

KWR 2016.005 | Juni 2016

Robuustheid zuiveringen DPWE bedrijven

**Inventarisatie nieuwe stoffen en
selectie voor experimenteel
onderzoek**

Robuustheid zuiveringen DPWE bedrijven

Inventarisatie nieuwe stoffen en selectie voor
experimenteel onderzoek

KWR 2016.005 | Juni 2016

Opdrachtnummer

400911/001/005

Projectmanager

Bas Wols

Opdrachtgever

Dunea, PWN, Waternet, Evides

Kwaliteitsborger(s)

Erwin Beerendonk

Auteur(s)

Leo Puijker (H2), Kirsten Baken en Merijn Schriks (H3), Emile Cornelissen (H4), Roberta Hofman-Caris (H4) en Cheryl Bertelkamp (bewerking, H5, H6 en H7)

Verzonden aan

Dunea, PWN, Waternet, Evides

Dit rapport is niet openbaar en slechts verstrekt aan de opdrachtgevers van het contractonderzoekproject/adviesproject. Eventuele verspreiding daarbuiten vindt alleen plaats door de opdrachtgever zelf.

Jaar van publicatie
2016

Meer informatie

Cheryl Bertelkamp
T 06 27249911
E cheryl.bertelkamp@kwrwater.nl

PO Box 1072
3430 BB Nieuwegein
The Netherlands

T +31 (0)30 60 69 511
F +31 (0)30 60 61 165
E info@kwrwater.nl
I www.kwrwater.nl



KWR | Juni 2016 © 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.

Managementsamenvatting

Rapport titel:

Robuustheid zuiveringen DPWE bedrijven - Inventarisatie nieuwe stoffen en selectie voor experimenteel onderzoek

Auteur(s):

Leo Puijker (H2), Kirsten Baken en Merijn Schriks (H3), Emile Cornelissen (H4), Roberta Hofman-Caris (H4) en Cheryl Bertelkamp (bewerking, H5, H6 en H7)

Datum verschijnen:

Januari 2016

Begeleidingsgroep:

Bram Martijn (PWN), Wim Oorthuizen (Dunea), Eric Baars, Petra Scholte (Waternet), Rinnert Schurer (Evides)

Rapportnummer:

KWR 2016.005

Samenvatting:

De DPWE-bedrijven testen in een vijfjarige cyclus de robuustheid van hun zuiveringen: hoe goed worden stoffen verwijderd die mogelijk een risico kunnen vormen voor de waterkwaliteit en de gezondheid? De derde cyclus (2015 - 2020) is nu gestart met de selectie van prioritaire (= voor drinkwater relevante) stoffen die in deze cyclus in pilot installaties kunnen worden onderzocht. Deze selectie heeft een lijst met 23 stoffen waaronder 3 eerder onderzochte referentiestoffen opgeleverd (zie ook hieronder en tabel 6 uit het rapport) die voldoen aan de criteria voor het pilot onderzoek in de derde cyclus. De stof pyrazool, die vorig jaar voor problemen bij de inname van water zorgde, staat ook op deze lijst. De lijst vormt de belangrijkste basis waaruit later dit jaar de DPWE-bedrijven de werkelijke lijst stoffen kiezen voor pilotinstallatieonderzoek.

Voorselectie stoffen voor pilotonderzoek - (R) = referentiestof

Ammonium	Furosemide	Sucralose
Aniline	Gabapentine	Terbutylazine
Barbital	Hydrochloorthiazide	Tetraglyme
Benzoyllecgonine	MDMA	Tiamuline
Carbamazepine (R)	Metformin (R)	TPPO
Codeïne	Oxazepam	Urotropine
Cocaine	Phenobarbital	Pyrazool
Diclofenac (R)	Propranolol	

Recalcitrante stoffen

Nieuw in deze cyclus is dat ook een lijst recalcitrante stoffen is opgesteld: uit de selecties van prioritaire stoffen in 2005, 2010 en 2015 zijn stoffen geselecteerd die door geen van de eerder onderzochte processen (oxidatieprocessen (UV/H₂O₂/O₃), actief kool (GAC/PAC, BGAC) en/of membranen) voor meer dan 20% worden verwijderd, of waarvan de verwijdering onzeker of onbekend is. (zie tabel 8 in het rapport). Van deze 22 stoffen is via een quick-scan literatuurstudie bepaald hoe goed zij worden verwijderd door andere processen dan de bovengenoemde, in deze studie aangeduid als "alternatieve" processen (langzame zandfiltratie, bodempassage (oeverfiltratie), actief-slib proces, membraan bio-reactoren, ionenwisseling, en elektro(di)alyse). In deze lijst zijn ook nieuwe bevindingen over de verwijdering met de eerder onderzochte methoden meegenomen. Van een aantal recalcitrante stoffen (aceton, acrylamide, benzotriazole, cyclohexanon, etridiazole, phthalaten, toclofos-methyl, toluene en xylene) is weinig of niets bekend over hoe deze verwijderd worden in de verschillende zuiveringsstappen. Ook zijn de concentraties van deze stoffen in De Rijn onbekend. Er wordt aanbevolen deze stoffen mee te nemen in toekomstig proefinstallatie onderzoek.

Selectie prioritaire stoffen voor pilot onderzoek

Bij de selectie van prioritaire stoffen is gestart met een longlist waarvoor is geput uit RIWA databases, onderzoeksrapporten, de KRW-richtlijn en de waterbedrijven aangedragen stoffen. Hieruit zijn stoffen geselecteerd die:

- meer dan incidenteel voorkomen (meer dan twee keer per jaar in meerdere jaren tussen 2011 en 2015) boven de drinkwaternorm of streefwaarde (0,1 µg/L voor biologische actieve stoffen, 1 µg/L voor antropogene stoffen zonder gezondheidskundige effect en 0,01 µg/L voor genotoxische stoffen);
- stoffen die zeer frequent in concentraties boven 50 % van de norm- of streefwaarde worden aangetroffen;
- bij nieuwe stoffen is de te verwachten aanwezigheid meegewogen.

Uit deze longlist is op basis van toxiciteit, verwijdering in de drinkwaterzuivering, stoffeigenschappen, referentiestoffen en praktische zaken als analysebaarheid en verkrijgbaarheid de lijst met voorgestelde stoffen voor het pilot onderzoek opgesteld.

Naast de criteria hierboven genoemd, is er ook een door de deelnemende bedrijven aangedragen algemener argument van toepassing, namelijk "de selectie van een stof is van belang gezien de relatieve aanwezigheid in de bron c.q. omgeving c.q. publieksmedia/perceptie". Dit geldt voor de volgende stoffen: minerale olie, naphthalene-1,3,6-trisulfonate, dioctylftalaat (DEHP), 1,3 en 1,4-dimethylbenzeen, DTPA, dimethomorf, hexamethoxymelamine (HMMM), triisobutylfosfaat (TiBP), EDTA, desphenyl-chloridazon, AMPA/glyfosaat en bromaat, en indien zinvol (ter nadere beoordeling door de bedrijven) ook brede screeningstechnieken en bio-assays.

Belang voor DPWE:

Vooronderzoek naar de relevantie van stoffen voor drinkwater en gezondheid helpt de DPWE-bedrijven om het vijfjaarlijkse pilotonderzoek naar de robuustheid van de zuivering te focussen op stoffen die nu van belang zijn, bijvoorbeeld omdat ze vaak voorkomen, risico's meebrengen of naar verwachting in de toekomst meer in het water zullen komen.

Van belang voor:

- Verantwoordelijke voor waterkwaliteit
- Verantwoordelijke voor zuivering(sinstallatie)

Trefwoorden:

Recalcitrante stoffen, prioritaire stoffen, robuustheid zuivering, selectie

Inhoud

1	Inleiding	6
2	Selectie van prioritaire stoffen	7
2.1	Inleiding	7
2.2	Criteria	7
2.3	Gebruikte bronnen	7
2.4	Geselecteerde stoffen	8
3	Toxicologische evaluatie prioritaire stoffen	10
3.1	Methode	10
3.2	Resultaten	11
3.3	Discussie	21
4	Verwijdering van prioritaire stoffen	23
4.1	Algemeen	23
4.2	Verwijdering met NF/RO	23
4.3	Verwijdering met actieve kool	33
4.4	Verwijdering met oxidatieve processen	35
5	Selectie van stoffen voor proefinstallatie onderzoek	40
5.1	Selectiecriteria	40
6	Alternatieve zuiveringstechnieken voor recalcitrante stoffen	45
6.1	Recalcitrante stoffen	45
7	Aanbevelingen	57
7.1	Selectie prioritaire stoffen proefinstallatie onderzoek	57
7.2	Recalcitrante stoffen	57
	Literatuur	59
	Bijlage I Gegevens van GC/MS screening van HWL	74
	Bijlage II Extra stoffen uit meetcampagne Amsterdam Rijn Kanaal	75
	Bijlage III Overzicht prioritaire stoffen	77
	Bijlage IV Molecuulstructuren	79
	Bijlage V Overzicht recalcitrante stoffen 2005, 2010 en 2015	84

1 Inleiding

Dit rapport is onderdeel van een vijfjarige cyclus die de robuustheid van de drinkwaterzuiveringen van de DPWE bedrijven onderzoekt met betrekking tot prioritare stoffen. Het DPWE onderzoek met betrekking tot prioritare stoffen beslaat een vijfjarige cyclus waarin drie fases onderscheiden kunnen worden. Fase 1 is de selectie van prioritare stoffen voor het proefinstallatieonderzoek. Fase 2 is het vormgeven en uitvoeren van het proefinstallatieonderzoek en fase 3 beschrijft het uitwerken van de data verkregen uit het proefinstallatieonderzoek. Er zijn eerder al twee cycli doorlopen (2005 - 2010 en 2010 - 2015) en dit rapport beschrijft de eerste fase van de derde cyclus, het selecteren van de prioritare stoffen voor het proefinstallatie onderzoek.

De ontwikkeling en productie van nieuwe prioritare stoffen staat niet stil, waardoor er voortdurend nieuwe problematische stoffen ontdekt worden. Daarnaast blijven analysetechnieken voor prioritare stoffen zich ontwikkelen waardoor er steeds meer (nieuwe) prioritare stoffen gedetecteerd kunnen worden (bijvoorbeeld pyrazool). Dit laat de noodzaak zien om elke 5 jaar de selectie van prioritare stoffen die getest worden in het proefinstallatieonderzoek opnieuw te beoordelen en eventueel aan te passen zodat er ingespeeld kan worden op de actualiteit.

Op basis van studies uitgevoerd in de afgelopen vijf jaar is er gekeken welke prioritare stoffen aangetroffen (veelvuldig of slechts incidenteel maar in hoge concentraties) in de oppervlakte wateren in Nederland. Het doel van dit rapport is het maken van een selectie maken van deze stoffen voor verder onderzoek op basis van toxicologische aspecten, de verwijdering van deze stoffen in de zuivering gestaafd met literatuuronderzoek, stoffeigenschaften en praktische zaken (zoals de mogelijkheid om deze stoffen te analyseren met de huidige beschikbare technieken). De selectie van prioritare stoffen, zoals gemaakt in dit rapport, zal volgend jaar gebruikt worden in het vormgeven van het proefinstallatieonderzoek dat uitgevoerd zal worden in 2017- 2018.

Daarnaast bevat dit rapport ten opzichte van vorige rapporten over de selectiekeuze van prioritare stoffen, een extra onderdeel, namelijk die recalcitrante stoffen en mogelijke zuiveringstechnieken hiervoor. Op basis van de selecties van prioritare stoffen uit de drie cycli (2005, 2010, 2015) is een lijst opgesteld met recalcitrante stoffen. Recalcitrante stoffen zijn gedefinieerd als stoffen die voor minder dan 20% worden verwijderd door de eerder onderzochte zuiveringsprocessen in het kader van robuustheid zuiveringen (actief-kool, oxidatieprocessen of membraanfiltratie), of waarvan de verwijdering onzeker/onbekend is. Door middel van een literatuurstudie is gekeken naar de mogelijke verwijdering van deze stoffen met "alternatieve zuiveringstechnieken". Alternatieve zuiveringstechnieken zijn in dit verband zuiveringstechnieken anders dan de eerder onderzochte technieken (membraanfiltratie, oxidatieprocessen en/of actief-kool filtratie).

2 Selectie van prioritaire stoffen

2.1 Inleiding

Bij het opstellen van een nieuw overzicht van prioritaire stoffen voor drinkwater, ook wel drinkwaterrelevante stoffen genoemd, is zoveel mogelijk gebruik gemaakt van de eerder gehanteerde uitgangspunten. Deze werkwijze kan ertoe leiden dat reeds eerder geselecteerde prioritaire stoffen op nieuw in beeld verschijnen. Bij de evaluatie van de stoffenlijst is hiermee rekening gehouden en is aangegeven welke stoffen al eerder, bijvoorbeeld in DPWE verband, onderzocht zijn, waardoor tevens een lijst van 'nieuwe' prioritaire stoffen verkregen is.

Als belangrijkste bronnen zijn de RIWA-databases gebruikt, maar ook nieuw verschenen onderzoeksrapporten van projectmatig uitgevoerd onderzoek naar de waterkwaliteit in de periode 2011-2015 (de la Loma et al., 2013; Smits en Wuyts, 2012; Schriks et al., 2012).

2.2 Criteria

Als toetsingscriterium voor selectie van prioritaire stoffen zijn normen of streefwaarden gebruikt die gelden voor drinkwater (Waterleidingbesluit) of de gebruikte bronnen, zoals beschreven in het nieuwe IAWR Europese Rivierwater Memorandum (ERM (herzien in 2013, opgesteld door waterbedrijven langs Donau, Elbe, Rijn, Maas en Ruhr). Op basis van dit laatstgenoemde memorandum geldt voor biologisch actieve stoffen (pesticiden, biociden, geneesmiddelen en hormoonverstorende stoffen) een streefwaarde van 0,1 µg/l, zodat zonder vergaande aanvullende zuivering drinkwater bereid kan worden dat aan drinkwaternormen voldoet. Voor antropogene stoffen, waarvoor op grond van een toxicologische evaluatie is aangetoond dat zij geen gezondheidskundige effecten hebben, wordt een streefwaarde van 1 µg/l gehanteerd. Tot slot wordt voor genotoxische stoffen een lage waarde van 0,01 µg /l gehanteerd. Bij toetsing van meetgegevens is als uitgangspunt gehanteerd dat het niet moet gaan om incidentele overschrijdingen van waarden.

Stoffen worden pas als zijnde prioritair beschouwd als zij meer dan incidenteel in meerdere bronnen van drinkwater zijn aangetroffen in concentraties boven de drinkwaternorm of streefwaarde, d.w.z. meer dan 2 maal per jaar en in meerdere jaren gedurende de periode 2011 - 2015 (als er al voor meerdere jaren meetgegevens aanwezig zijn). Indien stoffen pas zeer recent (bijvoorbeeld sinds een jaar) gemeten worden, is de te verwachten aanwezigheid meegewogen. Daarnaast zijn ook stoffen geselecteerd die zeer frequent in concentraties boven 50 % van de norm- of streefwaarde worden aangetroffen.

2.3 Gebruikte bronnen

Voor de inventarisatie zijn de jaarrapporten of databases van 2011-2014 van RIWA-Rijn en RIWA-Maas gebruikt met de meetgegevens voor de innamepunten van de DPWE bedrijven. Daarnaast zijn recente rapporten of publicaties gebruikt waarin meetgegevens van nieuwe organische microverontreinigingen zijn vermeld, zoals het onderzoek naar de herkomst van organische microverontreinigingen (geselecteerde prioritaire stoffen en aandachtstoffen) in de Bethunepolder. Ook zijn door waterbedrijven aangedragen stoffen uit stoflijsten opgenomen, o.a. van waterbedrijf Evides en Dunea. Tot slot zijn geselecteerde stoffen overgenomen van een in het kader van de KRW-richtlijn uitgevoerde inventarisatie van prioritaire stoffen en stoffen van de Nederlandse 'Watch-list' (Smits en Wuyts, 2012).

Voor de inname van water uit de Bethunepolder dat als bron voor de Waterleidingplas en de zuivering in Weesperkarspel dient, zijn gegevens van een studie uit 2012 gebruikt. In dit onderzoek zijn met nieuwe technieken, nieuwe mogelijke potentiële probleemstoffen (dit zijn aangetoonde stoffen in ruwwater) in kaart gebracht, in aanvulling op reeds eerder geselecteerde probleemstoffen (zijn aangetoonde stoffen in drinkwater).

Ten behoeve van de overzichtelijkheid zijn prioritaire stoffen niet alfabetisch maar per klasse stof beschreven, zoals bestrijdingsmiddelen (en metabolieten), geneesmiddelen, brandstoffen en additieven, industriële verontreinigingen, drugs of abuse (DOA), etc. Dit maakt koppeling met verschillende relevante emissiebronnen of routes makkelijker, en er kan inzicht worden verkregen in bijvoorbeeld stofgroepen waar de klant ook invloed op heeft zoals geneesmiddelen en zoetstoffen of andere groepen stoffen die vooral via RWZI-effluenten van huishoudelijk afvalwater in het milieu terecht komen.

2.4 Geselecteerde stoffen

2.4.1 Bestrijdingsmiddelen

Glyfosaat, AMPA, isoproturon, nicosulfuron, metazachloor C-metabooliet, metazachloor S-metabooliet, metolachloor C-metabooliet en metolachloor S-metabooliet, N,N-dimethylsulfamide (DMS), 2,4-D, dimethenamide, DEET, terbutylazine, desfenylchloridazon,

2.4.2 Geneesmiddelen en antibiotica

Gabapentine, metformine, guanyleurea, propranolol, metoprolol, furosemide, tiamuline, cafeïne, diclofenac, acetylsalicylzuur, hydrochloorthiazide, carbamazepine, urotropine, fenazon, ibuprofen.

2.4.3 Industriële verontreinigingen

Fenol, aniline, 2,3-dichloorfenol, trichloorazijnzuur (TCA), di(2-ethylhexyl)ftalaat, di(2-methylpropyl)ftalaat, 1,4-dioxaan, cyclohexanon, tris-(2-chloorisopropyl)fosfaat, TPPO (trifenyfosfine oxyde), aceton, perfluorverbindingen (L-PFOA, PFBS, L-PFOS en Br-PFOS), 5-Methyl-1H-benzotriazol, 4-Methyl-1H-benzotriazol, 1H-Benzotriazol, tetraglyme, Diisopropyl ether (DIPE)

2.4.4 Brandstoffen (monocyclische aromaten en andere componenten) en additieven

Tolueen, MTBE, m- en p-cresol (3- en 4-methylfenol)

2.4.5 Drugs of abuse (DOA)

MDMA, oxazepam, phenobarbital, barbital, benzoylegonine, cocaine en codeine, vooral als gevolg van illegale lozingen, soms samen met grote hoeveelheden aceton.

2.4.6 Röntgencontrastmiddelen

Amidotrizoïnezuur, jomeprol, johexol, jopamidol, jopromide en joxitalaminezuur.

2.4.7 Zoetstoffen

Acesulfaam-K, sucralose

2.4.8 Overige organische stoffen

Hexa(methoxymethyl)melamine (HMMM), EDTA, NTA, DPTA

2.4.9 SOM 'onbekende stoffen' via non-target-LC/MS, HPLC/UV of GC/MS-screening, TOC en DOC

Nanodeeltjes (o.a. van goud), microplastics.

2.4.10 Vluchtige gehalogeneerde koolwaterstoffen

Trichloormethaan, broomdichloormethaan, tribroommethaan

2.4.11 Anorganische stoffen

Chloride, ammonium, sulfaat

2.4.12 Stoffen met hormoonverstorende werking

Oestrogene activiteit (ERa Calux) en anti-androgene activiteit (Anti-AR Calux)

In Bijlage 1 zijn, deels aanvullend op bovengenoemde stoffen, nog stoffen vermeld die HWL heeft aangetroffen bij de GC/MS screening van watermonsters van innamepunten. Uit deze lijst van stoffen kunnen aanvullend nog stoffen geselecteerd worden die in hoge concentraties (bijvoorbeeld hoger dan 0,1 µg/l) of zeer regelmatig (bijvoorbeeld meer dan 10 maal) zijn aangetroffen. Dit kan gebeuren tijdens het vormgeven van het proefinstallatieonderzoek in 2016.

In Bijlage 2 zijn, deels aanvullend op bovengenoemde stoffen, nog een aantal stoffen vermeld die Waternet heeft aangetroffen in het Amsterdam Rijn Kanaal en die mogelijk tot problemen leiden in de waterzuivering. Ook worden in deze bijlage organische microverontreinigingen genoemd die Evides aangemerkt heeft als probleemstoffen en die zij graag wensen terug te zien in de selectie voor het proefinstallatie onderzoek. Tevens wordt hier de aanbeveling van Dunea vermeld om bromaat mee te nemen in het proefinstallatieonderzoek. De stoffen gepresenteerd in Bijlage 2 zijn niet meegenomen in de toxicologische evaluatie en het vaststellen van de verwijdering van deze stoffen in de verschillende zuiveringsstappen zoals beschreven in dit rapport. Indien het wenselijk is deze stoffen experimenteel te testen in het proefinstallatieonderzoek, is het mogelijk deze stoffen aan de selectie toe te voegen tijdens het vormgeven van het proefinstallatie onderzoek in 2016.

3 Toxicologische evaluatie prioritaire stoffen

3.1 Methode

Sectie 2.4 geeft een overzicht van prioritaire stoffen zoals geselecteerd op basis van voorkomen in het oppervlaktewater (eerste kolom van de tabel weergegeven in Bijlage III). Op basis hiervan is een “sub-selectie” gemaakt. Stoffen genoemd in sectie 2.4 die al eerder in het kader van robuustheid zuivering zijn onderzocht, zijn niet meegenomen in de “sub-selectie” (de volledige lijst, de “sub-selectie” en de stoffen die eerder zijn onderzocht staan aangegeven in Bijlage III). Deze “sub-selectie” zal verder onderzocht worden in dit rapport (toxicologisch, verwijdering in zuivering, stoffeigenschappen, praktische zaken zoals de mogelijkheid om deze stoffen te analyseren) om tot een geschikte groep stoffen te komen voor verder onderzoek in het project robuustheid zuivering. Stoffen die in een eerdere cyclus geselecteerd waren maar uiteindelijk niet gedoseerd (zoals bijvoorbeeld N,N-dimethylsulfamide), zijn niet opnieuw in de sub-selectie meegenomen omdat deze stoffen al geëvalueerd zijn (zie KWR rapport 2010.109 en 2005.050).

Broomdichloormethaan, tribroommethaan, trichloormethaan, trichloorazijnzuur, microplastics en nanodeeltjes zijn niet meegenomen in de toxicologische evaluatie en het vaststellen van het verwijderingsrendement met de diverse zuiveringsprocessen (H4). Nanodeeltjes en microplastics zijn beide een verzamelnaam voor een groot aantal deeltjes met verschillende eigenschappen. Hierdoor is een algemene evaluatie niet mogelijk. Daarnaast is er maar zeer weinig bekend over het voorkomen en de verwijdering van deze deeltjes in de zuivering. De Br/Cl-houdende verbindingen zijn oude bekenden en zijn om deze reden en niet verder meegenomen in de evaluatie.

Voor de gekozen “sub-selectie” stoffen (Tabel 1) voor risicobeoordeling werd onderzocht of er gezondheidskundige drinkwaterrichtlijnen gepubliceerd zijn door de Nederlandse overheid (Drinkwaterbesluit, Regeling materialen en chemicaliën drink- en warm tapwatervoorziening, RIVM), World Health Organization (WHO), U.S. Environmental Protection Agency (EPA), the U.S. Geological Survey (USGS), Health Canada, National Health and Medical research Council (Australië) en de Office of Environmental Health Hazard Assessment (OEHHA) in Californië. Wanneer er geen officiële drinkwaterrichtlijnen beschikbaar waren, werden indicatieve drinkwaterrichtlijnen afgeleid op basis van ofwel:

- De aanvaardbare dagelijkse blootstelling uit de TERA (Toxicology Excellence for Risk Assessment) International Toxicity Estimates for Risk (ITER) Database waarin informatie van de WHO International Programme on Chemical Safety (IPCS), U.S. EPA, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Health Canada, International Agency for Research on Cancer (IARC), en het RIVM is opgenomen. Dit blootstellingsniveau is meestal afgeleid uit de hoogste concentratie die geen effecten liet zien (No Observed Adverse Effect Level, NOAEL) in dierstudies, gecorrigeerd voor onzekerheidsfactoren voor inter- en intraspecies verschillen;
- De aanvaardbare dagelijkse orale blootstelling (ADI: Acceptable Daily Intake; TDI: Tolerable Daily Intake; RfD: Reference Dose of DNEL: Derived No-Effect Level) zoals geadviseerd door de European Chemicals Agency (ECHA), European Food Safety Authority (EFSA), European Medicines Agency (EMA), wetenschappelijke commissies van de Europese Commissie of de U.S. EPA (via Integrated Risk Information System, IRIS);
- De gemiddelde dagelijkse onderhoudsdosering voor de belangrijkste indicatie van een geneesmiddel bij volwassenen (Defined Daily Dose, DDD) volgens het WHO Collaborating Center for Drug Statistics Methodology. Hieruit wordt een indicatieve ADI afgeleid met behulp van een onzekerheidsfactor van 100 met de aanname dat de DDD equivalent is aan de Lowest Observed Adverse Effect Level (LOAEL) [RIVM, 2007a].

Bij het afleiden van indicatieve drinkwaterrichtlijnen van de toelaatbare dagelijkse blootstelling werd gebruik gemaakt van een lichaamsgewicht van 70 kg, consumptie van 2 liter drinkwater per dag en een standaard allocatiefactor voor drinkwater van 20% van de totale blootstelling, zoals momenteel wordt gehanteerd door de WHO [WHO, 2011].

Daarnaast werd voor alle stoffen bekeken of er een IARC classificatie beschikbaar is, waarbij voor indeling in groep 1 een bewezen carcinogeniteit voor mensen geldt, stoffen in 2A waarschijnlijk carcinogeen zijn voor mensen, 2B duidt op mogelijke carcinogeniteit voor mensen, stoffen in groep 3 niet classificeerbaar zijn (vanwege onvoldoende toxiciteitsgegevens) en stoffen in groep 4 waarschijnlijk niet carcinogeen zijn voor mensen. Daarnaast werd gecontroleerd of de stoffen voorkomen op de SZW lijst van kankerwekkende, mutagene en voor de voortplanting giftige (CMR = Carcinogeen Mutageen Reprotoxisch) stoffen (Ministerie van Sociale Zaken en Werkgelegenheid, <https://zoek.officielebekendmakingen.nl/stcrt-2015-22.html>). Tot slot werden de stoffen ingevoerd in de OECD QSAR Toolbox (versie 3.2.0.103). Met behulp van deze tool werd een screening uitgevoerd op potentiële mutagene of carcinogene eigenschappen aan de hand van de chemische structuur, het werkingsmechanisme en empirische data.

3.2 Resultaten

Deze resultaten van de toxicologische evaluatie zijn weergegeven in Tabel 1. Voor twee stoffen was een officiële drinkwaterrichtlijn beschikbaar. De betrouwbaarheid van deze richtlijnen is aangemerkt als 'hoog'. Voor 9 stoffen was een indicatieve gezondheidskundige drinkwaterrichtlijn beschikbaar in de geraadpleegde informatiebronnen en voor 14 stoffen is in deze rapportage een streefwaarde afgeleid. Wanneer in meerdere bronnen informatie werd gevonden is de laagste (afgeleide) en/of best onderbouwde drinkwaterrichtlijn weergegeven. Bij deze 23 richtlijnen is aangegeven of het vertrouwen in de richtlijn voldoende (aanvaardbare blootstelling goed onderbouwd), matig (aanvaardbare dagelijkse inname gebaseerd op beperkte toxiciteitsdata, data van verwante stoffen of farmacologische concentraties die lager zijn dan gerapporteerde toxiciteitsniveaus) of laag (ontbrekende of niet goed onderbouwde toxiciteitsdata en/of alleen therapeutische dosis beschikbaar) is. Voor ammonium en pyrazool waren geen indicatieve streefwaarden af te leiden. De onderbouwing van alle richtlijnen wordt verderop per stof beschreven.

Geen van de stoffen is aangemerkt als CMR stof. Zes van de stoffen zijn door IARC beoordeeld. Twee geneesmiddelen (hydrochloorthiazide en fenobarbital) zijn aangemerkt als mogelijk carcinogeen voor de mens; de overige vier stoffen zijn niet geclassificeerd. Om een indruk te krijgen van potentiële mutagene en/of carcinogene activiteit is OECD QSAR Toolbox gebruikt. Wanneer deze aanwijzingen voor mutageniteit en/of carcinogeniteit liet zien, wordt dat in de toelichting per stof vermeld.

TABEL 1 AANVAARDBARE DAGELIJKE BLOOTSTELLING EN DAARUIT AFGELEIDE INDICATIEVE GEZONDHEIDSKUNDIGE DRINKWATERRICHTLIJNEN

Stof	CAS	Toepassing	Aanvaardbare dagelijkse blootstelling (µg/kg/dag)	Allocatie naar drinkwater (%)	Indicatieve drinkwater-richtlijn (µg/l)	Vertrouwen in richtlijn	Onderbouwing	Mutagene of carcinogene effecten mogelijk
aniline	62-53-3	industrie	1,44	10	5 ^s	hoog	TDI (RIVM)	+
terbuthylazine	5915-41-3	bestrijdingsmiddel	2,2	10	7	hoog	TDI (WHO Drinking Water Guidelines)	+
tetraglyme	143-24-8	industrie	1	20	7	laag	toxicologische grenswaarde (ECHA)	-
oxazepam	35295-88-6	geneesmiddel	5	10	8	laag	ADI (RIVM)	+
furosemide	54-31-9	geneesmiddel	≤2,5	20	≤18	laag	farmacologische ADI (EMA)	+
cocaine	50-36-2	drugs of abuse	8	10	20	laag	ADI (RIVM)	-
benzoylecgonine	519-09-5	metabool	*	10	20	laag	ADI cocaïne (RIVM)	-
2,3-dichloorfenol	25167-81-1	industrie	3	20	21 [#]	matig	TDI 2,4-dichloorfenol (RIVM)	-
TPPO	791-28-6	industrie	8	10	28	matig	Schriks et al. (2010)	-
codeïne	76-57-3	geneesmiddel	10	10	30	matig	ADI (RIVM)	-
fenobarbital	11097-06-6	geneesmiddel	17	10	50	matig	ADI (RIVM)	+
barbital	57-44-3	drugs of abuse	*	10	50	matig	ADI fenobarbital (RIVM)	+
MDMA	42542-10-9	drugs of abuse	17	10	50	laag	ADI (RIVM)	*
propranolol	13013-17-7	geneesmiddel	23	20	161	laag	DDD (WHO)	-
hydrochloor-thiazide	58-93-5	geneesmiddel	25	20	175	matig	ADI (EMA)	+
tiamuline	55297-95-5	geneesmiddel	30	20	210	voldoende	ADI (EMA)	-
fenol	108-95-2	industrie	40	20	280 [#]	matig	TDI (RIVM)	-
metazachloorC-metabool	*	metabool	80	20	560	matig	ADI moederstof (EFSA)	+
metazachloorS-	*	metabool	80	20	560	matig	ADI moederstof (EFSA)	+

metaboliët								
urotropine	100-97-0	industrie	150	20	1050	laag	DNEL (ECHA)	-
gabapentine	60142-96-3	geneesmiddel	250	20	1750	laag	DDD (WHO)	+
aceton	67-64-1	industrie	900	20	6300	matig	RfD (U.S. EPA)	-
metolachloorC-metaboliët	*	metaboliët	*	?	7000	matig	afwezigheid biologisch significante effecten (U.S. EPA)	-
cyclohexanon	108-94-1	industrie	4600	20	32200	voldoende	TDI (RIVM)	-
sucralose	56038-13-2	zoetstof	15000	20	105000	voldoende	ADI (EC)	-
ammonium	7664-41-7	anorganisch	*					+
pyrazool	288-13-1	industrie	*					+
Br-PFOS		industrie						

De gegevens in grijze vakken betreffen indicatieve richtlijnen die in het kader van deze opdracht zijn voorgesteld op basis van een beperkte set informatiebronnen; *gegevens ontbreken; \$voldoet tevens aan acceptabel extra levenslang kankerrisico van 1 op 10⁶ volgens U.S. EPA; #Drinkwaterbesluit bevat een signaleringsparameter van 1 µg/l; + aanwijzingen voor mutagene of carcinogene effecten, ofwel gerapporteerd in de geraadpleegde informatiebronnen ofwel gesignaleerd door de OECD QSAR Toolbox en niet tegengesproken door de informatiebronnen; - geen aanwijzingen voor mutagene of carcinogene effecten in de OECD QSAR Toolbox en in de geraadpleegde informatiebronnen, of wel aanwijzingen gesignaleerd door de OECD Toolbox maar uitgesloten door de informatiebronnen.

3.1.1 Bestrijdingsmiddelen

Terbuthylazine is een onkruidbestrijdingsmiddel. Daarnaast wordt het gebruikt om algengroei tegen te gaan in onder andere fonteinen en zwembaden. In Nederland zijn vier herbiciden met terbuthylazine als werkzame stof toegelaten door het college voor de toelating van gewasbeschermingsmiddelen en biociden (ctgb). Toxiciteitsstudies hebben geen bewijs geleverd van mutagene, carcinogene en reproductietoxische effecten van terbuthylazine, al werd het ontstaan van tumoren wel gerapporteerd in een rattenstudie. De OECD QSAR Toolbox laat een structural alert voor genotoxische carcinogeniteit zien. De WHO heeft een gezondheidskundige drinkwaterrichtlijn afgeleid van 7 µg/l op basis van een TDI van 2,2 µg/kg lichaamsgewicht/dag en een allocatie naar drinkwater van 10%. Deze TDI is gebaseerd op een NOAEL van 0,22 mg/kg lichaamsgewicht/dag afkomstig van een 2-jarige studie in ratten met een onzekerheidsfactor van 100 [WHO, 2011]. De Australische drinkwaterrichtlijn van 10 µg/l is gebaseerd op een TDI van 3 µg/kg lichaamsgewicht/dag, afgeleid uit een vergelijkbare studie [ADGW, 2011]. Op diezelfde studie werd ook de ADI van 4 µg/kg lichaamsgewicht/dag zoals gerapporteerd door de EFSA gebaseerd [EFSA, 2011a].

Voor het bestrijdingsmiddel metazachloor zijn tien verschillende metabolieten beschreven [EFSA, 2014a]. Zowel EFSA als het ctgb stellen dat beschikbare toxiciteitsdata van metabolieten erop wijzen dat de metabolieten een vergelijkbare of lagere toxiciteit hebben dan de moederstof. Volgens het ctgb is voor metazochloor bij doseringen boven de NOAEL reproductie- en ontwikkelingstoxiciteit geconstateerd in dierstudies en zijn in blootgestelde ratten en muizen tumoren gevonden (bijbehorende doseringen zijn niet vermeld). Metabolieten M9 en M11 zouden dezelfde carcinogene potentie hebben als de moederstof. Ervan uitgaande dat 'metazachloorC-metabooliet' en 'metazachloorS-metabooliet' deel uitmaken van de door EFSA genoemde metabolieten en deze hooguit dezelfde toxiciteit als de moederstof bezitten, kan op basis van de ADI voor metazochloor een drinkwaterrichtlijn afgeleid worden. De ADI van 80 µg/kg lichaamsgewicht/dag is gebaseerd op een NOAEL van 8 mg/kg lichaamsgewicht/dag, afkomstig van een chronische studie in ratten met een onzekerheidsfactor van 100 [EFSA, 2014a]. Deze ADI zou leiden tot een indicatieve gezondheidskundige streefwaarde van 560 µg/l bij een allocatie naar drinkwater van 20%.

Metolachloor is een onkruidbestrijdingsmiddel. Op dit moment zijn er geen middelen met metolachloor als werkzaam bestanddeel meer toegelaten door de EU en het ctgb. Voor de moederstof heeft de WHO een gezondheidskundige drinkwaterrichtlijn opgesteld van 10 µg/l op basis van een allocatie naar drinkwater van 10% en een TDI van 3,5 µg/kg lichaamsgewicht/dag, welke is afgeleid uit een NOAEL van 3,5 mg/kg lichaamsgewicht/dag afkomstig van een 1-jarige studie in honden met een onzekerheidsfactor van 1000. Hierin is een factor 10 inbegrepen wegens zorgen omtrent niet-genotoxische carcinogenese, welke is waargenomen in ratten [WHO, 2011]. De Australische drinkwaterrichtlijnen stellen dat kankerverwekkende effecten van metolachloor niet te verwachten zijn bij doseringen waaraan de mens wordt blootgesteld, en leiden zonder de extra onzekerheidsfactor van 10 uit een NOAEL van 7,5 mg/kg lichaamsgewicht/dag (6 maanden-studie in honden) een ADI af van 80 µg/kg lichaamsgewicht/dag en een drinkwaterrichtlijn van 300 µg/l [ADWG, 2011]. De U.S. EPA baseert een RfD van 100 µg/kg lichaamsgewicht/dag op een NOAEL van 9,7 mg/kg lichaamsgewicht/dag met een onzekerheidsfactor van 100. Daarnaast geeft de U.S. EPA een NOAEL aan van (≥)1000 mg/kg lichaamsgewicht/dag voor de metabolieten metolachlor oxanilic acid (OA) en metolachlor ethanesulfonic acid (ESA), waarbij wordt gesteld dat deze stoffen geen biologisch significante effecten veroorzaken. Daarbij wordt een gezondheidskundige drinkwaterrichtlijn van 7000 µg/l aangegeven [U.S. EPA, 2009]. Ook EFSA hanteert een ADI van 100 µg/kg lichaamsgewicht/dag voor de moederstof, en stelt

dat geen van de zeven metaboliëten als toxicologisch relevant wordt beschouwd [EFSA, 2012]. Ervan uitgaande dat 'metolachloorC-metabolië' deel uitmaakt van de door U.S. EPA en EFSA genoemde metaboliëten, kan hiervoor een indicatieve gezondheidskundige drinkwaterrichtlijn van 7000 µg/l worden gehanteerd.

3.1.2 Industriële verontreinigingen

Aceton wordt gebruikt oplosmiddel voor bijvoorbeeld olie, hars, rubber, en verf en als halffabricaat bij de productie van onder andere fotografische films, kunststoffen en drugs. Daarnaast kan aceton vrijkomen bij verbrandingsprocessen en wordt het als bijproduct van dierlijk en plantaardig metabolisme gevormd. De Gezondheidsraad en de U.S. EPA stellen dat de beschikbare toxicologische gegevens over aceton niet voldoende zijn om de kankerverwekkende eigenschappen te evalueren [Gezondheidsraad, 2011; U.S. EPA, 2003]. Ook voor de beoordeling van reproductietoxiciteit is onvoldoende informatie aanwezig [U.S. EPA, 2003]. Uit de OECD QSAR Toolbox blijkt dat gerapporteerde mutageniteits- en carcinogeniteitstesten negatief zijn en aceton geen structurele kenmerken heeft die duiden op mutagene of carcinogene eigenschappen. U.S. EPA heeft een RfD afgeleid van 0,9 mg/kg lichaamsgewicht/dag op basis van een NOAEL van 900 mg/kg lichaamsgewicht/dag uit een subchronische studie in ratten met een onzekerheidsfactor van 1000. De afleiding van deze richtlijn wordt uitgebreid toegelicht, waarbij wel wordt opgemerkt dat de toxiciteitsdata beperkt zijn: studies naar chronische toxiciteit, neurotoxiciteit, ontwikkelingstoxiciteit en studies met meerdere generaties ontbreken. Deze ADI zou met een allocatie naar drinkwater van 20% leiden tot een indicatieve gezondheidskundige streefwaarde van 6300 µg/l. ECHA rapporteert een aanzienlijk hogere DNEL van 62 mg/kg lichaamsgewicht/dag. Omdat niet is gespecificeerd op welke studie en NOAEL dit blootstellingsniveau is gebaseerd, wordt hier de lagere U.S. EPA RfD aangehouden.

Aniline dient als grondstof voor productie van kunststof, rubber, kleurstoffen, pesticiden en farmaceutica. De Europese Commissie concludeerde dat er geen duidelijke NOAEL voor deze stof kon worden afgeleid uit toxiciteitsstudies [CSTEE, 2003]. Op basis van een LOAEL van 7 mg/kg lichaamsgewicht/dag heeft Health Canada [1994] een TDI van 1,44 µg/kg lichaamsgewicht/dag afgeleid met een onzekerheidsfactor van 5000; hierin is een factor 5 voor beperkt bewijs voor carcinogeniteit opgenomen. De IARC heeft (evenals Health Canada) vanwege onvoldoende toxiciteitsdata geen classificatie voor humane carcinogeniteit aan aniline toegekend (groep 3). U.S. EPA classificeert aniline wel als waarschijnlijk carcinogeen voor de mens. Er zijn diverse positieve mutageniteitstesten voor aniline gerapporteerd [CSTEE, 2003; OECD QSAR Toolbox], en de OECD QSAR Toolbox geeft aan dat aniline DNA kan binden en een structural alert voor genotoxische carcinogeniteit heeft. U.S. EPA heeft berekend dat een drinkwaterconcentratie van 6 µg/l aniline samenhangt met een extra levenslang kankerrisico van 1 op 10⁵, en hanteert een RfD van 7 µg/kg lichaamsgewicht/dag en een drinkwaterrichtlijn van 49 µg/l voor niet-carcinogene effecten [U.S. EPA, 2009]. RIVM heeft op basis van de TDI van 1,44 µg/kg lichaamsgewicht/dag een lagere indicatieve gezondheidskundige drinkwaterrichtlijn van 5 µg/l afgeleid [RIVM, 2007b]. Deze concentratie waarborgt eveneens het acceptabel kankerrisico zoals berekend door de U.S. EPA en wordt daarom hier aangehouden.

Br-PFOS is de vertakte versie van de perfluorverbindingen, echter is er nog meer zeer weinig bekend over deze vertakte versie. Een aantal perfluorverbindingen, zoals PFBS, PFBA, PFOA en PFOS zijn in het vorige rapport "Robuustheid zuiveringen DPW 2010: overzicht en selectie van prioritaire stoffen" al toxicologisch beoordeeld. Het is de verwachting dat de vertakte variant zich qua toxicologie hetzelfde zal gedragen.

Cyclohexanon wordt gebruikt voor productie van chemische verbindingen en polymeren (waaronder polyvinyl chloride), in reinigingsmiddelen en als oplosmiddel. De IARC heeft vanwege onvoldoende toxiciteitsdata geen classificatie voor humane carcinogeniteit toegekend (groep 3). Experimentele gegevens duiden erop dat cyclohexanon niet genotoxisch of carcinogeen is, en structurele kenmerken die kunnen wijzen op een dergelijke activiteit ontbreken eveneens [OECD, 1994; OECD QSAR Toolbox]. RIVM hanteert een TDI van 4,6 mg/kg lichaamsgewicht/dag voor cyclohexanon [RIVM, 2001], U.S. EPA een RfD van 5 mg/kg lichaamsgewicht/dag op basis van een NOAEL van 462 mg/kg lichaamsgewicht/dag. Op basis van de U.S. EPA RfD heeft USGS een drinkwaterrichtlijn van 40 mg/l afgeleid. De TDI van het RIVM zou bij een allocatie naar drinkwater van 20% leiden tot een indicatieve gezondheidkundige streefwaarde van 32,2 mg/l.

Chloorfenolen worden gebruikt bij productie van bestrijdingsmiddelen. In het Drinkwaterbesluit is voor deze stoffen een signaleringsparameter van 1 µg/l opgenomen die dient ter bescherming van de kwaliteit van de drinkwaterbron. Voor 2,3-dichloorfenol zijn geen toxiciteitsgegevens gevonden in de geraadpleegde informatiebronnen. De OECD QSAR Toolbox wijst geen structuurkenmerken aan die een mutagene of carcinogene werking zouden kunnen bewerkstelligen. De structurele analoog 2,4-dichloorfenol lijkt niet carcinogeen te zijn in proefdieren; gecombineerde blootstelling aan chloorfenolen is door de IARC echter wel geclassificeerd als mogelijk carcinogeen voor de mens [IARC, 1999]. Het RIVM heeft voor 2,4-dichloorfenol een TDI van 3 µg/kg lichaamsgewicht/dag afgeleid, welke is gebaseerd op een NOAEL van 0,3 mg/kg lichaamsgewicht/dag uit een studie in ratten met een onzekerheidsfactor van 100. Deze TDI is door het RIVM toegepast op alle chloorfenolen; in hoeverre het aannemelijk is dat de eigenschappen van 2,4-dichloorfenol naar 2,3-dichloorfenol te extrapoleren zijn, wordt echter niet aangegeven [RIVM, 2001]. Met een allocatie naar drinkwater van 20% zou de TDI van 3 µg/kg lichaamsgewicht/dag leiden tot een indicatieve gezondheidkundige streefwaarde van 21 µg/l. In de Australische drinkwaterrichtlijnen wordt echter een NOAEL van 4,5 mg/kg lichaamsgewicht/dag uit een 2-jarige rattenstudie gehanteerd, die met een onzekerheidsfactor van 100 leidt tot een drinkwaterrichtlijn van 200 µg/l. De smaakdrempel van 2,4-dichloorfenol ligt met 0,3 µg/l overigens een stuk lager [WHO, 2011].

De voornaamste bron van fenol is de chemische industrie, waar het o.a. grondstof is voor harsen, rubber, farmaceutica, reinigingsmiddelen en verf. Ook wordt fenol als smaakstof in voedingsmiddelen gebruikt. Daarnaast komt het vrij bij verbrandingsprocessen, en in mindere mate bij natuurlijke decompositie van organisch materiaal. De IARC heeft vanwege onvoldoende toxiciteitsdata geen classificatie voor humane carcinogeniteit toegekend (groep 3). Uit de OECD QSAR Toolbox blijkt dat gerapporteerde mutageniteits- en carcinogeniteitstesten negatief zijn en fenol geen structurele kenmerken heeft die duiden op mutagene of carcinogene eigenschappen. EFSA stelt dat fenol *in vivo* geen genotoxiciteit bewerkstelligt [EFSA, 2013]. Het RIVM concludeert dat fenol mogelijk tumorvorming bevordert, maar via een niet-genotoxische werkingsmechanisme. Vervolgens heeft het RIVM een TDI van 40 µg/kg lichaamsgewicht/dag afgeleid van een NOAEL van 40 mg/kg lichaamsgewicht/dag voor ontwikkelingstoxiciteit. Naast een onzekerheidsfactor van 100 is daarbij voor de beperkte blootstellingsduur en database elk een factor 3 toegepast [RIVM, 2001]. U.S. EPA rapporteert een hogere RfD van 0,3 mg/kg lichaamsgewicht/dag, welke is gebaseerd op een NOAEL van 60 mg/kg lichaamsgewicht/dag met een onzekerheidsfactor van 300, inclusief een factor 3 voor de beperkte database. EFSA heeft een TDI van 0,5 mg/kg lichaamsgewicht/dag vastgesteld (onzekerheidsfactor van 100) [EFSA, 2013]. De laagst genoemde TDI zou bij een allocatie naar drinkwater van 20% leiden tot een indicatieve gezondheidkundige streefwaarde van 280 µg/l. De regeling materialen en chemicaliën drink- en warm tapwatervoorziening schrijft voor fenol een drinkwaterrichtlijn van 0,1 µg/l

voor. In het Drinkwaterbesluit is voor fenolen een signaleringsparameter van 1 µg/l opgenomen, die dient ter bescherming van de kwaliteit van de drinkwaterbron.

Pyrazool is een voornamelijk kunstmatig geproduceerde verbinding die wordt toegepast als tussenproduct bij de vervaardiging van onder andere pesticiden en farmaceutische middelen. Toxiciteitsgegevens voor pyrazool zijn zeer beperkt. Er is geen aanvaardbare dagelijkse inname gerapporteerd en er zijn geen (indicatieve) drinkwaterrichtlijnen opgesteld. Naar aanleiding van het incident met een lozing van pyrazool in de Maas in de zomer van 2015 heeft het RIVM een *ad hoc* (afgeleid via een versnelde procedure) indicatieve gezondheidskundige richtwaarde afgegeven van 15 µg/l. Deze richtlijn is gebaseerd op een chronische toxiciteitsstudie in ratten waaruit een NOAEL van 1,5 mg/kg lichaamsgewicht/dag volgt. De OECD QSAR Toolbox signaleert een structural alert voor genotoxische carcinogeniteit, namelijk aanwezigheid van een hydrazinegroep, en mogelijkheid tot eiwitbinding. Op basis van toxiciteitsgegevens van hydrazine heeft het RIVM berekend dat pyrazool bij een concentratie van 15 µg/l in drinkwater gedurende maximaal twee jaar het acceptabel extra levenslang kankerrisico niet zal overschrijden. Bij blootstelling van langere duur moet de afgegeven *ad hoc* richtwaarde verder naar beneden worden bijgesteld, en verdient het aanbeveling hier specifiek op pyrazool gerichte toxiciteitsdata voor te genereren [Advies Crisis Expert Team Milieu en Drinkwater, niet openbaar beschikbaar]. Om deze reden is het op dit moment niet mogelijk om een gezondheidskundige richtlijn voor pyrazool in drinkwater af te leiden.

Tetraglyme wordt gebruikt als oplosmiddel en in reinigingsmiddelen. Toxiciteitsgegevens voor tetraglyme zijn zeer beperkt. Alleen de ECHA database bevat resultaten van enkele dierstudies. ECHA rapporteert een toxicologische drempelwaarde van 1 µg/kg lichaamsgewicht/dag op basis van ontwikkelingstoxiciteit, maar specificeert de afleiding van deze richtlijn niet. Uit deze drempelwaarde zou bij een allocatie naar drinkwater van 20% een indicatieve gezondheidskundige streefwaarde van 7 µg/l volgen. De OECD QSAR Toolbox laat geen structurele kenmerken zien die duiden op mutagene of carcinogene eigenschappen van tetraglyme.

Trifenylfosfineoxide (TPPO) wordt gebruikt voor organische synthese en is een bijproduct in chemische reacties. Toxiciteitsgegevens voor TPPO zijn zeer beperkt. De OECD QSAR Toolbox laat geen structurele kenmerken zien die duiden op mutagene of carcinogene eigenschappen. Schriks et al. [2010] hebben voor TPPO een TDI van 8 µg/kg lichaamsgewicht/dag afgeleid op basis van een NOAEL van 8 mg/kg lichaamsgewicht/dag uit een 3-maanden studie in honden met een onzekerheidsfactor van 1000. Hieruit volgt een indicatieve gezondheidskundige streefwaarde van 28 µg/l bij een allocatie naar drinkwater van 10%.

Urotropine is één van de benamingen van de stof die ook wel wordt aangeduid als hexamethyleentetramine (HMT), hexamine, methenamine, aminoform, formine, of 1,3,5,7-tetra-aza-adamantaan. Deze stof wordt onder andere gebruikt in de polymeer- en rubberproductie en fotografie, als meststof, conserveringsmiddel en antibacterieel medicijn en in schoonmaakmiddelen. Uit de OECD QSAR Toolbox blijkt dat gerapporteerde mutageniteits- en carcinogeniteitstesten negatief zijn en urotropine geen structurele kenmerken heeft die duiden op mutagene of carcinogene eigenschappen. Er is weinig informatie beschikbaar over chronische toxiciteit. De Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives heeft in 1974 een ADI van 0,15 mg/kg lichaamsgewicht/dag afgeleid van een NOAEL van 15 mg/kg lichaamsgewicht/dag uit een studie in honden met een onzekerheidsfactor van 100. In meer recente risicobeoordelingen werd deze studie echter niet geschikt geacht om een ADI op te baseren en geen andere studie van voldoende

kwaliteit geïdentificeerd waaruit een NOAEL kon worden afgeleid [EFSA, 2014b]. ECHA rapporteert een DNEL van 0,95 mg/kg lichaamsgewicht/dag op basis van niet-gespecificeerde toxiciteitsdata. Omdat niet kan worden beoordeeld of deze DNEL gebaseerd is op adequate toxiciteitsdata, wordt hier op basis van de indicatieve ADI van 0,15 mg/kg lichaamsgewicht/dag en een allocatie naar drinkwater van 20% een indicatieve gezondheidskundige streefwaarde van 1050 µg/l afgeleid. De regeling materialen en chemicaliën drink- en warm tapwatervoorziening bevat voor urotropine een drinkwaterrichtlijn van 750 µg/l in de vorm van formaldehyde.

3.1.3 Geneesmiddelen

Codeïne is een aan opium verwant middel dat gebruikt wordt in geneesmiddelen tegen hoest en verkoudheid en pijnstillend werkt. De therapeutische dosis bij hoest bedraagt 1 tot 2 mg/kg lichaamsgewicht/dag en de dosis voor pijnstilling 1,5 tot 3 mg/kg lichaamsgewicht/dag. Deze doseringen zijn lager dan de laagste NOAEL waarde uit dierstudies (15 mg/kg lichaamsgewicht/dag). Daarom heeft het RIVM een ADI afgeleid van de laagste dosis met farmacologische activiteit met een onzekerheidsfactor van 100. Dit leidt tot een ADI van 10 µg/kg lichaamsgewicht/dag en een indicatieve gezondheidskundige drinkwaterrichtlijn van 30 µg/l bij een allocatie naar drinkwater van 10% [RIVM, 2010]. De OECD QSAR Toolbox bevat geen mutageniteits- en carcinogeniteitstesten voor codeïne, maar signaleert geen structuurkenmerken die duiden op mutagene of carcinogene eigenschappen.

Furosemide is een diuretisch middel voor humaan en veterinair gebruik. Het wordt gebruikt bij oedeem, hartfalen, hoge bloeddruk en astma. De reguliere dosering in de mens is 20 tot 80 mg/dag, maar in ernstige gevallen kan de dosis oplopen tot 600 mg/dag. Bij een dosering van 2,5 µg/kg lichaamsgewicht/dag of lager worden geen farmacologische effecten verwacht op basis van een NOAEL van 0,25 mg/kg lichaamsgewicht/dag voor diuretische effecten in honden met een onzekerheidsfactor van 100. De EMA concludeert dat de dosering waarbij toxicologische effecten afwezig niet kan worden afgeleid uit de beschikbare toxiciteitsstudies, en dat bovendien geen uitspraak kan worden gedaan over de genotoxiciteit van furosemide. In muizenstudies zijn wel carcinogene effecten van furosemide waargenomen [EMA, 1999a]. De IARC heeft vanwege onvoldoende toxiciteitsdata geen classificatie voor humane carcinogeniteit toegekend (groep 3). De OECD QSAR Toolbox signaleert geen structuurkenmerken die duiden op mutagene of carcinogene eigenschappen. Een indicatieve gezondheidskundige streefwaarde voor drinkwater kan enkel worden gebaseerd op de farmacologische ADI van 2,5 µg/kg lichaamsgewicht/dag, welke bij een allocatie naar drinkwater van 20% leidt tot een streefwaarde van 18 µg/l. Een streefwaarde op basis van toxicologische data zal mogelijk lager zijn.

Gabapentine beïnvloedt de informatieoverdracht via zenuwen in de hersenen. Het wordt voorgeschreven bij epilepsie, zenuwpijn, hik, spierkrampen en bij opvliegers door de overgang. In de geraadpleegde informatiebronnen is geen ADI voor gabapentine gerapporteerd. Op basis van de DDD van 1,8 g/dag en een onzekerheidsfactor van 100 kan een indicatieve ADI van $18/70 = 0,25$ mg/kg lichaamsgewicht/dag en een indicatieve gezondheidskundige streefwaarde van 1750 µg/l afgeleid worden bij een allocatie naar drinkwater van 20%. De OECD QSAR Toolbox signaleert geen structuurkenmerken die duiden op mutagene of carcinogene eigenschappen, maar toont wel een positief resultaat in een carcinogeniteitstest in ratten.

Hydrochloorthiazide is een veterinair en humaan diuretisch en bloeddrukverlagend middel. De reguliere dosis voor humaan gebruik is 25 tot 100 mg/dag. Op basis van een LOAEL van 12,5 mg/kg lichaamsgewicht/dag met een onzekerheidsfactor van 500 (inclusief een factor

5 voor gebruik van LOAEL i.p.v. NOAEL) is door de EMA een ADI van 25 µg/kg lichaamsgewicht/dag vastgesteld [EMA, 1999b]. Op basis van deze ADI en een allocatie naar drinkwater van 20% kan een indicatieve gezondheidskundige streefwaarde van 175 µg/l afgeleid worden. De EMA stelt dat hydrochloorthiazide *in vivo* geen genotoxiciteit veroorzaakt en rapporteert studies waarin hydrochloorthiazide geen toename van tumorincidenties veroorzaakt bij doseringen van 280 (muizen) tot 1000 (ratten) mg/kg lichaamsgewicht/dag [EMA, 1999b]. De OECD QSAR Toolbox signaleert wel een structural alert voor niet-genotoxische carcinogeniteit en de IARC heeft hydrochloorthiazide geclassificeerd als mogelijk humaan carcinogeen (groep 2b).

Oxazepam is een kalmeringsmiddel dat voorgeschreven wordt bij angst en spanning en voor kortdurende behandeling van ernstige slaapstoornissen. Oxazepam wordt beschouwd als een niet-genotoxische verbinding [RIVM, 2010]. De OECD QSAR Toolbox signaleert wel een structural alert voor niet-genotoxische carcinogeniteit en eiwitbinding, maar bevat geen empirische data. Farmacologische effecten van oxazepam in mensen treden op bij veel lagere doseringen dan getest zijn in dierstudies. Het RIVM concludeert dat er onvoldoende toxiciteitsgegevens voor oxazepam beschikbaar zijn om een ADI af te leiden en baseert een ADI van 5 µg/kg lichaamsgewicht/dag op de laagste farmacologische effectieve dosis van 30-60 mg/dag met een onzekerheidsfactor van 100. Deze ADI is iets lager dan de ADI die werd afgeleid voor temazepam, een structureel verwante stof met eenzelfde werkingsmechanisme. Daarom wordt de indicatieve gezondheidskundige drinkwaterrichtlijn voor temazepam van 8 µg/l door het RIVM ook gehanteerd voor oxazepam, en geldt deze richtwaarde tevens als somparameter voor de totale concentratie van oxazepam en temazepam samen [RIVM, 2010].

Fenobarbital is een kalmeringsmiddel dat voorgeschreven wordt bij epilepsie. Fenobarbital is niet opgenomen in de OECD QSAR Toolbox. IARC stelt dat fenobarbital niet genotoxisch is en classificeert de stof als mogelijk humaan carcinogeen (groep 2b) vanwege voldoende bewijs in proefdieren maar onvoldoende humane data. Daarnaast veroorzaakt fenobarbital ontwikkelingstoxiciteit in proefdier en mens. De laagste farmacologische effectieve dosis van 100 mg/dag is lager dan de doseringen die in dierstudies toxiciteit lieten zien. RIVM heeft daarom een ADI van 17 µg/kg lichaamsgewicht/dag gebaseerd op deze laagste farmacologische effectieve dosis met een onzekerheidsfactor van 100. Dit leidt tot een indicatieve gezondheidskundige drinkwaterrichtlijn van 50 µg/l bij een allocatie naar drinkwater van 10% [RIVM, 2010].

Propranolol is een bètablokker die wordt gebruikt als bloeddrukverlagend middel, bij hartritmestoornissen en bij migraine. In de geraadpleegde informatiebronnen zijn geen toxiciteitsgegevens en geen ADI voor propranolol gerapporteerd. De OECD QSAR Toolbox signaleert geen structuurkenmerken die duiden op mutagene of carcinogene eigenschappen. Op basis van de DDD van 0,16 g/dag en een onzekerheidsfactor van 100 kan een indicatieve ADI van $1,6/70 = 0,023$ mg/kg lichaamsgewicht/dag en een indicatieve gezondheidskundige streefwaarde van 161 µg/l afgeleid worden bij een allocatie naar drinkwater van 20%.

Tiamuline is een veterinair antibioticum dat effectief is tegen gram-positieve bacteriën. De EMA stelt dat hydrochloorthiazide geen genotoxische activiteit heeft [EMA, 2008]. Ook de OECD QSAR Toolbox signaleert geen structuurkenmerken die duiden op mutagene of carcinogene eigenschappen. Op basis van een NOAEL van 3 mg/kg lichaamsgewicht/dag uit een 1-jarige studie in honden met een onzekerheidsfactor van 100 is een ADI van 30 µg/kg lichaamsgewicht/dag vastgesteld [EMA, 2008]. Op basis van deze ADI kan een indicatieve

gezondheidskundige streefwaarde van 210 µg/l afgeleid worden bij een allocatie naar drinkwater van 20%.

3.1.4 Drugs of abuse

Barbital is een kalmeringsmiddel dat niet meer in gebruik is als humaan geneesmiddel. Barbital heeft hetzelfde werkingsmechanisme als fenobarbital maar een lagere farmacologische potentie; de laagst gerapporteerde farmacologische dosis is 250 mg/dag. Daarom wordt de indicatieve gezondheidskundige drinkwaterrichtlijn voor fenobarbital van 50 µg/l door het RIVM ook gehanteerd voor barbital, en geldt deze richtwaarde tevens als somparameter voor de totale concentratie van pentobarbital, fenobarbital en barbital [RIVM, 2010]. De OECD QSAR Toolbox signaleert een structural alert voor eiwitbinding. Mutageniteit of carcinogeniteit wordt op basis van de chemische structuur niet verwacht. Er is echter wel een positief resultaat in de micronucleus genotoxiciteitstest gerapporteerd.

Cocaïne stimuleert het centraal zenuwstelsel en veroorzaakt euforische effecten. Benzoylecgonine is een metaboliet van cocaïne die in bloed en urine wordt aangetroffen na cocaïnegebruik. De OECD QSAR Toolbox signaleert voor deze stoffen geen structuurkenmerken die duiden op mutagene of carcinogene eigenschappen. Het RIVM concludeert dat toxicologische gegevens over cocaïne ontoereikend zijn om een ADI af te leiden. Een indicatieve ADI van 8 µg/kg lichaamsgewicht/dag is daarom gebaseerd op de laagst gerapporteerde farmacologische dosis van 0,8 mg/kg lichaamsgewicht/dag met een onzekerheidsfactor van 100. Dit leidt tot een indicatieve gezondheidskundige drinkwaterrichtlijn van 20 µg/l bij een allocatie naar drinkwater van 10% [RIVM, 2010]. Voor benzoylecgonine ontbreken toxiciteitsdata en een ADI. Ervan uitgaande dat benzoylecgonine minder toxisch is dan cocaïne stelt het RIVM dat de drinkwaterrichtlijn voor cocaïne ook als veilig blootstellingsniveau voor benzoylecgonine kan worden gehanteerd [RIVM, 2010].

3,4-Methyleendioxymethamfetamine (MDMA) is een derivaat van metamfetamine. MDMA wordt gebruikt als synthetische drugs vanwege de stimulerende (euforie en verhoogde energie en empathie) en hallucinogene effecten. MDMA is niet opgenomen in de OECD QSAR Toolbox. Het RIVM concludeert dat toxicologische gegevens over MDMA ontoereikend zijn om een ADI af te leiden. Een indicatieve ADI van 17 µg/kg lichaamsgewicht/dag is daarom gebaseerd op de laagst gerapporteerde farmacologische dosis van 1,7 mg/kg lichaamsgewicht/dag met een onzekerheidsfactor van 100. Dit leidt tot een indicatieve gezondheidskundige drinkwaterrichtlijn van 50 µg/l bij een allocatie naar drinkwater van 10% [RIVM, 2010].

3.1.5 Overige stoffen

Ammonium is een kation met de chemische formule NH_4^+ . De ongeïoniseerde vorm is het vluchtige ammoniak (NH_3). Ammonium komt van nature voor in grondwater en oppervlaktewater doordat het geproduceerd wordt bij afbraak van organisch materiaal door (microbiële) organismen. Om die reden is de veehouderij ook een belangrijke bron van emissie van ammonium. Daarnaast komt ammonium vrij bij productie van kunstmest, kunststoffen, rubber etc. en is het een natuurlijk en toegevoegd bestanddeel van voedingsmiddelen. Wanneer hoge concentraties ammonium in water voorkomen, kan dit een indicatie zijn van verontreiniging met menselijke of dierlijke uitwerpselen en verhoogde bacteriegroei. Ook kan door aanwezigheid van ammonium in drinkwater nitriet ontstaan in het leidingnet, en kan leidingmateriaal worden aangetast (>0,5 mg/l) [ADWG, 2011; WHO, 2011]. Om deze redenen is in het Drinkwaterbesluit een bedrijfstechnische parameter van 0,2 mg/l opgenomen. Bovendien geeft ammonium bij concentraties hoger dan 1,5 mg/l geurproblemen. De smaakdrempel van het ammonium kation is 35 mg/l [WHO, 2011]. De

WHO stelt dat toxische effecten pas optreden bij een blootstelling hoger dan 200 mg/kg lichaamsgewicht, en heeft daarom geen gezondheidkundige drinkwaterrichtlijn voor ammonium opgesteld [WHO, 2011]. In de Australische drinkwaterrichtlijnen wordt genoemd dat humane blootstelling hoger dan 32 mg/kg lichaamsgewicht/dag de glucosehuishouding kan verstoren [ADWG, 2011]. Ontwikkelingstoxiciteit werd in een dierstudie pas waargenomen bij veel hogere doseringen (>4000 mg/kg lichaamsgewicht/dag) en was mogelijk te wijten aan maternale effecten [EFSA, 2011b]. Er zijn genotoxiciteitstesten gerapporteerd waar ammonium en ammoniumzouten effecten hebben laten zien [ASTDR, 2004; EFSA, 2011b]. Het kankerrisico van ammonium kan uit de beschikbare dierstudies niet worden bepaald [ASTDR, 2004]. Een specifieke toelaatbare dagelijkse inname is door geen van de geraadpleegde instanties aangegeven. De EFSA concludeert eveneens dat er onvoldoende toxiciteitsgegevens zijn om een NOAEL vast te stellen en deelt ammonium in in Cramer klasse I: stoffen met een simpele chemische structuur met een bekend metabolisme en onschadelijke transformatieproducten, waarvan een lage toxiciteit wordt verwacht. Hierbij hoort een 'threshold of toxicological concern' (TTC) van 1,8 mg per persoon per dag, waaronder gezondheidseffecten niet te verwachten zijn [EFSA, 2011b]. Deze waarde is echter conservatief en niet stof-specifiek. Omdat er bij concentraties die normaliter in drinkwater voorkomen geen gezondheidseffecten worden verwacht, wordt er op basis van deze TTC waarde geen indicatieve streefwaarde voor drinkwater afgeleid.

Sucralose (E955) is een zoetstof gemaakt uit kristalsuiker. De chemische benaming is 1,6-dichloor-1,6-dideoxy- β -D-fructofuranosyl-4-chloor-4-deoxy- β -D-galactopyranoside of 4,1',6'-trichloorgalactosucrose (TGS). Sucralose wordt verminderd geabsorbeerd en verteerd in het maag-darmkanaal ten opzichte van sucrose en levert daarom minder calorieën. De Europese Unie (Verordening (EU) Nr. 1129/2011) staat toevoeging van 10 tot 3000 mg/kg of mg/l sucralose toe aan diverse producten met verlaagde energetische waarde of zonder toegevoegde suikers, waarbij de hoogste waarde geldt voor kauwgum (laag consumptievolume). De OECD QSAR Toolbox geeft aan dat sucralose aan eiwitten kan binden en een structural alert heeft voor carcinogeniteit. De Europese Commissie stelt echter dat er voldoende bewijs is voor afwezigheid van mutagene en carcinogene activiteit en ontwikkelingstoxiciteit van sucralose [EC, 2000]. De Europese Commissie heeft een ADI van 15 mg/kg lichaamsgewicht/dag vastgesteld op basis van een NOAEL van 1500 mg/kg lichaamsgewicht/dag uit een chronische studie in ratten met een onzekerheidsfactor van 100 [EC, 2000]. Daarmee zou een indicatieve gezondheidkundige streefwaarde 105 mg/l bedragen bij een allocatie naar drinkwater van 20%.

3.3 Discussie

In de geraadpleegde drinkwaterrichtlijnen van overheidsinstanties was alleen voor terbuthylazine een gezondheidkundige richtlijn vermeld (WHO Drinking Water Guidelines) en voor aniline een richtlijn afgeleid (U.S. EPA). Alle overige richtlijnen moeten als indicatief beschouwd worden omdat ze ofwel (i) zijn afgeleid van farmacologisch effectieve doseringen in plaats van toxiciteitsdata (alle drugs of abuse en farmaceutica m.u.v. hydrochloorthiazide en tiamuline), (ii) gebaseerd zijn op beperkte toxiciteitsdata (furosemide, tetraglyme, TPPO, urotropine en de metolachloor metaboliet) of toxiciteitsdata van gerelateerde verbindingen (voor barbital, benzoyllecgonine, 2,3-dichloorfenol en metazachloor), of (iii) enkel in het kader van deze rapportage op basis van een beperkte set informatiebronnen zijn opgesteld. Voor een uitgebreidere beoordeling zijn grondiger literatuuronderzoek en/of structuur-activiteits evaluatie nodig.

Bij het afleiden van drinkwaterrichtlijnen op basis van de aanvaardbare dagelijkse blootstelling is niet in alle gevallen dezelfde allocatiefactor voor drinkwater gehanteerd. Bij bestaande richtlijnen afgeleid door onder andere de WHO en het RIVM is 10% van de

dagelijkse blootstelling toegeschreven aan drinkwater. Dit was voorheen de standaard allocatiefactor zoals voorgesteld door de WHO voor gevallen waarin de precieze bijdrage van drinkwater niet bekend is. Ook hanteren de WHO en het RIVM een standaard volwassen lichaamsgewicht van 60 kg. Voor de richtlijnen die binnen deze opdracht zijn afgeleid is de huidige standaard allocatiefactor van 20% gebruikt [WHO, 2011] en wordt een lichaamsgewicht van 70 kg aangehouden. De allocatiefactor zal in sommige gevallen te laag zijn (bijvoorbeeld in geval van farmaceutica wanneer deze niet als geneesmiddel door individuen worden ingenomen) en in andere gevallen te hoog (bijvoorbeeld in het geval van sucralose, dat voornamelijk via voedingsmiddelen zal worden geconsumeerd). De drinkwaterrichtlijnen zijn in die gevallen respectievelijk lager of hoger dan feitelijk gerechtvaardigd is.

De indicatieve gezondheidskundige richtlijnen voor de stoffen zoals weergegeven in Tabel 1 lopen sterk uiteen. De laagste richtlijn bedraagt 5 µg/L voor aniline en de hoogste 105 mg/L voor sucralose. De stoffen met de laagste indicatieve richtlijnen hebben de hoogste gezondheidskundige relevantie. Daarnaast is aandacht nodig voor stoffen waarvoor op basis van empirische data of structurele kenmerken niet kan worden uitgesloten dat ze een mutagene of carcinogene activiteit kunnen bezitten. Voor geen van de stoffen is echter bewijs van carcinogene effecten gerapporteerd, ofwel omdat adequate toxiciteitsdata voor een beoordeling ontbreken, ofwel omdat de stoffen niet geëvalueerd zijn door daartoe bevoegde instanties. De prioriteit van de stoffen voor de drinkwaterkwaliteit wordt naast de toxiciteit ook bepaald door de marge tussen de indicatieve gezondheidskundige richtlijnen en de concentraties die worden aangetroffen in drinkwater(bronnen); hoe kleiner deze marge, hoe hoger de prioriteit.

4 Verwijdering van prioritaire stoffen

4.1 Algemeen

Er zijn 24 stoffen geselecteerd uit de tabel in bijlage III waarvan de verwijdering in de drinkwaterzuivering nog onbekend is. Op basis van stoffeigenschappen (bijvoorbeeld molmassa, hydrofobiciteit en lading) en beschikbare literatuurgegevens wordt een voorspelling gedaan over de verwijdering van de geselecteerde stoffen met nanofiltratie (NF), omgekeerde osmose (RO), oxidatieve processen en adsorptieve processen. De relevante stoffeigenschappen staan vermeld in Tabel 2.

4.2 Verwijdering met NF/RO

4.2.1 Verwijdering van de geselecteerde stoffen op basis van literatuurgegevens

Op basis van een literatuuronderzoek in Scopus zijn relevante artikelen gezocht over NF/RO verwijdering van de 24 geselecteerde stoffen. Hiervoor zijn de volgende zoekleutels gebruikt "NF", "RO", "stofnaam". De resultaten van dit onderzoek worden in deze subparagraaf opgesomd per stofklasse.

Bestrijdingsmiddelen

Er zijn geen literatuurgegevens gevonden over de retentie van terbutylazine, metazachloor metabolieten en metolachloor metabolieten met NF/RO membranen.

Geneesmiddelen en antibiotica

Er zijn geen literatuurgegevens gevonden over de retentie van gabapentine, tiamuline, urotropine (hexamine of hexamethylenetetramine) met NF/RO membranen.

Van propranolol is bekend dat de retentie is bepaald met NF membranen (Trisep TS80 TSF 4040-type) op pilotschaal bij een recovery van 10% (1-element pilot) en 75% (18-element pilot) (Verliefde et al, 2009). De retentie van propranolol daalt van 90% naar 80% bij een stijging van de recovery. In een andere studie worden deze retentiegegevens bevestigd voor twee 4040-type elementen, 87% en 75% retentie voor respectievelijk een Trisep TS80 en een Desal HL NF membraan (Verliefde et al, 2007). Met een 2540-type element bij 80% recovery wordt een lage retentie (ca. 10%) gemeten voor propranolol. Er zijn geen retentiegegevens gevonden voor propranolol met RO membranen.

In een laboratoriumstudie (19 cm², recovery <1%, druk <14 bar) met vier verschillende NF membranen werd een retentie van 49-75% gevonden voor furosemide met het beste membraan N30F (gemodificeerd polysulfon membraan van Hoechst celgard) (Molinari et al, 2006).

In een parallel pilotonderzoek op oppervlaktewater met een NF en RO pilot met een capaciteit van respectievelijk 234 m³/h (recovery is 73%) en 356 m³/h (recovery is 65%) is de retentie van verschillende farmaceutische stoffen gemeten (Radjenović et al., 2008). Hydrochloorthiazide wordt voor 90% tegengehouden door DOW Filmtec NF90-400 membranen en voor 95% tegengehouden door DOW Filmtec BW30LE-400 membranen (Radjenović et al., 2008).

TABEL 2 GESELECTEERDE STOFFEN EN EIGENSCHAPPEN

Stof	MW (g/mol)	log K _{ow}	Solubility (mg/L)	log D @ pH 7.4	charge @ pH 7	pKa	Vervluchtiging uit rivier water, t _{1/2} (days)
2,3-dichloorfenol	163	2.84	3600	2.82	N	7.36	65.4
Aceton	58	-0,24	10 ⁶	0.09	N	-	0,5
Ammonium	18	-4.37	32020	-	+1	8.86	6.1*10 ⁷
Aniline	93	0,90	3.6*10 ⁴	1.17	N	4,64	11,7
Barbital	184	0,65	7460	-3.82	N	8.48; 12.15	9.2 * 10 ⁷
Benzoylecgonine	289	-1,32	1605	-0.21	Z	3.15 / 9.54	4.0*10 ⁸
Cocaine	303	2,30	1800	1.22	+1	8.85	1.0*10 ⁶
Codeine	299	1.19	9*10 ³ , 3.4*10 ⁴	0.28	+1	9.19 / 13.78	5.6*10 ⁸
Cyclohexanon	98	0,81	2.5*10 ⁴	0.90	N	-	2,7
Fenol	94	1,46	8.3*10 ⁴	1.63	N	10,02	71,1
Furosemide	331	2,03	73,1	-0.78	-1	4.25 / 9.83	1,1*10 ¹¹
Gabapentine	171	-1,10	4491	-1.40	Z	4.63 / 9.91	3.4*10 ⁶
Hydrochloorthiazide	298	-0,07	722	-0.01	N	9.09/9.83/11.31	9.6*10 ⁶
MDMA	193	2,28	5413	-0.77	+1	10,14	1.2*10 ⁴
Oxazepam	287	3,34	20.71	2.06	N	10.61 / 12.47	9742
Phenobarbital	232	1,47	1110	-3.48	N	8.14 / 11.80	2.3*10 ⁹
Propranolol	259	3,48	228	1.15	+1	9,67	4.9*10 ⁷
Pyrazool	68	0,26	1.94*10 ⁴	0.43	N	2.17 / 14.76	5,5
Sucralose	398	-1,00	2.3*10 ⁴	-0.17	N	11.91 / ... / 14.76	1.2*10 ¹⁴
Terbutylazine	230	3,21	8,5	1.21	N	3.18 / 14.17 / 15.76	994
Tetraglyme	222	-1,03	2.5*10 ⁵	-0.33	N	-	3.5*10 ⁹
Tiamuline	494	4,75	0,70	3.33	+1	9,51	1.3*10 ¹¹
TPPO	278	2,83	62.76	3.67	N	-	7.7*10 ⁴
Urotropine	140	-4,15	4.5*10 ⁵	0.99	N	0.56 / ... / 5.88	1.8*10 ⁴

Er zijn geen literatuurgegevens gevonden over de retentie van pyrazool met NF/RO membranen. Wel is een adviesproject uitgevoerd bij KWR naar de verwijdering van pyrazool met RO membranen. Er worden lage retenties (<30%) gemeten voor een Hydranautics ESPA2 membraan in een pilotschaal experiment met 1 membraanelement.

Industriële verontreinigingen

De gemeten retentie van fenol met een ultra lage druk NF membraan van Nitto Denko was 70% op basis van een laboratorium experiment (60 cm², recovery <1%) (Ozaki en Li, 2002). Schutte (2003) meet een retentie van 87-94% voor fenol met polyamide RO membranen en geen retentie met cellulose acetaat RO membranen in een laboratorium experiment (18 cm², recovery <1%, druk 5-70 bar). De resultaten worden bevestigd in een laboratorium studie (174 cm², recovery < 1%, druk 20 - 40 bar) met fenol-houdend afvalwater, waarbij retenties worden gemeten van 92% en 95% voor respectievelijk NF (NF99HF type) en RO (RO98pHt type) membranen (Sun et al, 2015).

De gemeten retentie van aniline met een ultra lage druk NF membraan van Nitto Denko was 70% op basis van een laboratorium experiment (60 cm², recovery <1%) (Ozaki en Li, 2002). In een andere laboratorium studie (30 cm², recovery <1%, druk 10-30 bar) met RO en NF membranen werden aniline retenties gevonden van 15% (Alfa Laval NF97), 60-80% (Alfa Laval NF99HF), 75% (RO SEPA-MS05), 80% (RO Desal 3B) en 90% (RO HR98PP) (Hidalgo et al, 2014).

De gemeten retentie van 2,3-dichloorfenol met een ultra lage druk NF membraan van Nitto Denko was 82% op basis van een laboratorium experiment (60 cm², recovery <1%) (Ozaki en Li, 2002). Er zijn geen gegevens gevonden over de retentie van 2,3-dichloorfenol met RO membranen.

De compatibiliteit van NF/RO met aceton hangt sterk af van de samenstelling van het membraan. Hydrofiele NF membranen vertonen prestatieverliezen in aanwezigheid van aceton, terwijl hydrofobe NF membranen minder prestatieverliezen vertonen (van der Bruggen et al, 2002). Over de retentie van aceton met NF/RO is niets gevonden.

Er zijn geen literatuurgegevens gevonden over de retentie van cyclohexanon, TPPO (Triphenylphosphine Oxide), Br-PFOS en tetraglyme met NF/RO membranen.

Brandstoffen

Geen geselecteerde stoffen in deze stofklasse.

Drugs of abuse

Vergaande verwijdering (>99%) van 0,4-1,3 ng/L MDMA is gemeten in een 18.000 m³/h Spaanse drinkwaterzuiveringsinstallatie (Boleda et al, 2011). De installatie bestond uit een voorbehandeling met chloordioxide dosering, coagulatie/flocculatie/sedimentatie en zandfiltratie waarmee MDMA vergaand werd verwijderd (99%). In een apart pilotonderzoek met drie 2514-type DOW membranen (0,54 m², recovery 5 %, druk 10,3-15,5 bar) is een MDMA retentie gemeten van 96-98% voor een lage druk RO membraan (DOW LE-type bij 10,3 bar), 94-98% voor een standaard industrieel membraan (DOW BW30 bij 15,5 bar) en 93-98% voor een low fouling membraan (DOW XFR-type bij 15,5 bar) (Boleda et al, 2010).

In deze zelfde studie is ook de verwijdering van benzoylecgonine (een metaboliet van cocaine), cocaïne en codeïne onderzocht. De voorzuivering bewerkstelligde een verwijdering van <10%, <5% en 70%, respectievelijk. Na verdere behandeling met ultrafiltratie, UV en RO steeg de verwijdering naar 99% voor benzoylecgonine, en naar >99% voor cocaine en codeïne. De exacte retentie van benzoylecgonine en cocaïne met de DOW Filmtec LE440i type RO membranen is echter niet gemeten (Boleda et al. 2011). In een apart pilotonderzoek met drie

2514-type DOW membranen (0,54 m², recovery 5 %, druk 10,3-15,5 bar) is een codeïne retentie gemeten van >99% voor een lage druk RO membraan (DOW LE-type bij 10,3 bar), >99% voor een standaard industrieel membraan (DOW BW30 bij 15,5 bar) en 97-99% voor een low fouling membraan (DOW XFR-type bij 15,5 bar) (Boleda et al, 2010).

Er zijn geen literatuurgegevens gevonden over de retentie van oxazepam, phenobarbital, en barbital met NF/RO membranen.

Zoetstoffen

Er zijn geen literatuurgegevens gevonden over de retentie van sucralose met NF/RO membranen.

Overige stoffen

Er is relatief veel literatuur beschikbaar over verwijdering van ammonium met NF/RO. Uit een beperkt selectie van de beschikbare literatuur komt het volgende beeld naar voren.

In een uitgebreide lab-schaal studie naar ammonium verwijdering uit anaeroob behandeld zwart water blijkt dat ammonium voor 30-95% wordt tegengehouden door commerciële NF/RO membranen (van Voorthuizen et al, 2005). De ammonium retentie hangt sterk af van het aanwezige tegen-ion, met bicarbonaat als tegen-ion worden hogere retenties gemeten dan met chloride als tegen-ion. De ammonium retentie (met bicarbonaat als tegen-ion) hangt verder sterk af van het gebruikte membraan, met NF membranen (29-92%) worden lagere retenties gemeten dan voor RO membranen (77-94%). Tenslotte speelt ook de configuratie een rol, zo worden lagere retentie gemeten met tubulaire RO membranen (77-87%) dan met vlakke plaat RO membranen (92-94%). Het verschil is nog extremer voor NF membranen.

Uit een andere laboratoriumstudie waarin gedemineraliseerd water als achtergrond is gebruikt, worden hogere retenties gevonden (Cancin et al, 2011). Hoge ammonium retenties werden gemeten voor NF membranen (87,5-99,7%) en RO membranen (ca. 100%) afhankelijk van de pH en transmembraandruk. Hoge ammonium retenties (86-95%) werden bevestigd in een andere studie met een spiraalgewonden RO module bij pH 7,5 (Bodalo-Santoyo et al, 2004). De gevonden retenties zijn gemeten bij lage recovery waarden. De retentie waarden zullen lager worden als de recovery zal stijgen, zoals onder praktijkinstallatie schaal.

4.2.2 Overzicht verwijdering geselecteerde stoffen op basis van literatuurgegevens

Een onvolledig overzicht van de NF/RO verwijdering van de geselecteerde stoffen op basis van literatuurgegevens is gepresenteerd in Tabel 3. Voor de helft (11) van de (24) stoffen zijn geen NF/RO retentie gegevens gevonden in de literatuur. Voor de andere helft zijn NF/RO retentie gegevens gevonden verkregen uit laboratorium, pilot en full-scale onderzoek. De gegevens zijn lastig te vergelijken vanwege verschillen in voedingswaterachtergrond (voorbehandeling), membraantype, recovery en experimentele condities (bijvoorbeeld druk, temperatuur en langstroomsnelheid). Hierom zal de verwijdering van de geselecteerde stoffen met NF/RO membranen worden bestudeerd op basis van voorspellingsmodellen (paragraaf 3). De gevonden gegevens uit de literatuur in Tabel 3 zullen dienen ter controle en verificatie van de retentiewaarden bepaalt uit voorspellingsmodellen.

4.2.3 Verwijdering van de geselecteerde stoffen op basis van voorspellingsmodellen

Op basis van een analyse op grond van de stoffeigenschappen van de 24 geselecteerde stoffen (Tabel 1) worden de stoffen ingedeeld in een verwijderingsklasse. De verwijderingsklassen zijn zeer goed (++) = 80-100%), goed (+ = 60-80%), matig (- = 40-60%) en slecht (-- = 0-40%). De aanpak om de stoffen in te delen in de verwijderingsklasse is beschreven in het rapport KWR 2010.109 (Puijker et al, 2011). Hieronder worden de verwachte retenties gegeven voor de 24 geselecteerde stoffen.

Bestrijdingsmiddelen

Terbutylazine is hydrofoob ($\log K_{ow} > 3$) en heeft een molecuulgewicht (MW = 229,7 g/mol) op de grens van matige tot goede NF/RO retentie. Er wordt daarom verwacht dat de stof matig tot goed wordt tegengehouden door NF/RO membranen.

Het is momenteel onduidelijk welke metolachlor en metazachlor metabolieten bedoeld worden en daarom is het niet mogelijk de stoffeigenschappen van deze metabolieten te achterhalen.

Geneesmiddelen en antibiotica

Gabapentine is een hydrofiele stof ($\log K_{ow} < 1$) en groter dan de MWCO waarde van NF/RO membranen (MW > 100 g/mol) op grond waarvan de verwachte retentie zeer goed zal zijn. Hiernaast betreft het een zwitterion wat de NF/RO retentie nog zal verbeteren.

Propranolol is een hydrofobe stof ($\log K_{ow} > 3$) en groter dan de MWCO waarde van NF/RO membranen (MW > 100 g/mol) op grond waarvan de verwachte retentie matig tot goed zal zijn. Door een positieve lading zal de NF/RO retentie verslechteren bij hogere recoveries.

Furosemide is een transfiele stof ($1 < \log K_{ow} < 3$) en is ruim groter dan de MWCO waarde van NF/RO membranen (MW > 100 g/mol), waardoor het (zeer) goed zal worden tegengehouden door NF/RO membranen. Door een negatieve lading zullen NF/RO retenties beter worden.

Tiamulin is een hydrofobe stof ($\log K_{ow} > 3$) en veel groter dan de MWCO waarde van NF/RO membranen (MW > 100 g/mol) op grond waarvan de verwachte retentie goed zal zijn. Door een positieve lading zal de NF/RO retentie verslechteren bij hogere recoveries.

Hydrochloorthiazide is een neutrale hydrofiele stof ($\log K_{ow} < 1$) en ruim groter dan de MWCO waarde van NF/RO membranen (MW > 100 g/mol) op grond waarvan de verwachte NF/RO retentie zeer goed zal zijn.

Urotropine (hexamine of hexamethylenetetramine) is een neutrale hydrofiele stof ($\log K_{ow} < 1$) en groter dan de MWCO waarde van NF/RO membranen (MW > 100 g/mol) op grond waarvan de verwachte NF/RO retentie zeer goed zal zijn.

Pyrazool is een kleine hydrofiele stof ($\log K_{ow} < 1$, MW < 75 g/mol) zonder lading, op grond waarvan een slechte verwijdering met NF/RO membranen mag worden verwacht.

Industriële verontreinigingen

Fenol is een kleine neutrale transfiele stof ($1 < \log K_{ow} < 3$) met een moleculegewicht rond de MWCO van NF membranen en groter dan de MWCO van RO membranen. De verwachting is dat verwijdering met NF/RO membranen matig is.

Aniline is een kleine neutrale hydrofiele stof ($\log K_{ow} < 1$) met een moleculegewicht rond de MWCO van NF membranen en groter dan de MWCO van RO membranen. De NF/RO retentie zal sterk afhangen van de MWCO van het NF en RO membraan. De verwachting is dat verwijdering met NF membranen slecht tot matig is, terwijl de verwijdering met RO membranen matig tot goed is.

2,3-dichloorfenol is een transfiele stof ($1 < \log K_{ow} < 3$) en ligt rond de MWCO waarde van NF/RO membranen (MW > 100 g/mol), waardoor het matig zal worden tegengehouden door NF/RO membranen.

Cyclohexanon is een kleine neutrale hydrofiele stof ($\log K_{ow} < 1$) met een moleculegewicht rond de MWCO van NF membranen en groter dan de MWCO van RO membranen. De NF/RO retentie zal sterk afhangen van de MWCO van het NF en RO membraan. De verwachting is dat verwijdering met NF membranen slecht tot matig is, terwijl de verwijdering met RO membranen matig tot goed is.

TPPO (Triphenylphosphine Oxide) is een transfiële neutrale stof ($1 < \log K_{ow} < 3$) en groter dan de MWCO waarde van NF/RO membranen (MW > 100 g/mol) op grond waarvan de verwachte retentie goed zal zijn. Bij hogere recoveries kan de NF/RO retentie dalen tot een matige/goede verwijdering.

Aceton is een kleine hydrofiele stof ($\log K_{ow} < 1$, MW < 100 g/mol) zonder lading, op grond waarvan een slechte verwijdering met NF/RO membranen mag worden verwacht.

Tetraglyme is een neutrale hydrofiele stof ($\log K_{ow} < 1$) en groter dan de MWCO waarde van NF/RO membranen (MW > 100 g/mol) op grond waarvan de verwachte NF/RO retentie zeer goed zal zijn.

Br-PFOS is een verzamelnaam voor alle vertakte (branched) PFOS moleculen. Dit zijn er een aantal waarvan op het moment weinig bekend is. PFOS en PFOA worden representatief geacht voor de vertakte variant. PFOA is een relatief groot, ongeladen en hydrofoob molecuul. Op basis hiervan is de verwachte retentie zeer goed, bij hogere recoveries is de verwachting dat de verwijdering goed/zeer goed blijft.

Drugs of abuse

MDMA is een transfiële stof ($1 < \log K_{ow} < 3$) en is groter dan de MWCO waarde van NF/RO membranen (MW > 100 g/mol), waardoor het goed zal worden tegengehouden door NF/RO membranen. Door een positieve lading kunnen retenties iets dalen bij hogere recoveries. De stof zal goed worden tegengehouden door NF/RO membranen.

Oxazepam is een hydrofobe neutrale stof ($\log K_{ow} > 3$) en ruim groter dan de MWCO waarde van NF/RO membranen (MW > 100 g/mol) op grond waarvan de verwachte retentie matig tot goed zal zijn. Bij hogere recoveries kan de NF/RO retentie dalen tot een matige verwijdering.

Phenobarbital is een transfiële stof ($1 < \log K_{ow} < 3$) en groter dan de MWCO waarde van NF/RO membranen (MW > 100 g/mol) op grond waarvan de verwachte retentie goed zal zijn.

Barbital is een hydrofiele stof ($\log K_{ow} < 1$) en iets groter dan de MWCO waarde van NF/RO membranen (MW > 100 g/mol) op grond waarvan de verwachte retentie zeer goed zal zijn.

Benzoylaxgonine is een hydrofiele stof ($\log K_{ow} < 1$) en ruim groter dan de MWCO waarde van NF/RO membranen (MW > 100 g/mol) op grond waarvan de verwachte retentie zeer goed zal zijn. Hiernaast betreft het een zwitterion wat de NF/RO retentie nog zal verbeteren.

Cocaïne is een transfiële stof ($1 < \log K_{ow} < 3$) en is ruim groter dan de MWCO waarde van NF/RO membranen (MW > 100 g/mol), waardoor het (zeer) goed zal worden tegengehouden door NF/RO membranen. Door een positieve lading kunnen retenties iets dalen bij hogere recoveries. De stof zal goed tot zeer goed worden tegengehouden door NF/RO membranen.

Codeïne lijkt qua structuur en eigenschappen sterk op cocaïne, en zal een vergelijkbaar retentiedrag vertonen. De stof zal goed tot zeer goed worden tegengehouden door NF/RO membranen.

Zoetstoffen

Sucralose is een neutrale hydrofiele stof ($\log K_{ow} < 1$) en ruim groter dan de MWCO waarde van NF/RO membranen ($MW > 100$ g/mol) op grond waarvan de verwachte NF/RO retentie zeer goed zal zijn.

Overige stoffen

Ammonium is een zeer klein, positief geladen molecuul. Op basis hiervan verwachten we geen goede verwijdering met NF/RO. Daarnaast zal de verwijdering sterk afhangen van een aantal factoren, zoals het tegen-ion, membraanconfiguratie, membraan type en de watermatrix. De verwachte verwijdering van ammonium op praktijk is hierdoor lastig te voorspellen.

4.2.4 Overzicht verwijdering geselecteerde stoffen op basis van stoffeigenschappen

Er bestaat een variatie in verwachte verwijdering van de 24 geselecteerde stoffen. Voor kleine neutrale hydrofiele stoffen (aceton, pyrazool, aniline en cyclohexanon) wordt een slechte verwijdering met NF/RO membranen verwacht, eventueel afhankelijk van de MWCO van het membraan (aniline en cyclohexanon). Voor neutrale relatief kleine transfiel en hydrofobe stoffen wordt een matige verwijdering met NF/RO membranen verwacht (fenol, oxazepam en terbutylazine). Door (deels) negatieve lading wordt een (zeer) goede verwijdering verwacht (benzoylecgonine, furosemide en gabapentine). Relatief grote hydrofiele stoffen vertonen waarschijnlijk ook een (zeer) goed verwijdering (barbital, hydrochloorthiazide, sucralose, tetraglyme en urotropin).

De verwachte verwijdering op basis van stoffeigenschappen komt in veel gevallen goed overeen met gevonden retentiegegevens uit de literatuur (Tabel 4). Zo blijken de verwachte retentiegegevens voor aniline, benzoylecgonine, cocaine, codeine, hydrochloorthiazide, MDMA, propranolol en pyrazool goed overeen te komen met gevonden waarden in de literatuur. In sommige gevallen zoals voor 2,3-dichloorfenol, fenol en furosemide komt de verwachte verwijdering niet overeen met de gevonden literatuurwaarden. Voor 2,3-dichloorfenol en fenol blijken literatuurwaarden een betere verwijdering te geven dan verwacht mag worden op basis van stoffeigenschappen. Dit komt wellicht doordat de experimenten zijn uitgevoerd op laboratoriumschaal bij een zeer lage recovery waarbij een overschatting kan plaatsvinden. Voor furosemide wordt in de literatuur een slechtere verwijdering gevonden in vergelijking met retenties op basis van stoffeigenschappen. Dit komt wellicht doordat een andere type (opener) membraan is gebruikt in het experimentele onderzoek. In de meeste gevallen blijken retenties uit de literatuur en op basis van stoffeigenschappen goed overeen te komen.

TABEL 3 OVERZICHT VERWIJDERING GESELECTEERDE STOFFEN OP BASIS VAN LITERATUURGEGEVENS

Stof	Lab/pilot Full-scale	Recovery (%)	Membraan	NF retentie (%)	RO retentie (%)	Opmerking	Literatuur
2,3-dichloorfenol	Lab	<1%	Nitto Denko LP	82%	-	-	Ozaki, 2002
aceton	Lab	-	NF	-	-	Prestatieverlies	vd Bruggen, 2002
aniline	Lab	<1%	Nitto Denko LP	70%	-	Drukafhankelijk	Ozaki, 2002
	Lab	<1%	Alfa Laval NF97	15%	-		Hidalgo, 2014
		<1%	Alfa Laval NF99	60-80%	-		Hidalgo, 2014
		<1%	SEPA-MS05	-	75%		Hidalgo, 2014
		<1%	Desal 3B	-	80%		Hidalgo, 2014
		<1%	HR98PP	-	90%		Hidalgo, 2014
barbital	-	-	-	-	-	-	-
benzoylcgonine	Full-scale	75%	DOW LE440i	-	99%	CFS-ZF < 10%	Boleda, 2011
cocaine	Full-scale	75%	DOW LE440i	-	>99%	CFS-ZF < 5%	Boleda, 2011
codeine	Full-scale	75%	DOW LE440i	-	>99%	CFS-ZF = 70%	Boleda, 2011
	Pilot	5%	DOW LE	-	>99%		Boleda, 2010
		5%	DOW BW30	-	>99%		Boleda, 2010
		5%	DOW XFR	-	97-99%		Boleda, 2010
cyclohexanon	-	-	-	-	-	-	-
fenol	Lab	<1%	Nitto Denko LP	70%	-	-	Ozaki, 2002
		<1%	TFC RO	-	87-94%	-	Schutte, 2003
		<1%	CTA RO	-	0%	-	Schutte, 2003
		<1%	NF99HF	92%	-	-	Sun, 2015
		<1%	RO98pHt	-	95%	-	Sun, 2015
furosemide	Lab	<1%	N30F	49-75%	-	-	Molinari, 2006
gabapentine	-	-	-	-	-	-	-
hydrochloorthiazide	Pilot	73%	DOW NF90	90%	-	-	Radjenov, 2008

MDMA	Full-scale Pilot	65%	DOW BW30LE	-	95%	-	CFS-ZF = 99%	Boleda, 2011 Boleda, 2010 Boleda, 2010 Boleda, 2010
		75%	DOW LE440i	-	99%			
		5%	DOW LE	-	96-98%			
		5%	DOW BW30	-	94-98%			
		5%	DOW XFR	-	93-98%			
oxazepam	-	-	-	-	-	-	-	
phenobarbital	-	-	-	-	-	-	-	
propranolol	Pilot	10%	Trisep TS80	90%	-	1 x 4"	Verliefde, 2009	
		75%	Trisep TS80	80%	-	18 x 4"	Verliefde, 2009	
		10%	Trisep TS80	87%	-	1 x 4"	Verliefde, 2007	
		10%	Desal HL	75%	-	1 x 4"	Verliefde, 2007	
		80%	Trisep TS80	10%	-	1 x 2,5"	Verliefde, 2007	
sucralose	-	-	-	-	-	-	-	
terbutylazine	-	-	-	-	-	-	-	
tetraglyme	-	-	-	-	-	-	-	
tiamuline	-	-	-	-	-	-	-	
TPPO	-	-	-	-	-	-	-	
urotropine	-	-	-	-	-	-	-	
ammonium	Lab	<1%	AFC30/40	72-79%	-	Tubulaire NF	Voorthuiz., 2005	
		<1%	AFC80/99	-	77-87%	Tubulaire RO	Voorthuiz., 2005	
		<1%	NF50	29%	-	Capillaire NF	Voorthuiz., 2005	
		<1%	ESNA, NF90/200	87-92%	-	Vlak NF	Voorthuiz., 2005	
		<1%	XLE, BW30	-	92-94%	Vlak RO	Voorthuiz., 2005	
		<1%	NF90/200/270	88-99,7%	-	In DI-water	Cancin, 2011	
		<1%	DSS-HR98PP	-	100%	In DI-water	Cancin, 2011	
		5%	SWC2	-	86-95%	SWM	Bodalo, 2004	
pyrazool	Pilot	10%	Hydr. ESPA2	30%	-	-	Advies KWR	

TABEL 4 VERWACHTE VERWIJDERING VAN 24 GESELECTEERDE STOFFEN OP BASIS VAN STOFFEIGENSCHAPPEN

Stof	NF retentie	RO retentie	Check literatuur
2,3-dichloorfenol	-/+	-/+	NOK
aceton	--	--	-
ammonium	??	??	-
aniline	--/-	-/+	Ok
barbital	++	++	-
benzoylecgonine	++	++	Ok
Br-PFOS (PFOS/PFOA)	+	++	-
cocaine	+;++	+;++	Ok
codeine	+;++	+;++	Ok
cyclohexanon	--/-	-/+	-
fenol	-	-	NOK
furosemide	++	++	NOK
gabapentine	++	++	-
hydrochloorthiazide	++	++	Ok
MDMA	+	+	Ok
oxazepam	-	-	-
phenobarbital	+	+	-
propranolol	-	-	Ok
sucralose	++	++	-
terbutylazine	-/+	-/+	-
tetraglyme	++	++	-
tiamuline	+	+	-
TPPO	-/+	+	-
urotropine	++	++	-
pyrazool	--	--	Ok

4.3 Verwijdering met actieve kool

Bestrijdingsmiddelen

Volgens (Hnatukova *et al.*, 2011) is adsorptie van terbutylazine op GAC mogelijk, maar sterk afhankelijk van de pH. (H. Wang *et al.*, 2010) hebben biokool (een vorm van actieve kool) toegepast in de bodem, waar het het terbutylazine leek vast te houden, maar dat kan ook te maken hebben met biologische afbraak.

Geneesmiddelen en antibiotica

Gabapentin zal waarschijnlijk matig geadsorbeerd worden op PAC, gezien zijn structuur, maar adsorbeert niet goed op GAC (Chèvre *et al.*, 2013; Reungoat *et al.*, 2010).

Adsorptie van propranolol op zowel PAC (Deng *et al.*, 2011) als GAC (De Ridder *et al.*, 2011) is effectief, al hangt het wel af van de pH. Onder neutrale omstandigheden (pH 7) zal propranolol positief geladen zijn. Afhankelijk van de lading van het kool (die bepaald wordt door de bewerking ervan) zal propranolol beter/slechter adsorberen.

Gezien de moleculaire structuur zou furosemide geadsorbeerd moeten kunnen worden door PAC. Het is bekend dat BAC een effectieve verwijderingsmethode is (Reungoat *et al.*, 2011).

Volgens (Qiao *et al.*, 2012) kan GAC 50-90% van het Tiamuline in water verwijderen.

Hydrochloorthiazide vertoont een matige adsorptie ($\leq 37\%$) op actieve kool (Khan *et al.*, 2012). Hydrochloorthiazide is vrij slecht biodegradeerbaar (Bertelkamp *et al.*, 2015), dus zowel PAC als BAC lijken niet effectief voor de verwijdering hiervan.

Adsorptie van urotropine op GAC en PAC lijkt wel mogelijk te zijn (Taghdiri & Zamani, 2013; Taghdiri *et al.*, 2014).

Uit onderzoek van KWR (KWR 2025.064; Hofman-Caris *et al.*) blijkt dat adsorptie van pyrazool op actieve kool niet effectief is.

Industriële verontreinigingen

Fenol is, vanwege zijn aromatische structuur, te adsorberen op actieve kool, en blijkt bovendien goed biodegradeerbaar (Yu *et al.*, 2015).

Aniline is een klein molecuul dat niet goed wordt geadsorbeerd op GAC, zeker als er concurrentie is door andere verbindingen ((Jadhav *et al.*, 2013; Lu *et al.*, 2012; Shahbeig *et al.*, 2013; Suresh *et al.*, 2011). Adsorptie op PAC gaat waarschijnlijk iets beter, al zal het, door het kleine molecuul, ook hier niet erg goed gaan.

2,3-Dichloorfenol wordt enigszins geadsorbeerd op GAC (Bilgin Simsek *et al.*, 2015; Carmona *et al.*, 2014; Kušmírek *et al.*, 2014; Neagu *et al.*, 2013; Oh *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2015). Naarmate er meer chloor aan het fenol is gebonden, verloopt de adsorptie beter. Op PAC zal het dan zeker adsorberen. Het lijkt biodegradeerbaar te zijn ((Lin, 2015; Patel *et al.*, 2015; Van Aken *et al.*, 2015).

Cyclohexanon is een klein, verzadigd en polair molecuul, dus de kans op adsorptie op actieve kool is erg klein. Er is ook geen literatuur over gevonden. Over een mogelijke biodegradatie van cyclohexanon werd evenmin literatuur aangetroffen.

Over trifenylfosfineoxide (TPPO) is in de literatuur weinig te vinden over de verwijdering van deze stof. Op grond van de structuur kan wel verwacht worden dat adsorptie op actieve kool mogelijk is.

Voor aceton zijn er geen gegevens te vinden, het is onwaarschijnlijk dat aceton geadsorbeerd of gebiodegradeerd kan worden.

Volgens (Gulyas *et al.*, 2013) kan ongeveer 68% van tetraglyme geadsorbeerd worden op PAC, maar wordt het evenwicht snel bereikt, en beïnvloed door de aanwezigheid van andere verbindingen.

Uit het onderzoek van Christian Eschauzier (Eschauzier *et al.*, 2012) bleek dat met name de kleinere PFOS-moleculen slecht te verwijderen zijn met behulp van actieve kool. De verwachting is dat dit dus ook zeker voor de vertakte variant zal gelden, die nog minder interactiemogelijkheden heeft met het kooloppervlak.

Brandstoffen (monocyclische aromaten en andere componenten) en additieven

Geen geselecteerde stoffen in deze stofklasse.

Drugs of abuse

Volgens (Huerta-Fontela *et al.*, 2008) kan met behulp van ozon, gevolgd door filtratie over GAC 88% van het MDMA verwijderd worden, maar worden chloor-derivaten van MDMA door GAC slecht geadsorbeerd (Huerta-Fontela *et al.*, 2012). Waarschijnlijk wordt MDMA zelf dan ook niet zo goed geadsorbeerd op actieve kool.

Adsorptie op actieve kool van oxazepam lijkt effectief te werken (Calisto *et al.*, 2015).

Op actieve kool lijkt phenobarbital wel geadsorbeerd te kunnen worden (Mellah *et al.*, 2014), waarbij de OH groepen een rol spelen om specifieke adsorptie te bewerkstelligen, en het kooloppervlak voor non-specifieke adsorptie verantwoordelijk is (Aburub *et al.*, 2006).

Verder heeft (Bogdanovskaya *et al.*, 1987) beschreven dat adsorptie van barbital op actieve kool slecht gaat.

Benzoylecgonine is een metaboliet van cocaïne. Deze verbinding lijkt op grond van zijn moleculaire structuur te moeten kunnen adsorberen op GAC. Dit wordt bevestigd door (Huerta-Fontela *et al.*, 2008), die een verwijdering van 72% rapporteren.

Cocaïne is de moederstof van Benzoylecgonine, en lijkt qua structuur zoveel op deze verbinding, dat kan worden aangenomen dat hiervoor dezelfde verwijderingsefficiënties gelden. Bovendien wordt in de meeste literatuur cocaïne naast Benzoylecgonine bestudeerd. Dat betekent dat deze verbinding op GAC en PAC geadsorbeerd kan worden.

Codeïne blijkt wel enigszins te adsorberen op actieve kool, maar niet erg goed (Blair *et al.*, 2013; Justo *et al.*, 2013; Mompelat *et al.*, 2011).

Zoetstoffen

Adsorptie van sucralose op GAC lijkt wel effectief te zijn (Scheurer *et al.*, 2010).

Overige stoffen

Ammonium (NH₄⁺) adsorbeert niet goed op actieve kool, misschien op negatief geladen ionenwisselaar. Verder niets te vinden over adsorptie.

4.4 Verwijdering met oxidatieve processen

Bestrijdingsmiddelen

UV fotolyse (300-400 nm) is niet effectief, maar met hydroxylradicalen blijkt terbutylazine wel te reageren (Bouya *et al.*, 2015). Deze auteurs gebruiken ozon als een referentie, dus waarschijnlijk reageert de verbinding ook met ozon. Daarentegen zagen (Pflieger *et al.*, 2009) geen omzetting toen ze ozon combineerden met SiO₂ voor de omzetting van terbutylazine.

Geneesmiddelen en antibiotica

Fotolyse met behulp van UV is mogelijk voor gabapentin, maar leidt tot verder niet via fotolyse afbreekbare verbindingen. Mogelijk dat de combinatie met H₂O₂ hier een oplossing voor vormt, al blijkt uit onderzoek wel dat de stof ook slecht omgezet wordt via UV-foto-Fenton (lage en midden druk lampen) (Herrmann *et al.*, 2015; Neamtu *et al.*, 2014). De omzetting met behulp van ozon is matig: 40-50% (Wittmer *et al.*, 2015) tot 55% (Reungoat *et al.*, 2010), hoewel die laatste aangeeft dat hydroxylradicalen wel een belangrijke rol in de omzetting kunnen spelen.

Propranolol is goed te oxideren met behulp van ozon (Wittmer *et al.*, 2015), en ook in een UV/H₂O₂ proces goed degradeerbaar (Wols *et al.*, 2015a), al is het in het laatste geval te danken aan oxidatie door hydroxylradicalen. Voor fotolyse (lage druk lampen) door UV is de stof weinig gevoelig.

Verwijdering van furosemide met behulp van ozon gaat ook goed (Lee *et al.*, 2014). Verwijdering met behulp van UV/H₂O₂ (lage druk en midden druk lampen) gaat wel, maar geeft geen heel hoog rendement (Wols *et al.*, 2014; Wols *et al.*, 2015a; Wols *et al.*, 2015b).

Omzetting van tiamuline met ozon lijkt wel effectief te zijn (Ben *et al.*, 2012). Over UV/H₂O₂ of andere geavanceerde oxidatieprocessen is niets gevonden in de literatuur, maar waarschijnlijk is enige afbraak wel mogelijk, gezien de structuur van de stof en het feit dat oxidatie met ozon ook mogelijk is.

De omzetting van hydrochloorthiazide met alleen ozon is matig (16-45%) (Wittmer *et al.*, 2015), terwijl (Márquez *et al.*, 2014; Rodríguez *et al.*, 2013) een hogere omzetting rapporteren, waarbij veel bijproducten worden gevormd. Het UV/H₂O₂ (lage druk lampen) proces lijkt wel effectief te zijn (effectiever dan ozon), al is het hier natuurlijk ook mogelijk dat er resistente bijproducten worden gevormd (Real *et al.*, 2010; Real *et al.*, 2012).

Reacties van urotropine met ozon worden niet beschreven, en zijn, gezien de structuur van het molecuul ook niet te verwachten. Wel is er enige informatie over reacties met H₂O₂ (Taghdiri, Saadatjou, *et al.*, 2013; Zamani *et al.*, 2014), eventueel in combinatie met elektro-Fenton, wat een effectieve methode lijkt te zijn (Chou *et al.*, 1999). (Gaboriau *et al.*, 2005) geeft aan dat reactie met zuurstofradicalen mogelijk is, al lijkt het op grond van de molecuulstructuur onwaarschijnlijk dat ozon effectief zal zijn. Mogelijk dat het UV/H₂O₂ proces wel wat doet.

Pyrazool is wel gevoelig voor fotolyse door UV (midden druk lampen), en ook wel enigszins voor oxidatie (een kleine toename in omzetting door het toevoegen van H₂O₂ aan een UV-reactie). Het is niet waarschijnlijk dat deze verbinding erg reactief zal zijn met ozon, aangezien fotolyse een belangrijkere rol lijkt te spelen dan oxidatie door hydroxylradicalen, die doorgaans reactiever zijn dan ozon.

Industriële verontreinigingen

Fotolyse met behulp van UV (lage druk lampen) geeft een goede omzetting van phenol, en in combinatie met bv. TiO_2 , waardoor hydroxylradicalen ontstaan, wordt het fenol snel omgezet. Reactie met alleen ozon verloopt vrij traag (Suzuki *et al.*, 2015).

Oxidatie van aniline wordt weinig beschreven. Het wordt gevonden als tussenproduct in de omzetting van p-arsaniline zuur, waarbij de omzetting verloopt in de orde $\text{UV/O}_3 > \text{O}_3 > \text{UV/H}_2\text{O}_2 > \text{H}_2\text{O}_2 > \text{UV}$, waarbij echter niet duidelijk is in hoeverre het aniline zelf dan wordt omgezet (Czaplicka *et al.*, 2015). (Chen *et al.*, 2015; Orge *et al.*, 2015) beschrijven de oxidatie met behulp van O_3 of O_3/UV . Volgens (Miao *et al.*, 2015) is aniline een product van de oxidatie van fenazon, maar zij geven niet aan dat aniline zelf dan ook wordt omgezet. In principe kan dat wel (Ikehata *et al.*, 2005), en (Zhu *et al.*, 2015) heeft hiervoor QSARs ontwikkeld. De combinatie van O_3 met GAC lijkt wel goed te werken (Li *et al.*, 2006; X. Liu *et al.*, 2011), en dit leidt ook tot een verhoogde biodegradeerbaarheid van de reactieproducten. Over $\text{UV/H}_2\text{O}_2$ van aniline is heel weinig te vinden, maar (Lui *et al.*, 2011) beschrijft wel de fotokatalyse met behulp van UV (hoge druk, 365 nm) en goethiet.

Ozonisatie verwijdert chloor van de ring van 2,3-dichloorfenol, omzetting levert beter biodegradeerbaar materiaal op ((Van Aken *et al.*, 2015). AOP gebaseerd op UV (midden druk en 222 nm) werkt ook ((Khuzwayo *et al.*, 2015; Murcia *et al.*, 2015).

Cyclohexanon absorbeert geen UV-straling, en blijkt weinig gevoelig te zijn voor hydroxylradicalen (Ruppert *et al.*, 1993). Het komt wel voor als reactieproduct van de oxidatie van andere verbindingen, bv. de oxidatie van zoetstoffen met behulp van ozon, maar het feit dat het dan als reactieproduct wordt aangetroffen geeft al aan dat het zelf weinig gevoelig is voor oxidatie door ozon (Scheurer *et al.*, 2012).

Trifenyfosfineoxide (TPPO) kan met ozon reageren tot een ozonide (Liu *et al.*, 2010). Op grond van de structuur kan wel verwacht worden dat het $\text{UV/H}_2\text{O}_2$ proces waarschijnlijk effectief zal zijn.

Voor aceton zijn er geen gegevens te vinden, het is onwaarschijnlijk dat aceton geoxideerd kan worden.

Gulyas *et al.* (2013) hebben ook fotolyse van tetraglyme bestudeerd bij 352 nm, maar die is verwaarloosbaar. In combinatie met TiO_2 worden echter hydroxylradicalen gevormd, die wel omzetting van tetraglyme geven. Dit wijst erop dat ook $\text{UV/H}_2\text{O}_2$ mogelijk effectief is. Over ozon is niets gevonden in de literatuur, maar het is, gegeven de structuur, ook niet erg waarschijnlijk dat ozon hiermee kan reageren.

Door de geoxideerde toestand van PFOS verbindingen is oxidatie, door middel van bijvoorbeeld $\text{UV/H}_2\text{O}_2$ of ozon, ook niet of nauwelijks mogelijk. Toch rapporteren (Schröder *et al.*, 2010) een omzetting van 10% met behulp van $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (midden druk) en van 50% met O_3/UV .

Brandstoffen (monocyclische aromaten en andere componenten) en additieven

Geen geselecteerde stoffen in deze stofklasse.

Drugs of abuse

Ozon kan MDMA enigszins omzetten: volgens (Rodayan *et al.*, 2014) voor ongeveer 50%, waarbij wel wordt aangetekend dat er slecht afbreekbare transformatieproducten ontstaan. Over $\text{UV/H}_2\text{O}_2$ is niets te vinden, maar met behulp van fenton-reacties kan wel een omzetting

van >80% worden bereikt (Mackulak *et al.*, 2016). Waarschijnlijk betekent dit dat geavanceerde oxidatie met behulp van UV/H₂O₂ ook wel mogelijk moet zijn.

De reactiviteit van oxazepam met ozon is laag, maar toevoeging van H₂O₂, waardoor hydroxylradicalen ontstaan, geeft een betere omzetting (Lee *et al.*, 2014). Fotolyse met UV werd niet gevonden, maar met zonlicht treedt fotolyse in elk geval nauwelijks op (Calisto *et al.*, 2011). Gezien de gevoeligheid voor hydroxylradicalen zal een UV/H₂O₂ proces dus wel effectief kunnen zijn.

In een UV/TiO₂ (hoge druk lampen, 365 nm) proces lijkt de omzetting van phenobarbital voornamelijk door hydroxylradicalen veroorzaakt te worden (Cao *et al.*, 2013), wat erop wijst dat een UV/H₂O₂ proces ook effectief zou moeten zijn. Daarover is, net als over ozonisatie, niets in de literatuur gevonden.

Op grond van de structuur van barbital is het ook niet de verwachting dat deze verbinding eenvoudig geoxideerd kan worden, of dat fotolyse of adsorptie effectief zullen zijn.

UV-fotolyse (lage druk lampen) van benzoylecgonine is beschreven door (Russo *et al.*, 2016), en oxidatie met behulp van ozon door (Rodayan *et al.*, 2014) en (Ibáñez *et al.*, 2013), die ook geavanceerde oxidatieprocessen op basis van ozon effectief aanmerken.

Cocaine is de moederstof van Benzoylecgonine, en lijkt qua structuur zoveel op deze verbinding, dat kan worden aangenomen dat hiervoor dezelfde verwijderingsefficiënties gelden. Cocaine kan via (geavanceerde) oxidatie worden omgezet.

Omzetting van codeïne met behulp van ozon gaat niet bijzonder goed ($k = 6,5 \text{ L mmol O}_3^{-1}$), maar met UV/H₂O₂ (lage druk lampen) gaat beter ($k = 20,1 \text{ L mmol H}_2\text{O}_2^{-1}$) (Justo *et al.*, 2013).

Zoetstoffen

Met ozon wordt minder dan 20% omzetting bereikt (Scheurer *et al.*, 2010) van sucralose, maar het UV/H₂O₂ proces is blijkbaar wel effectief, zowel door fotolyse (lage druk lampen) als door reactie met hydroxylradicalen (Yu *et al.*, 2015).

Overige stoffen

Er is niets te vinden over oxidatie van ammonium.

4.5 Verwijdering door middel van biodegradatie

Bestrijdingsmiddelen

Over de biodegradeerbaarheid van terbutylazine zijn de meningen in de literatuur verdeeld: volgens (Kravvariti *et al.*, 2010) en (Kontchou *et al.*, 1999) is biodegradatie mogelijk, terwijl (Nitschke *et al.*, 1999) nauwelijks omzetting waarnam.

Geneesmiddelen en antibiotica

Gabapentin is slecht biodegradeerbaar (Herrmann *et al.*, 2015).

Biodegradatie van propranolol daarentegen verloopt traag (Casas *et al.*, 2015; Malmberg *et al.*, 2015; Yamamoto *et al.*, 2009).

Biodegradatie van tiamuline lijkt niet effectief te zijn: in rivieren wordt vrijwel geen afbraak aangetoond (Chitescu *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2015).

Biodegradatie van urotropine in een natuurlijke omgeving lijkt niet of nauwelijks voor te komen.

Biodegradatie van pyrazool komt voor, maar het is op het ogenblik nog niet helemaal duidelijk hoe dat precies werkt.

Industriële verontreinigingen

Biodegradatie van tetraglyme is wel bestudeerd in oeverfiltratie, maar dat bleek niet effectief (Stepien *et al.*, 2013).

Volgens (Arvaniti *et al.*, 2015) is biodegradatie van PFOS verbindingen niet succesvol.

Brandstoffen (monocyclische aromaten en andere componenten) en additieven

Geen geselecteerde stoffen in deze stofklasse.

Drugs of abuse

In de bodem is MDMA enigszins biodegradeerbaar (met een halfwaardetijd van enkele maanden) (Pal *et al.*, 2011), maar in een RWZI wordt het slecht afgebroken (Mackulak *et al.*, 2016). Dit betekent dat de biodegradeerbaarheid van deze stof niet zo hoog is.

Biodegradatie van oxazepam vindt echter zeer beperkt plaats (ca. 10% verwijdering) (Butkovskiy *et al.*, 2015; Mackulak *et al.*, 2016).

Een andere naam voor phenobarbital is "phenobarbitone". In het effluent van RWZI's komt deze verbinding voor, wat erop wijst dat de biologische omzetting minimaal is (Peschka *et al.*, 2006; Schaffer *et al.*, 2012).

Over biodegradatie van barbital is niets te vinden, maar wellicht is dat wel mogelijk.

Volgens (Plósz *et al.*, 2013) is benzoylecgonine biodegradeerbaar.

Cocaine is de moederstof van Benzoylecgonine, en lijkt qua structuur zoveel op deze verbinding, dat kan worden aangenomen dat hiervoor dezelfde verwijderingsefficiënties gelden. Cocaine is biodegradeerbaar.

Biodegradatie van codeïne lijkt niet erg effectief te zijn (Blair *et al.*, 2013).

Zoetstoffen

In de bodem treedt weinig adsorptie op van sucralose, en er is nauwelijks sprake van biodegradatie (bv. in een RWZI) (Tran *et al.*, 2015).

Overige stoffen

Ammonium oxideert biologische tot nitriet en vervolgens nitraat, uiteindelijk stikstof via denitrificatie (onder anoxische condities).

Tabel 5 laat een samenvatting zien van de verwijdering van de geselecteerde prioritaire stoffen in de verschillende zuiveringsprocessen (PAC/GAC en oxidatieve processen).

TABEL 5 SAMENVATTING VERWIJDERING PRIORITAIRE STOFFEN MET GAC/PAC EN OXIDATIEVE PROCESSEN

Verbinding	GAC/PAC	BAC	O ₃	UV/H ₂ O ₂
2,3-dichloorfenol	+/-	+	+	+
aceton	-	-?	-	-
ammonium	-	+	-	-
aniline	-	+/-	+	+
barbital	-	?	-	-
benzoylecgonine	+	+	+	+
Br-PFOS	-	-	-	-
Cocaïne	+	+	+	+
Codeïne	-	-	-	+
Cyclohexanon	-	?	-	-
Fenol	+	+	-	+
Furosemide	-	-	+	-
Gabapentine	-	-	+/-	++?
Hydrochloorthiazide	-/+	-	+/-	+
MDMA	+/-	-	+	+
Metazachloor	-	++	++?	+
metaboliëten				
Oxazepam	+	-	-	++?
Phenobarbital	+	-	++?	+
Propranolol	+	-	+	+
Sucralose	+	-	-	+
Terbutylazine	+/-	+/-	++?	++?
Tetraglyme	+/-	-	-	+
Tiamuline	+	-	+	++?
TPPO	+	?	++?	++?
Urotropine	+	-	-	++?
Pyrazool	-	+	-?	+

5 Selectie van stoffen voor proefinstallatie onderzoek

5.1 Selectiecriteria

Tabel 6 laat de "sub-selectie" van stoffen uit sectie 2.4 zien alsook een aantal referentiestoffen (zie 5.1.4). Uit Tabel 6 zal een geschikte selectie van stoffen gekozen moeten worden om de robuustheid van de zuivering met betrekking tot deze stoffen experimenteel te testen.

De volgende selectiecriteria zijn in ogenschouw genomen om te bepalen welke stoffen in aanmerking komen voor verder onderzoek:

1. Toxiciteit (categorie 1, 2 of 3)
2. Verwijdering in drinkwaterzuivering (categorie 1, 2 of 3)
3. Stofeigenschappen (categorie 1 of 2)
4. Meenemen van een aantal referentiestoffen
5. Praktische zaken: analyseerbaarheid, verkrijgbaarheid, veiligheid, vluchtigheid (categorie 1, 2 of 3)

5.1.1 Toxiciteit

Toxiciteit is ingedeeld in drie categorieën gebaseerd op (Hofs *et al.*, 2010):

- (1) Lage prioriteit op gezondheidskundige basis (indicatieve grenswaarde $\geq 500 \mu\text{g/L}$)
- (2) Matige prioriteit op gezondheidskundige basis (indicatieve grenswaarde $> 10 \mu\text{g/L}$ en $< 500 \mu\text{g/L}$ of geen grenswaarde vastgesteld)
- (3) Hoge prioriteit op gezondheidskundige basis (indicatieve grenswaarde $\leq 10 \mu\text{g/L}$ en/of enige aanwijzing voor mutagene of carcinogene effecten).

5.1.2 Verwijdering in drinkwaterzuivering

De verwijdering van de geselecteerde prioritaire stoffen in verschillende zuiveringsprocessen is beschreven in H4. Op basis van deze gegevens zijn de stoffen ingedeeld in drie categorieën:

- (1) De stof toont een goede verwijdering en dit is ook bekend en te onderbouwen met verschillende literatuur studies.
- (2) De verwijdering van de stof laat een tegenstrijdig beeld zien (in de literatuur wordt er zowel goede als slechte verwijdering beschreven). Het beeld is dus onzeker.
- (3) Er is niets bekend over de verwijdering van deze stof en meer onderzoek is noodzakelijk.

5.1.3 Stofeigenschappen

De volgende stofeigenschappen zijn geselecteerd: molecuul gewicht (MW), hydrophobiciteit ($\text{Log } K_{ow}$, $\text{Log } D$), oplosbaarheid, lading, $\text{p}K_a$, vluchtigheid uit de rivier (halfwaardetijd). Deze stofeigenschappen zijn verkregen via de volgende websites: www.chemspider.com en www.chemicalize.org.

Het molecuulgewicht kan meer inzicht geven in waarom een bepaald molecuul wel of niet verwijderd wordt door bijvoorbeeld een membraanproces. De hydrophobiciteit en lading van een molecuul spelen een rol in bijvoorbeeld adsorptieprocessen. Voor neutrale stoffen is de $\text{Log } K_{ow}$ een geschikte parameters, echter voor geladen stoffen moet men kijken naar de $\text{Log } D$ (hierin zit ook de lading verdisconteerd). De oplosbaarheid/mate van vluchtig zijn is van belang voor het aanmaken van de spikeoplossing, maar ook in sorptie- en biodegradatieprocessen. Zeer vluchtige stoffen (halfwaardetijd < 75 dagen, arbitrair gekozen waarde) zijn moeilijk in de spike oplossing te houden. De zuur dissociatie constante (pK_a) bepaalt in combinatie met de heersende pH de lading van een stof .

Sommige stoffen kunnen door bepaalde eigenschappen zeer interessant zijn voor verder onderzoek. Kleine (<100 g/mol) en zeer polaire stoffen ($\text{Log } K_{ow} < 1$) zijn vaak moeilijk te verwijderen met membraanprocessen en/of GAC. Deze stoffen kunnen vaak wel verwijderd worden in biologische processen zoals bodempassage en zijn daarmee interessant voor verder onderzoek. Deze stoffen vallen in de categorie 2, alle overige stoffen vallen in categorie 1.

5.1.4 Referentiestoffen

Referentiestoffen zijn prioritaire stoffen die in voorgaande jaren ook zijn meegenomen in de analyse. Enerzijds maakt het meenemen van deze stoffen in de analyse het mogelijk om de prestatie van de zuivering over de jaren te bekijken (voor dezelfde groep stoffen). Anderzijds kunnen deze stoffen gebruikt worden om de kwaliteit van de data te waarborgen. De geselecteerde referentiestoffen zijn: carbamazepine (2010), diclofenac (2010), en metformin (2010). Deze stoffen zijn zo gekozen dat in elk van de vier eerder onderzochte processen (membraanfiltratie, UV/H₂O₂, ozon en actieve kool) één stof volledig wordt verwijderd en één stof onvolledig wordt verwijderd. De stoffeigenschappen van de referentiestoffen zijn weergegeven in Tabel 7.

5.1.5 Praktische zaken

Voor de prioritaire stoffen in Tabel 6 is gekeken of ze momenteel geanalyseerd kunnen worden bij KWR, maar ook of ze te verkrijgen, veilig en /of vluchtig zijn. Tijdens het vormgeven van het proefinstallatieonderzoek kan er gekeken worden of stoffen die niet bij KWR geanalyseerd kunnen worden, maar wel interessant zijn voor verder onderzoek (bijvoorbeeld doordat ze veelvuldig in de zuivering opduiken) wellicht door een derde partij geanalyseerd kunnen worden. Op basis hiervan zijn er drie categorieën te onderscheiden:

- (1) De stof kan niet geanalyseerd worden. Ook is de stof niet te verkrijgen en/of is deze vluchtig.
- (2) De stof kan geanalyseerd worden met huidige analysetechnieken of alleen semi-kwantitatief in screening methode, maar is niet te verkrijgen en/of vluchtig.
- (3) De stof kan met huidige analysetechnieken gemeten worden, is te verkrijgen en niet vluchtig.

TABEL 6 – SELECTIE PRIORITAIRE STOFFEN VOOR PROEFINSTALLATIE ONDERZOEK OP BASIS VAN TOXICITEIT, VERWIJDERING, STOFFEIGENSCHAPPEN EN PRAKTISCHE ZAKEN

Verbinding	Toxiciteit	Verwijdering	Stofeigenschappen	Praktische zaken	Som	Selectie (ja/nee)
2,3-dichloorfenol	2	2	2	1	7	Nee
Aceton	1	3	2	1	7	Nee
Ammonium	3	3	2	3	11	Ja
Aniline	3	2	2	1	8	Ja
Barbital	3	3	2	3	11	Ja
Benzoylecgonine	2	2	1	3	8	Ja
Br-PFOS	ND	3	ND	2	5	Nee
Carbamazepine ^R						Ja
Cocaïne	2	2	1	3	8	Ja
Codeïne	2	3	1	3	9	Ja
Cyclohexanon	1	3	2	1	7	Nee
Diclofenac ^R						Ja
Fenol	2	2	2	1	7	Nee
Furosemide	3	3	1	3	10	Ja
Gabapentine	3	3	2	3	11	Ja
Hydrochloorthiazide	3	3	1	3	10	Ja
MDMA	2	3	2	3	10	Ja
Metazachloor metabolieten	3	3	ND	ND	-	Nee
Metformin ^R						Ja
Metolachloor metaboliet	1	ND	ND	ND	-	Nee
Oxazepam	3	3	1	3	10	Ja
Phenobarbital	3	3	1	3	10	Ja
Propranolol	2	2	1	3	8	Ja
Sucralose	1	3	1	3	8	Ja
Terbutylazine	3	3	1	2	9	Ja
Tetraglyme	3	3	1	2	9	Ja
Tiamuline	2	3	2	1	8	Ja

TPPO	2	3	1	2	8	Ja
Urotropine	1	3	2	2	8	Ja
Pyrazool	3	3	2	2	10	Ja

^R = Referentiestof

TABEL 7 – STOFFEIGENSCHAPPEN REFERENTIESTOFFEN

Stof	MW (g/mol)	Log D pH 7,4	Log K _{ow}	Oplosbaarheid (mg/L)	pKa	Lading	Halfwaardetijd rivier (days)	Ranking
Carbamazepine	236	2,28	2,45	17,66	15,96	N	3,5*10 ⁵	1
Diclofenac	296	1,37	4,51	2,37	4,00 ; 16,40	-1	8,9*10 ⁶	1
Metformin	129	-3,36	-1.40	1*10 ⁶	10,27;12,33	+1	3,6*10 ¹⁰	2

6 Alternatieve zuiveringstechnieken voor recalcitrante stoffen

6.1 Recalcitrante stoffen

In 2005, 2010 en 2015 zijn inventarisaties gemaakt van prioritaire stoffen die mogelijk een bedreiging konden vormen voor de kwaliteit van het oppervlaktewater. Op basis van toxicologische aspecten, verwachte verwijdering in de drinkwaterzuivering, stofeigenschappen, maar ook praktische zaken zoals het kunnen analyseren van de stof, is voor elk jaar (2005, 2010 en 2015) een selectie van prioritaire stoffen gemaakt voor het doseren in het proefinstallatie onderzoek.

Op basis van deze drie selecties is een lijst opgesteld met recalcitrante stoffen welke is weergegeven in Tabel 1 van Bijlage 5. Een stof is gedefinieerd als recalcitrant als deze door geen van de eerder onderzochte processen in het kader van robuustheid zuiveringen (coagulatie, oxidatieprocessen (UV/H₂O₂/O₃), actief kool (GAC/PAC, BGAC) en/of membranen) voor meer dan 20% verwijderd wordt, de verwijdering onzeker is of ongekend is. De selectie van recalcitrante stoffen en bijbehorende stofeigenschappen is weergegeven in Tabel 8.

In dit hoofdstuk wordt de verwijdering van deze recalcitrante stoffen in “alternatieve zuiveringstechnieken” onderzocht op basis van een quick-scan literatuurstudie. Met alternatieve zuiveringstechnieken worden in dit rapport zuiveringstechnieken bedoeld anders dan de eerder onderzochte technieken (actief-kool, oxidatieprocessen of membraanfiltratie). Er moet vermeld worden dat stoffen waarvan de verwijdering met oxidatieprocessen, membranen en actief kool onbekend was in bijvoorbeeld 2005, mogelijk na 2005 wel onderzocht is in de literatuur of in DPWE verband. Voor de volledigheid zullen deze resultaten ook gepresenteerd worden in dit hoofdstuk, hoewel deze niet vallen onder de noemer “alternatieve zuiveringstechnieken” zoals bedoeld in dit hoofdstuk.

Alternatieve zuiveringstechnieken die onderzocht zijn in dit hoofdstuk, zijn onder andere: langzame zandfiltratie, bodempassage (oeverfiltratie), actief-slib proces, membraan bio-reactoren, ionenwisseling, en elektro(di)alyse. Fenton, fotofenton processen en fotocatalytische omzetting zijn buiten beschouwing gelaten omdat deze technieken nog niet op grote schaal worden toegepast. Mogelijk kunnen ook alternatieve adsorbentia toegepast worden in de verwijdering van prioritaire stoffen, maar deze vallen buiten de scope van deze quick-scan literatuurstudie.

TABEL 8 - SELECTIE VAN RECALCITRANTE STOFFEN EN BIJBEHORENDE STOFEIGENSCHAPPEN

Prioritaire stof	MW (g/mol)	Log K _{ow}	Solubility (mg/L)	Log D @ pH 7.4	Charge @ pH 7.4	pKa	Vervluchtiging uit rivier water, t _{1/2} (days)
Acesulfaam K	201	?	?	?	-	3.02	?
Aceton	58	-0.24	10 ⁶	0.09	N	-	0.5
Acrylamide	71	-0.67	6.4 * 10 ⁵	-2.49	ZW	1.69;13.30	2.1 * 10 ⁴
AMPA	186	-3.52	2.2*10 ⁴	-2.99	ZW	1.56;6.08;8.90	6.7 * 10 ¹⁰
Benzotriazole	119	1.44	1.98 * 10 ⁴	1.50	N	0.58; 8.63	181.2
Carbendazim	191	1.52	29	-0.51	-	1.12;2.76; 12.64	1.6*10 ⁶
Cyclohexanon	98	0.81	2.5*10 ⁴	0.90	N	-	2.7
Diatrizoic acid	614	?	?	-2.53	-	3.36;4.20;4.88	?
Diglyme	134	-0.36	10 ⁶	-0.18			1.2*10 ⁴
Dimethenamid	276	2.15	1200	2.45	N	16.73	494.1
Etridiazole	248	3.37	117	2.90	N	-	138.1
Metformin	129	-1.40	10 ⁶	-3.36	+1	10.27;12.33	3.6 * 10 ¹⁰
Methylbenzotriazole	133	1.13	9682	1.31	N	0.50	9.0
NDMA	74	-0.57	10 ⁶	-0.22	N	3.52	11.6
Perchlorate	99	-4.63	10 ⁶	-	N	-	3.3*10 ¹³
Perfluor-octaansulfonzuur (PFOS)	500	?	?	0.66	N	-	?
Perfluor-octaanzuur (PFOA)	414	6.30	0.03	1.82	N	-	0.1
Phthalaten ¹							
Toclofos methyl	301	4.56	1.1	4.40	N	-	0.4
Toluene	92	2.73	526	2.61	N	-	0.05
Trichloroethene	131	2.42	1280	2.57	N	-	0.05
Xylene (o-xylene)	106	3.12	106-178	3.25	N	-	0.05

N = Neutraal, ? = onbekend

¹Phthalaten is een verzamelnaam voor een groep stoffen, waardoor specifieke stoffeigenschappen zonder verdere definiëring niet te bepalen zijn

Metformin

Blair et al. (2015) concludeerde dat metformin effectief verwijderd wordt in een aerob actief-slib systeem (batchreactor gevuld met slib van de afvalwaterzuivering). De maximale influentconcentratie van metformin in het test systeem was 99.000 ng/L. Metformin degradatie lijkt gekenmerkt te worden door een drempelwaarde. Bij concentraties kleiner dan 1.000 ng/L lijkt de degradatie te vertragen of zelfs helemaal te stoppen. Sorptie van metformin aan het actieve-slib, met een sorptie coëfficiënt van $K_d = 3 \text{ L/kg}$, is minimaal. Dit komt overeen met resultaten uit andere studies (Scheurer et al. (2012) en Mrozik et al. (2014)) die slechts een minimale sorptie van metformin konden vast stellen in batch testen met bodemmateriaal.

In een studie van Monsalvo et al. (2014) bleek metformin in een anaerobe membraan bioreactor (lab-schaal, gevoed met synthetisch afvalwater en geïncubeerd met granulair slib van een full-scale reactor waarin afvalwater van een brouwerij behandeld wordt) voor meer dan 99% verwijderd te kunnen worden (influent concentratie = $1525 \pm 263 \text{ ng/L}$, effluent concentratie $< 5 \text{ ng/L}$). In deze studie was dus geen sprake van een drempelwaarde voor degradatie.

Vlokvorming en actieve kool filtratie hebben geen effect op de verwijdering van metformin (Scheurer et al, 2012; Bauerlein et al., 2012). Scheurer et al. (2012) concludeerde dat ozon metformin deels kan omzetten, maar oeverfiltratie en kunstmatige grondwater aanvulling lijken het meest effectief in de verwijdering van metformin. Dit wordt ondersteund door een studie van Mrozik et al. (2014) waarin metformin een half-waarde tijd van $t_{1/2} = 1 - 5 \text{ d}$ had onder aerobe condities. Onder anaerobe condities was de biodegradatiesnelheid niet vast te stellen, maar er kon geconcludeerd worden dat metformin niet snel en ook niet volledig zou worden afgebroken onder anaerobe condities. Bauerlein et al. (2012) toonde aan dat sorptie van metformin aanzienlijk was op kationenwisselaar materiaal.

Uit het proefinstallatie onderzoek uitgevoerd in 2012-2013 in het kader van het DPW Robuustheidsonderzoek is gebleken dat metformin slecht wordt verwijderd ($< 10\%$) met poederkool plus snelle zandfiltratie en iets effectiever met ozon (10-15%) (Hofs et al. 2014). Het biologisch actieve kool filter achter de ozon stap was in staat metformin te verwijderen voor $> 99\%$. UV/ H_2O_2 bleek enigszins effectiever met verwijderingspercentages van 20-45%. Het actieve kool filter achter het UV/ H_2O_2 proces bewerkstelligden een verwijdering van 90%. Omgekeerde osmose haalde een verwijdering van 85%.

Het lijkt er op dat metformin zowel met ionenwisselaar, UV/ H_2O_2 +GAC, O_3 + BAKF, RO als bodempassage omgezet of verwijderd kan worden in de drinkwaterzuivering. Echter, het verwijderingsrendement in de hiervoor genoemde processen is zeer afhankelijk van de waterkwaliteit en de proces parameters. Daarom is er meer onderzoek nodig naar metformin om te zien hoe en in welke mate deze stof verwijderd wordt in de drinkwaterzuivering.

Cyclohexanon

Geen studies te vinden.

Diglyme

Voor de verwijdering van diglyme met zuiveringsprocessen zijn slechts twee studies gevonden. Stepien et al. (2013) onderzochten de verwijdering van hydrofiele ethers (diglyme, triglyme, en tetraglyme) tijdens oeverfiltratie en zij concludeerde persistent gedrag van deze

stoffen. Bertelkamp et al. (2016) ontwikkelden een voorspellend model voor de verwijdering van organische microverontreinigingen tijdens oeverfiltratie gebaseerd op een laboratoriumschaal kolom studie. Dit model werd gevalideerd met velddata. Het model voorspelde persistent gedrag voor diglyme tijdens bodempassage. Uit de velddata werd een gedeeltelijke verwijdering van diglyme geobserveerd, maar dit was waarschijnlijk het resultaat van een meet/analyse fout.

Daarnaast is diglyme experimenteel onderzocht in het kader van het DPWE onderzoek in 2005-2009. Hieruit bleek dat oxidatieprocessen (UV/H₂O₂ en O₃) weinig tot geen effect hadden op de verwijdering van diglyme, maar de verwijdering met omgekeerde osmose en biologisch actief kool was veel effectiever (60-80% omgekeerde osmose en 80-100% biologische actief kool).

Gebaseerd op deze twee studies en het experimenteel werk in het kader van DPWE 2005-2009 lijkt diglyme dus zeer moeilijk afbreekbaar tijdens bodempassage en oxidatieve processen ,maar mogelijk wel goed te verwijderen met omgekeerde osmose en biologisch actief kool. Verder onderzoek is nodig naar het effect van de waterkwaliteit op de verwijdering van diglyme in processen zoals biologisch actief kool en omgekeerde osmose.

Diatrizoic acid (diatrizoate in anionic form)

De resultaten gevonden in de literatuur zijn tegenstrijdig wat betreft de verwijdering van diatrizoic acid. Zo heeft Kormos *et al.* (2010) geen transformatie van diatrizoic acid ($C_0 = 1$ g/L) waargenomen in aerobe water-bodem materiaal batchexperimenten, terwijl Kalsch *et al.* (1999) wel omzetting van deze stof hebben geobserveerd ($C_0 = 35$ mg/L). Dit verschil kan veroorzaakt zijn door het verschil in beginconcentratie van de stof of het type bacteriën aanwezig in het bodemmateriaal. Ook in actief-slib processen is er geen eenduidige verwijdering waar te nemen. Zo zagen Kalsch et al. (1999) geen omzetting van diatrizoic acid in actief-slib (zowel aerob als anaerob), maar Haiss et al. (2006) zagen wel omzetting in een batch test met gemeentelijk actief-slib. Hieruit blijkt dat ook het type slib een effect heeft op de verwijdering van diatrizoic acid.

Schittko et al. (2004) onderzocht de verwijdering van diatrizoic acid tijdens full-scale anoxische oeverfiltratie en nam een afname in concentratie van 83% waar gezien vanaf het meer tot aan de drinkwater put. De verwijdering van diatrizoic acid lijkt dus mogelijk met bodempassage processen.

Tevens is uit een studie van Lekkerkerker *et al.* (2009) gebleken dat deze stof ook zeer goed verwijderd (>90%) wordt in een pilot-schaal UV/H₂O₂ proces (13.250 J/m² en 12 ppm H₂O₂). Met O₃/H₂O₂ bleek de verwijdering van diatrizoic acid minder, namelijk 10-45%.

Over de verwijdering met membranen zijn geen studies gevonden.

Gebaseerd op dit minimale aantal studies lijkt het dus mogelijk deze stof te verwijderen uit het ruwe water, met bodempassage of geavanceerde oxidatie. Echter moet hier wel bij vermeld worden dat meer onderzoek nodig is voordat er algemene conclusies getrokken kunnen worden.

Acesulfaam K

Burke et al. (2014) heeft de afbraak van acesulfaam onderzocht in lab-schaal kolommen die de biologisch actieve (hyporheic) zone van het oeverfiltratie proces simuleren.

Voedingswater was het oppervlakte water van dezelfde site als waar het bodemmateriaal (gebruikt om de kolommen te vullen) vandaan kwam. De combinatie van oxische en nitraat reducerende condities resulteerde in een halfwaardetijd van $t_{1/2} = 5$ uur. Foolad et al. (2015) hebben onderzoek gedaan naar de verwijdering van acesulfaam tijdens bodempassage van afvalwater gesimuleerd met lab-schaal kolommen. De verwijdering in de abiotische kolommen (sorptie) was ongeveer 6%, terwijl de verwijdering in de biotische kolommen ongeveer 12% was onafhankelijk van de gedoseerde acetaat concentratie. Dit laat zien dat acesulfaam zich zeer persistent kan gedragen. Het verschil in afbraak wordt mogelijk veroorzaakt door de verschillen in voedingswater, microbiële populatie of redox condities die aanwezig waren in de kolommen.

Scheurer et al. (2010) bestudeerden de verwijdering van acesulfaam in zes full-scale zuiveringen. Acesulfaam bleek niet biodegradeerbaar tijdens oeverfiltratie onder aerobe condities. Een betere verwijdering van acesulfaam werd waargenomen tijdens het ozon proces (18-60%) en door middel van actieve koolfiltratie (11-86%). Tran et al. (2014) analyseerden de verwijdering van acesulfaam door middel van nitrificatie in biologisch afvalwaterzuiveringsprocessen. Batch experimenten lieten zien dat de verwijdering van acesulfaam slecht was. In een latere studie hebben Tran et al. (2015) gekeken naar acesulfaam verwijdering in een full-scale zuivering, maar ook hier werd geen verwijdering geobserveerd ten gevolge van de biologisch zuiveringsprocessen.

Uit het proefinstallatie onderzoek uitgevoerd in 2012-2013 in het kader van het DPW Robuustheidsonderzoek is gebleken dat acesulfaam K slecht wordt verwijderd (<10%) met poederkool plus snelle zandfiltratie en iets effectiever met ozon (40%) (Hofs et al. 2014). Het biologisch actieve kool filter achter de ozon stap was in staat acesulfaam te verwijderen van 70-90%. UV/H₂O₂ en omgekeerde osmose bleken effectiever met verwijderingspercentages van 90-95% en >99%, respectievelijk. Het actieve kool filter achter het UV/H₂O₂ proces bewerkstelligden een verwijdering van slechts 15%.

De resultaten wat betreft biologische verwijdering (tijdens bodempassage maar ook tussen bodempassage en actief-slib processen) zijn dus tegenstrijdig. Membraanfiltratie en UV/H₂O₂ lijken in staat acesulfaam vergaand te verwijderen. Acesulfaam lijkt daarmee niet zeer persistent. De verwijdering van acesulfaam vereist nog verder onderzoek wat betreft het effect van de waterkwaliteit en procescondities die een cruciale rol spelen in het verwijderingsrendement van de verschillende processen. Hierbij moet nog wel vermeld worden dat acesulfaam-K voor het drinkwater geen grote bedreiging zal vormen aangezien de zoetstof veelvuldig geconsumeerd wordt in thee/koffie in concentraties die hoger zijn dan aanwezig in het drinkwater.

Xylene en Toluene

De studies die de verwijdering van xylene en toluene in waterzuiveringsprocessen hebben onderzocht zijn zeer beperkt. Arvin et al. (2004) hebben de verwijdering van o-xylene en p-xylene onderzocht in een pilot-schaal biologisch actief zandfilter. Het zandfilter was in staat influent concentraties van 8.5 µg/L te reduceren tot 0.05 - 0.1 µg/L. Dit werd ondersteund door een onderzoek van Voice et al. (1992) die concludeerde dat de verwijdering van toluene en xylene in een biologisch actief koolfilter voornamelijk wordt bewerkstelligd door biodegradatie. Verder zijn er geen studies gevonden die kijken naar de verwijdering van xylene en toluene door middel van membraanfiltratie of ozon. Daarnaast zijn er veel bioremediatie studies van verontreinigde bodems. Deze worden vaak gesimuleerd in bioreactoren die geïnoculeerd worden met een bacteriestam die gecultiveerd is op één of meerdere van deze stoffen (Zein et al., 2006; Zein et al., 2006b; Sedran et al., 2004). Deze

resultaten zijn moeilijk te vertalen drinkwaterzuiveringsprocessen. Er is dus meer onderzoek nodig naar deze twee stoffen om generieke uitspraken te kunnen doen over hun al dan niet recalcitrante karakter.

Aceton

Slechts één studie is gevonden die heeft gekeken naar de verwijdering van aceton. Zein et al. (2006) onderzochten de verwijdering van aceton in een bioreactor (aerobe condities) geïnoculeerd met een bacteriestam die gecultiveerd zijn op MTBE en BTEX. De bioreactor had een volume van 8 m³ en was voorzien van 30 membraanmodules waar biomassa aan kon hechten. Aceton werd voor meer dan 99% verwijderd (influent concentratie 466 µg/L). De verwijdering van aceton met membraanfiltratie, ozon, bodempassage, actieve kool en andere zuiveringsprocessen is onbekend en zal dus verder onderzocht moeten worden.

Acrylamide

Acrylamide is een grondstof voor het vervaardigen van polyacrylamide dat gebruikt wordt als flocculant in afvalwaterzuiveringsprocessen (Gao et al., 2015). Er zijn haast geen studies gedaan naar de verwijdering van deze stof in waterzuiveringsprocessen. Gao et al. (2015) rapporteerde de verwijdering van acrylamide door middel van phytoremediation (afbraak gefaciliteerd door planten). Hoewel acrylamide op deze manier verwijderd lijkt te worden, wordt dit proces nog niet op grote schaal toegepast in de drinkwaterzuiveringen. Het is mogelijk wel een verwijderingsmechanisme tijdens oeverfiltratie waarbij er planten op de oever staan. Meer onderzoek is nodig om inzicht te krijgen in de mogelijke verwijdering van acrylamide tijdens drinkwaterzuiveringsprocessen.

Dimethenamid

Er zijn weinig studies te vinden die het gedrag van dimethenamid in zuiveringsprocessen onderzoeken. Coagulatie (aluminium- en ijzerchloride) toont slechts minder dan 10% verwijdering van dimethenamid (Hladik et al., 2005). Sorptie van dimethenamid met PAC lijkt wel mogelijk (Hladik et al., 2005). Full-scale oeverfiltratie verwijderd dimethenamid voor ongeveer 36% (Verstraeten et al., 2002). Ozon lijkt het meest effectief met een bijna complete verwijdering (ozon 3 mg/L, 30 minuten) in batch testen op lab-schaal en ongeveer 91% in een full-scale zuivering (ozon 1.5 mg/L, 20 minuten) (Hladik et al., 2005; Verstraeten et al., 2002). Op basis van deze twee studies lijkt verwijdering van dimethenamid mogelijk, maar verder onderzoek is nodig om generieke conclusies te kunnen trekken en de verwijdering van deze stof in andere zuiveringsprocessen (zoals membraanfiltratie) vast te stellen.

Etridiazole

Er zijn geen studies gevonden die de verwijdering van etridiazole onderzoeken in zuiveringsprocessen.

Benzotriazole en methylbenzotriazole

Alotaibi et al. (2015) hebben een literatuuroverzicht gepresenteerd over de verwijdering van benzotriazole en 5-methylbenzotriazole. Beide stoffen worden gekenmerkt door zwakke sorptie ($K_d = 0.09 - 6.0$ L/kg) en een halfwaardetijd van $t_{1/2} = 14$ tot 315 dagen in afvalwater en bodemmateriaal.

Hubner et al. (2012) onderzochten verwijdering benzotriazole met pilot-schaal ozon (8 g/h) en bodempassage (langzaam zand filter, $A = 1.4 \text{ m}^2$). Benzotriazole werd voor ~85% verwijderd met ozon, terwijl de combinatie van ozon en langzame zandfiltratie eenzelfde rendement opleverde. Dit laat zien dat bodempassage waarschijnlijk weinig tot geen effect heeft op de verwijdering van benzotriazole.

Reemtsma et al. (2010) onderzocht de verwijdering van benzotriazoles (1H-benzotriazole (BTri), Tolyltriazoles (TTri)) in full-scale afvalwaterzuiveringen in Duitsland. De overall verwijdering varieerde van 29 - 58 (BTri), 19-69 (5-TTri), tot 3-34% (4-TTri). De combinatie van flocculatie/snelle zandfiltratie voor het behandelen van tertiair effluent bleek alleen effectief voor 5-TTri, echter door het doseren van poederkool werden alle drie de stoffen verwijderd voor 81% of meer. Oeverfiltratie was in staat om een deel te verwijderen maar is de meeste gevallen waren deze drie stoffen nog aanwezig boven de detectielimiet na oeverpassage. Met ozon (1mg/mg DOC) is een bijna complete verwijdering van BTri & TTri mogelijk (Weiss et al., 2006).

Uit het proefinstallatie onderzoek uitgevoerd in 2012-2013 in het kader van het DPW Robuustheidsonderzoek is gebleken dat 4-methyl-1H-benzotriazol en 5-methyl-1H-benzotriazol redelijk worden verwijderd (40-65%) met poederkool plus snelle zandfiltratie en variërend van ≤ 10 -60% met omgekeerde osmose (Hofs et al., 2014). Oxidatieve processen zoals UV/H₂O₂ en ozon bleken effectiever met verwijderingspercentages van 70-90%. Het na geschakelde actieve kool (na UV/H₂O₂) of biologisch actieve kool filter (na O₃) realiseerde een verwijdering van 90- ≥ 99 %.

Gebaseerd op dit beperkte aantal studies, lijken poederkool en oxidatieve processen het meest effectief voor de verwijdering van benzotriazole en methylbenzotriazole. Over de verwijdering van deze stoffen met membraanfiltratie is minder bekend, maar dit lijkt ook minder effectief dan de hiervoor genoemde processen. Verder onderzoek zal moeten uitwijzen in hoeverre de verschillende zuiveringsstappen (ozon, poederkool, membraanfiltratie) en eventueel combinaties van stappen in staat zijn benzotriazole en methylbenzotriazole te verwijderen.

Carbendazim

Studies die onderzoek doen naar de verwijderingsmechanismes van carbendazim in zuiveringsprocessen zijn zeer beperkt. Campo *et al.* (2013) lieten zien dat carbendazim haast niet verwijderd wordt in rioolwaterzuiverings installaties in Spanje. Schoonenberg Kegel *et al.* (2010) hebben laten zien dat carbendazim zeer goed verwijderd (97-99%) wordt in een pilot-schaal RO-GAC opstelling.

Net als diglyme is carbendazim ook in het kader van het DPWE 2005-2009 robuustheid zuivering onderzocht in proefinstallaties. Hieruit bleek dat carbendazim goed verwijderd kan worden met poederkool (80-100%), nanofiltratie (60-80%), omgekeerde osmose (60-100%). UV/H₂O₂ (60-80%), en O₃ (80-100%).

Carbendazim lijkt dus goed te verwijderen met membraanfiltratie, oxidatieprocessen en actief kool (zowel granulair als poeder). Verwacht kan worden dat carbendazim geen persistent gedrag zal tonen in de drinkwaterzuivering. De exacte verwijdering zal afhangen van lokale waterkwaliteit en proces parameters en die effecten vereisen verder onderzoek.

Perchlorate

Srinivasan et al. (2009) heeft een uitgebreide review geschreven over de verwijdering van perchloraat met verschillende zuiveringsprocessen. Deze studie concludeerde dat actieve kool niet erg effectief is voor de verwijdering van perchloraat, tenzij het als maatwerk oplossing wordt gebruikt door het kool bijvoorbeeld voor te beladen met specifieke materialen (cetyltrimethylammonium chloride, iron-oxalic acid, ammonia) waardoor de eigenschappen van het kool veranderen en de perchloraat verwijdering verbeterd wordt. Ionenwisselaar is op dit moment de meest gebruikte methode om perchloraat uit het drinkwater te verwijderen (Darracq et al., 2014; Chen et al., 2012).

Yoon et al. (2009) onderzocht de verwijdering van perchloraat met ultra-/nanofiltratie membranen en omgekeerde osmose. De verschillende membranen werden onderzocht met een bench-scale cross-flow flat sheet filtratie systeem. Perchloraat werd voor verschillende pH (4-10) als volgt verwijderd: 90-95% met omgekeerde osmose, 45-75% met nanofiltratie en voor 30-55% met ultrafiltratie. Hoewel deze lab-schaal resultaten niet één op één vertaald kunnen worden naar een full-scale installatie, lijkt het mogelijk om perchloraat effectief te kunnen verwijderen met omgekeerde osmose.

Microbiële degradatie van perchloraat (meestal onder anaerobe condities) is gerapporteerd in lab-schaal en pilot-schaal studies (bioreactor gevuld met zand of plastic materiaal, biologisch actieve kool filters) (Min et al., 2004; Dugan et al., 2009; Kim et al., 2001; Brown et al., 2003; Logan et al., 2000), maar is ook uitvoerig getest in full-scale toepassingen [Srinivasan, 2009]. Voor een goede omzetting is vaak wel een externe electron donor (bijvoorbeeld acetaat) (Brown et al., 2003; Kim et al., 2001). De meeste van deze studies zijn uitgevoerd met hoge initiële perchloraat concentraties (10 µg/L - 20 mg/L) en het is onzeker of deze resultaten één op één vertaald kunnen worden naar biologische processen in de drinkwaterzuivering omdat de perchloraat concentraties daar vaak vele malen lager zijn (ng/L - low µg/L).

Uit dit beperkte aantal studies kan geconcludeerd worden dat ionenwisselaar, biologische omzetting en membraanfiltratie effectief kunnen zijn in het verwijderen van perchloraat. Echter is er aanvullend onderzoek nodig om onder meer het effect van zeer lage initiële perchloraat concentraties (ng/L - µg/L) op de biologische omzetting te bepalen.

Perfluorooctaan zuur (PFOA) en Perfluor-octaansulfonzuur (PFOS)

Appleman et al. (2014) heeft de verwijdering van PFOA en PFOS onderzocht in full-scale zuiveringen in de Verenigde Staten. Uit deze resultaten bleek dat coagulatie, granulaire filtratie, micro-, en ultra filtratie, beluchting, oxidatie (permanganaat, UV/H₂O₂), en desinfectie weinig tot geen effect lijken te hebben op de verwijdering van PFOA en PFOS. Anionen wisselaar, granulair actieve kool en omgekeerde osmose bleken wel in staat PFOA en PFOS te verwijderen, met verwijderingspercentages variërend van 73-76%, >48->92%, >47->98% (AIX, GAC, RO) voor PFOA en >89->95%, >90->94%, >96->98% (AIX, GAC, RO) voor PFOS.

Eschauzier et al. (2011) rapporteerde ook een goede verwijdering (98%) van PFOS met GAC in een full-scale zuivering, maar een minder goede verwijdering (40%) van PFOA met GAC.

De effectieve verwijdering van PFOS en PFOA met GAC en RO wordt bevestigd door een studie van Flores et al. (2013). Flores et al. (2013) demonstreerde een verwijdering van 64 ± 11% en 45 ± 19% voor PFOS en PFOA met GAC, respectievelijk. Omgekeerde osmose werd gekarakteriseerd door een verwijdering van ≥99% voor beide componenten. In dezelfde

studie werd ook PFOA en PFOS verwijdering bewerkstelligd door omgekeerde osmose vergeleken met omgekeerde electro dialyse. Deze laatste bleek minder efficiënt dan omgekeerde osmose.

Ook Rahman et al. (2014) concludeerden dat granulaire actieve kool, ion exchange en hoge druk membraanfiltratie de meest effectieve zuiveringstechnieken zijn voor het verwijderen van PFOS en PFOA.

In het proefinstallatie onderzoek in het kader van DPW Robuustheid zuivering in 2008 was de verwijdering van PFOA en PFOS door middel van ozon en UV-oxidatie zeer gering (<10%) (Beerendonk et al., 2008). Ook de verwijdering met actieve kool op lab-schaal was niet zeer effectief, maar leek onder praktijk condities geen probleem te moeten zijn.

Uit het proefinstallatie onderzoek uitgevoerd in 2012-2013 in het kader van het DPW Robuustheidsonderzoek is gebleken dat PFOS en PFOA slecht worden verwijderd (<10%-25%) met poederkool plus snelle zandfiltratie, UV/H₂O₂ en O₃ (Hofs et al., 2014). Het GAC filter achter het UV/H₂O₂ proces verwijderd PFOS en PFOA wel voor meer dan 95%. Het biologisch actieve koolfilter achter de ozonstap verwijdert beide stoffen voor ongeveer 85-95%. RO lijkt het meest effectief voor PFOA en PFOS verwijdering (>99%).

Voor PFOS en PFOA waren aanzienlijk meer studies beschikbaar dan voor de overige stoffen onderzocht in dit hoofdstuk. Doordat een redelijk tot goede verwijdering van beide stoffen geobserveerd wordt in verschillende zuiveringsprocessen (omgekeerde osmose, actief-kool en ionenwisselaar) is de verwachting dat PFOA en PFOS zich niet zeer persistent zullen gedragen in drinkwaterzuiveringen die twee of meer van deze processen opereren. Echter moet er wel rekening mee worden gehouden dat beide stoffen zowel lineaire als vertakte isomeren hebben en dat er nog maar weinig inzicht is in het gedrag van deze isomeren. Eschauzier (2013) heeft bijvoorbeeld laten zien dat lineaire isomeren beter adsorberen dan de vertakte variant. Verder onderzoek is nodig om meer inzicht te krijgen in de verwijdering van deze isomeren in de verschillende zuiveringsprocessen.

Toclofos methyl

Er zijn haast geen literatuurstudies te vinden aangaande de verwijdering van toclofos-methyl. Het Minnesota Department of Agriculture heeft een kleine review gepubliceerd over toclofos-methyl waarin vermeld staat dat deze stof een halfwaardetijd $t_{1/2} = 40$ dagen heeft onder aerobe omstandigheden in de bodem [MDA, 2013]. De halfwaardetijd in water (via hydrolyse) is $t_{1/2} = 153$ dagen [MDA, 2013]. Adsorptie kan ook een belangrijke rol spelen in de verwijdering van deze stof aangezien toclofos-methyl gekarakteriseerd wordt door een $K_{oc} = 1600 - 6100$ L/kg [MDA, 2013]. Aangezien er vrijwel niets bekend is over toclofos methyl, is aanvullende onderzoek vereist.

Trichloroethene

McNab et al. (2000) hebben de in-situ reductieve dehalogenatie van trichloroethene onderzocht op een test-site. Hieruit bleek een zeer goede verwijdering mogelijk (93-99%), maar de praktische toepasbaarheid in full-scale zuiveringen dient verder onderzocht te worden.

Yangali et al. (2008) onderzochten de verwijdering van trichloroethene met verschillende lab-schaal RO/NF flat-sheet membranen in een test cel ($A_{mem} = 135.8$ cm²). De verwijdering van trichloroethene met membranen in deze opzet was gering 0-33%.

Li et al. (2007) concludeerde dat het lab-schaal UV/H₂O₂ proces een efficiënte verwijdering (twee orde groottes verwijdering in minder dan 10 minuten) van trichloroethene kon bewerkstelligen. Topudurti et al. (1994) lieten zien dat UV/H₂O₂ (onder de naam peroxidepure™) in het veld in staat was om de concentratie trichloroethene in het grondwater (1000 µg/L) voor meer dan 99.9% te verwijderen.

Gebaseerd op deze studies lijkt UV/H₂O₂ een veelbelovend zuiveringstechniek voor trichloroethene, maar verder onderzoek is noodzakelijk om generieke conclusies te trekken en ook de verwijdering van trichloroethene in andere zuiveringsprocessen vast te stellen (bodempassage, actief-kool).

AMPA

Jönsson et al. (2013) heeft een uitgebreid literatuur overzicht geschreven over de verwijdering van AMPA tijdens verschillende zuiveringsprocessen. Samengevat werd het volgende geconcludeerd: AMPA wordt goed verwijderd tijdens oeverfiltratie zowel onder aerobe als anaerobe condities met verwijderingspercentages variërend van 25 tot 95%. Coagulatie bewerkstelligde een verwijdering van AMPA variërend van 20 tot 85% afhankelijk van het type water, type/concentratie coagulant en procesvoering. Langzame zandfiltratie was ook effectief voor de verwijdering van AMPA (>80% verwijdering) zoals beschreven in Hopman et al. (1995). Ozon zorgt voor een verwijdering van AMPA van ongeveer 25 - 95%, terwijl UV straling alleen geen effect lijkt te hebben op de omzetting van AMPA. Geavanceerde oxidatieprocessen gebaseerd op ozon (O₃/H₂O₂) kunnen dus AMPA verwijderen, maar die gebaseerd op UV lijken geen AMPA te verwijderen. Sorptie op actieve kool varieert van 20-70%, maar dit geldt met name voor verse kolen waardoor het opereren van actieve koolprocessen voor de verwijdering van AMPA dus niet praktisch toepasbaar lijkt in zuiveringen (dit zou leiden tot te vaak regenereren en dus hoge operationele kosten).

Boucherie *et al.* (2010) demonstreert dat een pilot ozoninstallatie (ozon: 1.2-2.3 g/m³, debiet: 12 m³/h, pH = 7.3, Temperatuur = 16.9-17.7 °C, UV₂₅₄ = 0.143-0.184 cm⁻¹) effectief is in de verwijdering van AMPA (~86%), maar dat GAC geen effect lijkt te hebben op de AMPA verwijdering. Dit laatste komt overeen met de conclusie getrokken in de studie van Jönsson et al. (2013).

AMPA lijkt verwijderd te kunnen worden door een aantal verschillende zuiveringsprocessen (oeverfiltratie, coagulatie, langzame zandfiltratie, ozon). Daarmee lijkt AMPA geen probleemstof te zijn voor drinkwaterzuiveringen. Echter is het onduidelijk of één proces of een combinatie van processen een complete verwijdering van AMPA kunnen bewerkstelligen. Daarnaast is de verwijdering vaak afhankelijk van proces parameters en de waterkwaliteit, die beide zeer sterk uit een kunnen lopen tussen zuiveringen. Aanvullend onderzoek naar AMPA in de desbetreffende drinkwaterzuivering is dus vereist.

Phthalaten

Bergé et al. (2012) onderzochten de verwijdering van enkele phthalaten (ditethyl phthalate, Di-n-butyl phthalate, butyl benzyl phthalate en di-(2-ethylhexyl) phthalate) in een full-scale afvalwaterzuivering. Afhankelijk van het type phthalate worden deze door middel van coagulatie (ijzerchloride)/flocculatie (anionische polymeren) verwijderd variërend van 10% tot 70%. Een biologische zuiveringsstap (nitrificatie/denitrificatie) verwijdert de diverse phthalaten beter, namelijk 70% - 85%. Deblonde et al. (2011) hebben gekeken naar de verwijdering van phthalaten (diethyl phthalate (DEP), dibutyl phthalate (DBP), benzyl butyl phthalate (BBP), di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), dimethyl phthalate (DMP), diisobutyl

phthalate (DIBP)) in full-scale afvalwaterzuiveringen. De verwijdering is berekend op basis van de influent en effluent concentratie voor het actieve slib proces. De verwijdering van alle phthalaten lag boven de 90%.

Cases et al. (2011) analyseerde de verwijdering van diethyl phthalate (DEP), dibutyl phthalate (DBP), benzyl butyl phthalate (BBP), en bis-(2-ethylhexyl) phthalate (BEHP) in een full-scale afvalwaterzuivering bestaande uit conventionele zuivering (pre-treatment, primaire bezinktank, biologische zuivering, secundaire bezinktank) en tertiaire zuivering (coagulatie, flocculatie en zand filtratie). Daarnaast werd een MBR pilot plant geopereerd bestaande uit een denitrificatie tank, beluchtingstank en dan een membraanstap (hollow fibre of flat sheet). Het influent voor deze MBR was het effluent uit de primaire bezinktank. De verwijdering van DEP, DBP, BBP en BEHP in de conventionele zuivering plus tertiaire behandeling was $59 \pm 41\%$, (gemiddelde \pm standaard deviatie) $64 \pm 56\%$, $80 \pm 28\%$, $76 \pm 38\%$, respectievelijk. Voor de MBR-Flat Sheet was dit $79 \pm 33\%$ (DEP), $87 \pm 19\%$ (DBP), $98 \pm 5\%$ (BBP) en $56 \pm 31\%$ (BEHP). En voor de MBR-Hollow Fibre was dit $69 \pm 25\%$ (DEP), $97 \pm 1\%$ (DBP), $89 \pm 12\%$ (BBP) en $57 \pm 44\%$ (BEHP). De verwijdering van de phthalaten lijkt dus iets hoger te zijn in de pilot-schaal MBR vergeleken met de full-scale conventionele plus tertiaire zuivering.

De studies hierboven beschreven zijn specifiek toegespitst op de verwijdering van phthalaten in afvalwaterzuiveringen en dan met name het biologisch actieve slib proces. Het is zeer goed mogelijk, maar nog niet onderzocht, dat phthalaten ook in biologische processen in de drinkwaterzuivering verwijderd worden. Tevens is de verwijdering van deze stoffen door middel van geavanceerde oxidatieprocessen, bodempassage of membraanfiltratie ongekend. Daaruit blijkt duidelijk dat verder onderzoek vereist is voor deze stofgroep.

NDMA

De resultaten voor NDMA verwijdering door middel van bodempassage zijn tegenstrijdig. Zo heeft Patterson et al. (2011) de verwijdering van NDMA onderzocht in pilot-schaal kolommen die bodempassage simuleerden onder aerobe en kunstmatig verkregen anaerobe condities. NDMA werd onder beide condities niet afgebroken. ($t_{1/2} > 50$ dagen). Sorptie was nihil met een retardatiefactor voor NDMA gelijk aan 1.

In een andere studie hebben Patterson et al. (2012) in een aeroob microkosmos experiment de halfwaardetijd van NDMA bepaald. Deze was gelijk aan $t_{1/2} = 8 \pm 2$ dagen, met een adaptatieperiode van ongeveer 10 dagen. Onder anaerobe condities was de halfwaardetijd van NDMA gelijk aan $t_{1/2} = 29 \pm 2$ of 46 ± 7 dagen (afhankelijk van de verblijftijd van het water). De startconcentratie van NDMA in de microkosmos experimenten was 560 ng/L. Indien er een hogere concentratie NDMA werd gespiked (590.000 ng/L versus 200 ng/L) in een kolom experiment, nam de halfwaardetijd van NDMA met een factor 2-12 toe.

In een batch experiment dat artificial recharge and recovery simuleert, werd NDMA verwijderd tot onder de detectielimiet (5 ng/L) al na 12 dagen (initiële NDMA concentratie ~ 500 ng/L). Drewes et al. (2006) bepaalde een halfwaardetijd voor NDMA van $t_{1/2} = 1.4$ dagen onder anoxische condities in een kolomstudie. Zhou et al. (2009) rapporteerde een halfwaardetijd van $t_{1/2} = 69.4$ dagen in een veld studie.

Daarnaast zijn er nog een aantal alternatieve zuiveringstechnieken effectief gevonden in de verwijdering van NDMA. Webster et al. (2013) hebben gekeken naar de verwijdering van NDMA in een gefluïdiseerd bed reactor (op kokosnoot schillen gebaseerde GAC) geïnoculeerd met *Rhodococcus ruber* ENV425. Hiermee bleek een verwijdering mogelijk van 10 - 20 $\mu\text{g/L}$ tot < 100 ng/L. Onder optimale condities wat betreft het hydraulische

verblijftijd en het doseren van zuurstof en propaan was een NDMA verwijdering tot minder dan 10 ng/L mogelijk. Ook bleek NDMA verwijdering mogelijk in een batch experiment uitgevoerd door Tezel et al. (2011). De batches voorzien van een methanogene bacteriecultuur ontwikkelt met een inoculum verkregen uit een mesofiele anaërobe vergister (gemeentelijk afvalwater) en H₂ als electron donor. Er werd een verwijdering van 75% NDMA waargenomen na 52 dagen.

UV straling lijkt de meest effectieve zuiveringsstap voor NDMA verwijdering. James et al. (2014) rapporteerde een hoge verwijdering (>98%) van NDMA in een pilot-schaal UV/H₂O₂ proces. Wols en Hofman-Caris (2012) en Hofman-Caris et al. (2012) concludeerde dat NDMA voornamelijk wordt verwijderd door direct fotolyse.

Gebaseerd op bovenstaande studies kan geconcludeerd worden dat NDMA afbraak in bodempassage kan plaatsvinden, maar dit afhankelijk is van lokale condities aangezien de stof soms ook als persistent gerapporteerd wordt. Echter, kan NDMA zeer effectief verwijderd worden met UV fotolyse en deze stof zal daarom dus ook niet als recalcitrant aangemerkt hoeven te worden.

7 Aanbevelingen

7.1 Selectie prioritaire stoffen proefinstallatie onderzoek

Op basis van toxicologische aspecten, de verwijdering van prioritaire stoffen in de zuivering, stofeigenschappen, en praktische zaken zoals analyseerbaarheid zijn er 23 stoffen uit Tabel 6 geselecteerd die interessant zijn voor verder onderzoek in het kader van het project robuustheid zuivering prioritaire stoffen. Dit zijn de stoffen die een totaalscore van 8 of hoger hadden. Een totaalscore van 8 betekent dat een stof in drie van de vier categorieën een maximale score had. Deze score is vastgesteld als grenswaarde waarbij een stof interessant is voor verder onderzoek in de proefinstallaties.

Drie van deze 23 stoffen (carbamazepine, diclofenac, en metformin) worden gebruikt als referentiestoffen. Dit betekent dat deze stoffen in het vorige onderzoek (2010) robuustheid zuivering ook al zijn onderzocht.

De robuustheidstesten zullen in 2016 verder vormgegeven worden. Mochten er tussentijds nog nieuwe interessante stoffen aangemerkt worden (zoals onder andere de voorgestelde stoffen in Bijlage II), dan zullen deze stoffen in de overweging meegenomen moeten worden.

Verdere aanbevelingen voor de volgende cyclus waarin een selectie gemaakt moet worden van prioritaire stoffen voor proefinstallatieonderzoek zijn:

1. hoe om te gaan met stoffen die wel geselecteerd zijn in een vorige cyclus, maar uiteindelijk niet zijn meegenomen in proefinstallatie onderzoek;
2. de mogelijkheid om een stof te analyseren is nu grotendeels gebaseerd op de mogelijkheid om deze bij KWR te analyseren. Dit is gedaan met het idee dat KWR een onderzoeksinstituut is dat continu investeert in het ontwikkelen van technieken voor nieuwe stoffen. Dit betekent echter niet dat sommige specifieke stoffen die niet geanalyseerd kunnen worden bij KWR, wellicht wel geanalyseerd kunnen worden bij andere laboratoria. Dit aspect dient meegenomen te worden in de volgende cyclus.
3. indien de verwijdering of de eigenschappen van een stof onbekend zijn, wordt er met de huidige methodiek een "ND" (=No Data) toegekend aan de stof (getalswaarde = 0). In volgende cycli moet besproken worden hoe deze ND beter kan worden meegenomen in de som van de verschillende categorieën.

7.2 Recalcitrante stoffen

Op basis van rapportages van de vorige cycli zijn een aantal recalcitrante stoffen gedefinieerd (H6).

Recente studies hebben laten zien dat een aantal van deze stoffen (bijv. acesulfaam, AMPA, (methyl)benzotriazole, carbendazim, diatrizoic acid, diglyme, dimethenamid, metformin, perchlorate, PFOA, PFOS, trichloroethene) toch goed te verwijderen lijken met de eerder onderzochte technieken in het kader van robuustheid zuivering zoals geavanceerde oxidatie, membraanfiltratie etc. Echter, is het aantal studies dat gedaan is, vaak te beperkt om generieke conclusies te trekken. Daarbij komt dat de verwijdering van prioritaire stoffen in veel processen afhankelijk is van de waterkwaliteit en proces parameters, die per zuivering sterk kunnen verschillen. Daarom is voor deze stoffen extra onderzoek noodzakelijk.

Voor NDMA is inmiddels bekend dat deze zeer goed te verwijderen is met UV fotolyse. Deze stof zal dus niet langer als recalcitrant gedefinieerd te hoeven worden.

Tenslotte is er voor een aantal stoffen (aceton, acrylamide, benzotriazole, cyclohexanon, etridiazole, phthalaten, toclofos-methyl, toluene en xylene) weinig of niets bekend over hoe deze verwijderd worden in de verschillende zuiveringsstappen. Deze stoffen worden ook niet gemeten door de RIWA en daarmee zijn de concentraties aanwezig in De Rijn onbekend. Etridiazole is vermoedelijk carcinogeen voor mensen (USEPA, 2006). Er wordt aanbevolen deze stoffen te analyseren in de bronnen en ook mee te nemen in toekomstig proefinstallatie onderzoek. Acrylamide, benzotriazole, toclofos methyl, toluene, en xylene zijn te analyseren bij KWR. Analyses van aceton, cyclohexanon, etridiazole, en phthalaten dienen te worden uitbesteed bij derden.

Literatuur

Aburub, A. and D. E. Wurster (2006). Phenobarbital interactions with derivatized activated carbon surfaces. Journal of Colloid and Interface Science **296**(1): 79-85.

ADWG (2011) Australian Drinking Water Guidelines 6 Version 3.1 updated March 2015.

Agriculture, M. D. o. (2013). Toclofos-methyl - New active ingredient review.

Alotaibi, M. D., et al. (2015). Benzotriazoles in the Aquatic Environment: a Review of Their

Occurrence, Toxicity, Degradation and Analysis. Water Air Soil Pollut, **226**, 226.

Appleman, T. D., et al. (2014). Treatment of poly- and perfluoroalkyl substances in U.S. full-scale water treatment systems. Water Research, **51**, 246-255.

Arvaniti, O. S. and A. S. Stasinakis (2015). Review on the occurrence, fate and removal of perfluorinated compounds during wastewater treatment. Science of the Total Environment **524-525**: 81-92.

Arvin, E., et al. (2004). Biodegradation of gasoline compounds (BTEX) in a water works sand filter. Water Science & Technology: Water Supply **4**(5-6), 29-33.

ASTDR (2004) Toxicological profile for ammonia. U.S. Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

Bäuerlein, P. S., et al. (2012). Removal of charged micropollutants from water by ion-exchange polymers - Effects of competing electrolytes. Water Research, **46**, 5009-5018.

Beerendonk, E., et al. (2009). Robuustheid Zuiveringen DPW-bedrijven 2008 - Proefinstallatie onderzoek 2008. KWR 09.024

Ben, W., Z. Qiang, et al. (2012). Degradation of veterinary antibiotics by ozone in swine wastewater pretreated with sequencing batch reactor. Journal of Environmental Engineering (United States) **138**(3): 272-277.

Bergé, A., et al. (2012). Phthalate and alkylphenol removal within wastewater treatment plants using physicochemical lamellar clarification and biofiltration. WIT Transactions on Ecology and The Environment, **164**, 357-368.

Bertelkamp, C., et al. (2015). A laboratory-scale column study comparing organic micropollutant removal and microbial diversity for two soil types. Science of the Total Environment **536**: 632-638.

Bertelkamp, C., et al. (2016). A predictive multi-linear regression model for organic micropollutants, based on a laboratory-scale column study simulating the river bank filtration process. Journal of Hazardous Materials, **304**, 502-511.

Bilgin Simsek, E., et al. (2015). A comparative study of 2-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol, and 2,4,6-trichlorophenol adsorption onto polymeric, commercial, and carbonaceous adsorbents. Desalination and Water Treatment.

Blair, B. D., et al. (2013). Evaluation of a model for the removal of pharmaceuticals, personal care products, and hormones from wastewater. Science of the Total Environment **444**: 515-521.

Blair, B., et al. (2015). Evaluating the degradation, sorption, and negative mass balances of pharmaceuticals and personal care products during wastewater treatment. Chemosphere, **134**, 395-401.

Bódalo-Santoyo, A., et al. (2004) Spiral-wound membrane reverse osmosis and the treatment of industrial effluents, Desalination **160** (2), Pages 151-158.

Bogdanovskaya, V. V., et al. (1987). ADSORPTION AND ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF BARBITURIC ACID DERIVATIVES AT CARBON MATERIALS. Soviet electrochemistry **23**(7): 863-868.

Boleda, M.R., et al. (2011) Behavior of pharmaceuticals and drugs of abuse in a drinking water treatment plant (DWTP) using combined conventional and ultrafiltration and reverse osmosis (UF/RO) treatments Environmental Pollution, **159** (6), pp. 1584-1591.

Boleda, R., et al. (2010) Winning the wastewater drug war Pollution Engineering, **42** (5), pp. 30-37.

Borch, T., et al. (2003). "Biodegradation of chlorinated solvents in a water unsaturated topsoil." Chemosphere **51**(2): 143-152.

Boucherie, C., et al. (2010). "Ozone" and "GAC filtration" synergy for removal of emerging micropollutants in a drinking water treatment plant? Water Science & Technology: Water Supply - WSTWS, **10**(5), 860-868.

Bouya, H., et al. (2015). Kinetics of the heterogeneous photo oxidation of the pesticide bupirimate by OH-radicals and ozone under atmospheric conditions. Chemosphere **134**: 301-306.

Brown, J. C., et al. (2003). The sensitivity of fixed-bed biological perchlorate removal to changes in operating conditions and water quality characteristics. Water Research, **37**, 206-214.

Burke, V., et al. (2014). Temperature dependent redox zonation and attenuation of wastewater-derived organic micropollutants in the hyporheic zone. Science of the Total Environment, **482-483**, 53-61.

Butkovskiy, A., et al. (2015). Fate of pharmaceuticals in full-scale source separated sanitation system. Water Research **85**: 384-392.

Calisto, V., et al. (2011). Photodegradation of psychiatric pharmaceuticals in aquatic environments - Kinetics and photodegradation products. Water Research **45**(18): 6097-6106.

Calisto, V., et al. (2015). Adsorptive removal of pharmaceuticals from water by commercial and waste-based carbons. Journal of Environmental Management **152**: 83-90.

Cancino-Madariaga, B., et al. (2011) Effect of pressure and pH in ammonium retention for nanofiltration and reverse osmosis membranes to be used in recirculation aquaculture systems (RAS), Aquacultural Engineering **45**(3), Pages 103-108,

(<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144860911000483>)

Cao, H., et al. (2013). Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of phenobarbital in TiO₂ aqueous solution. Chemosphere **90**(4): 1514-1519.

Carmona, M., et al. (2014). Adsorption of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon and their desorption by supercritical CO₂. Journal of Chemical Technology and Biotechnology **89**(11): 1660-1667.

Campo, J., et al. (2013). Occurrence and removal efficiency of pesticides in sewage treatment plants of four Mediterranean River Basins. Journal of Hazardous Materials **263P**, 146-157.

Casas, M. E., et al. (2015). Biodegradation of pharmaceuticals in hospital wastewater by staged Moving Bed Biofilm Reactors (MBBR). Water Research **83**: 293-302.

Cases, V., et al. (2011). Endocrine disrupting compounds: A comparison of removal between conventional activated sludge and membrane bioreactors. Desalination, **272**, 240-245.

Chen, C., et al. (2015). Manganese sand ore is an economical and effective catalyst for ozonation of organic contaminants in petrochemical wastewater. Water, Air, and Soil Pollution **226**(6).

Chen, D. P., et al. (2012). Branched polymeric media: perchlorate-selective resins from hyperbranched polyethyleneimine. Environmental Science & Technology, **46**, 10718 - 10726.

Chèvre, N., et al. (2013). Substance flow analysis as a tool for mitigating the impact of pharmaceuticals on the aquatic system. Water Research **47**(9): 2995-3005.

Chitescu, C. L., et al. (2015). High sensitive multiresidue analysis of pharmaceuticals and antifungals in surface water using U-HPLC-Q-Exactive Orbitrap HRMS. Application to the Danube river basin on the Romanian territory. Science of the Total Environment **532**: 501-511.

Chou, S., et al. (1999). Treatment of high strength hexamine-containing wastewater by Electro-Fenton method. Water Research **33**(3): 751-759.

CSTEE (2003) Opinion on the results of the Risk Assessment of: Aniline, Human Health part. Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment. European Commission, Health & Consumer Protection Directorate-General.

Czaplicka, M., et al. (2015). Study of photodegradation and photooxidation of p-arsanilic acid in water solutions at pH = 7: kinetics and by-products. Environmental Science and Pollution Research.

Darracq, G., et al. (2014). Kinetic and isotherm studies on perchlorate sorption by ion-exchange resins in drinking water treatment. Journal of Water Process Engineering, 3, 123-131.

Deblonde, T., et al. (2011). Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. International Journal of Hygiene and Environmental Health 214, 442-448.

de la Loma, B., et al. (2013) Occurrence and fate of (emerging) organic substances in the Scheveningen artificial recharge system, BTO2013.233(s)

Deng, Y., et al. (2011). Sorptive removal of β -blocker propranolol from aqueous solution by modified attapulgit: Effect factors and sorption mechanisms. Chemical Engineering Journal 174(2-3): 571-578.

De Ridder, D.J., et al. (2011). Influence of natural organic matter on equilibrium adsorption of neutral and charged pharmaceuticals onto activated carbon. Water Science and Technology 63(3): 416-423.

Drewes, J. E., et al. (2006). Fate and Transport of N-Nitrosamines Under Conditions Simulating Full-Scale Groundwater Recharge Operations. Water Environment Research, 78(13), 2466-2473.

Dugan, N. R., et al. (2009). The impact of temperature on the performance of anaerobic biological treatment of perchlorate in drinking water. Water Research, 43, 1867-1878.

EC (2000) Opinion of the Scientific Committee on Food on sucralose. SCF/CS/ADDS/EDUL/190 Final. European Commission Health & Consumer Protection Directorate-General.

EFSA (2011a) Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance terbuthylazine. European Food Safety Authority, EFSA Journal 2011; 9(1):1969.

EFSA (2011b) Scientific Opinion on Flavouring Group Evaluation 46, Revision 1

(FGE.46Rev1): Ammonia and three ammonium salts from chemical group 30. European Food Safety Authority, EFSA Journal 2011; 9(2):1925.

EFSA (2012) Review of the existing maximum residue levels (MRLs) for S-metolachlor according to Article 12 of Regulation (EC) No 396/2005. European Food Safety Authority, EFSA Journal 2012;10(2):2586.

EFSA (2013) Scientific Opinion on the toxicological evaluation of phenol. European Food Safety Authority, EFSA Journal 2013;11(4):3189

EFSA (2014a) Reasoned opinion on the review of the existing maximum residue levels (MRLs) for metazachlor according to Article 12 of Regulation (EC) No 396/2005. European Food Safety Authority, EFSA Journal 2014;12(4):3634.

EFSA (2014b) Scientific Opinion on the re-evaluation of hexamethylene tetramine (E 239) as a food additive. European Food Safety Authority, EFSA Journal 12(6):3696.

El-Nahhal, Y., et al. (1999). Reduction of photodegradation and volatilization of

herbicides in organo-clay formulations. Applied Clay Science **14**(1-3): 105-119.

EMA (1999a) Committee for Veterinary Medicinal Products. Furosemide summary report. EMEA/MRL/664/99. The European Agency for the Evaluation of Medical Products. Veterinary Medicines Evaluation Unit.

EMA (1999b) Committee for Veterinary Medicinal Products. Hydrochlorothiazide summary report. EMEA/MRL/582/99. The European Agency for the Evaluation of Medical Products. Veterinary Medicines Evaluation Unit.

EMA (2008) Committee for Veterinary Medicinal Products. Tiamuline summary report 3. EMEA/MRL/747/00. The European Agency for the Evaluation of Medical Products. Veterinary Medicines Evaluation Unit.

Eschauzier, C., et al. (2012). Impact of treatment processes on the removal of perfluoroalkyl acids from the drinking water production chain. Environmental Science and Technology **46**(3): 1708-1715.

Eschauzier, C. (2013). *Perfluoroalkyl acids in drinking water: Sources, fate and removal*. (PhD), Universiteit van Amsterdam.

Flores, C., et al. (2013). Occurrence of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in N.E. Spanish surface waters and their removal in a drinking water treatment plant that combines conventional and advanced treatments in parallel lines. Science of the Total Environment, **461-462**, 618-626.

Foolad, M., et al. (2015). Transport of sewage molecular markers through saturated soil column and effect of easily biodegradable primary substrate on their removal. Chemosphere, **138**, 553-559.

Gaboriau, F., et al. (2005). Antioxidative properties of natural polyamines and dimethylsilane analogues. Redox Report **10**(1): 9-18.

Gao, J. J., et al. (2015). Phytoremediation potential of *Arabidopsis* with reference to acrylamide and microarray analysis of acrylamide-response genes. Ecotoxicology and Environmental Safety, **120**, 360-368.

Gezondheidsraad (2011) Acetone; Evaluation of the carcinogenicity and genotoxicity. Publication no. 2011/27.

Gulyas, H., et al. (2013). Combining activated carbon adsorption with heterogeneous photocatalytic oxidation: Lack of synergy for biologically treated greywater and tetraethylene glycol dimethyl ether. Environmental Technology (United Kingdom) **34**(11): 1393-1403.

Haiss, A., et al. (2006). Biodegradability of the X-ray contrast compound diatrizoic acid, identification of aerobic degradation products and effects against sewage sludge micro-organisms. Chemosphere, **62**, 294-302.

Health Canada (1994) Canadian Environmental Protection Act; Priority Substances List Assessment Report; Aniline.

- Herrmann, M., et al. (2015). Identification of phototransformation products of the antiepileptic drug gabapentin: Biodegradability and initial assessment of toxicity. Water Research **85**: 11-21.
- Hessler, D. P., et al. (1993). UV degradation of atrazine and metazachlor in the absence and presence of H⁺ "SUB 2" O "SUB 2", bicarbonate and humic substances. Aqua **42**(1): 8-12.
- Hidalgo, A.M., et al. (2014) Polyamide nanofiltration membranes to remove aniline in aqueous solutions (2014) Environmental Technology (United Kingdom), **35** (9), pp. 1175-1181.
- Hladik, M. L., et al. (2005). Removal of neutral chloroacetamide herbicide degradates during simulated unit processes for drinking water treatment. Water Research, **39**, 5033-5044.
- Hnatukova, P., et al. (2011). Adsorption of cellular peptides of *Microcystis aeruginosa* and two herbicides onto activated carbon: Effect of surface charge and interactions. Water Research **45**(11): 3359-3368.
- Hofman-Caris, R. C. H. M., et al. (2012). Prediction of advanced oxidation performance in various pilot UV/H₂O₂ reactor systems with MP- and LP- and DBD-UV lamps. Chemical Engineering Journal, **210**, 520-528.
- Hofs, B., et al., (2010) Robuustheid zuiveringen DPW 2010: overzicht en selectie van prioritaire stoffen, KWR 2010.109, 2011
- Hofs, B., et al. (2014). Robuustheid zuiveringen DPW 2012-2013; zomer en winter (Vol. KWR 2014.022): KWR
- Hopman, R., et al. (1995). Glyphosate and AMPA in the Production of Drinking Water.
- Huerta-Fontela, M., et al. (2008). Stimulatory drugs of abuse in surface waters and their removal in a conventional drinking water treatment plant. Environmental Science and Technology **42**(18): 6809-6816.
- Hübner, U., et al. (2012). Optimized removal of dissolved organic carbon and trace organic contaminants during combined ozonation and artificial groundwater recharge. Water Research, **46**, 6059-6068.
- Huerta-Fontela, M., et al. (2012). New chlorinated amphetamine-type-stimulants disinfection-by-products formed during drinking water treatment. Water Research **46**(10): 3304-3314.
- Huston, P. L. and J. J. Pignatello (1999). Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction. Water Research **33**(5): 1238-1246.
- IARC (1999) Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Polychlorophenols and their sodium salts. Geneva: World Health Organization, International Agency for Research on Cancer, 1972-present (Multivolume work).
- Ibáñez, M., et al. (2013). Removal of emerging contaminants in sewage water subjected to advanced oxidation with ozone. Journal of Hazardous Materials **260**: 389-398.

Ikehata, K. and M. G. El-Din (2005). Aqueous pesticide degradation by ozonation and ozone-based advanced oxidation processes: A review (part II). Ozone: Science and Engineering 27(3): 173-202.

Jadhav, A. J. and V. C. Srivastava (2013). Adsorbed solution theory based modeling of binary adsorption of nitrobenzene, aniline and phenol onto granulated activated carbon. Chemical Engineering Journal 229: 450-459.

James, C. P., et al. (2014). Micropollutant removal by advanced oxidation of microfiltered secondary effluent for water reuse. Separation and Purification Technology, 127, 77-83.

Jochym, K., et al. (1988). Photochemical degradation of barbituric acid derivatives. Part 8: Photolysis of sodium salts of barbiturates in solid state. Pharmazie 43(9): 621-624.

Jönsson, J., et al. (2013). Removal and degradation of glyphosate in water treatment: a review. Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA, 62(7), 395-408.

Justo, A., et al. (2013). Pharmaceuticals and organic pollution mitigation in reclamation osmosis brines by UV/H₂O₂ and ozone. Journal of Hazardous Materials 263: 268-274.

Kalsch, W. (1999). Biodegradation of the iodinated X-ray contrast media diatrizoate and iopromide. The Science of the Total Environment, 225, 143-153.

Khan, M. A., et al. (2012). In vitro adsorption of drugs using modified sugarcane bagasse. Journal of Scientific and Industrial Research 71(2): 161-167.

Khuzwayo, Z. and E. M. N. Chirwa (2015). Modelling and simulation of photocatalytic oxidation mechanism of chlorohalogenated substituted phenols in batch systems: Langmuir-Hinshelwood approach. Journal of Hazardous Materials 300: 459-466.

Kim, K., et al. (2001). Microbial reduction of perchlorate in pure and mixed culture packed-bed bioreactors. Wat. Res., 35(13), 3071-3076.

Kontchou, C. Y. and N. Gschwind (1999). Biodegradation of s-triazine compounds by a stable mixed bacterial community. Ecotoxicology and Environmental Safety 43(1): 47-56.

Kormos, J. L., et al. (2010). Biotransformation of Selected Iodinated X-ray Contrast Media and Characterization of Microbial Transformation Pathways. Environ. Sci. Technol., 44, 4998-5007.

Kravvariti, K., et al. (2010). Degradation and adsorption of terbuthylazine and chlorpyrifos in biobed biomixtures from composted cotton crop residues. Pest Management Science 66(10): 1122-1128.

KRW-spagaat: aanwezigheid van (organische) microverontreinigingen in en rond de Bethunepolder (2012): M. Schriks, L.M. Puijker, Th. Ter Laak, J. Beemster en R. Hofmand-Caris. KWR-rapport nummer 2012.095, KWR, Nieuwegein.

Kucharski, M. and J. Sadowski (2011). Behaviour of metazachlor applied with additives in soil: Laboratory and field studies. Journal of Food, Agriculture and Environment 9(3-4): 723-726.

- Kušmírek, K., et al. (2014). Influence of chlorine atom number in chlorophenol molecules on their adsorption on activated carbon. *Fresenius Environmental Bulletin* **23**(3 A): 947-951.
- Lee, Y., et al. (2014). Prediction of micropollutant elimination during ozonation of a hospital wastewater effluent. *Water Research* **64**: 134-148.
- Lekkerkerker, K., et al. (2009). Advanced oxidation and artificial recharge: a synergistic hybrid system for removal of organic micropollutants. *Water Science & Technology: Water Supply - WSTWS*, **9**(6), 643-651.
- Li, K., et al. (2007). Trichloroethene Degradation by UV/H₂O₂ Advanced Oxidation Process: Product Study and Kinetic Modeling. *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 1696-1703.
- Li, L., et al. (2006). Comparison of AC/O₃-BAC and O₃-BAC processes for removing organic pollutants in secondary effluent. *Chemosphere* **62**(9): 1514-1522.
- Lin, Y. H. (2015). "Biodegradation of 2,4-Dichlorophenol by Mixed Culture in an Aerobic Fixed-Biofilm Process - Kinetic Model and Reactor Performance." *Environmental Engineering Science* **32**(6): 516-527.
- Liu, G., et al. (2011). Photodegradation of aniline by goethite doped with boron under ultraviolet and visible light irradiation. *Materials Research Bulletin* **46**(8): 1290-1295.
- Liu, J., et al. (2010). On the origin of decomposition of triphenyl phosphite ozonide accelerated by ammonia or pyridine water solution. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **948**(1-3): 71-77.
- Liu, X., et al. (2011). Retention-oxidation-adsorption process for emergent treatment of organic liquid spills. *Journal of Hazardous Materials* **195**: 162-169.
- Logan, B. E., et al. (2000). The potential for in situ perchlorate degradation *Contaminated Soil 2000 Conference proceedings Seventh International FZK/TNO Conference on Contaminated Soil, 18-22 Sept, Leipzig, Germany* (Vol. 2). London: Thomas Telford Publishing.
- Lu, Z., et al. (2012). Effects of the functional groups attached to aromatic organic compounds on their adsorption onto preloaded activated carbon. *Water Science and Technology* **66**(8): 1799-1805.
- Mackuľak, T., et al. (2016). Zerovalent iron and iron(VI): Effective means for the removal of psychoactive pharmaceuticals and illicit drugs from wastewaters. *Science of the Total Environment* **539**: 420-426.
- Malmborg, J. and J. Magnér (2015). Pharmaceutical residues in sewage sludge: Effect of sanitization and anaerobic digestion. *Journal of Environmental Management* **153**: 1-10.
- Márquez, G., et al. (2014). Integration of ozone and solar TiO₂-photocatalytic oxidation for the degradation of selected pharmaceutical compounds in water and wastewater. *Separation and Purification Technology* **136**: 18-26.

McNab, W. W., et al. (2000). In-situ destruction of chlorinated hydrocarbons in groundwater using catalytic reductive dehalogenation in a reactive well: testing and operational experiences. Environ. Sci. Technol., 34, 149-153.

Mellah, A., et al. (2014). Study of the effect of concentration on the adsorption of two drugs (phenobarbital and ibuprofen) on powdered activated carbon F400. Journal of Materials and Environmental Science 5: 2413-2417.

Miao, H. F., et al. (2015). Degradation of phenazone in aqueous solution with ozone: Influencing factors and degradation pathways. Chemosphere 119: 326-333.

Min, B., et al. (2004). Perchlorate removal in sand and plastic media bioreactors. Water Research, 38, 47-60.

Mokrosz, J. and J. Bojarski (1982). Photochemical degradation of barbituric acid derivatives. III. Rate constants of photolysis of barbituric and thiobarbituric acid derivatives. Pharmazie 37(11): 768-773.

Molinari, R., et al. (2006) Heterogeneous photocatalytic degradation of pharmaceuticals in water by using polycrystalline TiO₂ and a nanofiltration membrane reactor, Catalysis Today, 118 (1-2), Pages 205-213.

Mompelat, S., et al. (2011). Contamination levels of human pharmaceutical compounds in French surface and drinking water. Journal of Environmental Monitoring 13(10): 2929-2939.

Monsalvo, V. M., et al. (2014). Removal of trace organics by anaerobic membrane bioreactors. Water Research, 49, 103-112.

Moschet, C., et al. (2014). How a complete pesticide screening changes the assessment of surface water quality. Environmental Science and Technology 48(10): 5423-5432.

Mrozik, W., et al. (2014). Adsorption and biodegradation of antidiabetic pharmaceuticals in soils. Chemosphere, 95, 281-288.

Murcia, M. D., et al. (2015). Development of a kinetic model for the UV/H₂O₂ photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. Chemical Engineering Journal 266: 356-367.

Neagu, M., et al. (2013). Adsorption study of phenolic compounds substituted with NO₂ and Cl groups on activated carbon. Journal of Environmental Protection and Ecology 14(2): 552-558.

Neamțu, M., et al. (2014). Degradation of eight relevant micropollutants in different water matrices by neutral photo-Fenton process under UV254 and simulated solar light irradiation - A comparative study. Applied Catalysis B: Environmental 158-159: 30-37.

Nitschke, L., et al. (1999). Biodegradation in laboratory activated sludge plants and aquatic toxicity of herbicides. Chemosphere 39(13): 2313-2323.

OECD (1994) Cyclohexanone. Screening Information Data Sets (SIDS) Initial Assessment Profile (SIAP).

- Oh, S. Y. and Y. D. Seo (2015). Sorption of halogenated phenols and pharmaceuticals to biochar: affecting factors and mechanisms. Environmental Science and Pollution Research.
- Orge, C. A., et al. (2015). Removal of oxalic acid, oxamic acid and aniline by a combined photolysis and ozonation process. Environmental Technology (United Kingdom) **36**(9): 1075-1083.
- Ozaki, H., et al. (2002) Rejection of organic compounds by ultra-low pressure reverse osmosis membrane (2002) Water Research, **36** (1), pp. 123-130.
- Pal, R., et al. (2011). Biotic and abiotic degradation of illicit drugs, their precursor, and by-products in soil. Chemosphere **85**(6): 1002-1009.
- Patel, B. P. and A. Kumar (2015). Biodegradation of 2,4-dichlorophenol by *Bacillus endophyticus* strain: optimization of experimental parameters using response surface methodology and kinetic study. Desalination and Water Treatment.
- Patterson, B. M., et al. (2012). Fate of *N*-Nitrosodimethylamine in recycled water after recharge into anaerobic aquifer. Water Research, **46**, 1260-1272.
- Patterson, B. M., et al. (2011). Behaviour and fate of nine recycled water trace organics during managed aquifer recharge in an aerobic aquifer. Journal of Contaminant Hydrology, **122**, 53-62.
- Peschka, M., et al. (2006). Occurrence and fate of barbiturates in the aquatic environment. Environmental Science and Technology **40**(23): 7200-7206.
- Pflieger, M., et al. (2009). Kinetic study of heterogeneous ozonolysis of alachlor, trifluralin and terbuthylazine adsorbed on silica particles under atmospheric conditions. Atmospheric Environment **43**(35): 5597-5603.
- Phillips, P. J., et al. (1999). Metolachlor and its metabolites in tile drain and stream runoff in the canajoharie creek watershed. Environmental Science and Technology **33**(20): 3531-3537.
- Plósz, B. G., et al. (2013). Biotransformation kinetics and sorption of cocaine and its metabolites and the factors influencing their estimation in wastewater. Water Research **47**(7): 2129-2140.
- Puijker, L.M., et al. (2010) Robuustheid zuiveringen DPW 2010: overzicht en selectie van prioritaire stoffen, KWR2010.109, januari 2011.
- Qiao, T., et al. (2012). Performance and mechanism of typical pharmaceuticals removed by granular activated carbon from water. Huagong Xuebao/CIESC Journal **63**(4): 1243-1248.
- Radjenović, J., et al. (2008) Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment, Water Research, **42**(14), Pages 3601-3610.
- Rahman, M. F., et al. (2014). Behaviour and fate of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment: A review. Water Research, **50**, 318-340.

Real, F. J., et al. (2010). Oxidation of hydrochlorothiazide by UV radiation, hydroxyl radicals and ozone: Kinetics and elimination from water systems. Chemical Engineering Journal **160**(1): 72-78.

Real, F. J., et al. (2012). Combined chemical oxidation and membrane filtration techniques applied to the removal of some selected pharmaceuticals from water systems. Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering **47**(4): 522-533.

Reemtsma, T., et al. (2010). Polar pollutants in municipal wastewater and the water cycle: Occurrence and removal of benzotriazoles. Water Research, **44**, 596-604.

Reungoat, J., et al. (2011). Biofiltration of wastewater treatment plant effluent: Effective removal of pharmaceuticals and personal care products and reduction of toxicity. Water Research **45**(9): 2751-2762.

Reungoat, J., et al. (2010). Removal of micropollutants and reduction of biological activity in a full scale reclamation plant using ozonation and activated carbon filtration. Water Research **44**(2): 625-637.

RIVM (2001) Re-evaluation of human-toxicological maximum permissible risk levels. RIVM rapport 711701025.

RIVM (2007a) Geneesmiddelen in drinkwater en drinkwaterbronnen. Resultaten van het meetprogramma 2005/2006. RIVM rapport 703719016/2007.

RIVM (2007b) Environmental risk limits for twelve substances, prioritised on the basis of indicative risk limits. RIVM rapport 601782003/2007.

RIVM (2010) Drugs of abuse and tranquilizers in Dutch surface waters, drinking water and wastewater. Results of screening monitoring 2009. RIVM Report 703719064/2010.

RIWA jaarrapporten en waterkwaliteitsgegevens RIWA-Rijn en RIWA-Maas, 2011-2013

Rodayan, A., et al. (2014). Ozonation of wastewater: Removal and transformation products of drugs of abuse. Science of the Total Environment **487**(1): 763-770.

Rodríguez, E. M., et al. (2013). Mechanism considerations for photocatalytic oxidation, ozonation and photocatalytic ozonation of some pharmaceutical compounds in water. Journal of Environmental Management **127**: 114-124.

Ruppert, G., et al. (1993). Mineralization of cyclic organic water contaminants by the photo-fenton reaction - Influence of structure and substituents. Chemosphere **27**(8): 1339-1347.

Russo, D., et al. (2016). Direct photolysis of benzoylcegonine under UV irradiation at 254nm in a continuous flow microcapillary array photoreactor. Chemical Engineering Journal **283**: 243-250.

Schaffer, M., et al. (2012). Sorption influenced transport of ionizable pharmaceuticals onto a natural sandy aquifer sediment at different pH. Chemosphere **87**(5): 513-520.

- Scheurer, M., et al. (2010). Performance of conventional multi-barrier drinking water treatment plants for the removal of four artificial sweeteners. *Water Research*, 44, 3573-3584.
- Scheurer, M., et al. (2012). Structural elucidation of main ozonation products of the artificial sweeteners cyclamate and acesulfame. *Environmental Science and Pollution Research* 19(4): 1107-1118.
- Scheurer, M., et al. (2012). Occurrence and fate of the antidiabetic drug metformin and its metabolite guanilurea in the environment and during drinking water treatment. *Water Research*, 46, 4790-4802.
- Schittko, S., et al. (2004). Bank filtration: a suitable process for the removal of iodinated X-ray contrast media? *Water Science & Technology*, 50(5), 261-268.
- Schoonenberg Kegel, F., et al. (2010). Reverse osmosis followed by activated carbon filtration for efficient removal of organic micropollutants from river bank filtrate. *Water Science & Technology - WST*, 61(10), 2603-2610.
- Schriks M, et al. (2010) Toxicological relevance of emerging contaminants for drinking water quality. *Water Res* 44(2):461-76.
- Schröder, H. F., et al. (2010). Biological wastewater treatment followed by physicochemical treatment for the removal of fluorinated surfactants. *Water Science and Technology* 61(12): 3208-3215.
- Schutte, C.F., The rejection of specific organic compounds by reverse osmosis membranes, *Desalination*, 158 (1-3), 1 August 2003, Pages 285-294.
- Sedran, M. A., et al. (2004). Biodegradation of Methyl *tert*-Butyl Ether and BTEX at Varying Hydraulic Retention Times. *Water Environment Research*, 76(1), 47-55.
- Shahbeig, H., et al. (2013). A new adsorption isotherm model of aqueous solutions on granular activated carbon. *World Journal of Modelling and Simulation* 9(4): 243-254.
- Schriks, M., et al. (2012) KRW-spagaat: aanwezigheid van (organische) microverontreinigingen in en rond de Bethunepolder: KWR-rapport nummer 2012.095, KWR, Nieuwegein.
- Smit, C.E., Wuijts, S. (2012) Specifieke verontreinigende en drinkwater relevante stoffen onder de Kaderrichtlijn water – Selectie van potentiaal relevante stoffen voor Nederland, RIVM rapport 601714022/2012
- Srinivasan, R., et al. (2009). Treatment of perchlorate in drinking water: A critical review. *Separation and Purification Technology*, 69, 7-21.
- Stepien, D. K., et al. (2013). Behavior of organophosphates and hydrophilic ethers during bank filtration and their potential application as organic tracers. A field study from the Oderbruch, Germany. *Science of the Total Environment*, 458-460, 150-159.
- Sun, X., et al. (2015) Treatment of phenolic wastewater by combined UF and NF/RO processes *Desalination*, 355, pp. 68-74.

- Suresh, S., et al. (2011). Adsorptive removal of phenol from binary aqueous solution with aniline and 4-nitrophenol by granular activated carbon. Chemical Engineering Journal **171**(3): 997-1003.
- Suzuki, H., et al. (2015). Evaluation of advanced oxidation processes (AOP) using O₃, UV, and TiO₂ for the degradation of phenol in water. Journal of Water Process Engineering **7**: 54-60.
- Taghdiri, M., et al. (2013). Heterogeneous degradation of precipitated hexamine from wastewater by catalytic function of silicotungstic acid in the presence of H₂O₂ and H₂O₂/Fe²⁺. Journal of Hazardous Materials **246-247**: 206-212.
- Taghdiri, M. and N. Zamani (2013). Hexamine adsorption study on activated carbon from aqueous solutions for application in treatment of hexamine industrial wastewater. International Journal of Environmental Science and Technology **10**(1): 19-26.
- Taghdiri, M., et al. (2014). Study of hexamine removal by activated carbon modified with magnetic iron oxide nanoparticles for application in treatment of hexamine industrial wastewater. Desalination and Water Treatment.
- Tanaka, K., et al. (1996). Photocatalytic water treatment on immobilized TiO₂ combined with ozonation. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **101**(1): 85-87.
- Tezel, U., et al. (2011). Biotransformation of Nitrosamines and Precursor Secondary Amines under Methanogenic Conditions. Environ. Sci. Technol., **45**, 8290-8297.
- Topudurti, K., et al. (1994). Field evaluation of perox-pure™ chemical oxidation technology. Wat. Sci. Tech., **30**(7), 95-104.
- Tran, N. H., et al. (2015). Sorption and biodegradation of artificial sweeteners in activated sludge processes. Bioresource Technology, **197**, 329-338.
- Tran, N. H., et al. (2014). Role of nitrification in the biodegradation of selected artificial sweetening agents in biological wastewater treatment process. Bioresource Technology, **161**, 40-46.
- U.S. EPA (2003) Toxicological review of acetone. EPA/635/R-03/004.
- U.S. EPA (2006) USEPA Office of Pesticide Programs, Health Effects Division, Science Information Management Branch: "Chemicals Evaluated for Carcinogenic Potential"
- U.S. EPA (2009) Contaminant Information Sheets for the Final CCL 3 Chemicals.
- Van Aken, P., et al. (2015). The effect of ozonation on the toxicity and biodegradability of 2,4-dichlorophenol-containing wastewater. Chemical Engineering Journal **280**: 728-736.
- Van der Bruggen, B., et al. (2002) Influence of organic solvents on the performance of polymeric nanofiltration membranes (2002) Separation Science and Technology, **37** (4), pp. 783-797.
- van Voorthuizen, E., et al. (2005) Nutrient removal by NF and RO membranes in a decentralized sanitation system, Water Research, **39**(15) September 2005, Pages 3657-3667.

Verliefde, A.R.D., et al. (2009) Construction and validation of a full-scale model for rejection of organic micropollutants by NF membranes, Journal of Membrane Science, **339** (1-2), 1 Pages 10-20.

Verliefde, A.R.D., et al. (2007) Influence of electrostatic interactions on the rejection with NF and assessment of the removal efficiency during NF/GAC treatment of pharmaceutically active compounds in surface water, Water Research, **41**(15), Pages 3227-3240.

Verstraeten, I. M., et al. (2002). Changes in concentrations of triazine and acetamide herbicides by bank filtration, ozonation, and chlorination in a public water supply. Journal of Hydrology, **266**, 190-208.

Voice, T. C., et al. (1992). Biological activated carbon in fluidized bed reactors for the treatment of groundwater contaminated with volatile aromatic hydrocarbons. Wat. Res., **26**(10), 1389-1401.

Wang, H., et al. (2010). Sorption of the herbicide terbuthylazine in two New Zealand forest soils amended with biosolids and biochars. Journal of Soils and Sediments **10**(2): 283-289.

Wang, Z., et al. (2015). Comprehensive evaluation of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in typical highly urbanized regions across China. Environmental Pollution **204**: 223-232.

Webster, T. S., et al. (2013). *Ex situ* treatment of N-nitrosodimethylamine (NDMA) in groundwater using a fluidized bed reactor. Water Research, **47**, 811-820.

Weiss, S., et al. (2006). Discharge of three benzotriazole corrosion inhibitors with municipal wastewater and improvements by membrane bioreactor treatment and ozonation. Environ. Sci. Technol., **40**, 7193-7199.

Wittmer, A., et al. (2015). Decreased UV absorbance as an indicator of micropollutant removal efficiency in wastewater treated with ozone. Water Science and Technology **71**(7): 980-985.

Wols, B. A., et al. (2012). Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water. Water Research, **46**, 2815-2827.

Wols, B. A., et al. (2014). Predicting pharmaceutical degradation by UV (LP)/H₂O₂ processes: A kinetic model. Chemical Engineering Journal **255**: 334-343.

Wols, B. A., et al. (2015a). Degradation of pharmaceuticals in UV (LP)/H₂O₂ reactors simulated by means of kinetic modeling and computational fluid dynamics (CFD). Water Research **75**: 11-24.

Wols, B. A., et al. (2015b). Predicting pharmaceutical degradation by UV (MP)/H₂O₂ processes: A kinetic model. Chemical Engineering Journal **263**: 336-345.

World Health Organization (2011) WHO Guidelines for Drinking-water Quality, 4th edition.

Yamamoto, H., et al. (2009). Persistence and partitioning of eight selected pharmaceuticals in the aquatic environment: Laboratory photolysis, biodegradation, and sorption experiments. Water Research **43**(2): 351-362.

Yangali-Quintanilla, V., et al. (2008). Modeling of RO/NF membrane rejections of PhACs and organic compounds: a statistical analysis. Drink. Water Eng. Sci., *1*, 7-15.

Yoon, J., et al. (2009). Removal of toxic ions (chromate, arsenate, and perchlorate) using reverse osmosis, nanofiltration, and ultrafiltration membranes. Chemosphere, *77*, 228-235.

Yu, H.-W., et al. (2015). On-line sensor monitoring for chemical contaminant attenuation during UV/H₂O₂ advanced oxidation process. Water Research **81**: 250-260.

Yu, X., et al. (2015). Improvement of biodegradability for coking wastewater by selective adsorption of hydrophobic organic pollutants. Separation and Purification Technology **151**: 23-30.

Zamani, N., et al. (2014). Comparative study of different systems for adsorption and catalytic oxidation of hexamine in industrial wastewaters. Journal of Industrial and Engineering Chemistry **20**(1): 37-45.

Zein, M. M., et al. (2006). Treatment of groundwater contaminated with PAHs, gasoline hydrocarbons, and methyl *tert*-butyl ether in a laboratory biomass-retaining bioreactor. Biodegradation, *17*, 57-69.

Zein, M. M., et al. (2006). Bioremediation of Groundwater Contaminated with Gasoline Hydrocarbons and Oxygenates Using a Membrane-Based Reactor. Environ. Sci. Technol., *40*, 1997-2003.

Zhang, L., et al. (2015). Adsorption behavior and mechanism of chlorophenols onto organoclays in aqueous solution. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **484**: 118-129.

Zhou, Q., et al. (2009). Field evidence of biodegradation of N-Nitrosodimethylamine (NDMA) in groundwater with incidental and active recycled water recharge. Water Research, *43*, 793-805.

Zhu, H., et al. (2015). QSAR models for degradation of organic pollutants in ozonation process under acidic condition. Chemosphere **119**: 65-71.

Bijlage I Gegevens van GC/MS screening van HWL (Slootweg, Houtman, 2012)

TABEL I – 1 NIEUWE STOFFEN UIT DE RUWE DATA VAN HWL VOOR DE VERSCHILLENDE BRONNEN VAN DRINKWATER. DE STOFFEN IN GRIJS ZIJN MOGELIJK NIEUWE STOFFEN.

Stof	Gem conc (µg/L)	Aantal keer aangetroffen
benzene, (1-methyldodecyl)-	2,16	2
1,3-propanedione, 1,3-diphenyl-	1,83	2
azijnzuur, octadecylester	1,34	1
ethanol, 2-(2-butoxyethoxy)-	1,30	1
Cholesterone	1,00	3
1,3-benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester	1,00	1
benzeen, 1-methyltridecyl-	1,00	1
hexaandizuur, di(2-ethylhexyl) ester	0,98	1
methyl linoleate	0,74	2
fenol, tetramethylbutyl-(isomeer)	0,62	1
cholesta-3,5-dien-7-one	0,58	1
Tert-octyldifenylamine	0,57	3
Octadecaannitrile	0,56	1
Octocrylene	0,55	2
p,p'-dioctyldifenylamine	0,54	9
Glycerol trioctanoaat	0,46	2
fenol, tetramethylbutyl-	0,45	3
Tonalide	0,23	5
fenol, 2,4-di-dimethylpropyl-	0,18	53
cyclohexeen, trimethylazido-	0,16	24
propanol-1, 2-(2-methoxypropoxy)-	0,12	53
piperidinon-4, 2,2,6,6-tetramethyl-	0,09	19
propanol-2, 1-(2-methoxypropoxy)-	0,09	57
Gabapentin	0,05	11
carbamoithiocacid, dimethyl, S-methylester	0,05	30
Tramadol	0,04	18
carbaminezuur, dimethyl-, ethylester	0,04	23
bicyclo[3.1.1]heptaan-2-one, 6,6-dimethyl-, (1R)-	0,03	10

Bijlage II Extra stoffen genoemd door DPWE-bedrijven als mogelijk relevant

Naast de criteria genoemd in hoofdstuk 5 (toxiciteit, verwijdering, stofeigenschappen en praktische zaken), is er ook een door de deelnemende bedrijven aangedragen algemener argument van toepassing, namelijk “de selectie van een stof is van belang gezien de relatieve aanwezigheid in de bron c.q. omgeving c.q. publieksmedia/perceptie”. Stoffen waar dit argument betrekking op heeft worden genoemd in deze bijlage.

Waternet heeft onlangs een onderzoek afgerond naar de waterkwaliteit van het Amsterdam Rijn Kanaal. Dit water is onderzocht omdat Waternet in de toekomst mogelijk meer water uit dit kanaal moet innemen voor de drinkwater productie in Weesperkarspel.

Uit dit onderzoek zijn een aantal stoffen naar voren gekomen die mogelijk tot problemen kunnen leiden in de zuivering (Tabel II - 1):

TABEL II - 1

Stof	Al eerder onderzocht?
Minerale olie	Nee
Naphtalene-1,3,6-trisulfonate	Nee, wel naphthalene-1,3,6-trisulfonic acid in 2011
Dioclyftalaat (DEHP)	Nee
1,3- en 1,4-dimethylbenzeen	Nee
DTPA	Ja, rapport 2011
Dimethomorf	Nee
Hexamethoxymelamine (HMMM)	Ja, rapport 2011
Triisobutylfosfaat (TiBP)	Nee

De stoffen uit Tabel II - 2 zijn door Evides aangemerkt als probleemstoffen en zij wensen deze stoffen graag terug te zien in de selectie stoffen voor het proefinstallatie onderzoek. Tevens worden deze drie stoffen relatief vaak gedetecteerd in de bron van Evides (afgeleverd water uit WBB reservoirs).

TABEL II - 2

Stof	Al eerder onderzocht?
EDTA	Nee
Desphenyl-chloridazon	Nee
AMPA/glyfosaat	Nee

Bromaat (Tabel II - 3) is door Dunea aangedragen als mogelijk interessante stof voor het proefinstallatieonderzoek.

TABEL II - 3

Stof	Al eerder onderzocht?
Bromaat	Nee

Daarnaast mogelijk inzet (indien zinvol, en ter nadere beoordeling door de bedrijven) ook brede screeningstechnieken en bio-assays.

Bijlage III Overzicht prioritaire stoffen

TABEL III - 1 OVERZICHT PRIORITAIRE STOFFEN ONDERZOCHT IN DPWE VERBAND VAN 2005 -2015

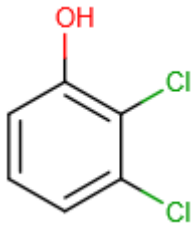
Stof	DPW 2010-2014 longlist ¹	DPW 2010-2014 gemeten ²	DPW 2005-2009 longlist ³	DPW 2005-2009 gemeten ⁴
<i>2,3-dichloorfenol</i>				
<i>Aceton</i>				
<i>Ammonium</i>				
<i>Aniline</i>				
<i>Barbital</i>				
<i>Benzoylcegonine</i>				
<i>Cocaine</i>				
<i>Codeine</i>				
<i>Cyclohexanon</i>				
<i>Fenol</i>				
<i>Furosemide</i>				
<i>Gabapentine</i>				
<i>Hydrochloorthiazide</i>				
<i>MDMA</i>				
<i>Oxazepam</i>				
<i>Phenobarbital</i>				
<i>Propranolol</i>				
<i>Sucralose</i>				
<i>Terbutylazine</i>				
<i>Tetraglyme</i>				
<i>Tiamuline</i>				
<i>TPPO</i>				
<i>Urotropine</i>				
<i>Pyrazool</i>				
broomdichloormethaan				
Br-PFOS				
metazachloorC-metaboliët				
metazachloorS-metaboliët				
metolachloorC-metaboliët				
N,N-dimethylsulfamide	v			
tribroommethaan				
trichloorazijnzuur				
trichloormethaan				
1,4-dioxaan	v			v
1H-Benzotriazool	v			
2,4-D	v	v		
4-Methyl-1H-benzotriazool	v	v		
5-Methyl-1H-benzotriazool	v	v		
acesulfaam-K	v	v		
aceton				

acetylsalicylzuur			v	
amidotrizoïnezuur	v		v	v
AMPA	v			
cafeïne	v			
carbamazepine	v	v	v	v
chloride				
DEET	v			
desfenylchloridazon	v			
Diisopropyl ether (DIPE)	v			
di(2-ethylhexyl)ftalaat			v	
di(2-methylpropylftalaat			v	
diclofenac	v	v	v	v
dimethenamide			v	
DTPA	v			
EDTA	v			
fenazon	v	v	v	
glyfosaat	v			
guanylurea		v		
hexa(methoxymethyl)melamine	v			
ibuprofen			v	v
isoproturon	v	v		
johexol	v		v	
jomeprol	v		v	
jopamidol	v		v	v
jopromide	v		v	v
joxitalaminezuur			v	
L-PFOA		v		v
L-PFOS		v		v
m-cresol				
metformine	v	v		
metolachloorS-metaboliët		v		
metoprolol	v	v		v
MTBE			v	v
nicosulfuron	v	v		
NTA		v		
p-cresol				
PFBS	v	v		
sulfaat				
tolueen	v			v
tris-(2-chloorisopropyl)fosfaat	v			

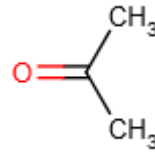
¹ KWR 2010.109, ² KWR 2014.022, ³ KWR 05.050, ⁴ KWR 09.024

De volledige selectie prioritaire stoffen zoals verkregen uit sectie 2.4 is weergegeven in de linker kolom. De "sub-selectie" prioritaire stoffen (2015) is cursief gemarkeerd in de linker kolom. De overige vier kolommen geven aan welke van de prioritaire stoffen al eerder onderzocht zijn in het kader van DPWE onderzoek naar de robuustheid van drinkwaterzuiveringen.

Bijlage IV Molecuulstructuren



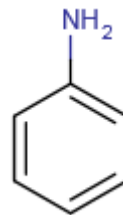
2,3 - dichlorphenol



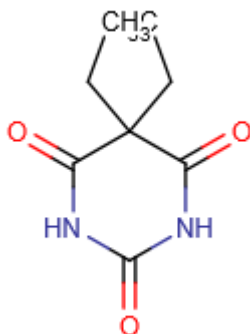
Aceton



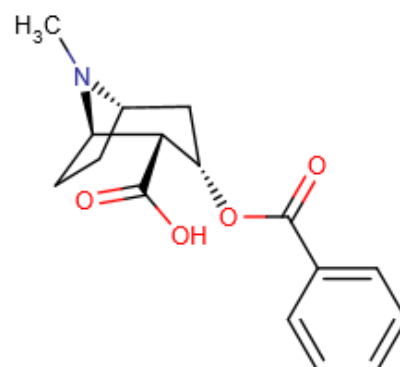
Ammonium



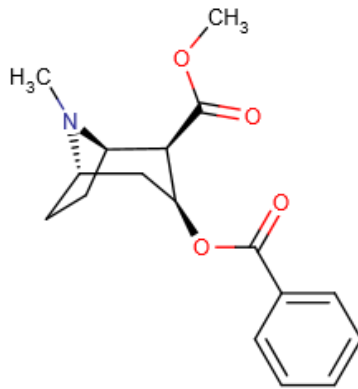
Aniline



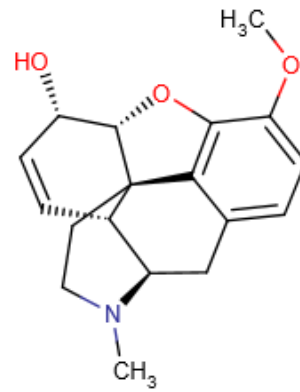
Barbital



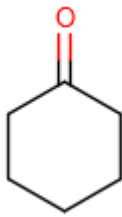
Benzoylcegonine



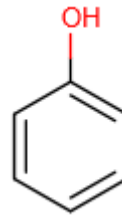
Cocaine



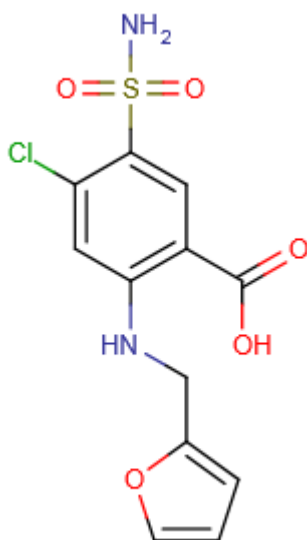
Codeine



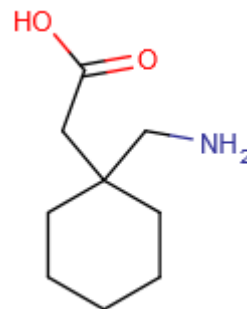
Cyclohexanon



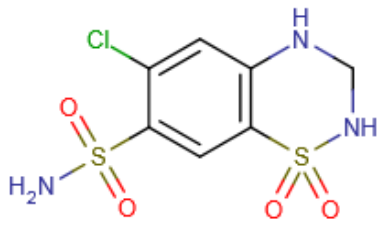
Phenol



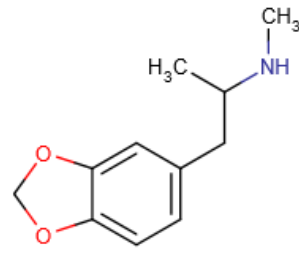
Furosemide



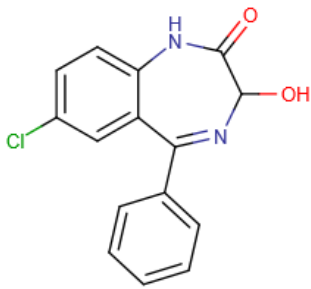
Gabapentin



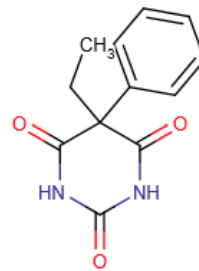
Hydrochlorothiazide



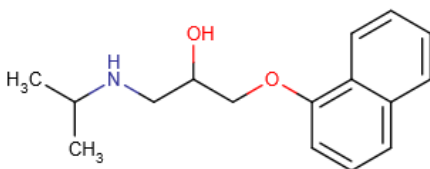
MDMA



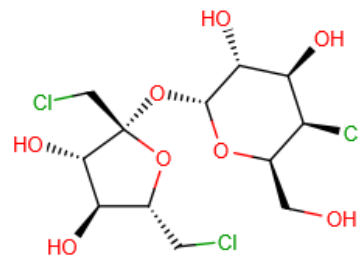
Oxazepam



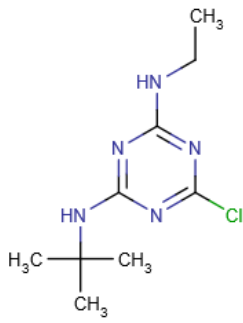
Phenobarbital



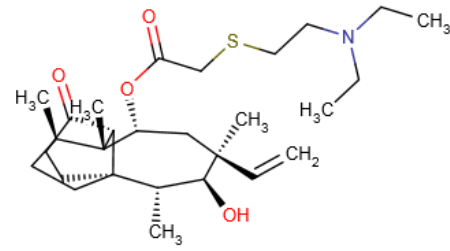
Propranolol



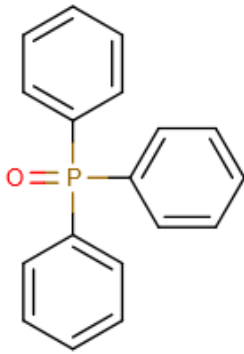
Sucralose



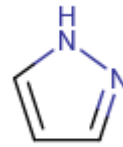
Terbutylazine



Tiamuline



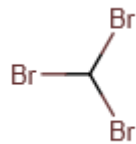
Trifenylosfineoxide (TPPO)



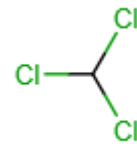
Pyrazool



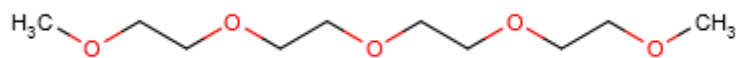
Broomdichloormethaan



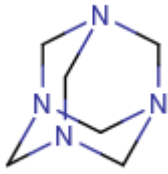
Tribroommethaan



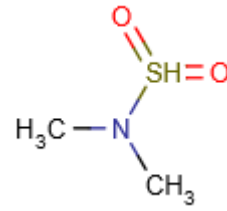
Trichloormethaan



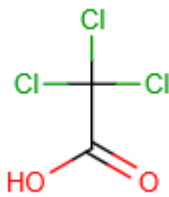
Tetraglyme



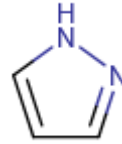
Urotropine (=hexamine)



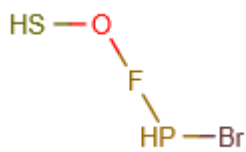
N,N-dimethylsulfamide



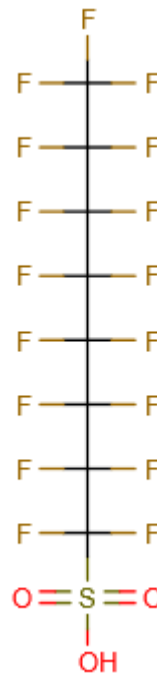
Trichloorazijnzuur



Pyrazool



Br-PFOS



PFOS

Bijlage V Overzicht recalcitrante stoffen 2005, 2010 en 2015

TABEL V - 1 OVERZICHT RECALCITRANTE STOFFEN 2005, 2010 EN 2015

Stof	Coagulatie	Duininfiltratie	PAC	O ₃ -BAKF	UV/H ₂ O ₂ -(B)AKF	UF-RO	Persistent
2005							
Phthalaten							??
PFOS/PFOA							??
Carbendazim	+/-						??
Dimethenamide							??
Aminomethylfosfonzuur							??
Etridiazool							??
Toclofos-methyl							??
Trichlooretheen							??
Tolueen		-- ¹					Ja
Xyleen							??
Diatrizoate		- to +/-	-	-	-		Ja
NDMA	--	-- ¹	-	- to +/-	++	+/-	Ja
Perchloraat					+?		??
Diglyme		-- to + ¹	-	- to +/-	- ²		Ja
Acrylamide							??
p,p-sulfonyldifenol							??
2010	PAC	NF	RO	UV/H₂O₂	O₃	BAKF	Persistent
Metformin	-?	+?	+?	-?	-?	-?	??
Acesulfaam K	-?	+?	+/?	+?	?	-?	??

Benzotriazole	?	--	- / +	?	?	?	??
Methyl-benzotriazole	?	--/-	- / +	?	?	?	??
2015	GAC/PAC	NF	RO	UV/H₂O₂	O₃	BAC	Persistent
Aceton	-	--	--	-	-	-?	Ja
Cyclohexanon	-	-- / -	+ / -	-	-	?	Ja

PAC = poederkool, GAC = granulair actief kool, O₃ = ozon, BAKF = biologische actief kool filtratie, UV = Ultra Violet, UF = ultrafiltratie, RO = reverse osmosis

¹ Zoals beschreven in KWR 05.050: Meetresultaten naar de verwijderbaarheid van stoffen door bodempassage voor de DPW-bedrijven. Variatie in verwijdering gevolg van redoxmilieu: suboxisch (O₂ ≥ 1 òf NO₃⁻ ≥ 1 mg/L) en anoxisch (O₂ < 0,5 òn NO₃⁻ < 0,5 mg/L, SO₄²⁻ ≥ 0,9 mg/L en CH₄ < 0,5 mg/L). Hieruit volgt dat diglyme, MTBE, carbamazepine, amidotrizoïnezuur en iopamidol in zekere mate tijdens bodempassage worden verwijderd cq. Omgezet. Eén en ander hangt sterkt af van het redoxmilieu. MTBE en amidotrizoïnezuur lijken weinig suboxisch te worden afgebroken, meer in anoxisch milieu. De aard van het milieu lijkt geen effect te hebben op de verwijdering/omzetting van carbamazepine.

² Screeningsresultaten met GC-MS van het drinkwater af Andijk hebben de aanwezigheid van diglyme gesignaleerd (mondelijke communicatie Ruud Steen).