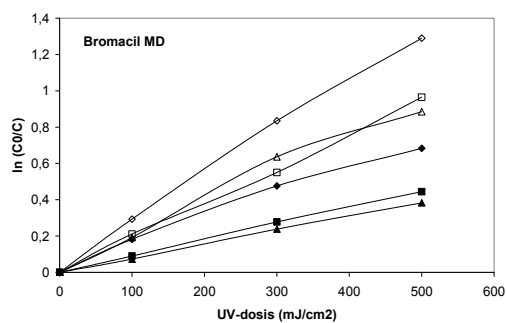
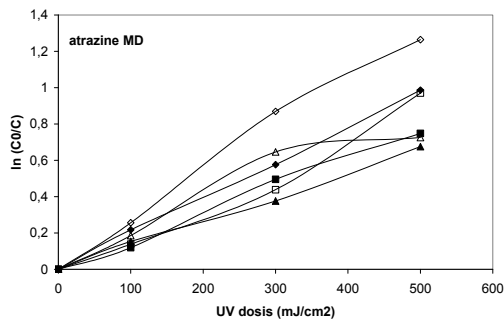
Figuur 4-7: $\ln(C_0/C)$ versus berekende dosis bij LD-lampen;

◆ 100 ml (1,6 cm), ◇ 100 ml, H₂O₂, ■ 300 ml (4,8 cm), □ 300 ml, H₂O₂, ▲ 600 ml (9,6 cm), △ 600 ml, H₂O₂



Figuur 4-8: $\ln(C_0/C)$ versus bestralingstijd bij MD-lampen;

◆ 100 ml (1,6 cm), ◇ 100 ml, H_2O_2 , ■ 300 ml (4,8 cm), □ 300 ml, H_2O_2 , ▲ 600 ml (9,6 cm), △ 600 ml, H_2O_2



Figuur 4-9: $\ln(C_0/C)$ versus berekende dosis bij MD-lampen;

◆ 100 ml (1,6 cm), ◇ 100 ml, H_2O_2 , ■ 300 ml (4,8 cm), □ 300 ml, H_2O_2 , ▲ 600 ml (9,6 cm), △ 600 ml, H_2O_2

Bij de LD lamp kunnen de volgende zaken worden opgemerkt:

- Zoals op grond van eerder onderzoek (Hofman-Caris 2011) te verwachten was, is de omzetting van atrazine en bromacil hoger wanneer H_2O_2 wordt toegevoegd. Ook de resultaten behaald met NDMA komen overeen met bevindingen uit dit eerdere onderzoek. NDMA is nauwelijks gevoelig voor oxidatie, maar wordt direct door middel van fotolyse omgezet.
- pCBA is nauwelijks gevoelig voor fotolyse, maar wel voor oxidatie. Uit de grafieken blijkt dit ook: de fotolytische omzetting bij 254 nm is bijna verwaarloosbaar. Ook bromacil is weinig gevoelig voor UV-straling met een golflengte van 254 nm.
- Wanneer de $\ln(C_0/C)$ wordt uitgezet tegen de bestralingstijd, wordt min of meer een rechte verkregen. Afwijkingen worden (deels) veroorzaakt door de onnauwkeurigheid van de bepaling, als gevolg van het geringe aantal meetpunten per serie. Wat opvalt is, dat de richtingscoëfficiënt (de pseudo-eerste orde reactieconstante) afneemt met toenemende diepte van de waterlaag. Dat geldt duidelijk voor alle vier de onderzochte verbindingen.
- Wanneer de omzetting van deze vier verbindingen wordt uitgezet tegen de UV-dosis (waarbij dus gecorrigeerd wordt voor de UV-absorptie door de watermatrix), kunnen in grote lijnen vergelijkbare conclusies worden getrokken. Wel valt nu op, dat de richtingscoëfficiënten bij de verschillende volumes onderling beter overeenkomen (zie ook Tabel 4-4). Er is nu geen duidelijk verband tussen de pseudo-eerste orde reactieconstante en het volume te zien. De afwijkingen in de waarden die gevonden worden zijn te verklaren uit het geringe aantal meetpunten. Een kleine afwijking in het analysesresultaat leidt op deze manier al gauw tot een vrij grote afwijking in het eindresultaat.

Dat niet alle lijnen in bovenstaande figuren recht zijn, kan worden verklaard door het kleine aantal meetpunten: drie per serie, afgezien van het nulpunt. Dit geldt overigens zowel voor LD als voor MD lampen.

Bij de MD-lampen kunnen de volgende opmerkingen worden gemaakt:

- Alleen fotolyse van atrazine en bromacil is effectiever met een MD-lamp dan met een LD-lamp (dit komt overeen met eerdere resultaten (Hofman-Caris 2011)).
- Ook hier leidt de aanwezigheid van H_2O_2 tot een hogere omzetting van atrazine en bromacil, dan wanneer alleen fotolyse wordt toegepast.
- Het is mogelijk pCBA met behulp van een MD-lamp voor een deel fotolytisch om te zetten. Vooral bij hogere UV-doses is dit zichtbaar.
- NDMA wordt ook bij MD-lampen vooral via fotolyse omgezet.
- Net als bij de LD-lamp valt ook hier op dat de pseudo-eerste orde reactieconstante (richtingscoëfficiënt) afneemt bij toenemend volume, wanneer $\ln(C_0/C)$ wordt uitgezet tegen de bestralingstijd c.q. "incident irradiance". Wanneer echter de figuur met omzetting versus dosis wordt genomen, lijkt de gevonden pseudo-eerste orde reactieconstante minder afhankelijk te zijn van het volume: er lijkt nog wel een kleine afname met toenemend volume op te treden, maar de verschillen zijn veel kleiner dan wanneer naar de "incident irradiance" wordt gekeken, en vallen deels binnen de meetfout (zie ook paragraaf 4.3.3) (overigens bedraagt de meetonzekerheid van in de literatuur berekende reactieconstanten ook vaak 5 tot 25%).

4.3.3 Berekening reactieconstanten experimenten met snelfiltraat Dunea

Met behulp van lineaire regressie is uit de gegevens van Figuur 4-6 t/m Figuur 4-9 de pseudo-eerste orde reactieconstante te berekenen. Deze lineaire regressie wordt uitgevoerd door met behulp van de kleinste kwadraten methode door de meetpunten een zo goed mogelijk passende eerstegraads vergelijking te berekenen. De richtingscoëfficiënt van deze vergelijking is dan de pseudo-eerste orde reactieconstante. De resultaten van deze berekeningen staan vermeld in Tabel 4-4 en Tabel 4-3. De reactieconstanten zijn bepaald als functie van zowel de "incident irradiance" (bestralingstijd) als de UV-dosis. Het valt op dat er een duidelijk verband is te zien tussen de reactieconstanten op basis van de

bestralingstijd en de waterdiepte: met toenemende diepte nemen de reactieconstanten duidelijk af, zowel bij alleen fotolyse (0 mg/L H₂O₂) als bij fotolyse in combinatie met oxidatie (10 mg/L H₂O₂), en zowel bij de LD als bij de MD UV-lamp. Ook de reactieconstanten op basis van de UV-dosis zijn niet helemaal constant, al is de variatie veel minder groot dan bij de constanten op basis van de bestralingstijd, en is er ook minder duidelijk sprake van een trend. Hierbij speelt natuurlijk een rol dat de lineaire regressie is toegepast op een gering aantal meetpunten. Bovendien worden fotolyse en oxidatie samengevat in deze "constanten", waardoor ze weinig zeggen over de processen die in werkelijkheid plaatsvinden. Daarom is geprobeerd de constanten voor oxidatie en fotolyse apart te bepalen. Eerst is een kleinste kwadraten optimalisatie uitgevoerd voor zowel de LD- als de MD-lamp (zie Figuur 4-10 en Figuur 4-11).

Tabel 4-3: pseudo-eerste orde reactieconstanten op basis van reactietijd ("incident irradiance") en UV-dosis bij verschillende lampen en waterdieptes, voor zowel fotolyse als de combinatie van fotolyse en oxidatie door middel van •OH radicalen bij gebruik van LD-lampen.

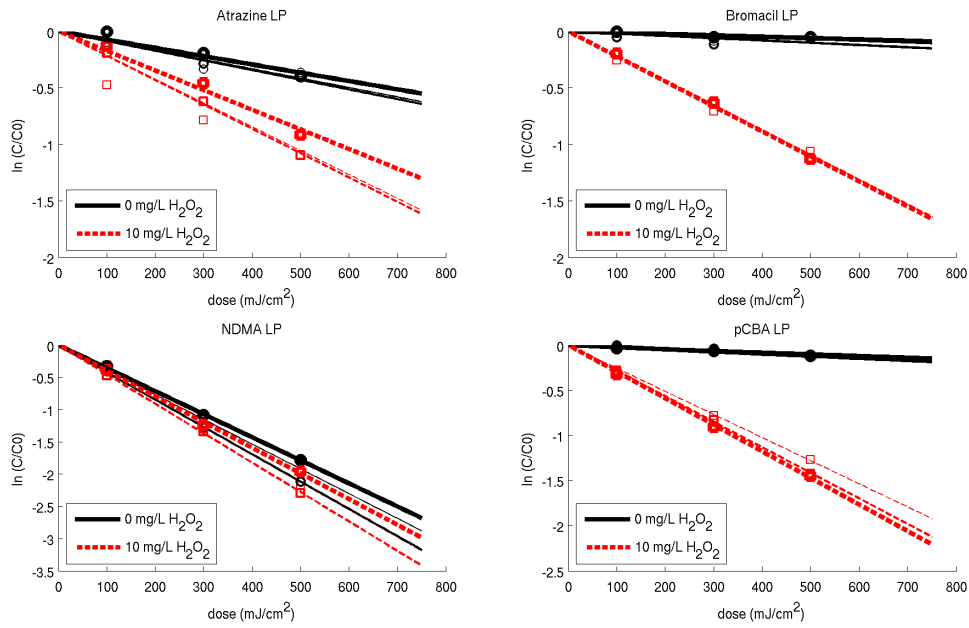
| | | | | | |
|----|----------|-----|----|-------------------|---------|
| LD | Atrazine | 1,6 | 0 | 0,4 E-3 | 0,8 E-3 |
| | | 4,8 | 0 | 0,3 E-3 | 0,8 E-3 |
| | | 9,6 | 0 | 0,2 E-3 | 0,9 E-3 |
| | | 1,6 | 10 | 1,0 E-3 | 1,7 E-3 |
| | | 4,8 | 10 | 0,9 E-3 | 2,2 E-3 |
| | | 9,6 | 10 | 0,4 E-3 | 1,8 E-3 |
| | | | | | |
| | bromacil | 1,6 | 0 | 7,0 E-5 | 0,1 E-3 |
| | | 4,8 | 0 | 5,0 E-5 | 0,1 E-3 |
| | | 9,6 | 0 | 3,0 E-5 | 0,1 E-3 |
| | | 1,6 | 10 | 1,2 E-3 | 2,1 E-3 |
| | | 4,8 | 10 | 0,9 E-3 | 2,2 E-3 |
| | | 9,6 | 10 | 0,5 E-3 | 2,3 E-3 |
| | | | | | |
| | NDMA | 1,6 | 0 | 2,2 E-3 | 3,9 E-3 |
| | | 4,8 | 0 | 1,7 E-3 | 4,2 E-3 |
| | | 9,6 | 0 | 0,9 E-3 | 3,6 E-3 |
| | | 1,6 | 10 | 2,5 E-3 | 4,4 E-3 |
| | | 4,8 | 10 | 1,8 E-3 | 4,6 E-3 |
| | | 9,6 | 10 | 0,9 E-3 | 4,0 E-3 |
| | | | | | |
| | pCBA | 1,6 | 0 | 0,1 E-3 | 0,2 E-3 |
| | | 4,8 | 0 | 9 ^E -5 | 0,2 E-3 |
| | | 9,6 | 0 | 6 ^E -5 | 0,2 E-3 |
| | | 1,6 | 10 | 1,4 E-3 | 2,5 E-3 |
| | | 4,8 | 10 | 1,1 E-3 | 2,8 E-3 |
| | | 9,6 | 10 | 0,7 E-3 | 2,9 E-3 |

Tabel 4-4: pseudo-eerste orde reactieconstanten op basis van reactietijd ("incident irradiance") en UV-dosis bij verschillende lampen en waterdieptes, voor zowel fotolyse als de combinatie van fotolyse en oxidatie door middel van •OH radicalen bij gebruik van MD-lampen.

| Lamp type | verbinding | Waterdiepte (cm) | H ₂ O ₂ (mg/L) | k (s ⁻¹) op basis bestralingstijd | k (cm ² /mJ) op basis dosis |
|-----------|------------|------------------|--------------------------------------|---|--|
| MD | Atrazine | 1,6 | 0 | 3,5 E-3 | 1,9 E-3 |
| | | 4,8 | 0 | 2,0 E-3 | 1,5 E-3 |
| | | 9,6 | 0 | 1,2 E-3 | 1,3 E-3 |
| | | 1,6 | 10 | 4,5 E-3 | 2,6 E-3 |
| | | 4,8 | 10 | 2,4 E-3 | 1,9 E-3 |
| | | 9,6 | 10 | 1,3 E-3 | 1,5 E-3 |
| | bromacil | 1,6 | 0 | 2,4 E-3 | 1,4 E-3 |
| | | 4,8 | 0 | 1,1 E-3 | 0,9 E-3 |
| | | 9,6 | 0 | 0,7 E-3 | 0,8 E-3 |
| | | 1,6 | 10 | 4,5 E-3 | 2,6 E-3 |
| | | 4,8 | 10 | 2,4 E-3 | 1,9 E-3 |
| | | 9,6 | 10 | 1,6 E-3 | 1,8 E-3 |
| NDMA | 1,6 | 0 | 5,8 E-3 | 3,3 E-3 | |
| | 4,8 | 0 | 4,0 E-3 | 3,1 E-3 | |
| | 9,6 | 0 | 3,4 E-3 | 3,7 E-3 | |
| | 1,6 | 10 | 6,3 E-3 | 3,7 E-3 | |
| | 4,8 | 10 | 3,5 E-3 | 2,8 E-3 | |
| | 9,6 | 10 | 2,3 E-3 | 2,7 E-3 | |
| pCBA | 1,6 | 0 | 2,5 E-3 | 1,4 E-3 | |
| | 4,8 | 0 | 1,2 E-3 | 0,9 E-3 | |
| | 9,6 | 0 | 0,9 E-3 | 0,9 E-3 | |
| | 1,6 | 10 | 5,0 E-3 | 2,9 E-3 | |
| | 4,8 | 10 | 3,1 E-3 | 2,5 E-3 | |
| | 9,6 | 10 | 2,0 E-3 | 2,3 E-3 | |

Aangezien gegevens beschikbaar zijn van zowel fotolyse als van fotolyse in combinatie met oxidatie, is het mogelijk een schatting te maken van zowel de fotolyse- als de oxidatieconstanten. Hiertoe werd met behulp van de kleinste kwadraten methode de fotolyse-reactieconstante ("irradiation k) bepaald bij zowel de LD- als de MD-lamp, als functie van de UV-dosis.

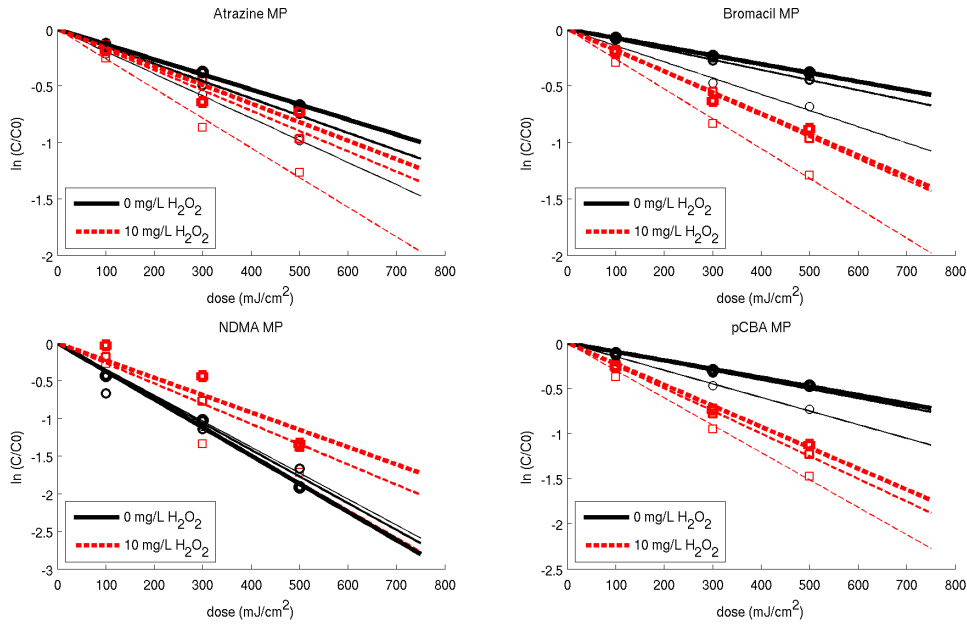
Vervolgens werd op dezelfde manier de totale reactieconstante berekend, en werd met behulp van formule 15 uit beide berekeningen de oxidatieconstante bepaald. De resultaten hiervan zijn weergegeven in Figuur 4-12 en Figuur 4-13



Figuur 4-10: Kleinste kwadraten optimalisatie voor de LD-lamp

0 H₂O₂: — 1,6 cm; — 4,8 cm; — 9,6 cm

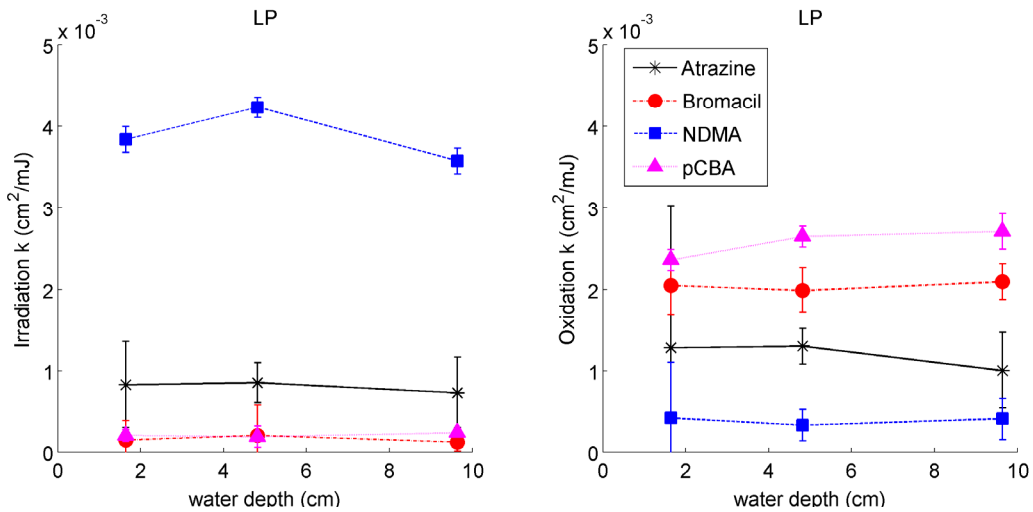
10 H₂O₂: : - - - 1,6 cm; - - - 4,8 cm; - - - 9,6 cm



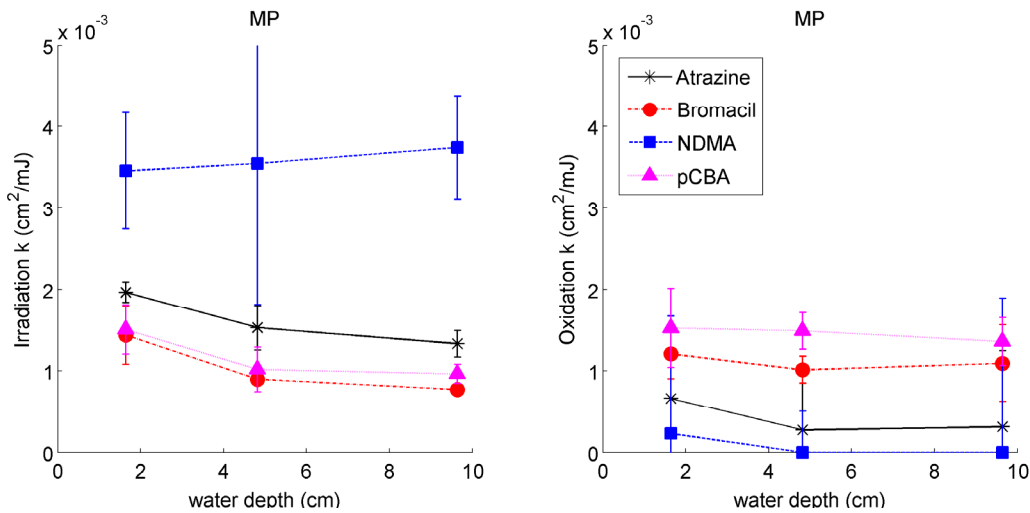
Figuur 4-11: Kleinste kwadraten optimalisatie voor de MD-lamp

0 H₂O₂: — 1,6 cm; — 4,8 cm; — 9,6 cm

10 H₂O₂: - - - 1,6 cm; - - - 4,8 cm; - - - 9,6 cm



Figuur 4-12: fotolyse ("irradiation")- en oxidatieconstanten op basis van UV-dosis als functie van de waterdiepte voor een LD-lamp



Figuur 4-13 : fotolyse ("irradiation")- en oxidatieconstanten op basis van UV-dosis voor een MD-lamp

In Figuur 4-12 en Figuur 4-13 zijn ook de foutenmarges weergegeven. Deze zijn, zoals al eerder opgemerkt, relatief groot, door het geringe aantal meetwaarden, en de invloed die wordt uitgeoefend door eventuele onnauwkeurigheden in de analyses.

Uit bovenstaande figuren kan worden geconcludeerd dat voor de LD- lamp de fotolyse- en de oxidatieconstanten voor alle vier de geteste verbindingen binnen de meetonzekerheid onafhankelijk zijn van de waterdiepte. Bij de MD-lampen zijn de afwijkingen groter, maar toch lijkt er bij de MD-lamp geen sprake te zijn van een duidelijke trend. De maximale afwijking in de fotolyse- constante is ongeveer 30%. De oxidatieconstante voor MD-lampen lijkt vrijwel onafhankelijk van de waterdiepte, en de afname in de fotolyseconstante met toenemend volume lijkt in elk geval beduidend kleiner dan de afname in de pseudo-eerste orde reactieconstanten op basis van de bestralingstijd, zoals weergegeven in Tabel 4-4. Dit geeft een genuanceerder beeld, want bij veel verbindingen speelt vooral de oxidatie een belangrijke rol in de omzetting. Alleen bij verbindingen als NDMA, die vrijwel alleen door middel van fotolyse worden omgezet, heeft dit verschil in fotolyseconstante mogelijk een effect op de totale omzetting, maar bij NDMA is de constante zo hoog, dat er direct een hoge omzetting wordt bereikt, waardoor de concentratie onder de onderste analysegrens komt. Bij gecombineerde reacties is een effect van hooguit Dit betekent dat de correctie van de UV-straling voor absorptie door de watermatrix, zoals die door middel van de spreadsheets wordt uitgevoerd, in snelfiltraat van Dunea bij waterdieptes tot ongeveer 10 cm juist lijkt.

4.3.4 Berekening reactieconstanten experimenten met milli-Q en drinkwater Nieuwegein

Het hierboven beschreven resultaat geeft echter nog geen uitsluitsel of de methode algemeen toepasbaar is, bijvoorbeeld ook in heel schoon water als Milli Q, of water met een andere concentratie waterstofcarbonaat of nitraat. Daarom zijn er ook experimenten uitgevoerd met andere watersoorten. Een vergelijking van de verschillende watermatrices is gegeven in Tabel 4-5.

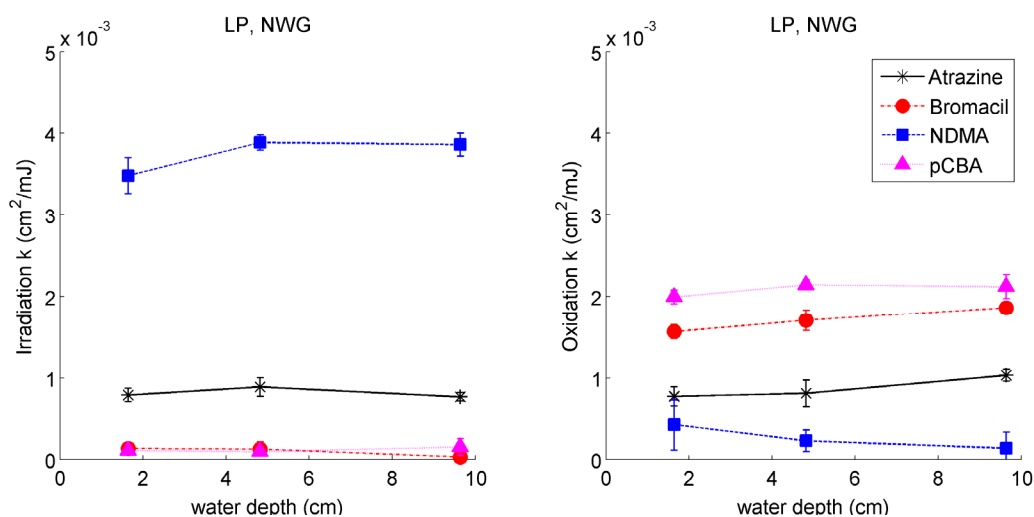
Tabel 4-5: waterkwaliteit toegepast in CB-experimenten

| Water matrix | pH | HCO ₃ ⁻ (mg/L) | NPOC (mg/L) | NO ₃ ⁻ (mg/L) | UV-T ₂₅₄ (%) |
|------------------------|-----|--------------------------------------|-------------|-------------------------------------|-------------------------|
| Snelfiltraat Dunea | 7,8 | 155 | 3,4 | 11,1 | 82,8 |
| Nieuwegeins drinkwater | 8,0 | 265 | 1,9 | 1,1 | 85,2 |
| Milli-Q | 6,2 | <6,1 | --*) | --*) | 98,2 |

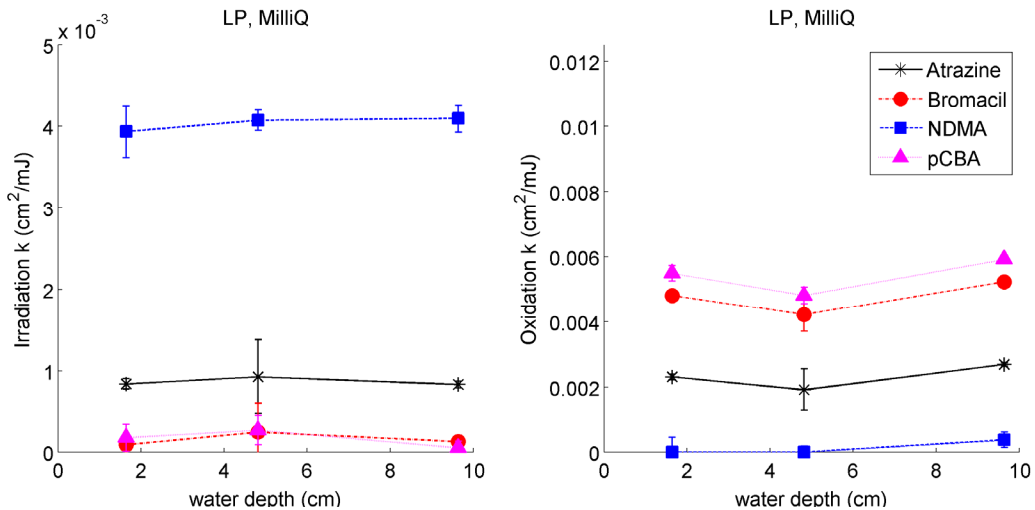
*) Deze waarden zijn niet gemeten. De bereidingsmethode voor het Milli-Q dat bij KWR wordt gebruikt, bevat een extra stap om NPOC te verwijderen. In principe kunnen nitraat en NPOC gemeten worden (onderste analysegrenzen respectievelijk 0,02 mg NO₃⁻/L en 0,20 mgC/L), maar aangezien alle metingen in Milli-Q tot nu toe resultaten onder die onderste analysegrens gaven, worden die metingen niet meer standaard uitgevoerd.

De experimenten in Nieuwegeins drinkwater en Milli-Q zijn op dezelfde wijze uitgevoerd als de eerdere experimenten met snelfiltraat van Dunea (zie paragraaf 3.8)

De resultaten voor de LD-lamp zijn weergegeven in Figuur 4-14 en Figuur 4-15, en kunnen vergeleken worden met de resultaten in Figuur 4-12.



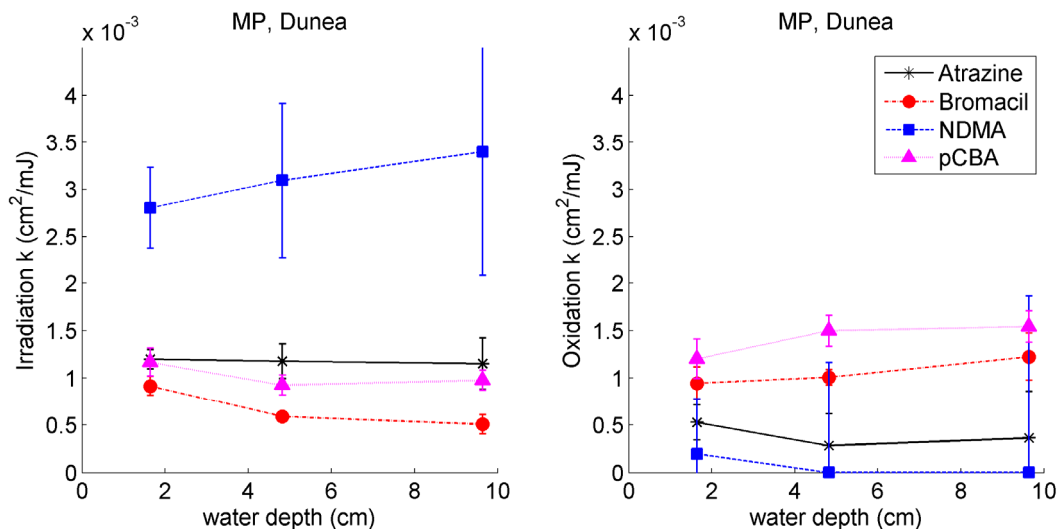
Figuur 4-14: fotolyse ("irradiation")- en oxidatieconstanten voor atrazine, bromacil, NDMA en pCBA in Nieuwegeins drinkwater als functie van de waterdiepte voor een LD-lamp.



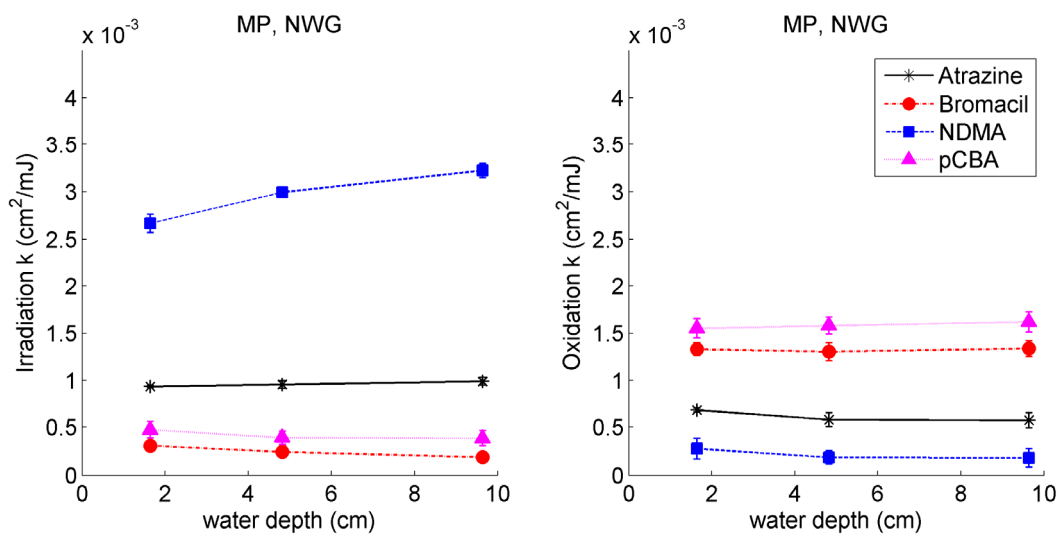
Figuur 4-15: fotolyse ("irradiation")- en oxidatieconstanten voor atrazine, bromacil, NDMA en pCBA in Milli-Q als functie van de waterdiepte voor een LD-lamp (de schaal van de y-as in de rechter grafiek (oxidatieconstanten) wijkt af van de schaal van de rechter grafieken in Figuur 4-13 en Figuur 4-14).

De oxidatieconstanten in Milli-Q water zijn veel groter dan in Nieuwegeins drinkwater of voorbehandeld Duneawater. Dit wordt veroorzaakt door het ontbreken van radicaalvangers, zoals bijvoorbeeld bicarbonaat, in Milli-Q water. Uit deze resultaten kan worden geconcludeerd dat de spreiding in de fotolyseconstanten circa 10% is ten opzichte van het gemiddelde, in alle watertypen, en onafhankelijk van de waterdiepte. Dit is te verklaren uit experimentele onzekerheden in zowel de uitvoering van de experimenten en in de analyses (dat laatste speelt vooral bij bromacil een rol). Ook de oxidatie-constanten zijn nagenoeg onafhankelijk van de waterdiepte, maar uiteraard wel afhankelijk van de waterkwaliteit: als er meer radicaalvangers aanwezig zijn, die concurreren met de omzetting van de microverontreiniging, is de oxidatie-constante lager.

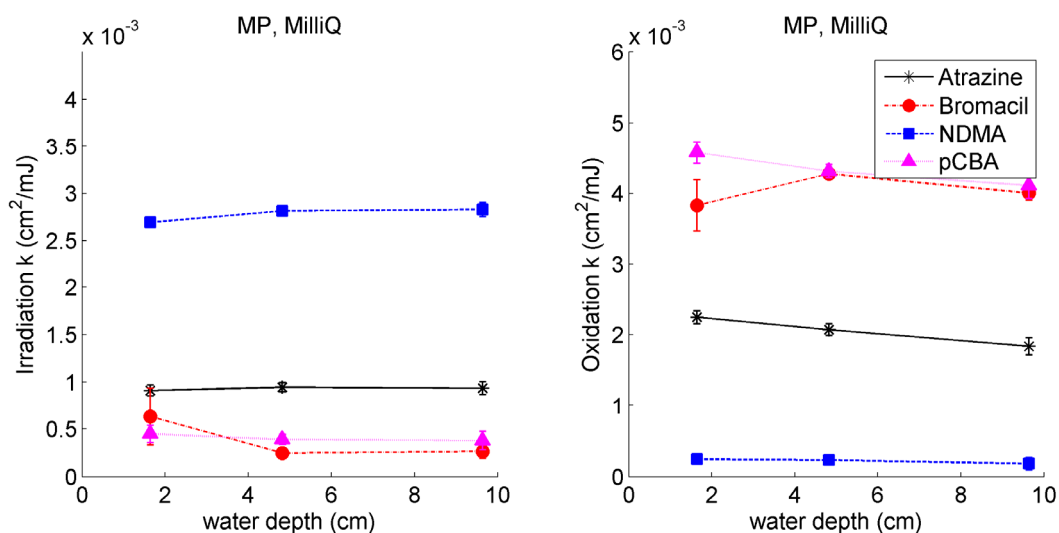
Deze experimenten zijn herhaald met behulp van de MD-lamp. De resultaten hiervan zijn weergegeven in Figuur 4.16 en 4.17. Voor de berekening van de reactieconstanten is gebruik gemaakt van een "gewogen" dosis, gecorrigeerd voor de extinctiefactor. Voor de volledigheid zijn ook de eerder behaalde resultaten met snelfiltraat Dunea (zie Figuur 4-13) gecorrigeerd voor de extinctiefactor.



Figuur 4-16: fotolyse ("irradiation")- en oxidatieconstanten voor atrazine, bromacil, NDMA en pCBA in snelfiltraat van Dunea als functie van de waterdiepte voor een MD-lamp; gecorrigeerd voor de extinctiefactor:



Figuur 4-17: fotolyse ("irradiation")- en oxidatieconstanten voor atrazine, bromacil, NDMA en pCBA in Nieuwegeins drinkwater als functie van de waterdiepte voor een MD-lamp; gecorrigeerd voor de extinctiefactor:

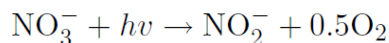


Figuur 4-18: fotolyse ("irradiation")- en oxidatieconstanten voor atrazine, bromacil, NDMA en pCBA in Milli-Q als functie van de waterdiepte voor een MD-lamp; gecorrigeerd met behulp van de extinctiefactor: lamp (de schaal van de y-as in de oxidatieconstanten wijkt af van de schaal in Figuur 4-16 en Figuur 4-17)

Uit een vergelijking van Figuur 4-13 en Figuur 4-16 blijkt dat het toepassen van de extinctiefactor voor de oxidatieconstanten nauwelijks effect heeft (zoals verwacht). De geringe schijnbare afname van de fotolyseconstanten met toenemende waterdiepte, die in Figuur 4-13 lijkt op te treden voor atrazine, bromacil en pCBA, wordt nu gecorrigeerd. Wanneer de extinctiefactor wordt toegepast, blijkt dat zowel de fotolyseconstanten als de oxidatieconstanten onafhankelijk zijn van de waterdiepte. Dit geldt voor alle drie de watertypen die zijn getest, en die qua samenstelling sterk verschillen. Alleen voor de fotolyseconstante van NDMA is een lichte stijging van de fotolyseconstante als functie van de waterdiepte te zien. Dit geldt vooral in het snelfiltraat van Dunea en in iets mindere mate in Nieuwegeins drinkwater. Dit zou kunnen samenhangen met de quantumyield, die in de berekeningen als een constante is beschouwd. Mogelijk is de quantumyieldgolflengte-afhankelijkheid, zie (Sharpless en Linden, 2003). Overigens is de afwijking, zelfs bij het geringe aantal metingen dat is uitgevoerd, naar verhouding klein: hooguit 15%.

4.4 Bepaling van de quantum yield voor de fotolytische omzetting van nitraat in nitriet

De overall-reactie voor de vorming van nitriet door middel van fotolyse van nitraat wordt weergegeven als:



De reactiesnelheidsvergelijkingen voor deze fotolyse kunnen worden geschreven als:

$$\frac{d[\text{NO}_3^-]}{dt} = -k_{\text{photo}}[\text{NO}_3^-]$$

$$\frac{d[\text{NO}_2^-]}{dt} = k_{\text{photo}}[\text{NO}_3^-]$$

Formule 18

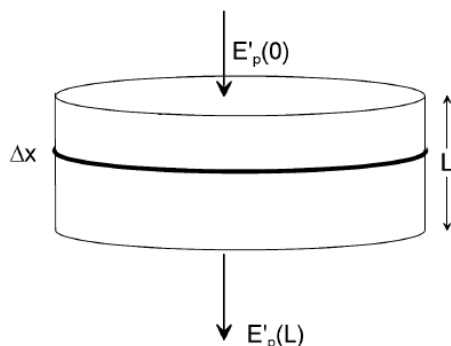
Met de beginconcentraties $[\text{NO}_3^-] = [\text{NO}_3^-]_0$ and $[\text{NO}_2^-] = 0$, waarin k_{photo} de overall fotolyseconstante is over het MD-spectrum.

Hieruit volgt dat de vorming van nitriet kan worden beschreven met behulp van de volgende formule:

$$\frac{[\text{NO}_2^-]}{[\text{NO}_3^-]_0} = 1 - \exp(-k_{\text{photo}} t)$$

Formule 19

De constante k_{photo} karakteriseert de UV-fotolyse.



Figuur 4-19 foton fluence rate in collimated beam monster.

Collimated beam

Voor een collimated beam met hoogte L , wordt de fotolysesnelheidsconstante in een deel Δx (zie Figuur 4-19) bij een polychromatische stralingsbron gegeven door:

$$k_{\text{photo}} = -\ln(10) \sum_{\lambda} (\Phi_c(\lambda) \varepsilon_c(\lambda) E'_p(\lambda, x))$$

Formule 21

Hierin is Φ_c de quantum yield, ε_c de molaire extinctie, E'_p de foton fluence rate op plaats x en λ de golflengte. Vaak wordt een gemiddelde quantum yield gebruikt bij een dergelijke UV-lamp, omdat

quantum yields als functie van de golflengte slechts zeer zelden in de literatuur beschikbaar zijn. Door de gemiddelde snelheid over de hoogte van de collimated beam te nemen en de gemiddelde quantum yield te gebruiken, kan de gemiddelde fotolysesnelheidsconstante (k_{photo}) worden verkregen:

$$k_{photo} = \ln(10) \Phi_C \sum_{\lambda} \left(\varepsilon_C(\lambda) \frac{1}{L} \int_0^L E'_p(\lambda, x) dx \right) \quad \text{Formule 22}$$

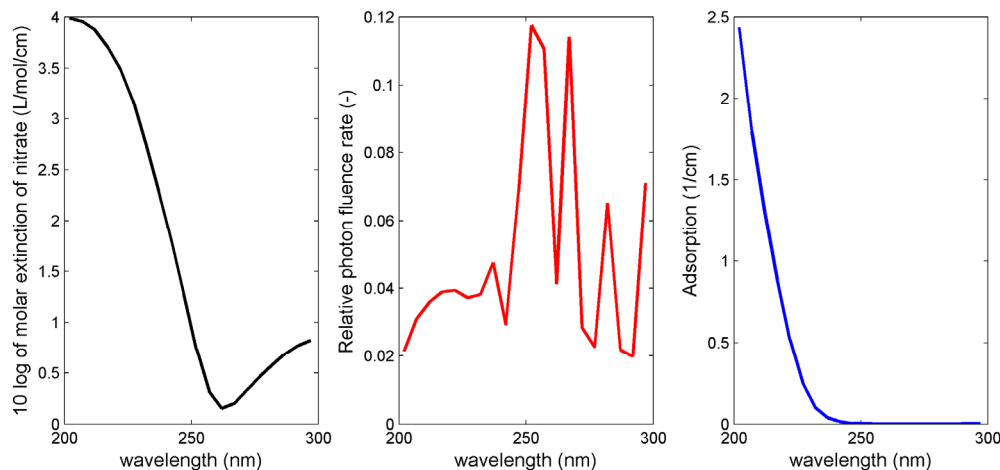
De foton fluence rate over de diepte van het monster wordt gegeven door:

$$E'_p(\lambda, x) = E'_p(\lambda, 0) \exp\left(-\alpha x \left(\frac{L_p}{L_p + x}\right)^2\right) \quad \text{Formule 23}$$

In formules 22 en 23 is Φ_C de gemiddelde quantum yield, E'_p de "photon fluence rate", λ de golflengte en L de hoogte van de CB-installatie.

De wet van Lambert-Beer wordt gebruikt om de absorptie te berekenen (a is de absorptie in bovenstaande formule). De divergentie van de lichtbundel wordt weergegeven door het reciproke kwadraat, waarin L_p de afstand van de lamp tot het wateroppervlak van het monster is. Bolton en Stefan noemen deze beide termen respectievelijk de "water factor" en de "divergentiefactor" (2002). $E_p(\lambda, 0)$ is de foton fluence rate die het wateroppervlak van het monster binnenkomt. De gemiddelde quantum yield kan nu worden bepaald met behulp van collimated beam data als alle andere parameters bekend zijn.

De molaire extinctie voor nitraat is bepaald door Meyerstein (1961) in Figuur 4-20. De andere golflengteafhankelijke parameters zijn ook in Figuur 4-20 weergegeven.

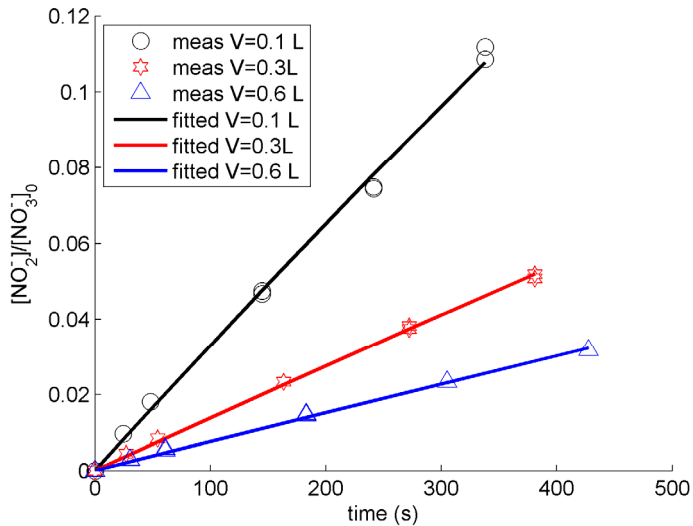


Figuur 4-20: (links) molaire extinctie van nitraat (Meyerstein, 1961), (midden) spectrum van de MD-lamp, (rechts) adsorptie van de water oplossing

De quantum yields voor de verschillende volumes zijn berekend uit de verhouding $[\text{NO}_2^-]/[\text{NO}_3^-]_0$ versus de bestralingstijd. De resultaten zijn weergegeven in Tabel 4-6. Deze waarden blijken goed met elkaar overeen te komen. Aan de hand van deze waarden is ook de omzetting van nitraat gemodelleerd. De resultaten hiervan zijn, samen met de experimentele waarden, weergegeven in Figuur 4-21.

Tabel 4-6: Geschatte quantum yields (+/- verwijst naar het 95% betrouwbaarheids interval) voor collimated beam experimenten (zonder waterstofperoxide) bij gebruik van MD lampen.

| | V = 0.1 L | V = 0.3 L | V = 0.6 L |
|---------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Quantum yield | 0.250 (+/- 0.0065) | 0.248 (+/- 0.0046) | 0.249 (+/- 0.0051) |



Figuur 4-21: Gemeten en voorspelde vorming van nitriet in collimated beam experimenten (zonder waterstofperoxide).

Uit deze gegevens kan worden geconcludeerd, dat de quantum yield voor de omzetting van nitraat in nitriet onafhankelijk is van de waterdiepte. Als de dosiscorrectie voor de waterdiepte volgens de spreadsheet van Bolton niet voor dergelijke diepten gebruikt kon worden, zou een effect op de quantum yield zichtbaar zijn. Dit is niet het geval, wat er dus op wijst dat de CB-opstelling met waterdiepten in ieder geval tot ongeveer 10 cm kan worden toegepast.

4.5 Toepasbaarheid van de CB-installatie met grotere volumes

De hierboven beschreven resultaten betekenen dat het mogelijk is om collimated beam experimenten uit te voeren in de CB-opstelling van KWR met volumes tot 600 ml. De UV-dosis kan met behulp van de spreadsheet van Bolton worden berekend. Op deze manier kan onderzoek worden gedaan naar factoren die mogelijk het ontstaan van genotoxische bijproducten beïnvloeden.

Wel zijn er enkele punten die hierbij in aanmerking genomen moeten worden. De spreadsheets zijn geschikt om de bestralingstijd te berekenen die nodig is om een bepaalde dosis te bereiken. Uit de berekeningen (Figuur 4-5) is gebleken, dat de correctie voor de UV-absorptie door de watermatrix inderdaad een belangrijker rol speelt bij grotere waterdieptes. Op basis van eerder onderzoek (Heringa 2011) is gesuggereerd, dat het ontstaan van genotoxische bijproducten mogelijk verband houdt met reacties die onder invloed van UV-straling optreden in het natuurlijk organisch materiaal, dat onderdeel uitmaakt van de watermatrix. Wanneer de CB-installatie met grotere volumes wordt ingezet voor genotoxiciteitsonderzoek, is het aan te bevelen, om niet alleen naar de effecten als functie van de toegepaste UV-dosis te kijken, maar om ook de invloed van de totale "incident irradiance" (c.q. bestralingstijd) in de analyse mee te nemen. Bij de dosisbepaling wordt immers juist gecorrigeerd voor de UV-absorptie door het NOM, waardoor bepaalde effecten wellicht niet duidelijk worden als alleen naar de dosis wordt gekeken. Voor de uitvoering van de experimenten heeft dit geen gevolgen, aangezien de dosis een functie is van de bestralingstijd, en beide grootheden naast elkaar voorkomen in de spreadsheets.

Een ander punt van aandacht is de vergelijkbaarheid van diverse experimenten. De in de dosisberekening toegepaste correctie voor de absorptie door de watermatrix is afhankelijk van de waterdiepte. De eventuele vorming van genotoxische bijproducten wordt waarschijnlijk juist veroorzaakt door reacties in die watermatrix. Daarom is het niet aan te bevelen experimenten ook bij verschillende waterdieptes onderling te vergelijken, zo lang we niet precies weten wat precies de oorzaak van het effect is. Wanneer de experimenten allemaal bij dezelfde waterdiepte worden uitgevoerd, zal dit geen problemen opleveren, omdat dan in alle gevallen dezelfde correctiefactor wordt toegepast.

Indien inderdaad reacties in de watermatrix verantwoordelijk zijn voor het in sommige gevallen optreden van genotoxiciteit na UV-bestraling, lijkt onderzoek in de CB-installatie een goede techniek om de factoren die hierop van invloed zijn kwalitatief te bestuderen. Zeker omdat effecten in de watermatrix bij grotere waterdiepten relatief belangrijker worden, is het mogelijk om op deze manier meer inzicht te verkrijgen in het effect van diverse factoren. Een belangrijk argument hierbij is bovendien, dat de experimenten onder goed gecontroleerde omstandigheden kunnen worden uitgevoerd.

Voor de vertaling van CB-resultaten naar een praktijkinstallatie zal enig aanvullend onderzoek nodig kunnen zijn. Het zal niet zondermeer mogelijk zijn een duidelijke kwantitatieve relatie te leggen tussen dosis en de mogelijke vorming van genotoxische bijproducten. In de praktijk is de "UV-dosis" geen hard getal. Hoeveel fotonen worden geabsorbeerd hangt af van meer factoren dan alleen de "incident irradiance" en de waterkwaliteit (bv. UV-transmissie en temperatuur): ook de stromingscondities spelen een heel belangrijke rol. Er zijn diverse methoden om "de UV-dosis" in een installatie te bepalen, maar meestal gaat het dan om een gemiddelde UV-dosis. Veel reactoren zijn uitgerust met een sensor, die een bepaalde waarde aangeeft, waarvan echter niet helemaal duidelijk is hoe die wordt gemeten. Men kan ook kijken naar de omzetting van een bepaalde modelverbinding, en aan de hand van een dosis-respons relatie voor die verbinding bepalen wat de gemiddelde dosis in de reactor is geweest ("chemidosimetrie", naar analogie van "biosdosimetrie" met micro-organismen). De derde mogelijkheid is om de gemiddelde dosis en de dosisverdeling met behulp van CFD-modellen te berekenen. De bepaalde "UV-dosis" hangt af van de methode waarmee hij bepaald is. Dit betekent dat er ook onderzoek naar praktijksituaties nodig zal zijn om het effect van UV-straling op het ontstaan van genotoxische bijproducten vast te stellen, zeker wanneer het gaat om kwantitatieve effecten. Bij het vervolgonderzoek met behulp van de CB-installatie naar factoren die het ontstaan van genotoxische verbindingen beïnvloeden zal zeker rekening worden gehouden met resultaten uit de vergelijking van praktijkinstallaties. Aangezien CB-installaties echter onder goed gedefinieerde omstandigheden

functioneren, zijn zij bij uitstek geschikt voor het uitvoeren van kwalitatief onderzoek naar de vorming van (mogelijk) genotoxische bijproducten.

5 Conclusies en aanbevelingen

Op grond van de resultaten van in dit rapport beschreven experimenten, is een aantal conclusies te trekken. Tevens is een aantal aanbevelingen gedaan voor het vervolgonderzoek in dit project (het bestuderen van het ontstaan van genotoxische verbindingen onder invloed van UV-straling).

5.1 Conclusies

- Door gebruik te maken van verschillende modellen roervlo's van diverse afmetingen is het mogelijk ook in grotere volumes goede menging te verkrijgen, zonder dat er een vortex ontstaat.
- Volgens de KI-actinometer is de fluence/ incident irradiance alleen afhankelijk van de stralingstijd, zowel bij MD- als bij LD-lampen. Het volume speelt hierin geen rol. Dit wijst op een goede menging van de oplossingen. Resultaten van de KI-actinometer kunnen worden gebruikt om de toegepaste "incident irradiance" te berekenen.
- Uit de literatuur is bekend dat de UV-dosis (de hoeveelheid UV-energie die kan worden geabsorbeerd door bijvoorbeeld organische microverontreinigingen) bij grotere waterdiepten kan worden berekend uit de "incident irradiance", door deze "incident irradiance" met behulp van twee factoren (de waterfactor en de divergentiefactor) te corrigeren. Naarmate de waterdiepte toeneemt, neemt de correctiefactor ook toe. Dit betekent dat het verschil tussen "incident irradiance" en dosis, zowel voor LD- als MD-lampen toeneemt bij toenemende waterdiepte. Dit effect is in dit werk experimenteel bevestigd voor waterdieptes tot 10 cm.
- De pseudo-eerste orde reactieconstanten, gebaseerd op de "incident irradiance" c.q. bestralingstijd nemen af met toenemende waterdiepte, zowel bij LD- als bij MD-lampen.
- De pseudo-eerste orde reactieconstanten voor LD-lampen, gebaseerd op de berekende UV-dosis, lijken onafhankelijk van de waterdiepte, in tegenstelling tot de constanten gebaseerd op de "incident irradiance".
- De pseudo-eerste orde reactieconstanten voor MD-lampen, gebaseerd op de berekende UV-dosis, zijn minder afhankelijk van de waterdiepte dan de constanten gebaseerd op de "incident irradiance".
- De toepassing van een "extinctiefactor" (in navolging van de bij desinfectie gebruikelijke "germicide factor") heeft als resultaat dat de kleine afhankelijkheid van de fotolyseconstante van de waterdiepte, die in sommige gevallen leek te bestaan, verdwijnt
- Eventuele afwijkingen in reactiesnelheidsconstanten kunnen grotendeels worden verklaard uit meetonzekerheden. Zowel de fotolyse- als de oxidatie- reactieconstanten voor atrazine, bromacil, NDMA en pCBA lijken (vrijwel) onafhankelijk te zijn van de waterdiepte. Dit geldt voor MD- en LD-lampen.
- De quantum yield voor de omzetting van nitraat in nitriet is onafhankelijk van de waterdiepte.
- Uit bovenstaande conclusie blijkt dat de dosisberekening, zoals die met behulp van de spreadsheets kan worden uitgevoerd, tot een waterdiepte van 10 cm toepasbaar is. Dit geldt zowel voor MD- als voor LD-lampen, en is onafhankelijk van de watersamenstelling.
- De Collimated Beam installatie lijkt op grond van deze resultaten geschikt om grotere volumes (tot 600 ml) in één keer te bestralen met UV. Daardoor is dit een zeer bruikbare techniek om het effect van verschillende factoren op het mogelijk ontstaan van genotoxische verbindingen kwantitatief te bestuderen. En kwantitatieve vergelijking van CB-resultaten met (full scale) doorstromreactoren is altijd moeilijk, omdat er dan veel meer factoren zijn waarmee rekening moet worden gehouden, zoals bijvoorbeeld stroomsnelheid en reactorgeometrie.

5.2 Aanbevelingen

Experimenten om het effect van procestechnologische- en waterkwaliteitsfactoren op het ontstaan van genotoxiciteit bij UV en UV/H₂O₂ te bestuderen kunnen worden uitgevoerd in een Collimated Beam

installatie, waarbij gebruik wordt gemaakt van grotere volumes (ca. 600 ml). Onderling zijn deze experimenten goed vergelijkbaar, en kunnen ze waardevolle informatie opleveren over het ontstaan van genotoxiciteit en de invloed van diverse parameters (zoals NOM, NO₂⁻, NO₃⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻, UV-dosis) daarop. Het is niet aan te raden resultaten verkregen door bestraling van verschillende volumes (waterdieptes) onderling te vergelijken, omdat de dosisberekening afhankelijk is van een correctiefactor, die bepaald wordt door de waterdiepte. Bovendien zou bij vergelijking van verschillende waterdiepten eigenlijk ook nog gecorrigeerd moeten worden voor de extinctiefactor voor elke om te zetten component. Bij vergelijking van identieke waterdiepten zijn echter geen problemen te verwachten. Aangezien de UV-absorptie door de watermatrix verantwoordelijk kan zijn voor het eventuele ontstaan van genotoxische bijproducten, is het aan te bevelen effecten niet alleen te bestuderen als functie van de UV-dosis, maar ook als functie van de "incident irradiance" c.q. bestralingstijd. Indien genotoxiciteit inderdaad zou worden veroorzaakt door reacties die optreden in het NOM, zou op deze manier wellicht interessante informatie over de betrokken processen kunnen worden verkregen. Dit heeft geen effect op de uitvoering van de experimenten, aangezien dosis en bestralingstijd aan elkaar gerelateerd zijn. Om de "incident irradiance" te bepalen, verdient het aanbeveling om regelmatig met behulp van een KI-actinometer in milli-Q water deze energie te meten (bv. voor en na de CB-experimenten). Op deze manier kan de prestatie van de gebruikte UV-lamp worden gecontroleerd.

6 Literatuur

- Bolton J.R., Linden, K.G.; (March 2003) Standardization of Methods for fluence (UV Dose) Determination in Bench-scale UV Experiments; *J. Envir. Engrg.*, **129** (3), 209-215
- Bolton J., Stefan M.; Experimental Protocol for UV dose measurements with KI actinometry; Bolton Photosciences inc.
- J. R. Bolton (2010); *Ultraviolet Applications Handbook*; Third Ed.; Bolton Photosciences Inc.
- Chen, R.Z., Craik, S.A., Bolton, J.R. (2009) Comparison of the action spectra and relative DNA absorbance spectra of microorganisms: information important for the determination of germicidal fluence (UV dose) in an ultraviolet disinfection of water; *Wat.Res.*, **43**, 5087-5096
- Harmsen D.; "Protocol Collimated Beam UV" Kiwa Water Research, BTO 04.014 Nieuwegein, 2004.
- Heringa, M.B., Harmsen, D.J.H., Beerendonk, E.F., Reus, A.A., Krul, C.A.M., Metz, D.H. and Ijpelaar, G.F. (2011) "Formation and removal of genotoxic activity during UV/H₂O₂-GAC treatment of drinking water." *Water Research* **45** (1), 366-374.
- Hofman-Caris, C.H.M., Harmsen, D.J.H., Janssen, L.J.J.M., Beerendonk, E.F., Knol, A.H., Wols, B.A. (2010); "Prediction of advanced oxidation performance in full scale UV/H₂O₂ reactor systems with MP- and LP-UV lamps", *Proceedings WQTC*.
- Hofman-Caris, C.H.M. et al. (2011); *Concept eindrapport New Concepts of UV oxidation*.
- Jin S, Mofidi, A.A., Linden K.G. (2006); Polychromatic UV fluence measurement using chemical actinometry, biosimetry, and mathematical techniques; *J. Env. Eng*, aug. 2006, 831-841
- Koch J.D., Gronki J., Hanson R.K. (2008); Measurements of near-UV absorption spectra of acetone and 3-pentanone at high temperatures; *J. Quant. Spectr. & Radiat. Transf.*, **109**, 2037-2044
- Linden K.G., Darby, J.L. (1997); Estimating effective germicidal dose from medium pressure UV lamps; *J. Env. Eng.*, nov. 1997, 1142-1149
- Linden, K.G.; AwwaRF rapport AA-218, (2003) 'Disinfection Efficiency and Dose Measurement of Polychromatic UV Light' pag 25 - 27
- Malanca F. E., Chiappero M.S., Argüello G.A. (2006); Fluorocarbonyl peroxy nitrate FC(O)OONO₂ Temperature dependence of the UV absorption spectrum; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **184**, 212-215
- Meyerstein D., Treinin A. (1961); Absorption spectra of NO₃⁻ in solution; *Trans.Far.Soc*, **57**, 2104-2112
- Morowitz, H.J.; (1950); Absorption effects in volume irradiation of microorganisms; *Science*, **111**, 229-230
- Oppenländer, T. (2003); *Photochemical Purification of Water and Air; Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts*.
- Parsons, S.; *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment* (2004); IWA Publishing
- Rahn R.O. (1997); Potassium iodide as a chemical actinometer for 254 nm radiation: use of iodate as an electron scavenger; *Photochem. Photobiol.* **66** (4), 450-455

Real, F.J., Acero, J.L., Benitez, F.J., Roldán, G., Fernández, L.C.; (2010); Oxidation of hydrochlorothiazide by UV radiation, hydroxyl radicals and ozone: Kinetics and elimination from water systems; Chem. Eng. J., **160**, 72-78

Sharpless C.M., Linden K.G., (2003). Experimental and Model Comparisons of Low- and Medium-Pressure Hg Lamps for the Direct and H₂O₂ Assisted UV Photodegradation of N-Nitrosodimethylamine in Simulated Drinking Water. Environmental Science and Technology, 37:1933-1940.

Sharpless, C. M.; Seibold, D. A.; Linden, K. G., (2003). Nitrate photosensitized degradation of atrazine during UV water treatment. Aquatic Sciences 65 (4), 359-366

Sutherland, J.; Adams, C., (2007). Determination of hydroxyl radical rate constants for fuel oxygenates. Environmental Engineering Science 24 (8), 998-1005

Tekin N., Cebe M. (2005); Investigation of dissociation properties of oxalic acid-solvent system by UV-spectrophotometry; J. Mol. Liq., **122**, 65-68

von Sonntag, C., Schuchmann, H.-P.,(1992). UV disinfection of drinking water and by-product formation – some basic considerations; J. Water SRT-Aqua, **41** (2), 67-74.

I Resultaten Actinometrie

In Tabel I-1 zijn de resultaten van de actinometer experimenten met de MD lamp weergegeven.

Tabel I-1: Resultaten actinometer experimenten met de middendruk lamp

| volume ml | UV- dosis mJ/cm ² | Bestralings tijd sec | Abs bij 352 nm cm ⁻¹ | volume ml | UV- dosis mJ/cm ² | Bestralings tijd sec | Abs bij 352 nm cm ⁻¹ |
|--------------|------------------------------------|----------------------------|---------------------------------------|--------------|------------------------------------|----------------------------|---------------------------------------|
| 100 | 0 | 0 | 0,043 | 300 | 500 | 385,7 | 7,150 |
| 100 | 50 | 28 | 1,149 | 300 | 0 | 0,0 | 0,020 |
| 100 | 100 | 56 | 2,389 | 300 | 100 | 75,8 | 1,556 |
| 100 | 300 | 167 | 7,719 | 300 | 300 | 227,4 | 4,357 |
| 100 | 500 | 279 | 12,963 | 450 | 0 | 0,0 | 0,024 |
| 100 | 0 | 0 | 0,036 | 450 | 50 | 47,3 | 0,657 |
| 100 | 100 | 55 | 2,602 | 450 | 100 | 94,6 | 1,207 |
| 100 | 300 | 164 | 7,687 | 450 | 300 | 283,9 | 2,931 |
| 200 | 0 | 0 | 0,031 | 450 | 500 | 473,1 | 4,750 |
| 200 | 50 | 33 | 0,778 | 450 | 0 | 0,0 | 0,043 |
| 200 | 100 | 66 | 1,648 | 450 | 100 | 94,6 | 1,018 |
| 200 | 300 | 201 | 4,967 | 450 | 300 | 283,9 | 2,966 |
| 200 | 500 | 334 | 8,474 | 600 | 0 | 0,0 | 0,028 |
| 200 | 0 | 0 | 0,039 | 600 | 50 | 55,4 | 0,37 |
| 200 | 100 | 67 | 1,787 | 600 | 100 | 110,7 | 0,808 |
| 200 | 300 | 201 | 5,310 | 600 | 300 | 332,2 | 2,643 |
| 300 | 0 | 0 | 0,020 | 600 | 500 | 553,7 | 4,501 |
| 300 | 50 | 39 | 0,754 | 600 | 0 | 0,0 | 0,050 |
| 300 | 100 | 77 | 1,431 | 600 | 100 | 115,2 | 0,898 |
| 300 | 300 | 231 | 4,223 | 600 | 300 | 345,6 | 2,714 |

Bij deze experimenten werd de dosis gekozen, en werd met behulp van de spreadsheets de bijbehorende bestralingstijd berekend.

In Tabel I-2 zijn de resultaten van de actinometer experimenten met de LD lamp weergegeven.

Tabel I-2: Resultaten actinometer experimenten met de lagedruk lamp

| volume ml | UV- dosis mJ/cm ² | Bestralings tijd sec | Abs bij 352 nm cm ⁻¹ | volume ml | UV- dosis mJ/cm ² | Bestralings tijd sec | Abs bij 353 nm cm ⁻¹ |
|--------------|------------------------------------|----------------------------|---------------------------------------|--------------|------------------------------------|----------------------------|---------------------------------------|
| 100 | 0 | 0 | 0,037 | 300 | 500 | 1576 | 8,627 |
| 100 | 50 | 113 | 1,661 | 300 | 0 | 0 | 0,126 |
| 100 | 100 | 226 | 3,368 | 300 | 100 | 295 | 1,800 |
| 100 | 300 | 678 | 9,530 | 300 | 300 | 885 | 5,365 |
| 100 | 500 | 1130 | 15,891 | 450 | 0 | 0 | 0,056 |
| 100 | 0 | 0 | 0,052 | 450 | 50 | 183 | 0,641 |
| 100 | 100 | 220 | 3,303 | 450 | 100 | 366 | 1,347 |
| 100 | 300 | 661 | 9,911 | 450 | 300 | 1097 | 4,210 |
| 200 | 0 | 0 | 0,033 | 450 | 500 | 1828 | 6,957 |
| 200 | 50 | 260 | 1,776 | 450 | 0 | 0 | 0,046 |
| 200 | 100 | 780 | 5,620 | 450 | 100 | 361 | 1,371 |
| 200 | 300 | 1300 | 9,607 | 450 | 300 | 1082 | 5,585 |
| 200 | 500 | 0 | 0,058 | 600 | 0 | 0 | 0,052 |
| 200 | 0 | 126 | 0,876 | 600 | 50 | 218 | 0,588 |
| 200 | 100 | 252 | 1,830 | 600 | 100 | 436 | 1,236 |
| 200 | 300 | 757 | 5,894 | 600 | 300 | 1309 | 3,727 |
| 300 | 0 | 0 | 0,023 | 600 | 500 | 2181 | 6,299 |
| 300 | 50 | 158 | 0,696 | 600 | 0 | 0 | 0,055 |
| 300 | 100 | 315 | 1,549 | 600 | 100 | 438 | 1,255 |
| 300 | 300 | 945 | 4,885 | 600 | 300 | 1313 | 4,754 |

Bij deze experimenten werd de dosis gekozen, en werd met behulp van de spreadsheets de bijbehorende bestralingstijd berekend.

II CB experimenten met organische microverontreinigingen

Datum: 7-7-2010

MD lamp

Proefcondities

Water: Snelfittraat (SF) ps. Bergambacht (Dunea)

Stockopl Atrazine/bromacil/NDMA 1 mg/l (1)

Stockopl pCBA 10 mg/l (2)

Stockopl H₂O₂ = 4 g H₂O₂/l (3)

Aan het begin van de dag wordt 10 liter oplossing bereid. Hierin bevindt zich:

9880 ml water + 20 ml opl (1) + 100 ml opl (2)

De te bestralen oplossing heeft nu de volgende samenstelling

SF ps. Bergambacht + 2 µg/l Atrazine/bromacil/NDMA + 100 µg/l pCBA

CB instellingen

Testen met MD-lamp

Afstand lamp bestraald oppervlak = 75 cm

tabel II-1 overzicht testen MD lamp 7-7-2010

| test | Monster volume (ml) | addities | | | UV-Dosis (mJ/cm ²) | analyses | |
|------|---------------------|-------------------------------|-------------|--------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| | | Atrazine/bromacil/NDMA (µg/l) | pCBA (µg/l) | H ₂ O ₂ (mg/l) | | Atrazine/bromacil/NDMA/pCBA | H ₂ O ₂ |
| 1 | 100 | 2 | 100 | 0 | 0 | X | |
| | | | | | 100 | X | |
| | | | | | 300 | X | |
| | | | | | 500 | X | |
| 2 | 100 | 2 | 100 | 10 | 0 | X | X |
| | | | | | 100 | X | |
| | | | | | 300 | X | |
| | | | | | 500 | X | X |
| 3 | 300 | 2 | 100 | 0 | 0 | | X |
| | | | | | 100 | X | |
| | | | | | 300 | X | |
| | | | | | 500 | X | |
| 4 | 300 | 2 | 100 | 10 | 0 | | X |
| | | | | | 100 | X | |
| | | | | | 300 | X | |
| | | | | | 500 | X | X |
| 5 | 600 | 2 | 100 | 0 | 0 | | |
| | | | | | 100 | X | |
| | | | | | 300 | X | |
| | | | | | 500 | X | |
| 6 | 600 | 2 | 100 | 10 | 0 | | X |
| | | | | | 100 | X | |
| | | | | | 300 | X | |
| | | | | | 500 | X | X |

- De H₂O₂ wordt vlak voor de bestraling toegevoegd aan de oplossing (de bereide oplossing wordt in een maatcilinder van bv 100 ml gedaan hierin bevindt zich de juiste concentratie peroxide en aangevuld tot 100 ml. Vervolgens wordt het geheel overgebracht in de petrischaal en bestraald
- De testen met een monstervolume van 100 ml worden in duplo uitgevoerd. De overige testen in enkelvoud.
- Alle monsters voor de analyse van (Atrazine, bromacil, NDMA en pCBA worden in een jeneverfles aangeleverd aan het lab waarna hier eventuele verdeling + conservering van de monsters plaatsvindt. Dit betekent dat:

Monstervolume 100 ml → 200 ml monster
verdeling atrazine+bromacil/NDMA/pCBA (100/80/20ml)

Monstervolume 300 ml → 300 ml monster
verdeling atrazine+bromacil/NDMA/pCBA (100/100/100ml)

Monstervolume 600 ml → 600 ml monster
verdeling atrazine+bromacil/NDMA/pCBA (200/200/200ml)

- Tijdens een test worden alle monsters at random bestraald
- Nadat de oplossingen zijn bestraald wordt er 300mg NaSO₃ toegevoegd per liter oplossing waaraan H₂O₂ is toegevoegd om de reactie met peroxide te stoppen (test 2, 4 en 6).
- Al het glaswerk wordt voorgespoeld met milli-Q/ Aceton/PE.
- Naast bovengenoemde analyses. Wordt ook het SF ps. Bergambacht geanalyseerd op nitraat/pH/HCO₃/NPOC

Analyses

20x atrazine+bromacil *lab*

20x NDMA *lab*

20x pCBA *lab*

7x H₂O₂ *lab*

1x NPOC; nitraat ; HCO₃; pH; *lab*

Datum: 8-7-2010

LD lamp

Proefcondities

Water: Snelfittraat (SF) ps. Bergambacht (Dunea) (zelfde water als 7-7-2010)

Stockopl Atrazine/bromacil/NDMA 1 mg/l (1) (zelfde stockoplossing als 7-7-2010)

Stockopl pCBA 10 mg/l (2) (zelfde stockoplossing als 7-7-2010)

Stockopl H₂O₂ = 4 g H₂O₂/l (3)

Aan het begin van de dag wordt 5 liter oplossing bereid. Hierin bevindt zich:

4930 ml water + 10 ml opl (1) + 50 ml opl (2)

De te bestralen oplossing heeft nu de volgende samenstelling

SF ps. Bergambacht + 2 µg/l Atrazine/bromacil/NDMA + 100 µg/l pCBA

CB instellingen

Testen met LD-lamp

Afstand lamp bestraald oppervlak = 30 cm

Tabel II-2 overzicht testen LD lamp 8-7-2010

| test | Monster volume (ml) | addities | | | UV-Dosis (mJ/cm ²) | analyses | |
|------|---------------------|-------------------------------|-------------|--------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| | | Atrazine/bromacil/NDMA (µg/l) | pCBA (µg/l) | H ₂ O ₂ (mg/l) | | Atrazine/bromacil/NDMA/pCBA | H ₂ O ₂ |
| 1 | 100 | 2 | 100 | 0 | 0 | X | |
| | | | | | 100 | X | |
| | | | | | 300 | X | |
| | | | | | 500 | X | |
| 2 | 100 | 2 | 100 | 10 | 0 | X | X |
| | | | | | 100 | X | |
| | | | | | 300 | X | |
| | | | | | 500 | X | X |
| 3 | 300 | 2 | 100 | 0 | 0 | | X |
| | | | | | 100 | X | |
| | | | | | 300 | X | |
| | | | | | 500 | X | |
| 4 | 300 | 2 | 100 | 10 | 0 | | X |
| | | | | | 100 | X | |
| | | | | | 300 | X | |
| | | | | | 500 | X | X |

- De H₂O₂ wordt vlak voor de bestraling toegevoegd aan de oplossing (de bereide oplossing wordt in een maatcilinder van bv 100 ml gedaan hierin bevindt zich de juiste concentratie peroxide en aangevuld tot 100 ml. Vervolgens wordt het geheel overgebracht in de petrischaal en bestraald
- De testen met een monstervolume van 100 ml worden in duplo uitgevoerd. De overige testen in enkelvoud.
- Alle monsters voor de analyse van (Atrazine, bromacil, NDMA en pCBA worden in een jeneverfles aangeleverd aan het lab waarna hier eventuele verdeling + conservering van de monsters plaatsvindt. Dit betekent dat:

Monstervolume 100 ml → 200 ml monster
verdeling atrazine+bromacil/NDMA/pCBA (100/80/20ml)

Monstervolume 300 ml → 300 ml monster
verdeling atrazine+bromacil/NDMA/pCBA (100/100/100ml)

- Tijdens een test worden alle monsters at random bestraald
- Nadat de oplossingen zijn bestraald wordt er 300mg NaSO₃ toegevoegd per liter oplossing waaraan H₂O₂ is toegevoegd om de reactie met peroxide te stoppen (test 2, 4).
- Al het glaswerk wordt voorgespoeld met milli-Q/ Aceton/PE.

Analyses

14x atrazine+bromacil lab

14x NDMA lab

14x pCBA lab

5x H₂O₂ lab

Datum: 14-7-2010

LD lamp

Proefcondities

Water: Snelfitrat (SF) ps. Bergambacht (Dunea) (zelfde water als 7-7-2010)

Stockopl Atrazine/bromacil/NDMA 1 mg/l (1)

Stockopl pCBA 10 mg/l (2)

Stockopl H₂O₂ = 4 g H₂O₂/l (3)

Aan het begin van de dag wordt 10 liter oplossing bereid. Hierin bevindt zich:

9880 ml water + 20 ml opl (1) + 100 ml opl (2)

De te bestralen oplossing heeft nu de volgende samenstelling

SF ps. Bergambacht + 2 µg/l Atrazine/bromacil/NDMA + 100 µg/l pCBA

CB instellingen

Testen met LD-lamp

Afstand lamp bestraald oppervlak = 30 cm

Tabel II-3 overzicht testen LD lamp 14-7-2010

| test | Monster volume (ml) | addities | | | UV-Dosis (mJ/cm ²) | analyses | |
|------|---------------------|-------------------------------|-------------|--------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| | | Atrazine/bromacil/NDMA (µg/l) | pCBA (µg/l) | H ₂ O ₂ (mg/l) | | Atrazine/bromacil/NDMA/pCBA | H ₂ O ₂ |
| 1 | 600 | 2 | 100 | 0 | 0 | X | X |
| | | | | | 100 | X | |
| | | | | | 300 | X | |
| | | | | | 500 | X | |
| 2 | 600 | 2 | 100 | 10 | 0 | X | X |
| | | | | | 100 | X | |
| | | | | | 300 | X | |
| | | | | | 500 | X | X |

- De H₂O₂ wordt vlak voor de bestraling toegevoegd aan de oplossing (de bereide oplossing wordt in een maatcilinder van bv. 600 ml gedaan hierin bevindt zich de juiste

concentratie peroxide en aangevuld tot 600 ml. Vervolgens wordt het geheel overgebracht in de petrischaal en bestraald

- Alle monsters voor de analyse van (Atrazine, bromacil, NDMA en pCBA worden in een jeneverfles aangeleverd aan het lab waarna hier eventuele verdeling + conservering van de monsters plaatsvindt. Dit betekent dat:

Monstervolume 600 ml → 600 ml monster

verdeling atrazine+bromacil/NDMA/pCBA (200/200/200ml)

- Tijdens een test worden alle monsters at random bestraald
- Nadat de oplossingen zijn bestraald wordt er 300mg NaSO₃ toegevoegd per liter oplossing waaraan H₂O₂ is toegevoegd om de reactie met peroxide te stoppen (test 2).
- Al het glaswerk wordt voorgespoeld met milli-Q/Aceton/PE.
- Naast bovengenoemde analyses. Wordt ook het SF ps. Bergambacht geanalyseerd op nitraat/pH/HCO₃/NPOC

Analyses

8x atrazine+bromacil *lab*

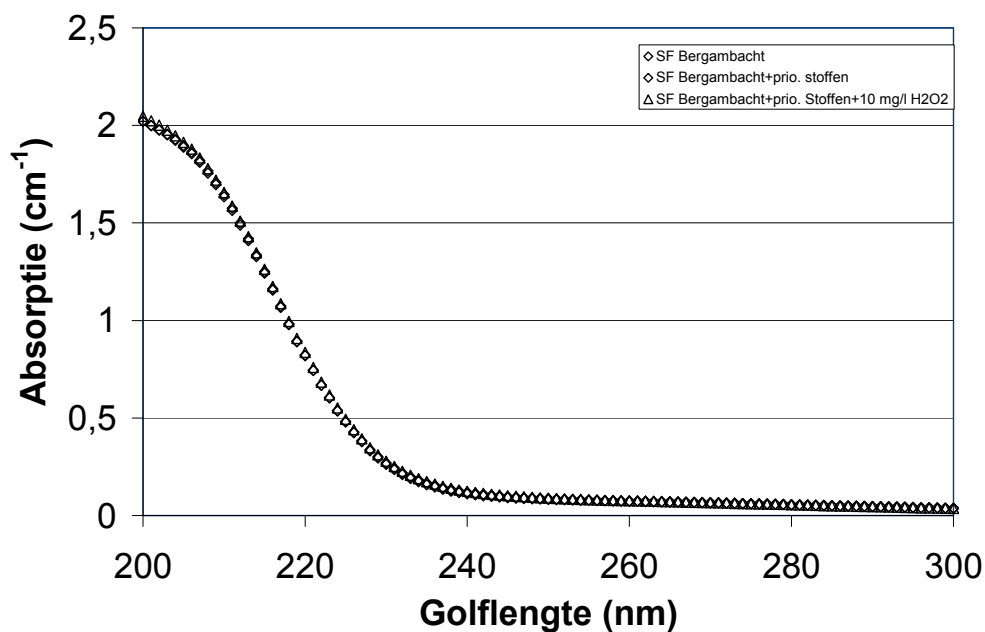
8x NDMA *lab*

8x pCBA *lab*

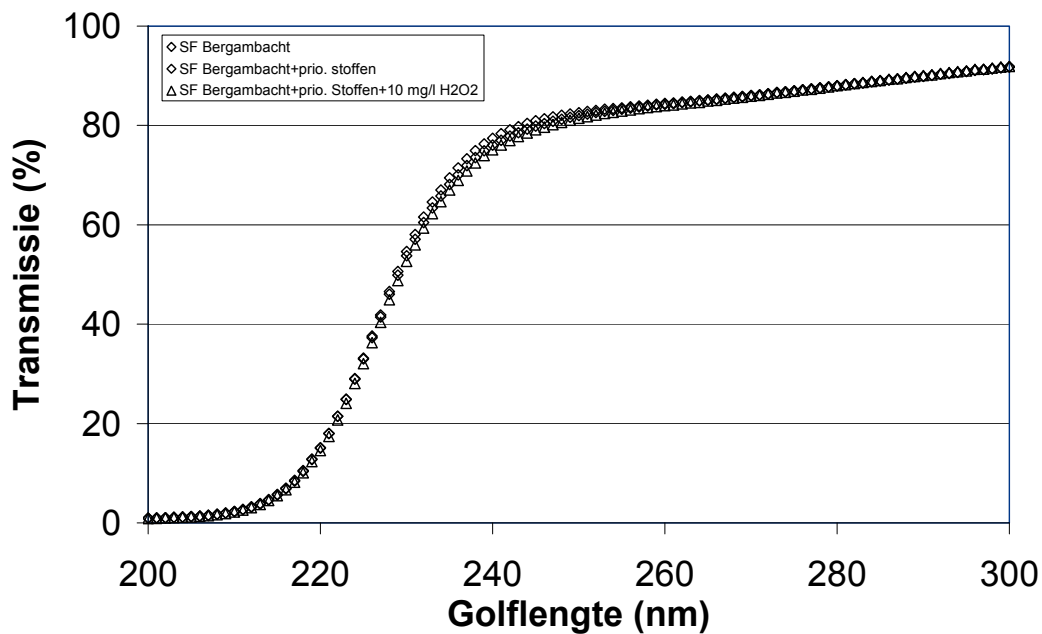
3x H₂O₂ *lab*

1x NPOC; nitraat ; HCO₃; pH; *lab*

III Resultaten CB experimenten organische microverontreinigingen



Figuur III-1: UV absorptie scan SF Bergambacht collimated beam testen (MD lamp) 07-07-2010



Figuur III-2: UV- T scan SF Bergambacht collimated beam testen (MD lamp) 07-07-2010

Tabel III-1 Resultaten Collimated beam experimenten met de MD lamp

| datum | monster volume ml | H ₂ O ₂ mg/l | bestralings tijd sec | dosis mJ/cm ² | resultaten | | | | |
|----------|-------------------------|---------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|------------------|------------------|--------------|--------------|---------------------------------------|
| | | | | | atrazine µg/l | bromacil µg/l | NDMA µg/l | pCBA µg/l | H ₂ O ₂ mg/l |
| 7-7-2010 | 100 | 0 | 0,0 | 0 | 1,69 | 1,98 | 2,59 | 104 | 0,07 |
| | | | 56,2 | 100 | 1,36 | 1,65 | 1,65 | 85 | |
| | | | 168,7 | 300 | 0,95 | 1,23 | 0,86 | 65 | |
| | | | 281,2 | 500 | 0,63 | 1,00 | 0,49 | 50 | |
| | 100 | 10 | 0,0 | 0 | 1,24 | 1,89 | 1,95 | 96 | 9,94 |
| | | | 57,7 | 100 | 0,96 | 1,41 | 1,48 | 66 | |
| | | | 173,2 | 300 | 0,52 | 0,82 | 0,51 | 37 | |
| | | | 288,6 | 500 | 0,35 | 0,52 | 0,35 | 22 | |
| | 300 | 0 | 0,0 | 0 | | | | | 9,87 |
| | | | 78,6 | 100 | 1,50 | 1,81 | 1,33 | 90 | |
| | | | 235,9 | 300 | 1,03 | 1,50 | 0,83 | 75 | |
| | | | 393,1 | 500 | 0,80 | 1,27 | 0,49 | 64 | |
| | 300 | 10 | 0,0 | 0 | | | | | 9,34 |
| | | | 80,3 | 100 | 1,08 | 1,53 | 1,62 | 73 | |
| | | | 240,8 | 300 | 0,80 | 1,09 | 0,90 | 44 | |
| | | | 401,3 | 500 | 0,47 | 0,72 | 0,49 | 28 | |
| | 600 | 0 | 0,0 | 0 | | | | | 9,74 |
| | | | 109,4 | 100 | 1,45 | 1,84 | 1,68 | 93 | |
| | | | 328,1 | 300 | 1,16 | 1,56 | 0,93 | 77 | |
| | | | 546,8 | 500 | 0,86 | 1,35 | 0,38 | 65 | |
| | 600 | 10 | 0,0 | 0 | | | | | 9,92 |
| | | | 115,8 | 100 | 1,03 | 1,56 | 1,89 | 74 | |
| | | | 347,5 | 300 | 0,65 | 1,00 | 1,25 | 46 | |
| | | | 579,1 | 500 | 0,60 | 0,78 | 0,51 | 31 | |

Tabel III-2 Resultaten Collimated beam experimenten met de LD lamp

| datum | monster volume ml | H ₂ O ₂ mg/l | bestralings tijd sec | dosis mJ/cm ² | resultaten | | | | |
|-----------|-------------------------|---------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|------------------|------------------|--------------|--------------|---------------------------------------|
| | | | | | atrazine µg/l | bromacil µg/l | NDMA µg/l | pCBA µg/l | H ₂ O ₂ mg/l |
| 8-7-2010 | 100 | 0 | 0 | 0 | 1,65 | 2,01 | 2,56 | 101 | 0,103 |
| | | | 180,4 | 100 | 1,50 | 2,00 | 1,79 | 98 | |
| | | | 541,1 | 300 | 1,18 | 1,85 | 0,82 | 96 | |
| | | | 901,9 | 500 | 1,15 | 1,91 | 0,37 | 91 | |
| | 100 | 10 | 0,0 | 0 | 1,32 | 1,91 | 2,48 | 96 | 9,98 |
| | | | 177,0 | 100 | 0,82 | 1,48 | 1,81 | 73 | |
| | | | 531,0 | 300 | 0,60 | 0,94 | 0,73 | 44 | |
| | | | 884,9 | 500 | 0,53 | 0,66 | 0,28 | 27 | |
| | 300 | 0 | 0,0 | 0 | | | | | 10,2 |
| | | | 246,0 | 100 | 1,47 | 1,91 | 1,71 | 101 | |
| | | | 738,1 | 300 | 1,24 | 1,79 | 0,71 | 97 | |
| | | | 1230,2 | 500 | 1,10 | 1,89 | 0,31 | 91 | |
| | 300 | 10 | 0,0 | 0 | | | | | 10,6 |
| | | | 256,2 | 100 | 1,09 | 1,57 | 1,54 | 72 | |
| 768,6 | | | 300 | 0,71 | 1,03 | 0,65 | 42 | | |
| 1281,0 | | | 500 | 0,44 | 0,62 | 0,25 | 23 | | |
| 14-7-2010 | 600 | 0 | 0,0 | 0 | 1,67 | 1,98 | 2,02 | 97 | 0,14 |
| | | | 406,6 | 100 | 1,69 | 1,99 | 1,45 | 94 | |
| | | | 1219,8 | 300 | 1,38 | 1,88 | 0,68 | 91 | |
| | | | 2032,9 | 500 | 1,12 | 1,88 | 0,34 | 86 | |
| | 600 | 10 | 0,0 | 0 | 1,25 | 1,89 | 2,07 | 94 | 10,1 |
| | | | 420,4 | 100 | 1,10 | 1,55 | 1,40 | 68 | |
| | | | 1261,1 | 300 | 0,79 | 1,00 | 0,60 | 38 | |
| | | | 2101,9 | 500 | 0,50 | 0,61 | 0,29 | 22 | |

