

KWR 2019.040 | Mei 2020

**DPWE Robuustheid
uitvoering
doseerproeven
2017/2018 –
Resultaten van doelstof-
analyses, non-target
screening en bioassays**

Herziene versie 2020

DPWE Robuustheid - Uitvoering doseerproeven 2017/2018

KWR 2019.040 | Mei 2020 | Herziene versie

Opdrachtnummer

401742-014

Projectmanager

B.A. Wols

Opdrachtgever

Dunea, PWN, Waternet en Evides

Kwaliteitsborger(s)

E. Cornelissen, P. de Voogt

Auteur(s)

C. Bertelkamp, A. Brunner, M. Dingemans, C.J.
Houtman, A. Kolkman, W.G. Siegers, K. Arondeus, D.
Harmsen, B.A. Wols

Verzonden aan

DPWE bedrijven, na 1 jaar openbaar

Dit rapport is een herziene versie van de rapportage uit 2019, waarin een aantal foutief aangeleverde bio-assays resultaten zijn gecorrigeerd.

Tevens ingediend als publicatie:

A.M. Brunner, C. Bertelkamp, M.M.L. Dingemans, A. Kolkman, B.A. Wols, D. Harmsen, W. Siegers, B. Martijn, W. Oorthuizen, Thomas ter Laak. Integration of target analyses, non-target screening and effect-based monitoring to assess OMP related water quality changes in drinking water treatment (*submitted to STOTEN*)

M. Dingemans; T. van der Velden-Slootweg; C. Bertelkamp; W. Oorthuizen; B. Martijn; P. Scholte; A. Kolkman; C. Houtman. 'Evaluation of pilot-scale drinking water treatment trains using an effect-based monitoring battery' (*in preparation*)

De auteurs willen graag de begeleidingsgroep bedanken voor hun bijdrage.

Jaar van publicatie
2020

Meer informatie

dr.ir. C. Bertelkamp

T 0627249911

E cheryl.bertelkamp@kwrwater.nl

Samenvatting

Voorliggend rapport is het afsluitende rapport van de huidige cyclus robuustheidsonderzoek en beschrijft de resultaten van de doseerproeven die zijn uitgevoerd bij de DPWE bedrijven in 2017-2018.

In 2015 is er gestart met de voorbereidingen voor het DPWE robuustheidsonderzoek waarin de duinwaterbedrijven (Dunea, PWN, Waternet en Evides) de robuustheid van zuiveringsprocessen (of combinaties hiervan) onderzoeken voor de verwijdering van organische microverontreinigingen. Dit leverde in 2016 het rapport "Robuustheid zuiveringen DPWE bedrijven – Inventarisatie nieuwe stoffen en selectie experimenteel onderzoek" (KWR 2016.005) op. Dit rapport beschrijft hoe de selectie van stoffen voor de doseerproeven tot stand is gekomen. Daarnaast is ook in 2016 het rapport "DPWE Robuustheid 2016 – Opzet OMV doseerproeven in DPWE proefinstallaties" (KWR 2016.082) verschenen waarin de opzet van de diverse proefinstallaties wordt beschreven.

In de huidige cyclus zijn niet alleen doelstofanalyses uitgevoerd, maar voor het eerst ook bioassays en non-target screening (NTS). Dit resulteert in een completer beeld van de waterkwaliteit door de verschillende proefinstallaties heen, omdat NTS ook naar andere stoffen en transformatieproducten kijkt en daarbij minder afhankelijk is van de stofselectie. De bioassays kijken naar de biologische activiteit van de aanwezige of gevormde stoffen. Figuur 1 geeft een overzicht van de verwijdering van de OMVs per onderzochte zuiveringscombinatie, het percentage features¹ uit de non target screening (NTS) met toenemende, afnemende en/of gelijkblijvende intensiteit en de resultaten van de bioassays.

De meeste van de gedoseerde OMVs worden voor >80% verwijderd. Geconcludeerd kan worden dat voor elk van de onderzochte OMVs wel minstens één effectief zuiveringsproces bestaat, alleen voor EDTA en AMPA was dit op basis van de huidige studie niet vast te stellen. Gen-X, TFA en in mindere mate melamine worden door meerdere processen slecht verwijderd. Voor deze stoffen lijkt alleen UF-RO of verse kool geschikt. Deze laatste is uit praktische overwegingen minder toepasbaar, aangezien een koolkolom altijd wordt beladen met organisch materiaal en de situatie van "verse kool" dus maar beperkt beschikbaar is.

De bioassay-analyses toonden aan dat het gebruikte mengsel van gedoseerde stoffen met name bijdroeg aan anti-androgene activiteit. Deze activiteit werd in alle onderzochte zuiveringen goed verwijderd. Oestrogene activiteit was niet aanwezig in de influenten, ook niet na dosering van de spikeoplossing, waardoor eventuele verwijdering van oestrogene activiteit in de onderzochte zuiveringen niet beoordeeld kon worden. Het gedrag van PAK-achtige activiteit en oxidatieve stress-respons in de zuivering was sterk afhankelijk van het toegepaste type zuivering.

Geen van de zuiveringen liet in het effluent overschrijdingen zien van de ecologische effect-sigitaalwaarde voor anti-androgene, oestrogene, PAK-achtige en PXR-activiteit. Er zijn dus geen aanwijzingen voor ecologische risico's in relatie tot deze effecten. Voor PPAR γ -activiteit en oxidatieve stress-respons is een mogelijk ecologische risico niet te beoordelen omdat de effect-sigitaalwaarden niet in het meetbereik van de gebruikte assays liggen. Mutagene

¹ dat zijn massaspectrometrische pieken geassocieerd met een chromatografische retentietijd, massa en sigitaalintensiteit

activiteit in de Amestest werd alleen gevonden na één zuiveringsproces, namelijk het O_3/H_2O_2 -UV/ H_2O_2 proces.

De doelstofanalyses laten een zeer goede verwijdering van OMVs zien voor verse kool (contacttijd 20 minuten). Dit beeld wordt bevestigd door de bioassays: anti-androgene, PAK-achtige en oxidatieve stress respons werden goed verwijderd door de verse kool. (Voor oestrogene activiteit kon dat niet onderzocht worden omdat het influent van deze zuiveringsstap al geen activiteit bevatte). De non-target screening (NTS) toont aan dat de intensiteit van ca. 30% van de features door de filtratiestap met verse kool echter toeneemt. Deze features behoren blijkbaar bij stoffen die geen meetbare activiteit veroorzaakten in de toegepaste bioassays.

Kijkend naar transformatieproducten is de combinatie van ozon gevolgd door tweetraps biologische actief koolfiltratie (O_3 -BAKF-BAKF) een zeer goede barrière. De intensiteit van 80% van de features neemt af, bijna 15% blijft gelijk in hun intensiteit en maar 2,5% neemt toe. De bioassay-analyses tonen dat anti-androgene activiteit goed verwijderd werd door O_3 -BAKF-BAKF. De PAK-achtige activiteit veranderde nauwelijks door deze behandeling. PXR-activiteit werd gevormd door de ozon-stap, maar vervolgens weer verwijderd door de BAKF. Andere onderzochte activiteiten waren ook voor de behandeling al niet of nauwelijks aangetroffen, waardoor hun mogelijke verwijdering niet goed te beoordelen is.

De voorbeladen kool en het UV/ H_2O_2 -BAKF proces zijn vergelijkbaar qua transformatieproducten toe-/afname. Beide processen laten een afname in intensiteit zien voor 65% van de features, 16,5 – 18,5 % van de feature intensiteiten blijft gelijk en 15,3 – 16,5% neemt toe. In de bioassay-analyses bleek anti-androgene activiteit ook met voorbeladen kool goed verwijderd te worden (iets beter door verse dan door beladen kool). PAK-achtige activiteit en oxidatieve stress-respons werden i.t.t. door verse kool, niet verwijderd door de voorbeladen kool. Oestrogene activiteit was in het gedoseerde influent niet aangetroffen en daarvan kon de eventuele verwijdering dus ook niet aangetoond worden. Voor het UV/ H_2O_2 -BAKF-proces werd ook een goede verwijdering van anti-androgene activiteit waargenomen. De UV/ H_2O_2 -stap bleek tot vorming van PAK-achtige activiteit en oxidatieve-stress-respons te leiden. Deze verdween echter weer door de navolgende actiefkoolbehandeling. Oestrogene activiteit was ook bij deze zuivering niet aanwezig in het influent zodat de eventuele verwijdering ervan niet vastgesteld kon worden.

Voor UF-RO zijn er een paar stoffen (de benzotriazolen, pyrazool en aniline) die slechter (<20% - 60%) verwijderd worden, maar de gemiddelde OMV verwijdering is nog steeds hoog. Dit komt overeen met de resultaten uit de NTS die laat zien dat voor UF-RO namelijk meer dan 95% van de features afnemen in intensiteit. Anti-androgene activiteit werd door de combinatie UF-RO goed verwijderd. Oestrogene, PAK-achtige activiteit en oxidatieve stress-respons werden in het influent en gedoseerde influent al niet of nauwelijks aangetroffen en hun mogelijke verwijdering in dit zuiveringstype is daardoor niet te beoordelen.

Het O_3/H_2O_2 -UV/ H_2O_2 proces wordt gekenmerkt door een gemiddelde OMV verwijdering van 90% voor de geselecteerde OMV's, de afname in intensiteit van features (61,6%) uit de NTS is echter lager. 18,5% van de feature intensiteiten blijft gelijk en 19,7% neemt toe. Anti-androgene activiteit werd ook bij deze zuivering goed verwijderd, evenals oxidatieve stress-respons. Eventuele verwijdering van oestrogene activiteit was niet te beoordelen. PAK-achtige activiteit liet geen grote veranderingen zien. Het O_3/H_2O_2 -UV/ H_2O_2 proces was de enige onderzochte zuivering die een positieve uitslag in de AMES test liet zien.

Afhankelijk van waar door de drinkwaterbedrijven de prioriteiten gelegd worden (bijv. zo min mogelijk transformatieproducten en/of zo min mogelijk positieve responsen boven effect

signaalwaarden voor risico's voor ecologie of de humane gezondheid wat betreft de bioassays), kan in algemene zin worden geconcludeerd dat een hoge gemiddelde OMV verwijdering in combinatie met zo min mogelijk transformatieproducten en zo min mogelijk positieve responsen in de bioassays de meest wenselijke situatie is. De vorming van transformatieproducten hoeft niet per definitie negatief te zijn. Er kunnen immers transformatieproducten gevormd worden die niet schadelijk zijn voor de gezondheid. Dit kan door middel van bioassays worden onderzocht omdat deze inzichtelijk maken of biologisch (re)actieve stoffen aanwezig zijn of gevormd worden, mits in de gekozen set bioassays de relevante cellulaire en moleculaire effecten van de mogelijke transformatieproducten kunnen worden gemeten.

Geconcludeerd kan worden dat alle onderzochte zuiveringsprocessen (of combinaties) een hoge gemiddelde OMV verwijdering laten zien. De meeste OMVs worden dus verwijderd op enkele uitzonderingen na. Daarnaast heeft de huidige studie ook laten zien dat door het combineren van de doelstofanalyses met NTS en bioassay data, er een completer beeld verkregen wordt van de waterkwaliteit. Het wordt dan ook aanbevolen deze aanpak opnieuw te volgen in een volgende cyclus.

Tevens wordt aanbevolen voor toekomstig onderzoek een biologisch proces toe te voegen aan de onderzochte zuiveringsprocessen (bijv. snelfilters, langzame zandfilter, oeverfiltratie en/of duinfiltratie). Hoewel de actief kool filters bij Waternet ook biologisch actief zijn, is het interessant om te onderzoeken in hoeverre de biomassa in deze filters (en andere biologische processen) geadapteerd is aan de organische microverontreinigingen die mogelijk aanwezig zijn in het influent.

Daarnaast zou het vaststellen van de veroorzakers van een biologische respons een mooie aanvulling zijn (op basis van bekende toxicologische mechanismen) alsook het meenemen van extra (nieuwe ontwikkelde) bioassays en effect-signaalwaarden voor zowel ecologische als humane risico's.

Tenslotte wordt aanbevolen de geprioriteerde stoffen uit de NTS verder uit te werken en te identificeren, maar ook gebruik te maken van alternatieve chromatografie en voorbehandelingen om (het effect van) polaire OMVs beter in kaart te brengen (zowel voor NTS als voor de bio-assays).

	Doelstofanalyses																												Non target screening			Bio-assays													
	Pyrazool	1H-Benzotriazole	4-Methyl-1H-benzotriazole	5-Methyl-1H-benzotriazole	Triphenylphosphine oxide	Aniline	m/p Xylene	Dimethomorf	Tramadol	Propranolol	Barbital	Fenobarbital	Furosemide	Hydrochlorothiazide	Dimethenamid	Diatrizoïne zuur	Carbamazepine	Diclofenac	Urotropine	Metformine	Carbendazim	Terbutylazine	HMMM	Melamine	Sucralose	Gabapentin	Tiamulin	AMPA	Glyfosaat	Acesulfaam-K	EDTA	Gen-X	Tetraglyme	Trifluoroacetic acid	Gemiddelde verwijdering (min;max) (%)	Features -	Features =	Features +	anti-AR CALUX	ER CALUX	PAH CALUX	Nrf2 CALUX	PXR CALUX	PPARγ CALUX	AMES
UF-RO																																		83,9 (17,9; 99,6)	95.4	0	4.6								
UV/H ₂ O ₂ -BAKF																																		90,4 (16,0; 99,7)	65.9	16.5	15.3								
O ₃ /H ₂ O ₂ -UV/H ₂ O ₂																																		80,6 (0,0; 99,8)	61.8	18.5	19.7								
O ₃ -BAKF1-BAKF2																																		89,6 (0,0; 99,7)	83.5	13.9	2.5								
BAKF (vers, EBCT 20 min)																																		94,5 (44,6; 99,7)	69.9	0	30.1								
BAKF (voorbeladen, EBCT 20 min)																																		79,6 (7,4; 99,7)	64.7	18.8	16.5								

FIGUUR 1 GECOMBINEERDE RESULTATEN VAN DOELSTOFANALYSES, NON-TARGET SCREENING EN BIOASSAYS. DOELSTOFANALYSES (GEMIDDELDE VAN DE DUPLO MONSTERS, ROOD = 0 – 40% VERWIJDERING, ORANJE = 40- 60% VERWIJDERING, GEEL = 60 – 80% VERWIJDERING EN GROEN = 80 – 99% VERWIJDERING). NON-TARGET SCREENING “FEATURES -” = AANTAL FEATURES DAT AFNEEMT, “FEATURES GELIJK” = AANTAL FEATURES DAT GELIJK BLIJFT EN “FEATUES +” = AANTAL FEATURES DAT TOENEEMT. NON-TARGET SCREENING DATA IS IN DRIEVOUD (TECHNISCHE REPLICATEN) OPGENOMEN. VOOR DE DATA INTERPRETATIE IS DE MEDIAAN VAN DE TRIPLOS GEBRUIKT. CALUX BIOASSAYS: RESPONSEN VAN 2 ONAFHANKELIJKE DUPLO MONSTERS; WIT = GEEN DATA, LICHTBLAUW = UITSLAG ONDER DE DETECTIEGREN, DONKERBLAUW = UITSLAG BOVEN DE DETECTIEGREN (BLIJFT STEEDS ONDER DE EFFECT-SIGNAALWAARDE VOOR ECOLOGISCHE RISICO’S). AMES DATA: OVERALL UITSLAG OP BASIS VAN RESPONSEN VAN 2 ONAFHANKELIJKE MONSTERS IN 4 TESTEN (TA98/TA100 +/- S9); LICHTBLAUW = NEGATIEVE UITSLAG, DONKERBLAUW = POSITIEVE UITSLAG.

Inhoud

Lijst met afkortingen	7
Begrippenlijst	8
1 Inleiding	9
1.1 DPWE robuustheidsonderzoek	9
1.2 Leeswijzer	10
2 Opzet proefinstallaties	11
2.1 Dunea	11
2.2 PWN	11
2.3 Evides	13
2.4 Waternet	14
3 Materiaal en Methoden	16
3.1 Organische microverontreinigingen	16
3.2 Bioassays	22
3.3 Non-target screening	23
4 Resultaten	26
4.1 Dunea	26
4.2 PWN	31
4.3 Non-target screening Dunea en PWN	45
4.4 Evides	68
4.5 Waternet	79
4.6 Non-target screening Evides en Waternet	87
5 Discussie	107
6 Conclusies en aanbevelingen	112
6.1 Conclusies	112
6.2 Aanbevelingen	113
7 Dankwoord	115
8 Referentielijst	116
 Bijlage I Stofeigenschappen	 119
Bijlage II Bijlage complete zuiveringsschema's drinkwaterbedrijven	 121
Bijlage III OMV verwijdering na elk zuiveringsproces afzonderlijk	125
Bijlage IV Resultaten bioassays	135

Bijlage V	Controle influentconcentraties	141
Bijlage VI	Nabehandelingstesten	153
Bijlage VII	Logboeken proefinstallatieonderzoek	155
Bijlage VIII	Molecuulstructuren van OMVs die hinder ondervinden van het voorbeladen van kool	162
Bijlage IX	Informatie compound discovery	165
Bijlage X	Hiërarchische clustering NTS analyses	177
Bijlage XI	Handleiding "Hoe lees ik een heatmap?"	183
Bijlage XII	Memo "Toekomst robuustheid"	187
Bijlage XIII	Memo "Effect van concentraties op adsorptie van OMV's op actieve kool"	200
Bijlage XIV	Ruwe data OMV verwijdering	212

Lijst met afkortingen

LV	=	Log Verwijdering
OMV	=	Organische Micro Verontreiniging
NTS	=	Non Target Screening
BAKF	=	Biologisch Actief Kool Filtratie
LOD	=	Limit Of Detection (detectiegrens)
MF	=	MicroFiltratie
RO	=	Reverse Osmosis (= omgekeerde osmose)
NF	=	NanoFiltratie
UF	=	Ultrafiltratie
H ₂ O ₂	=	Waterstofperoxide
O ₃	=	Ozon
UV	=	Ultraviolet
EBCT	=	Empty Bed Contact Time

Begrippenlijst

Features = massaspectrometrische pieken geassocieerd met een chromatografische retentietijd, massa en signaalintensiteit, voortkomende uit non-target screening (NTS).

1 Inleiding

1.1 DPWE robuustheidsonderzoek

Het DPW(E) robuustheidsonderzoek loopt al enige jaren en inventariseert in welke mate specifieke zuiveringsprocessen (of combinaties daarvan) een barrière vormen tegen prioritaire stoffen. Het onderzoek bestaat telkens uit een vijfjarige cyclus. De eerste cyclus is uitgevoerd in de periode 2005 – 2010 en de tweede cyclus in 2010 – 2015.

Voorliggend rapport is het afsluitende rapport van de derde cyclus robuustheidsonderzoek en beschrijft de resultaten van de doseerproeven die zijn uitgevoerd bij de DPWE bedrijven in 2017-2018.

In 2015 is er gestart met de voorbereidingen voor het DPWE robuustheidsonderzoek waarin de duinwaterbedrijven (Dunea, PWN, Waternet en Evides) de robuustheid van zuiveringsprocessen (of combinaties hiervan) onderzoeken voor de verwijdering van organische microverontreinigingen. Dit leverde in 2016 het rapport “Robuustheid zuiveringen DPWE bedrijven – Inventarisatie nieuwe stoffen en selectie experimenteel onderzoek” (KWR 2016.005) op. Dit rapport beschrijft hoe de selectie van stoffen voor de doseerproeven tot stand is gekomen. In het kort is bij de selectie van prioritaire stoffen gestart met een longlist waarvoor geput is uit RIWA databases, onderzoeksrapporten, de KRW-richtlijn en door 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 biologisch actieve stoffen, 1 µg/L voor antropogene stoffen zonder gezondheidkundig 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 (op basis van (wetenschappelijke) literatuur), stoffeigenschappen, referentiestoffen en praktische zaken als analyseerbaarheid en verkrijgbaarheid de lijst met voorgestelde stoffen voor het pilot onderzoek opgesteld.

Naast de criteria die hiervoor genoemd zijn, 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”.

Daarnaast is eveneens in 2016 het rapport “DPWE Robuustheid 2016 – Opzet OMV doseerproeven in DPWE proefinstallaties” (KWR 2016.082) verschenen waarin de opzet van de diverse proefinstallaties wordt beschreven. Waternet onderzoekt het ozonproces met daaropvolgend de tweetraps granulair actief kool filtratie (O₃-BAKF-BAKF). Evides wilde onderzoek doen naar de robuustheid van diverse actieve kolen. Dit is in voorliggend rapport aangepast naar één type actief kool en het effect van voorbeladen. Dunea onderzoekt het O₃/H₂O₂ proces gevolgd door UV/H₂O₂ proces. En PWN onderzoekt het UF-RO proces, maar

ook het UV/H₂O₂-BAKF proces. Tevens wordt de aanpak betreffende non-target screening en bioassays beschreven in dit rapport. Beide analyses zijn in eerdere robuustheidstesten nog niet onderzocht. De non-target screening kan inzicht geven in de verschuiving van polariteit van de stoffen ten gevolge van een specifiek proces, maar ook welke pieken (transformatieproducten) er nieuw gevormd worden. Bioassays kunnen inzichtelijk maken of er biologisch (re)actieve stoffen aanwezig zijn of gevormd worden (Kolkman et al., 2015). Deze aspecten blijven onbekend indien alleen doelstofanalyses worden gebruikt in de doseerexperimenten.

In voorliggend rapport worden de resultaten gepresenteerd van de doseerexperimenten die in 2017-2018 zijn uitgevoerd bij de vier drinkwaterbedrijven.

1.2 Leeswijzer

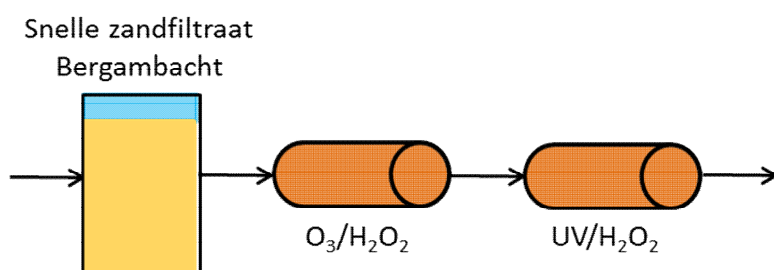
Hoofdstuk 2 beschrijft de verschillende proefinstallaties van de drinkwaterbedrijven (Dunea, PWN, Waternet, Evides) waar de doseerproeven op zijn uitgevoerd. Hoofdstuk 3 beschrijft de materiaal en methodes van dit onderzoek. Hoofdstuk 4 presenteert de resultaten van de doseerproeven welke in Hoofdstuk 5 worden bediscussieerd. Tenslotte worden in Hoofdstuk 6 de conclusies en aanbevelingen weergegeven.

2 Opzet proefinstallaties

2.1 Dunea

Op 5 en 12 oktober 2017 zijn de doseerproeven uitgevoerd bij Dunea. Hierbij is het verwijderingsrendement voor de gedoseerde OMVs bepaald in de proefinstallatie van het O_3/H_2O_2 – UV/H_2O_2 proces dat gevoed wordt met snelfiltraat uit de snelfilters in Bergambacht. De heersende procescondities worden weergegeven in Tabel 2-1. Uitgebreidere informatie met betrekking tot de doseerproeven is terug te vinden in het logboek weergegeven in Bijlage V.1. De volledige zuivering van Dunea is schematisch weergegeven in Bijlage II (II.1).

Het effluent van de pilot is nabehandeld door het water een aantal keren door de UV reactor te recirculeren (zie voor verwijdering OMVs met nabehandelingstesten Bijlage V.1).



FIGUUR 2-1 SCHEMATISCHE WEERGAVE OPZET PROEFINSTALLATIE DUNEA

TABEL 2-1 PROCESPARAMETERS PROEFINSTALLATIE DUNEA

Parameter	Waarde	Eenheid
Voedingsdebiet	5	m ³ /uur
H ₂ O ₂	6	mg/L
O ₃	1,5	mg/L
UV-dosis	600 – 700	mJ/cm ²

2.2 PWN

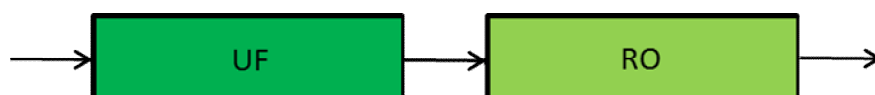
Van 18 tot en met 22 september 2017² zijn de doseerproeven voor het UF-RO proces uitgevoerd bij PWN (Figuur 2-2). De heersende procescondities worden weergegeven in Tabel 2-2. De OMVs zijn gedoseerd voor het RO proces en de gepresenteerde verwijdering hiervan (Figuur 4-4) betreft dus ook alleen de verwijdering met RO. Voedingswater voor het UF-RO proces was IJsselmeerwater voorgezuiverd met behulp van bekkenbeluchting, trommelzeven, coagulatie, vlokvorming, lamellenseparatoren, snelfilters, en actieve koolfilters (zie ook Bijlage II.2).

² Donderdag 21 September eerste serie monsters genomen om 16:00 uur (T = 72 uur). Vrijdag 22 September tweede serie monsters genomen om 12:15 uur (T = 96 uur)

Op 19 september en op 3, 4 en 5 oktober zijn de doseerproeven voor het UV/H₂O₂-BAKF proces uitgevoerd (Figuur 2-3). De proef is in totaal drie keer uitgevoerd, maar door problemen met de UV installatie worden alleen de laatste twee proeven representatief geacht (3, 4 en 5 oktober). Voorliggend rapport zal zich dan ook beperken tot het interpreteren van de data van deze laatste twee proeven.

De RO installatie bestond uit een tweetraps installatie met een 4 x 2 drukbuischakeling met 7 elementen per drukbuis. De membranen die zijn getest zijn van het type Hydranautics ESPA 3 (4040, $A_{mem} = 7,9 \text{ m}^2$). Voedingswater voor het UF-RO proces was IJsselmeerwater voorgezuiverd met behulp van bekkenbeluchting, trommelzeven, coagulatie, vlokvorming, lamellenseparatoren, snelfilters, en actieve koolfilters (zie ook Bijlage II.2). Heersende procescondities tijdens de doseerproeven zijn weergegeven in Tabel 2-2.

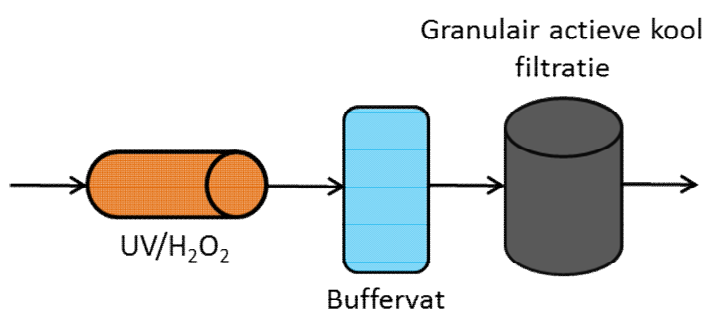
In de UV/H₂O₂ pilot is tijdens de doseerproef 14,5 mg/L H₂O₂ gedoseerd. Dit is hoger dan vorige cycli (5,7 mg/L), maar is een bewuste keuze geweest aangezien deze concentratie in de huidige bedrijfsvoering van het geavanceerde oxidatie proces in Heemskerk ook al wordt gebruikt.



FIGUUR 2-2 SCHEMATISCHE WEERGAVE OPZET PROEFINSTALLATIE (UF-RO) PWN

TABEL 2-2 PROCESPARAMETERS PROEFINSTALLATIE PWN (UF-RO)

Parameter	Waarde	Eenheid
Voedingsdebiet	9,7	m ³ /h
Recovery	82	%
Voedingsdruk	5,7	bar
Gemiddelde flux	30	Lm ² h ⁻¹



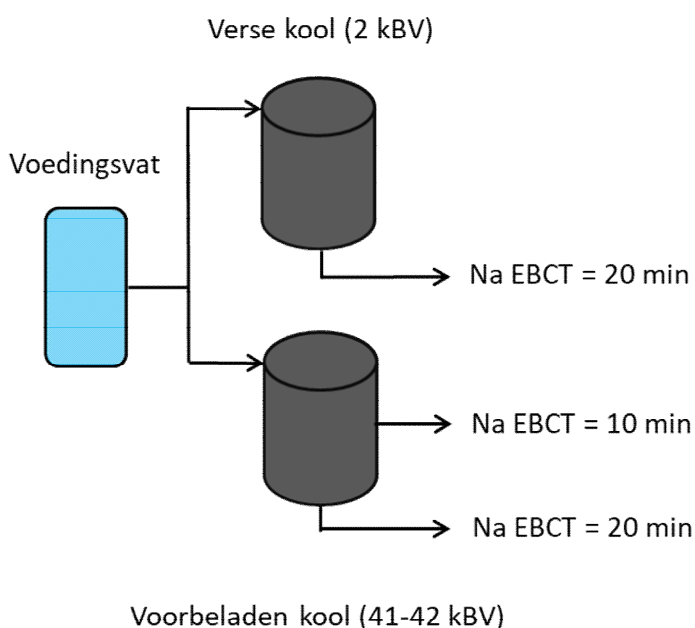
FIGUUR 2-3 SCHEMATISCHE WEERGAVE OPZET PROEFINSTALLATIE (UV/H2O2-BAKF) PWN

TABEL 2-3 PROCESPARAMETERS PROEFINSTALLATIE PWN (UV/H2O2-BAKF)

Parameter	Waarde	Eenheid
Voedingsdebiet	18,3	m ³ /h
H ₂ O ₂	14,5	mg/L
UV-dosis	500 - 600	mJ/cm ²
EBCT (BAKF)	25 - 30	minuten

2.3 Evides

Op 18 en 19 oktober 2018 zijn de doseerproeven uitgevoerd bij Evides. Hierbij is de prestatie van de kool onderzocht die normaliter ook wordt gebruikt in de zuivering. Eén kolom is gevuld met “verse” kool (voorbehandeld met 2 kBV voedingswater, EBCT = 20 minuten) en een tweede kolom is gevuld met voorbeladen kool (voorbehandeld met 41/42 kBV voedingswater, EBCT = 20 minuten) (zie Figuur 2-4). Deze laatste is bemonsterd na 10 minuten contacttijd (op halve hoogte van het filter) en na 20 minuten contacttijd (na volledig doorlopen van het filter). Beide kolommen werden gevoed met water uit de zuivering van Kralingen na voorzuivering en na UV. De heersende procescondities worden weergegeven in Tabel 2-4.



FIGUUR 2-4 SCHEMATISCHE WEERGAVE OPZET PROEFINSTALLATIE EVIDES (VERSE (AKF 1) EN VOORBELADEN ACTIEF-KOOL (AKF 2))

TABEL 2-4 PROCESPARAMETERS PROEFINSTALLATIE EVIDES (DRIE TYPES ACTIEF-KOOL)

Parameter	Waarde	Eenheid
Actief-kool vers (AKF 1)	Chemviron TL830	-
Voedingsdebiet	2,8	m ³ /u
Filtratiesnelheid	10	m/u
Bedhoogte	3,33	m
Oppervlak	0,28	m ²
EBCT	20	Minuten
Aantal doorstroomde BVs voor start experiment	2	kBV
Actief-kool voorbeladen (AKF 2-1)	Chemviron TL830	-
Voedingsdebiet	2,8	m ³ /u
Filtratiesnelheid	10	m/u
Bedhoogte	3,38	m

Oppervlak	0,28	m ²
EBCT	20	minuten
Aantal doorstroomde BVs voor start experiment	41	kBV
Actief-kool voorbeladen (AKF 2-2)	Chemviron TL830	-
Voedingsdebiet	2,8	m ³ /u
Filtratiesnelheid	10	m/u
Bedhoogte	1,69	m
Oppervlak	0,28	m ²
EBCT	10	minuten
Aantal doorstroomde BVs voor start experiment	42	kBV

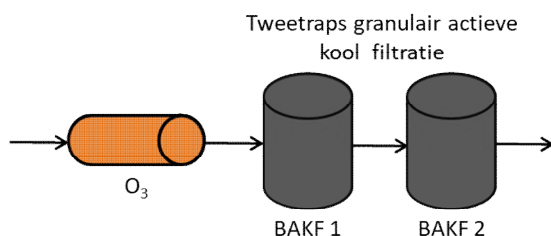
2.4 Waternet

Op 6 november 2018 zijn twee doseerproeven uitgevoerd bij Waternet. Hierbij is het ozonproces in combinatie met een tweetraps biologische actief koolfiltratie stap onderzocht (O₃-BAKF-BAKF), zie Figuur 2-5. De pilot werd gevoed met snelfiltraat na de Amsterdamse Waterleidingduinen.

De heersende procescondities worden weergegeven in Tabel 2-5. Uitgebreidere informatie is terug te vinden in het logboek van de doseerproeven (Bijlage V.3). De actieve kool kwam uit de full-scale installatie. Voor de eerste trap was dit 100% Norit ROW0.8S. Voor de tweede trap was dit 90% Norit ROW0.8S en 10% Chemviron F300. Het aantal bedvolumes (BV's) dat over het eerste koolfilter is gestroomd voor aanvang van het experiment is gelijk aan 119.585. Voor het tweede filter was dit gelijk aan 48.960 BV. Beide filters hadden tijdens de doseerproef een EBCT van 22 minuten, zie Tabel 2-5.

Waternet heeft het afvalwater van de doseerproeven eerst opgeslagen in een buffer van 50m³. Deze 50m³ is vervolgens nabehandeld met 2 parallelle koolfilters gevuld met verse kool van het type Norit GAC 830 Supra. De EBCT was tenminste 13 minuten. Vervolgens is dit nabehandelde water geloosd op het riool. Voor de resultaten van deze nabehandelingstest wordt verwezen naar Bijlage V.

Waternet heeft zelf ook een rapport geschreven waarin diverse aspecten (zoals projectomschrijving, resultaten, werkwijze, randvoorwaarden, organisatiestructuur, projectbenodigdheden etc.) van de DPWE doseerproeven aan bod komen (de Munk en van der Aa, 2018).



FIGUUR 2-5 SCHEMATISCHE WEERGAVE OPZET PROEFINSTALLATIE WATERNET (O₃-BAKF-BAKF)

TABEL 2-5 PROCESPARAMETERS PROEFINSTALLATIE WATERNET (O3-BAKF-BAKF)

Parameter	Waarde	Eenheid
Voedingsdebiet	5	m ³ /h
O ₃ -dosis	0,62 – 0,63 ¹	mg/L
Actief-kool type, BAKF 1	Norit ROW0.8S	-
Bedhoogte, BAKF1	2,58	m
Oppervlak filter, BAKF1	0,28	m ²
EBCT, BAKF 1	22	min
Aantal doorlopen BV voor aanvang test, BAKF 1	119.585	BV
Actief-kool type, BAKF 2	90% Norit ROW0.8S, 10%Chemviron F300	-
Bedhoogte, BAKF2	2,40	m
Oppervlak filter, BAKF2	0,28	m ²
EBCT, BAKF 2	22	min
Aantal doorlopen BV voor aanvang test, BAKF 2	48.960	BV

¹ streefwaarde = 0,61 mg/L

3 Materiaal en Methoden

3.1 Organische microverontreinigingen

3.1.1 Doseeroplossing

In de beschreven experimenten is gewerkt met doseeroplossingen met OMVs. Op basis van de rapportagegrens van de analytische methode, het debiet van de installatie, doseertijd en het maximaal te bepalen verwijderingsrendement, wordt de gedoseerde concentratie per stof in de proefopstelling bepaald. Op basis van deze gegevens wordt uiteindelijk de concentratie in de doseeroplossing bepaald. De maximale concentratie van de individuele stoffen in de doseeroplossingen is gezet op 330 mg/l.

De stoffen die zijn gedoseerd in de verschillende proefinstallaties tezamen met het doseringsniveau en de rapportagegrens (limit of quantification, LOQ) worden weergegeven in Tabel 3-1. Hierbij is rekening gehouden met de zuiverheid van de stoffen en eventuele toevoegingen, zoals Na, HCl of fumarate (omdat sommige OMVs alleen verkregen kunnen worden als zout).

TABEL 3-1 OVERZICHT VAN STOFFEN IN DE DOSEEROPLOSSINGEN EN DE DAARBIJ BEHORENDE RAPPORTAGEGRENS VAN DE ANALYTISCHE METHODEN

Stof	Rapportagegrens (LOQ) (µg/L)	Nummer analytische methode***	Concentratie na doseren (µg/L)
Acesulfaam-K	0,10	1	10
AMPA	0,02	7	2
Aniline	0,01	1	1
Barbital	1,0	1	10
1H-Benzotriazool	0,01	1	1
Carbamazepine	0,01	1	1
Carbendazim	0,01	1	1
Diatrizoic acid	0,03	1	3
Diclofenac	0,01	1	1
Dimethenamid	0,01	1	1
1,3-dimethylbenzeen	0,05 ³	4	5
1,4-dimethylbenzeen		4	5
Dimethomorf	0,01	1	1
EDTA	0,05	9	5
Fenobarbital	0,50	1	10
Furosemide	0,03	1	3
Gabapentine	0,01	1	1
Gen-X	0,20	8	10
Glyfosaat	0,05	7	5
HMMM	0,03	1	3
Hydrochloorthiazide	0,05	1	5
Melamine	0,05	2	5

³ 1,3-dimethylbenzeen en 1,4-dimethylbenzeen worden als som gerapporteerd. Voor PWN en Dunea zijn deze stoffen alleen toegevoegd aan de doseeroplossing. Ze zijn niet geanalyseerd.

Metformine	0,05	2	5
4-Methyl-1H-benzotriazool [*]	0,01	1	1
5-Methyl-1H-benzotriazool [*]	0,01	1	1
Propranolol	0,01	1	1
Pyrazool	0,50	3	10
Sucralose	1,0	1	10
Terbutylazine	0,01	1	1
Tetraglyme	0,03	1	3
TFA	0,05	5	5
Tiamuline	0,01	1	1
TPPO	0,01	1	1
Tramadol	0,01	1	1
Urotropine	0,05	2	5
m/p-Xyleen	0,05	4	10
EDTA	0,05	9	5
Broomaat ⁴	0,20	6	NG ^{**}

* Mengsel van 35% 4-methyl-1H-benzotriazool en 65% 5-methyl-1H-benzotriazool.

** NG = Niet Gedoseerd

*** beschrijving analytische methoden in paragraaf 3.1.2

De stoffen zijn onder andere besteld bij Sigma, Acros, TCI, Merck, TRC en Duchefa Farma.

Voor de bereiding is eerst de oplosbaarheid van de individuele stoffen in water opgezocht. Op basis van drie literatuurbronnen, te weten (1) - United States Environmental Protection Agency - Chemistry dashboard; (2) - Chemspider en (3) - Pubchem is bepaald dat de stoffen carbendazim, carbamazepine, furosemide, TPPO, dimethomorf, terbutylazine, diclofenac, 1,3-dimethylbenzeen en 1,4-dimethylbenzeen (vermoedelijk) slecht oplosbaar zijn in de gewenste concentraties. Hierop is besloten om voor deze stoffen een aparte doseeroplossing (nummer 2) te maken. Door de late levering van de stof HFPO-DA (GenX) is ook hiervoor een aparte doseeroplossing (nummer 3) gemaakt. Tabel 3-2 geeft een overzicht van de samenstelling van de diverse doseeroplossingen.

TABEL 3-2 SAMENSTELLING DIVERSE DOSEEROPLOSSINGEN

Doseeroplossing 1	Doseeroplossing 2	Doseeroplossing 3
Diatrizoic acid	Carbendazim	HFPO-DA (GenX)
Aniline	Carbamazepine	
Acesulfaam-K	Furosemide	Toevoegen op dag van doseren aan
		doseeroplossing 3:
Gabapentine	TPPO	1,3-dimethylbenzeen
Hydrochloorthiazide	Dimethomorf	1,4-dimethylbenzeen
Tetraglyme	Terbutylazine	
Barbital	Diclofenac	
1H-benzotriazool		
Sucralose		
Tramadol		
4-methyl-1H-benzotriazool		
5-methyl-1H-benzotriazool		
Fenobarbital		
Propranolol		

⁴ Broomaat wordt niet gedoseerd, maar wel geanalyseerd voor Dunea en Waternet. Tijdens ozonisatie kan broomaat namelijk gevormd worden uit bromide dat aanwezig is in het oppervlaktewater.

HMMM		
Tiamuline		
Dimethenamid		
Pyrazool		
Melamine		
Metformine		
Urotropine		
AMPA		
Glyfosaat		
EDTA		
TFA		

Voor de doseeroplossingen 1 en 2 is een RVS vat van 20 liter gevuld met ongeveer 10 liter demi-water. De afgewogen stoffen zijn afzonderlijk toegevoegd, waarna demi-water tot ongeveer 15 liter is toegevoegd. De doseeroplossingen hebben 6 dagen onder voortdurend roeren en bij ongeveer 35°C gestaan. Beide doseeroplossingen zijn niet volledig opgelost. Vervolgens zijn ze gefiltreerd over een 0,20 µm filter en aangevuld tot 20 liter op basis van gewicht in een jerrycan.

Voor doseeroplossing 3 is een RVS vat van 20 liter gevuld met ongeveer 15 liter demi-water. De afgewogen stof HFPO-DA (GenX) is toegevoegd en direct opgelost. Vervolgens heeft de oplossing 1 nacht onder voortdurend roeren gestaan bij kamertemperatuur. Deze oplossing is gefiltreerd over een 0,20 µm filter en aangevuld tot 20 liter op basis van gewicht in een jerrycan.

Deze oplossingen zijn in de koeling bij (3±2)°C bewaard. Op de dag dat de doseeroplossingen werden opgehaald voor de betreffende experimenten zijn de vluchtige stoffen 1,3-dimethylbenzeen en 1,4-dimethylbenzeen toegevoegd. Deze 2 stoffen zijn gekocht als vloeistoffen, waardoor ze rechtstreeks aan doseeroplossing 3 toegevoegd konden worden.

De vluchtigen stock is in alle gevallen pas op de dag van het transport naar het waterbedrijf aangemaakt of toegevoegd. Dit was tevens de dag voor de start van de doseerproeven.

Voor PWN en Dunea zijn de stocks samengevoegd op de dag dat de doseerproeven zijn gestart. Hiervoor waren 3 stocks aanwezig (moeilijk oplosbaar, makkelijk oplosbaar en vluchtigen). Deze zijn samengevoegd bij de pilot in een doseertank.

Voor Evides en Waternet waren 2 stocks (moeilijk en makkelijk oplosbaar) samengevoegd en zijn de vluchtigen pas toegevoegd op de dag van het transport. De verdunning van de stocks naar de doseeroplossing heeft bij KWR plaatsgevonden, dit werd getransporteerd en direct gebruikt zonder verdere verdunning.

Daarnaast is er in de tweede ronde doseerproeven (Evides en Waternet) een terugvindingsexperiment gedaan om te kijken of er stoffen mogelijk niet goed opgelost waren, zie Bijlage IV. Dit mede omdat er geen blanco monsters zijn genomen voor Evides en Waternet (het ongedoseerde influent).

3.1.2 Doelstofanalyses

Voor de stoffen beschreven in Tabel 3-1 zijn negen verschillende analysemethoden gebruikt, die hieronder kort worden beschreven.

Methode 1: Nieuw ontwikkelde methode voor 24 organische microverontreinigingen: De methode is gebaseerd op een directe injectie van het watermonster op een C18 kolom in combinatie met massaspectrometrie. Aan het watermonster worden eerst interne standaarden toegevoegd, waarna het gefiltreerd wordt over een 0,20 µm filter. Hierna wordt 100 µl van het watermonster op een C18 analytische kolom gebracht. Na de chromatografische scheiding worden de stoffen gedetecteerd met een triple quadrupole massaspectrometer. De massaspectrometer is uitgerust met een heated electrospray ionisatie (H-ESI) interface en meet volgens het selected reaction monitoring (SRM) principe. Het gehalte wordt berekend aan de hand van een externe kalibratiecurve, waarbij gecorrigeerd wordt voor de interne standaard.

Methode 2: HILIC specials: De methode is gebaseerd op een directe injectie van het watermonster. Aan het water monster worden eerst interne standaarden toegevoegd, waarna het gefiltreerd wordt over een 0,20 µm filter. Hierna wordt 50 µl van het watermonster op een HILIC (Hydrophilic Interaction Liquid Chromatography) analytische kolom gebracht. Na de chromatografische scheiding worden de stoffen gedetecteerd met een triple quadrupole massaspectrometer. De massaspectrometer meet volgens het selected reaction monitoring (SRM) principe. Het gehalte aan metformine, melamine en urotropine wordt berekend aan de hand van een externe kalibratiecurve, waarbij gecorrigeerd wordt voor de interne standaard.

Methode 3: Pyrazool: De beschreven methode is gebaseerd op een directe injectie van het watermonster. Aan het water wordt eerst interne standaard toegevoegd, waarna het gefiltreerd wordt over een 0,20 µm filter. Hierna wordt 50 µl van het watermonster op een analytische kolom gebracht. Na de chromatografische scheiding worden de stoffen gedetecteerd met een Q-ToF massaspectrometer. De massaspectrometer neemt een hoge resolutie (kwantificering) en twee MS2 (bevestiging) dataspooren op. Het gehalte aan pyrazool wordt berekend aan de hand van een externe kalibratiecurve, waarbij gecorrigeerd wordt voor de interne standaard.

Methode 4: Vluchtige stoffen: Het watermonster wordt met zwavelzuur geconserveerd. Vervolgens worden de verbindingen, na het automatisch toevoegen van een interne standaard (tolueen-d8), in een Purge & Trap opstelling uitgeblazen. Hierbij worden de vluchtige, organische, verbindingen met het heliumgas meegevoerd door een buis met adsorptiemiddel. De vluchtige verbindingen worden hier geadsorbeerd. Vervolgens worden de vluchtige verbindingen door verhitting gedesorbeerd en overgebracht in een GC/MS waar scheiding en analyse van de verbindingen plaats vindt. Het gehalte aan de betreffende verbinding wordt berekend aan de hand van een kalibratiecurve waarbij gecorrigeerd wordt voor de interne standaard. Identificatie van de verbindingen vindt plaats aan de hand van de onderlinge intensiteitverhoudingen van de specifieke ionen en de retentietijd.

Methode 5: TFA: deze parameter is uitbesteed bij TZW en de methode is gebaseerd op HPLC/MS/MS.

Methode 6: Bromaat: deze parameter is uitbesteed bij AqualabZuid. Bromaat wordt gescheiden door middel van ionchromatografie en gedetecteerd met UV.

Methode 7: AMPA/Glyfosfaat: Deze parameters zijn uitbesteed bij AqualabZuid. AMPA en glyfosfaat worden geanalyseerd met LC-MS na derivatisering.

Methode 8: HFPO-DA (GenX): De beschreven methode is gebaseerd op een directe injectie van het watermonster. Het watermonster wordt in-vial verdund met een interne standaardoplossing in methanol. Na filtratie wordt 100 µl op de analytische scheidingskolom

gebracht. Na deze chromatografische scheiding worden de stoffen gedetecteerd met een triple quadrupole massaspectrometer. De massaspectrometer meet volgens het selected reaction monitoring (SRM) principe). De concentratie van HFPO-DA wordt berekend aan de hand van een kalibratiecurve waarbij wordt gecorrigeerd voor een isotoop gelabelde interne standaard.

Methode 9: EDTA: Deze parameter is uitbesteed bij AqualabZuid. De methode is gebaseerd op LC-UV.

3.1.3 Te analyseren stoffen per locatie

Voor alle pilots is dezelfde mix aan OMVs gedoseerd met dezelfde concentratie. Dit is gedaan zodat verschillen in de bioassays en non-target screening in ieder geval niet veroorzaakt kunnen worden door het doseren van verschillende mengels OMVs. Echter, de geanalyseerde OMVs per bedrijf kunnen wel verschillen. Tabel 3-3 geeft een overzicht van de stoffen die gemeten zijn voor de verschillende drinkwaterbedrijven.

TABEL 3-3 GEANALYSEERDE OMVS EN BROMAAT PER DRINKWATERBEDRIJF.

	Dunea	PWN	Waternet	Evides
Acesulfaam-K	V	V	V	V
Aniline	V	V	V	V
Barbital	V	V	V	V
Carbamazepine	V	V	V	V
Carbendazim	V	V	V	V
Diatrizoic acid	V	V	V	V
Diclofenac	V	V	V	V
Dimethenamid	V	V	V	V
Dimethomorf	V	V	V	V
Fenobarbital	V	V	V	V
Furosemide	V	V	V	V
Gabapentine	V	V	V	V
HFPO-DA (GenX)	V	V	V	V
Hydrochlorothiazide	V	V	V	V
HMMM	V	V	V	V
Metformine	V	V	V	V
Melamine	V	V	V	V
Propranolol	V	V	V	V
Sucralose	V	V	V	V
Terbutylazine	V	V	V	V
Tetraglyme	V	V	V	V
Tiamuline	V	V	V	V
TPPO	V	V	V	V
Tramadol	V	V	V	V
Trifluoroacetic acid (TFA)	V	V	V	V
Urotropine	V	V	V	V
Pyrazool	V	V	V	V
1H-benzotriazool	V	V	V	V
4-methyl-1H-benzotriazole	V	V	V	V
5-methyl-1H-benzotriazole	V	V	V	V
1,3-dimethylbenzeen	-	-	V	-
1,4-dimethylbenzeen	-	-	V	-
AMPA	-	-	-	V

Glyfosaat	-	-	-	V
EDTA	-	-	-	V
Bromaat	V	-	V	-

3.1.4 Dataverwerking statistische analyse en aannames

Indien een OMV wordt verwijderd tot onder de detectiegrens (LOD), is gerekend met 0.5 · detectiegrens om de verwijdering te kunnen bepalen. Deze stoffen zijn in de grafieken in Hoofdstuk 4 aangemerkt met een * achter de naam.

Alle experimenten zijn in duplo uitgevoerd, behalve het UF-RO experiment bij PWN. Hier is het experiment eenmalig uitgevoerd, maar is de verwijdering van OMVs wel bepaald op twee tijdstippen.

Indien de onderzochte zuiveringstrein uit meer dan één proces bestond is alleen de totale verwijdering weergegeven in Hoofdstuk 4, maar is de verwijdering na elk proces weergegeven in Bijlage III. Ter illustratie:

De onderzochte pilot van Dunea bestond uit O₃/H₂O₂ gevolgd door UV/H₂O₂. De OMV verwijdering (*R*) na O₃/H₂O₂ is als volgt berekend:

$$R \text{ (met } O_3/H_2O_2) = \frac{C_{OMP,influent} - C_{OMP,effluent O_3/H_2O_2}}{C_{OMP,influent}} \quad \text{Vg. 1}$$

De verwijdering na O₃/H₂O₂ – UV/H₂O₂ is als volgt berekend:

$$R \text{ (met } O_3/H_2O_2 - UV/H_2O_2) = \frac{C_{OMP,influent} - C_{OMP,effluent O_3/H_2O_2-UV/H_2O_2}}{C_{OMP,influent}} \quad \text{Vg. 2}$$

De log verwijdering is berekend door de logaritme met grondtal 10 te nemen van 1-de verwijdering.

Voor de gemiddelde verwijdering (zowel in log als in percentage) moet het meetresultaat eerst getransformeerd worden naar een logit-schaal, omdat hiervan kan aangenomen worden dat het resultaat normaal verdeeld is (zie ook KWR 2014.022). Dit gebeurt als volgt:

$$R^* = \ln\left(\frac{R}{1-R}\right) \quad \text{Vg. 3}$$

Waar *R** de logit getransformeerde waarde is. Vervolgens is het gemiddelde van de logit getransformeerde OMV verwijdering bepaald en zijn deze gemiddelde weer terugvertaald naar percentages en log verwijdering.

De gemiddelde OMV verwijdering is weergegeven in twee aparte grafieken, één grafiek met log verwijdering (LV) en één grafiek met percentage verwijdering (%). Dit omdat de resultaten voor de stoffen die tot onder de detectiegrens worden verwijderd in een gecombineerde grafiek anders kunnen overlappen. Om inzicht te krijgen in de spreiding van de resultaten is voor elke gemiddelde OMV verwijdering met behulp van foutenbalken de minimale en maximale bepaalde OMV verwijdering weergegeven in de grafieken.

3.2 Bioassays

Effectmetingen zijn in dit onderzoek uitgevoerd met Ames testen voor mutageniteit (Tabel 3-4) en een aantal CALUX testen (Tabel 3-5). In de Ames test, Nrf2-CALUX en PAH-CALUX kunnen aan reactieve toxiciteit gerelateerde effecten worden gemeten, respectievelijk mutageniteit, oxidatieve stress en metabolisme. Dit zijn processen waar veel verschillende stoffen een effect op kunnen veroorzaken en met deze testen kan dus een breed scala aan stoffen worden gedetecteerd. In eerdere cycli van het Robuustheidsonderzoek zijn reeds effecten gevonden in de anti-AR CALUX en de ER CALUX, die beide een vorm van hormoonverstoring meten. Naar aanleiding van bedrijfsspecifieke meetgegevens zijn ook de PPAR γ -CALUX en PXR-CALUX toegepast bij Waternet, welke activatie van deze specifieke receptoren kunnen meten. De onderbouwing voor de keuze van deze testen staat in meer detail beschreven in KWR rapport 2016.018 (DPWE robuustheid: toepassen van bioassays) en KWR rapport 2016.082 (DPWE Robuustheid 2016 - opzet OMV doseerproeven).

De Ames test is uitgevoerd zoals eerder beschreven (Heringa et al. 2011), met een aantal wijzigingen (met betrekking tot de gebruikte Salmonella stammen, samenstelling kweekmedia, statistiek en interpretatie). Om voldoende gevoelig te kunnen meten, zijn de watermonsters geconcentreerd door vaste fase extractie (SPE) met Oasis® HLB cartridges (Waters Corporation, Milford, USA) toe te passen (Kolkman et al., 2013) en het extract vervolgens in te dampen en het 10.000 maal geconcentreerd extract op te nemen in DMSO. Alle extracten werden bij -18°C bewaard tot verdere analyse. De Ames fluctuatietest werd uitgevoerd in de bacteriestammen TA98 en TA100, welke gevoelig zijn voor twee verschillende vormen van DNA schade. Stam TA98 toont frameshift mutaties aan en TA100 detecteert puntmutaties. Daarnaast wordt onderzocht of het metabolisme invloed kan hebben op de activatie of inactivatie van mutagene stoffen door monsterextracten met en zonder toevoeging een S9 mix van leverenzymen te testen. Dit betekent dat voor elk watermonster vier testen worden ingezet, waarvan de meting in triplo wordt uitgevoerd. Hiervan zijn duplo bepalingen gemaakt op twee afzonderlijke dagen. Een monster wordt als mutageen beschouwd als in beide onafhankelijke duplo monsters een statistisch significante respons laat zien in tenminste één testconditie (TA98 of TA100 met of zonder S9).

De CALUX testen (Murk et al., 1996; Pieterse et al., 2013; Sonneveld et al., 2005; Van der Linden et al., 2014) zijn uitgevoerd volgens de standaard protocollen van de leverancier. Er zijn steeds 2 onafhankelijke watermonsters (1 watermonster per doseerproef) genomen voor bioassay analyses. Om voldoende gevoelig te kunnen meten, werden ook deze watermonsters geconcentreerd door vaste fase extractie (SPE) toe te passen en het extract vervolgens in te dampen. Voor de anti-AR-, ER-, PAH- en NRF2-CALUX werden extracten bereid en geanalyseerd volgens Houtman et al. (2018) door het Waterlaboratorium. Voor de PPAR γ - en PXR-CALUX zijn extracten bereid en geanalyseerd door BioDetectionSystems B.V. met dezelfde SPE-kolommen maar met methanol en acetonitril als elutie-oplosmiddelen volgens Alygizakis et al. (2019). De CALUX data worden ook vergeleken met effect signaalwaarden voor lage ecologische risico's om een uitspraak te kunnen doen over mogelijke risico's in relatie tot de aanwezige (gedoseerde) microverontreinigingen. Dit was niet mogelijk voor de Nrf2-CALUX en de PPAR γ -CALUX, aangezien effect signaalwaarden voor de hierin onderzochte effecten lager zijn dan de detectiegrenzen van deze testen.

TABEL 3-4 STAMMEN, S9 CONDITIES EN POSITIEVE CONTROLES

Stam + S9 conditie	Positieve controles
TA98 geen metabolisme	20 µg/mL 4-NQO (PC 1), 500 µg/mL 4-NOPD (PC 2)
TA98 + S9 metabolisme	5 µg/mL 2-AA
TA100 geen metabolisme	12,5 µg/mL NF
TA100 + S9 metabolisme	20 µg/mL 2-AA

TABEL 3-5 CALUX TESTEN

CALUX	mechanisme	signaalwaarde (trigger value) voor laag ecologisch risico (van der Oost et al., 2017)
anti-AR	anti-androgene activiteit	25 µg flutamide equivalenten / L
ER	oestrogene activiteit	500 pg 17β-estradiol equivalenten / L
PAKs	PAK-achtige activiteit ²	150 ng benzo[a]pyreen equivalenten / L
nrf2	oxidatieve stress respons	10 µg curcumine equivalenten / L
PXR ¹	activering van de PXR receptor	3 µg nicardipine equivalenten / L
PPARγ ¹	activering van de PPAR receptor	10 ng rosiglitazone equivalenten / L

¹ Alleen toegepast bij Waternet² PAKs activiteit = aryl hydrocarbon receptor activatie (met name door PAKs)

3.3 Non-target screening

3.3.1 Geselecteerde monsters en monstervoorbewerking

Eén van de duplo monsters is geanalyseerd met de non-target screening. De lijsten van de geselecteerde monsters staan in Tabel 3-6 en Tabel 3-7. In de eerste meetserie zijn de monsters van Dunea en PWN geanalyseerd, in de tweede serie de monsters van Evides en Waternet.

TABEL 3-6 GESELECTEERDE MONSTERS NON-TARGET ANALYSES DUNEA EN PWN

Monster code	Monster beschrijving	Monster code KWR
DUN-INF-GD-1	Influent zonder dosering	LMC-41312-OW-B
DUN-INF-DOS-1	Influent gedoseerd	LMC-41313-OW-B
DUN-EFFL-OZ-1	Effluent na O3/H2O2	LMC-41314-OW-B
DUN-EFFL-UV-1	Effluent na UV/H2O2	LMC-41315-OW-B
PWN-UV-INF-GD-2	Influent zonder dosering	LMC-39883-OW-B
PWN-RO-INF-DOS-1	Influent gedoseerd	LMC-39888-OW-B
PWN-RO-EFFL-1	Effluent na UF-RO	LMC-39890-OW-B
PWN-UV-INF-GD-3	Influent zonder dosering	LMC-41336-OW-B
PWN-UV-INF-DOS-2	Influent gedoseerd	LMC-41338-OW-B
PWN-UV-EFFL-2	Effluent na UV/H2O2	LMC-41342-OW-B
PWN-UV-INF-GAC-2	Influent GAC/BAKF	LMC-41340-OW-B
PWN-UV-EFFL-GAC-2	Effluent GAC/BAKF	LMC-41344-OW-B

TABEL 3-7 GESELECTEERDE MONSTERS NON-TARGET ANALYSES EVIDES EN WATERNET

Monster code	Monster beschrijving	Datum
EV-ROB-INF-GD -1	Influent zonder dosering	18-10-2018
EV-ROB-EFFL-GD-AKF1 -1	Effluent zonder dosering	18-10-2018
EV-ROB-INF-AKF-1	verse kool influent	18-10-2018
EV-ROB-EFFL-AKF1 -1	effluent verse kool contacttijd 20 minuten	18-10-2018
EV-ROB-INF-AKF-2	verse kool influent	19-10-2018
EV-ROB-EFFL-AKF 1-2	effluent verser kool contacttijd 20 minuten	19-10-2018

EV-ROB-INF-AKF-1	voorbeladen kool, influent	18-10-2018
EV-ROB-EFFL-AKF3-1	voorbeladen kool, contacttijd 10 minuten	18-10-2018
EV-ROB-EFFL-AKF-2-1	voorbeladen kool, contacttijd 20 minuten	18-10-2018
EV-ROB-INF-AKF-2	voorbeladen kool influent	19-10-2018
EV-ROB-EFFL-AKF3-2	voorbeladen kool, contacttijd 10 minuten	19-10-2018
EV-ROB-EFFL-AKF-2-2	voorbeladen kool, contacttijd 20 minuten	19-10-2018
WNET-ROB-INFL-ONB-1	Influent zonder dosering	06-11-2018
WNET-ROB-EFFL-ONB-1	Effluent zonder dosering	06-11-2018
WNET-ROB-INFL-1	Influent gedoseerd	06-11-2018
WNET-ROB-OZON-1	Effluent na O3	06-11-2018
WNET-ROB-AKF3-1	Effluent BAKF1	06-11-2018
WNET-ROB-AKF4-1	Effluent BAKF2	06-11-2018

Maatkolven van 50 ml zijn voorgespoeld met achtereenvolgens aceton, PE en met het monster. Vervolgens zijn interne standaarden toegevoegd tot een eindconcentratie van 0,977 µg/L atrazine-d5, 0,852 µg/L bentazon-d6, en 1 µg/L fenuron, chloroxuron en diuron. Vervolgens zijn de monsters gefiltreerd over een 0,2 µm geregenereerd cellulose filter.

3.3.2 Non-target screening analyses gebaseerd op vloeistofchromatografie gekoppeld aan hoge resolutie massaspektrometrie

Een Tribrid Orbitrap Fusion massaspektrometer (ThermoFisher Scientific, Bremen, Duitsland) met een heated electrospray ionisatiebron is gekoppeld aan een Vanquish HPLC system (ThermoFisher Scientific). Voor de vloeistofchromatografie (LC) is een XBridge BEH C18 XP kolom (150 mm × 2,1 mm I.D., deeltjesgrootte 2,5 µm, Waters, Etten-Leur, Nederland) gebruikt, met daarvoor een 2,0 mm × 2,1 mm I.D. Phenomenex SecurityGuard Ultra kolom (Phenomenex, Torrance, USA), op een temperatuur van 25 °C. Het LC gradiënt startte met 5% acetonitril, 95% water en 0,05% mierenzuur (v/v/v), nam vervolgens toe tot 100% acetonitril, 0,05% mierenzuur in 25 min, en bleef daarna constant gedurende 4 min. De flow rate was 0,25 mL/min. Het injectievolumen was 100 µL. Massacalibratie werd uitgevoerd met ESI positief en negatief ion kalibratieoplossing (Pierce). De verdamer en capillaire temperatuur was ingesteld op 300 °C. Sheath, auxiliary en sweep gas waren ingesteld op arbitraire eenheden van 40, 10 en 5. De bronspanning was 3,0 kV in positieve modus, en -2,5kV in negatieve modus. De RF lens stond ingesteld op 50 %. Full scan hoge resolutie massaspectra zijn opgenomen van m/z 80-1300 met een resolutie van 120.000 FWHM. Quadrupole isolatie werd gebruikt voor acquisitie met een 5 ppm massa venster. Data afhankelijke acquisitie werd uitgevoerd met High Collision Dissociation (HCD) energie van 35% en FT resolutie van 15.000 FWHM. Elk monster werd in triplo en in positieve en negatieve ionisatie modus gemeten. Afhankelijk van hun fysisch-chemische eigenschappen ioniseren stoffen (bij voorkeur) in één ionisatiemodus, bijvoorbeeld zuren in negatieve ionisatiemodus. Daarom werd de analyse uitgevoerd met behulp van beide modi.

3.3.3 Dataverwerking, statistische analyse

De non-target data zijn in twee series geanalyseerd net zoals ze zijn genomen: eerst de Dunea en PWN monsters, en daarna de Evides en Waternet monsters. Deze aanpak is gekozen omdat de achtergrond tussen meetseries kan verschillen, en de retentietijden van features kunnen veranderen. De ruwe data van alle monsters van een serie zijn tegelijkertijd met Compound Discoverer 3.0 (Beta versie, Thermo Fisher) verwerkt; met name het peak picking, componentization, en suspect screening. In de CD 3.0 verwerking is een intensity threshold van 1e⁵ gebruikt wat met een atrazine-d5 concentratie van 25ng/L overeenkomt. Een overzicht van de workflow en gebruikte parameters voor de analyse weergeven in Bijlage VIII. De output hiervan is een featurelijst, dit betekent een tabel met accurate massa / retentietijden (features)

en feature intensiteit. De feature intensiteit wordt als oppervlakte onder de piek gerapporteerd. Afhankelijk van de statistische analyses wordt vervolgens de “Area” (response van elk sample individueel gerapporteerd) of de “Group Area” (mediaan-response van de triplo’s) als output gebruikt. Alleen features die minimaal 5x de intensiteit van de blanco hebben, zijn geclusterd in de specifieke heatmaps per behandelingstrein.

Voor de toegevoegde moederstoffen is een suspectscreening uitgevoerd met een in-house samengestelde suspectlijst van mogelijke transformatieproducten (TP) die specifiek zijn voor een bepaalde moederstof. De suspectlijst bestaat uit zowel bekende als voorspelde TP. Bekende TP zijn verzameld uit de relevante databank voor water STOFF-IDENT⁵ en uit data van het Bayerisches Landesamt für Umwelt, aangeleverd door Dr. Manfred Sengl. TP voorspelling was gebaseerd op “metabolic logic” (Schollee et al., 2015), biotransformatieregels uit de EAWAG BDD databank⁶ (Fenner et al. 2008) en het ozonisatie voorspellingstool van Lee et al. (2017). De suspectlijst is toegestuurd aan de drinkwaterbedrijven (suspectlist.xlsx).

De verwerkte data zijn vervolgens geëxporteerd naar het softwareprogramma R voor het bepalen van piekverschuivingen die indicatief kunnen zijn voor de afbraak van de moederstoffen en de vorming van TP.

De data voorbewerking in R omvat het toepassen van een retentietijd cut-off, en voor de afzonderlijke analyses van de drie verschillende behandelingstreinen het verwijderen van achtergrond features. Met de dimensie reductietechniek Principal Component Analysis (PCA) wordt een overzicht gegeven van de verschillen tussen de monsters en behandelingsgroepen. Vervolgens wordt een hiërarchische clustering van de (op de maximum waardes) genormaliseerde data toegepast met Euclidean distances om zowel monsters als ook features te groeperen. Dit geeft een overzicht van welke monsters op elkaar lijken. In een tweede hiërarchische clustering⁷ worden trends in de features herkenbaar, i.e. clusters van features die in intensiteit afnemen, toenemen of gelijk blijven. De cluster van features die afnemen zouden moederstoffen en de cluster van features die toenemen transformatieproducten kunnen representeren. Om dit dieper te onderzoeken is vervolgens een theoretische aantal van clusters X per behandelingstrein berekend waar

$$X = 3^{(n-1)}$$

$n \dots$ aantal monster(groep)

Gebaseerd op de hiërarchische clustering kan X gebruikt worden om de diepte van een boomstructuurdiagram (dendrogram) te bepalen, waarmee een tabel van clusters en bijhorende features gemaakt wordt.

⁵ <https://www.lfu.bayern.de/stoffident/>

⁶ <http://eawag-bbd.ethz.ch/>

⁷ Met (Pearson) correlaties als afstandsmatrices en de Ward.D2 methode

4 Resultaten

4.1 Dunea

4.1.1 Verwijdering organische microverontreinigingen (OMVs)

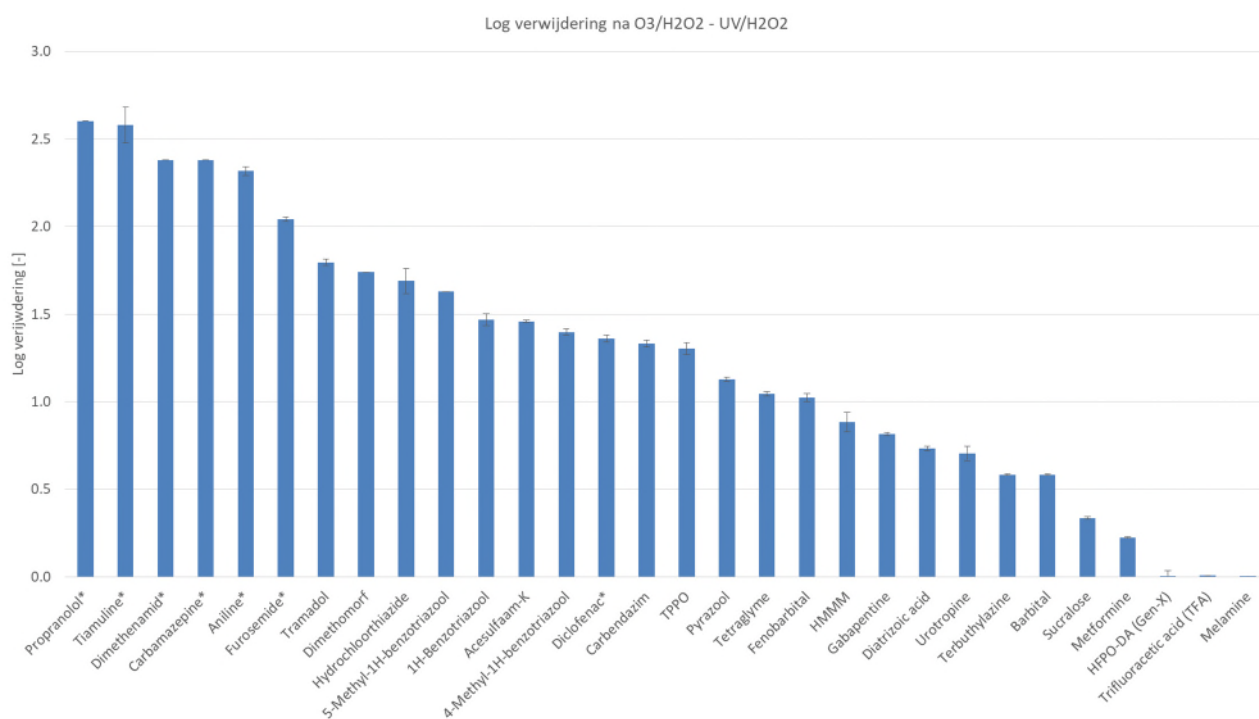
De verwijdering van de gedoseerde OMVs na behandeling met O_3/H_2O_2 gevolgd door UV/H_2O_2 wordt weergegeven in Figuur 4-1 (in log verwijdering) en Figuur 4-2 (% verwijdering). De verwijdering van OMVs na enkel het O_3/H_2O_2 proces wordt weergegeven in Bijlage III. Propranolol, tiamuline, dimethenamid, carbamazepine, aniline, furosemide, en diclofenac wordt tot onder de rapportagegrens verwijderd en zijn daarom aangemerkt met een * achter de stofnaam.

Figuur 4-1 en Figuur 4-2 laten zien dat de meeste stoffen voor 75% of meer verwijderd worden ($LV > 0,6$). Echter, sucralose en metformine laten een lagere verwijdering zien van 40 – 55%. GenX, TFA en melamine worden nagenoeg niet verwijderd. Voor deze stoffen is het dus belangrijk om te onderzoeken in welke mate de overige processen in de zuivering deze stoffen kunnen verwijderen.

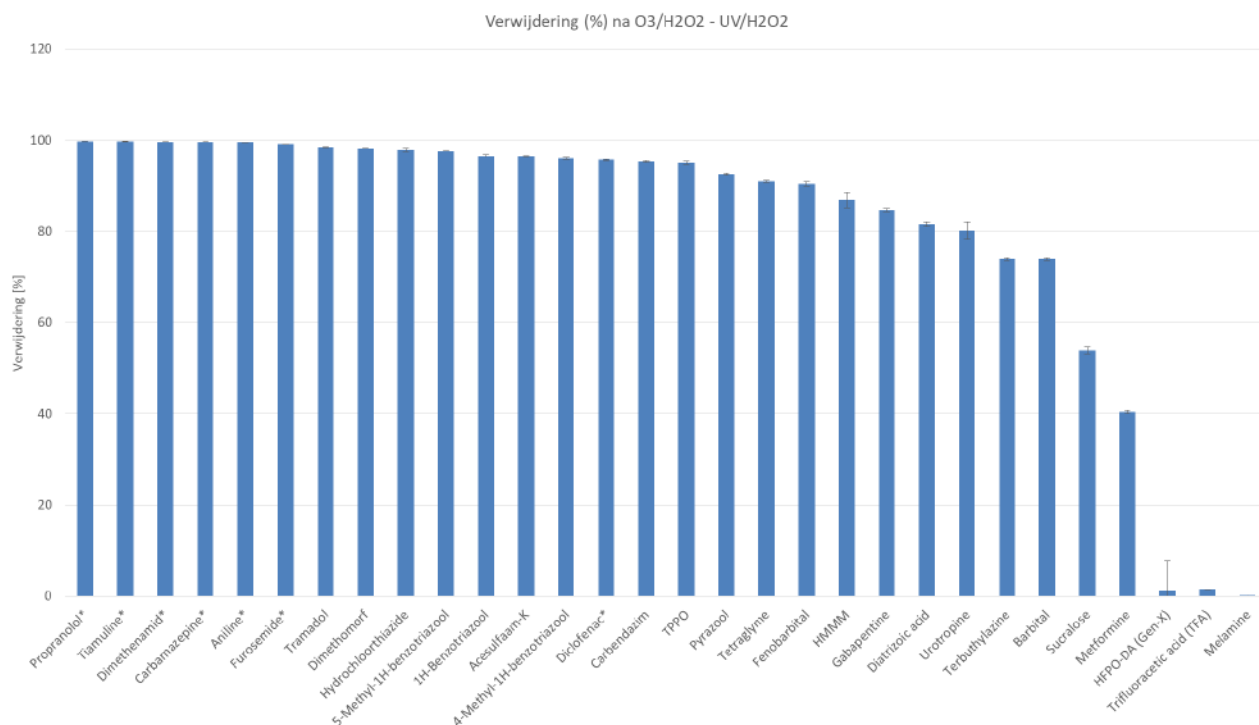
De resultaten kunnen niet worden vergeleken met resultaten uit eerdere cycli, omdat dit de eerste keer is dat het O_3/H_2O_2 – UV/H_2O_2 ($UV\text{-dosis} = 600 - 700 \text{ mJ/cm}^2$ en $H_2O_2 = 6 \text{ mg/L}$) proces is onderzocht in het kader van het robuustheidsonderzoek.

Wel is eerder het UV/H_2O_2 proces bij PWN onderzocht ($UV\text{-dosis} = 500 - 600 \text{ mJ/cm}^2$ en $H_2O_2 = 5.7 \text{ mg/L}$, $UV\text{-T}$ (bij 254 nm) = 89%). Hoewel de experimentele condities en waterkwaliteit verschillen, kunnen de resultaten indicatief vergeleken worden. 5-methyl-1H-benzotriazool, 4-methyl-1H-benzotriazool, acesulfaam-K, diclofenac en carbamazepine werden allen goed tot zeer goed verwijderd (85% - >99%). Alleen metformine werd slechter verwijderd, ongeveer 30 – 45%. In het huidige onderzoek ligt de verwijdering van metformine na zowel O_3 als UV ook rond de 40%. Het ozon proces lijkt dus ook niet zeer effectief voor de verwijdering van metformine (dit is ook terug te zien in Bijlage III, Figuur III-2).

In het rapport KWR 2016.005 is de lijst met te doseren OMVs samengesteld en voor deze lijst is ook gekeken naar de verwachte verwijdering met verschillende processen. Uit dit rapport kwam naar voren dat sucralose wel verwijderd zou kunnen worden met UV/H_2O_2 , maar niet met O_3 (de combinatie van O_3/H_2O_2 was niet onderzocht). In voorliggend rapport wordt sucralose ook verwijderd in het UV/H_2O_2 proces en daarnaast wordt het deels verwijderd met O_3/H_2O_2 . Metformine, Gen-X, TFA en melamine zijn pas in een later stadium toegevoegd aan de doseercocktail en de verwijdering van deze stoffen op basis van literatuur is dus niet onderzocht in eerder genoemd rapport.



FIGUUR 4-1 VERWIJDERING (LOG) VAN DE GEDOSEERDE OMVS NA BEHANDELING MET O₃/H₂O₂ - UV/H₂O₂, FOUTENBALKEN GEVEN DE MINIMALE EN MAXIMALE VERWIJDERING AAN GEMETEN MET DE DUPLO ANALYSES



FIGUUR 4-2 VERWIJDERING (%) VAN DE GEDOSEERDE OMVS NA BEHANDELING MET O₃/H₂O₂ - UV/H₂O₂, FOUTENBALKEN GEVEN DE MINIMALE EN MAXIMALE VERWIJDERING AAN GEMETEN MET DE DUPLO ANALYSES

4.1.2 Bromaat

Tijdens de doseerproeven is voor Dunea ook het bromaatgehalte in de verschillende monsters gemeten, de resultaten zijn weergegeven in Tabel 4-1. De concentratie bromaat blijft na de behandeling met zowel O_3 als UV beneden de detectielimiet van $0,2 \mu\text{g/L}$. Bromaatvorming ten gevolge van het geavanceerde oxidatieproces is geen probleem voor de onderzochte testcondities.

TABEL 4-1 BROMAATGEHALTES IN INFLUENT, NA O_3/H_2O_2 EN NA O_3/H_2O_2 -UV/ H_2O_2

Monster	Bromaat ($\mu\text{g BrO}_3/\text{L}$)
<i>5 Oktober 2017</i>	
Influent	<0.2
Na O_3/H_2O_2	<0.2
Na O_3/H_2O_2 - UV/ H_2O_2	<0.2
<i>12 Oktober 2017</i>	
Influent	<0.2
Na O_3/H_2O_2	<0.2
Na O_3/H_2O_2 - UV/ H_2O_2	<0.2

4.1.3 Bioassay resultaten

Anti-androgene activiteit is waargenomen in de controle en het gedoseerde influent, maar wordt niet meer gezien na de behandelingen. Van veel verschillende organische stoffen, bijvoorbeeld sommige PCB's (Aït-Aïssa et al. 2010), bestrijdingsmiddelen en geneesmiddelen (Christen et al. 2014) is bekend dat ze anti-androgene activiteit vertonen. Het is dus heel goed mogelijk dat anti-androgene activiteit in het ongedoseerde influent aanwezig was door de aanwezigheid van onbekende stoffen en dat de hoogte ervan verschilde tussen de eerste monsternamedag en de tweede. De activiteit in het gedoseerde influent kan deels veroorzaakt zijn door de activiteit in de controle en deels kunnen ook de spikestoffen hieraan bijgedragen hebben. Bij de meeste zuiveringen (zie komende paragrafen) zien we namelijk een hogere anti-androgene activiteit in het gedoseerde influent dan in het ongedoseerde. Dat het signaal bij één van de doseer- en meetronden bij Dunea in het gedoseerde influent desondanks lager is dan in het ongedoseerde kan ook het resultaat zijn van experimentele spreiding (bijvoorbeeld door variaties in de exacte mate van dosering en verdunning, de doorlooptijd van de pilotopstelling of kleine variaties in procescondities) of enige onderdrukking van het signaal door androgene stoffen. De behandeling met ozon- H_2O_2 resulteerde in volledige verwijdering van de anti-androgene activiteit en ook na de UV- H_2O_2 -stap werd geen activiteit meer gevonden.

Oestrogene activiteit was niet aanwezig in de controle en de spikeoplossing heeft deze ook niet geïntroduceerd. Ook na de behandelingen is geen oestrogene activiteit gevonden. Eventuele verwijdering door de onderzochte zuivering is niet te beoordelen, wel kan gezegd worden dat deze tijdens de zuivering niet is ontstaan.

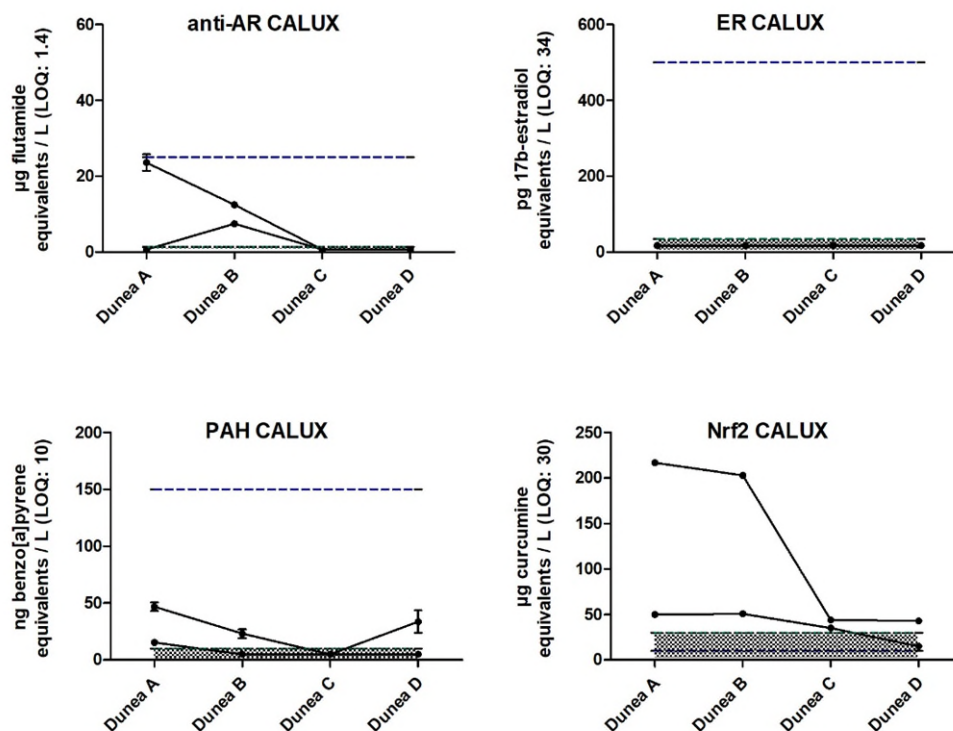
PAK-achtige activiteit is in lage concentraties aangetroffen in de controle, de spikeoplossing droeg hier niet aan bij. Na de O_3/H_2O_2 behandeling wordt geen PAK-achtige activiteit meer waargenomen, maar wel in 1 van de duplicaat monsters na UV/ H_2O_2 behandeling. Deze responsen zijn allemaal onder de signaalwaarde voor laag ecologisch risico van deze bioassay.

Het controle en gedoseerd influent geven beide keren oxidatieve stress respons, al zijn deze deze bij de ene doseer- en meetronde veel hoger dan bij de andere. Een oorzaak zou de

aanwezigheid van onbekende stoffen kunnen zijn, aangezien net als voor anti-androgeniteit, een grote verscheidenheid aan stoffen oxidatieve-stress-respons kan veroorzaken. Aangezien de bron van Dunea (Maas) in de tijd snel in chemische waterkwaliteit kan fluctueren, is het goed mogelijk dat de concentraties oxidatieve stress-respons veroorzakende stoffen per monsterneming verschillen. De activiteit in het gedoseerde influent is vergelijkbaar met die in de controle; de spikestoffen hebben niet significant bijgedragen aan de activiteit. Dit is ook gezien bij de andere zuiveringen. De oxidatieve stress-respons neemt sterk af na O_3/H_2O_2 behandeling. Zeer beperkte activiteit kan nog net worden waargenomen na de UV/ H_2O_2 behandeling bij slechts één van de doseer- en meetronden. De ecologische trigger waarde voor oxidatieve stress ligt onder de detectiegrens, overschrijding daarvan is dus niet te beoordelen. Mutagene activiteit is waargenomen in het controle en gedoseerd influent (met verhoogde mutagene activiteit in het gedoseerd influent) en in het effluent na UV/ H_2O_2 behandeling. Er werd geen reproduceerbare mutageniteit waargenomen na O_3/H_2O_2 behandeling. Deze effecten zijn mogelijk gerelateerd aan de waargenomen oxidatieve stress responsen (Hendriks et al. 2016).

TABEL 4-2 MONSTERCODES (DUNEA)

Monsterneming	Code
voor doseren (controle influent)	A
na doseren, vóór behandeling (gedoseerd influent)	B
na O_3/H_2O_2 behandeling	C
na O_3/H_2O_2 én UV/ H_2O_2 behandeling	D



FIGUUR 4-3 CALUX DATA (DUNEA) IN DE ANTI-AR CALUX VOOR ANTI-ANDROGENE ACTIVITEIT, IN DE ER CALUX VOOR ESTROGENE ACTIVITEIT, IN DE PAH CALUX VOOR PAK-ACHTIGE ACTIVITEIT, EN DE NRF2 CALUX VOOR DE OXIDATIEVE STRESS RESPONS. VOOR MONSTERCODES ZIE TABEL 4-2. DE KWANTIFICATIELIMIET (LOQ) WORDT WEERGEGEVEN ALS EEN GROENE STIPPELLIJN, EFFECTSIGNAALWAARDEN VOOR LAAG ECOLOGISCH RISICO ALS BLAUWE STIPPELLIJN (NIET TOETSBAAR IN DE NRF2 CALUX). DE MEETWAARDEN >LOQ (AANGEMERKT MET EEN GRIJS VLAK) ZIJN HIER WEERGEGEVEN ALS 0.5XLOQ MAAR LIGGEN IN WERKELIJKHEID ERGENS TUSSEN 0 EN DE LOQ.

TABEL 4-3 SAMENVATTING VAN AMES DATA (DUNEA). VOOR MONSTERCODES ZIE TABEL 4-2. RESPONS OF AFWEZIGHEID VAN RESPONS WORDT VOOR BEIDE DUPLICATE MONSTERS AANGEGEVEN MET + EN -, RESPECTIEVELIJK IN DE VERSCHILLENDE TEST CONDITIES EN ALS TOTAAL TESTRESULTAAT.

	A	B	C	D
TA98 geen metabolisme	++	++	- +	++
TA98 + S9 metabolisme	- +	++	- +	- +
TA100 geen metabolisme	- +	+ -	- +	- +
TA100 + S9 metabolisme	- -	++	- -	- -
Test resultaat	+	+	-	+

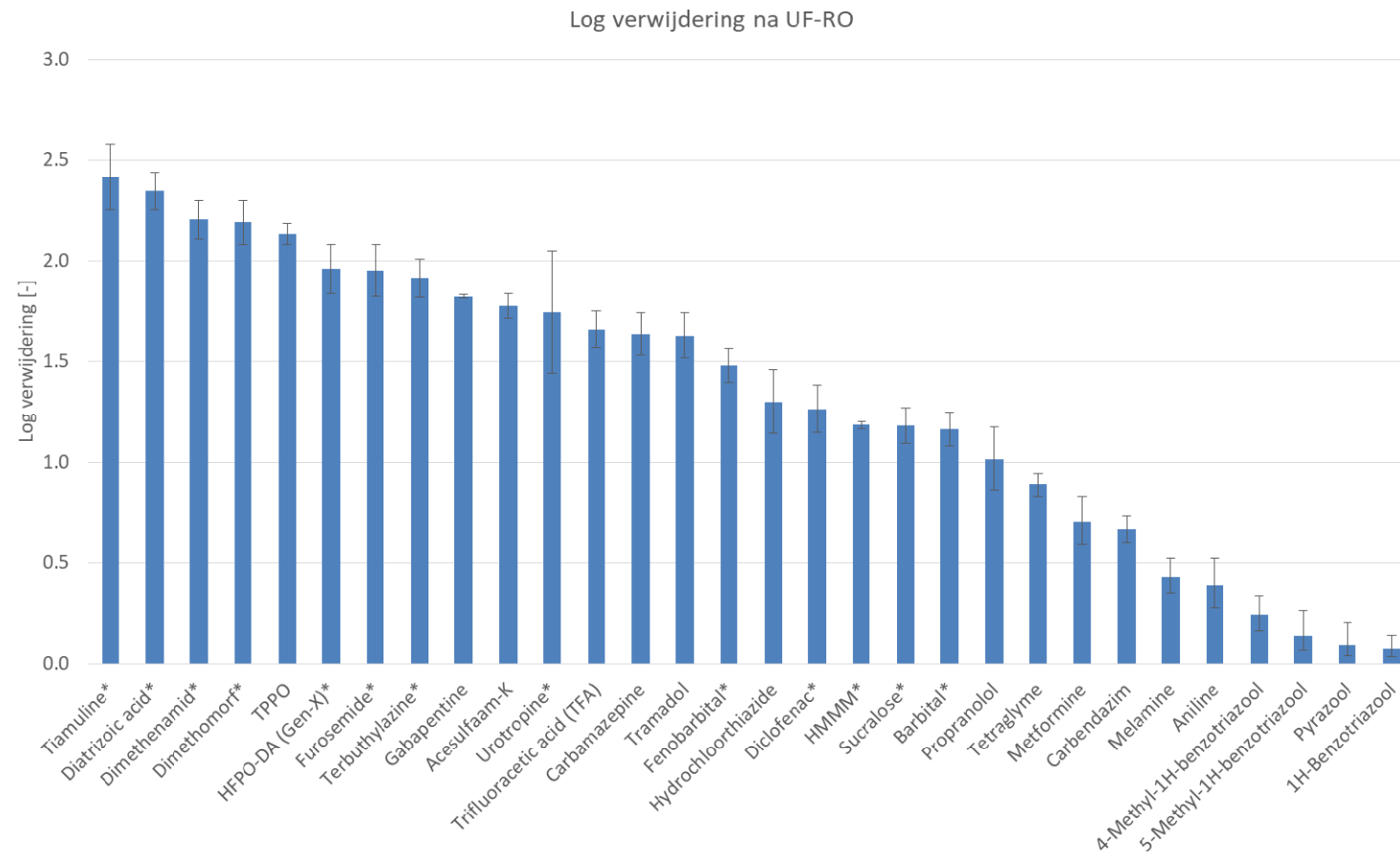
Samenvattend kan worden geconcludeerd dat anti-androgene activiteit en oxidatieve stress-respons goed werden verwijderd, oestrogene activiteit is niet aangetroffen. PAK-achtige activiteit was en bleef laag, ver onder de ecologische effectsignaalwaarde. Een punt dat aandacht vraagt is dat mutageniteit werd waargenomen na UV/H₂O₂ behandeling. Onderzocht zal moeten worden of deze activiteit kan worden verwijderd door middel van actief-koolfiltratie en/of duinfiltratie.

4.2 PWN

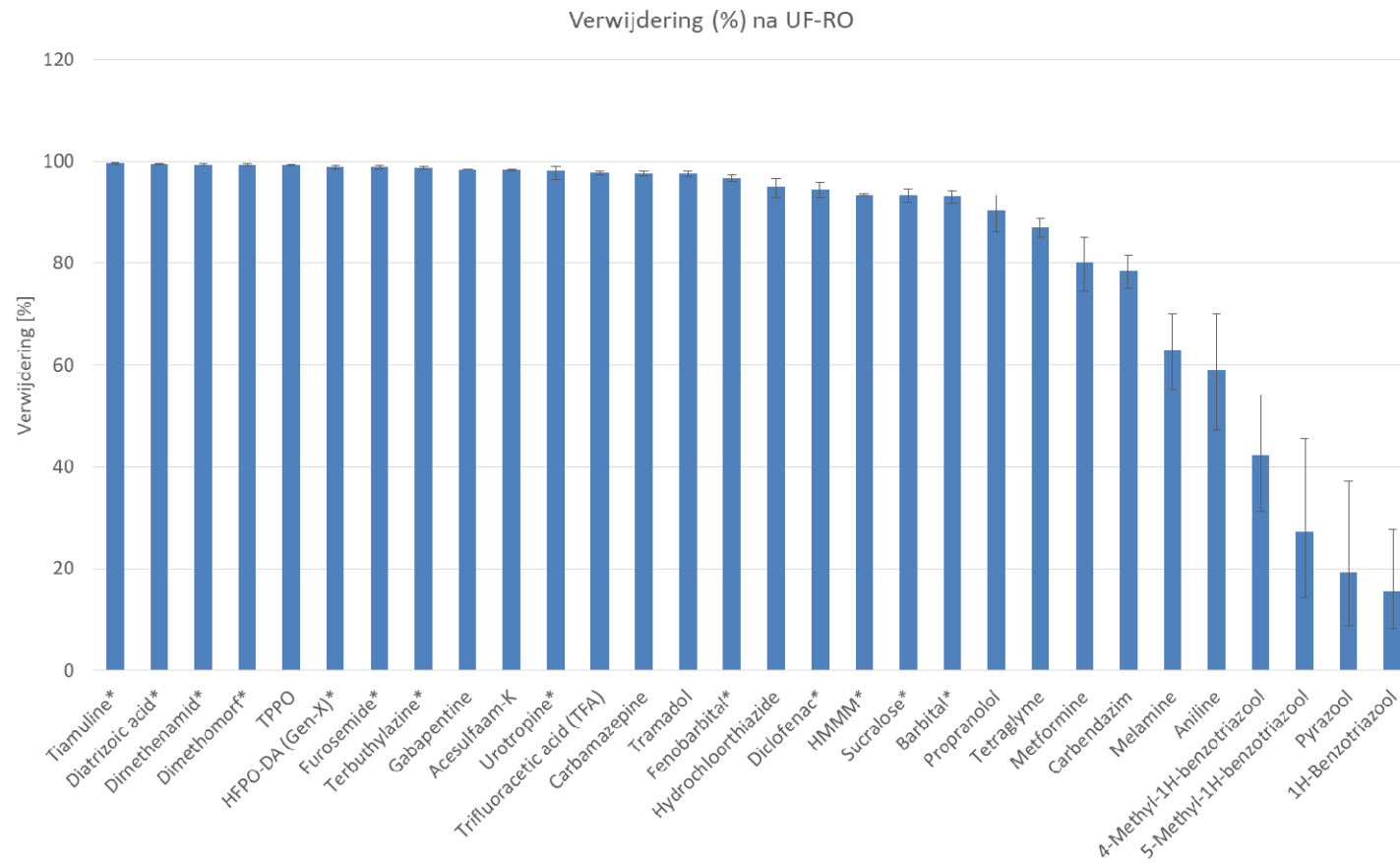
4.2.1 Verwijdering organische microverontreinigingen met UF-RO

De totale verwijdering van de gedoseerde OMVs in de UF-RO pilot wordt weergegeven in Figuur 4-4 (log verwijdering) en Figuur 4-5 (% verwijdering). De OMVs zijn net voor de RO gedoseerd, wat betekent dat de verwijdering zoals weergegeven in Figuur 4-4 en Figuur 4-5, de verwijdering met RO betreft.

Een aantal stoffen worden verwijderd tot onder de rapportagegrens. Deze stoffen worden in Figuur 4-4 en Figuur 4-5 aangemerkt met een * achter de stofnaam. De meeste stoffen worden voor meer dan $\approx 75\%$ verwijderd ($LV > 0,6$). Echter, melamine, aniline, de benzotriazolen en pyrazool laten een lagere verwijdering zien (18-63%) ($LV < 0,5$). Voor deze stoffen moet onderzocht worden in welke mate deze worden verwijderd in de overige zuiveringsprocessen in de full-scale zuivering.



FIGUUR 4-4 VERWIJDERING (LOG) VAN DE GEDOSEERDE OMVS NA BEHANDELING MET RO, FOUTENBALKEN GEVEN DE MINIMALE EN MAXIMALE VERWIJDERING AAN GEMETEN MET DE DUPLO ANALYSES



FIGUUR 4-5 VERWIJDERING (%) VAN DE GEDOSEERDE OMVS NA BEHANDELING MET RO, FOUTENBALKEN GEVEN DE MINIMALE EN MAXIMALE VERWIJDERING AAN GEMETEN MET DE DUPLO ANALYSES

Tabel 4-4 laat een vergelijking zien van de verwijderingspercentages voor UF-RO uit 2006, 2011/2012 en 2017/2018. Hieruit blijkt dat de resultaten van de huidige cyclus goed overeenkomen met de resultaten uit de vorige cycli. De resultaten van de huidige cyclus lijken voor T = 96 uur lager te liggen dan voor T = 72 uur. Dit wordt waarschijnlijk veroorzaakt door de lagere influent concentraties op het tweede tijdstip. Het is onbekend waardoor de influent concentraties op T = 96 uur lager waren dan voor T = 72 uur.

In het rapport KWR 2016.005 is de lijst met te doseren OMVs samengesteld en voor deze lijst is ook gekeken naar de verwijdering met verschillende processen. Hieruit kwam naar voren dat de verwijdering van aniline minimaal tot matig was en dat pyrazool haast niet verwijderd zou worden met RO. Aniline wordt in RO proefinstallatie van de huidige cyclus voor ongeveer 58% verwijderd, wat aanzienlijk hoger is dan voorspeld. Dit kan mogelijk veroorzaakt worden door verschillen in waterkwaliteit en type membraan. Verwijdering van pyrazool was circa 20% wat overeenkomt met de voorspelling uit het eerdere rapport. Melamine en de benzotriazolen zijn pas in een later stadium toegevoegd aan de doseercocktail en de verwachte verwijdering van deze stoffen is dus niet onderzocht in eerder genoemd rapport.

TABEL 4-4 VERGELIJKING VAN LOG VERWIJDERINGVOOR UF-RO UIT 2006, 2011/2012 EN 2017

	2006	2011-2012		2011-2012		2017-2018	
	Verwijdering (log) ¹	Verwijdering zomer ² (log)		Verwijdering winter ³ (log)		Verwijdering (log) ⁴	
		Test 1	Test 2	Test 1	Test 2	T = 72 uur	T = 96 uur
Acesulfaam-K	-	>2,00	>2,00	>2,00	>2,00	1,82	1,72
Amidotrizoïnezuur	>2,00	-	-	-	-	2,40	2,22
Carbamazepine	1,70	1,70	1,70	>2,00	>2,00	1,74	1,54
Carbendazim	0,82	-	-	-	-	0,74	0,60
Diclofenac	>2,00	1,15	1,05	0,57	1,40	1,38	1,15
Dimethenamide	>2,00	-	-	-	-	2,30	2,10
Metformine	-	0,80	0,80	0,89	0,82	0,83	0,59
4-methyl-1H-benzotriazool	-	0	0,07	0,47	0,44	0,34	0,16
5-methyl-1H-benzotriazool	-	0,04	0,04	0,24	0,26	0,27	0,07

¹ Afgeschat uit Figuur 7-1 en 7-2 uit rapport KWR 06.120, monsters genomen na T = 72 uur² Afgeschat uit Figuur 4-1 en 4-2 uit KWR rapport 2014.022, monsters genomen na T = 96 uur³ Afgeschat uit Figuur 4-4 en 4-5 uit KWR rapport 2014.022, monsters genomen na T = 96 uur⁴ Verwijdering uit Figuur 4-4 van huidig rapport

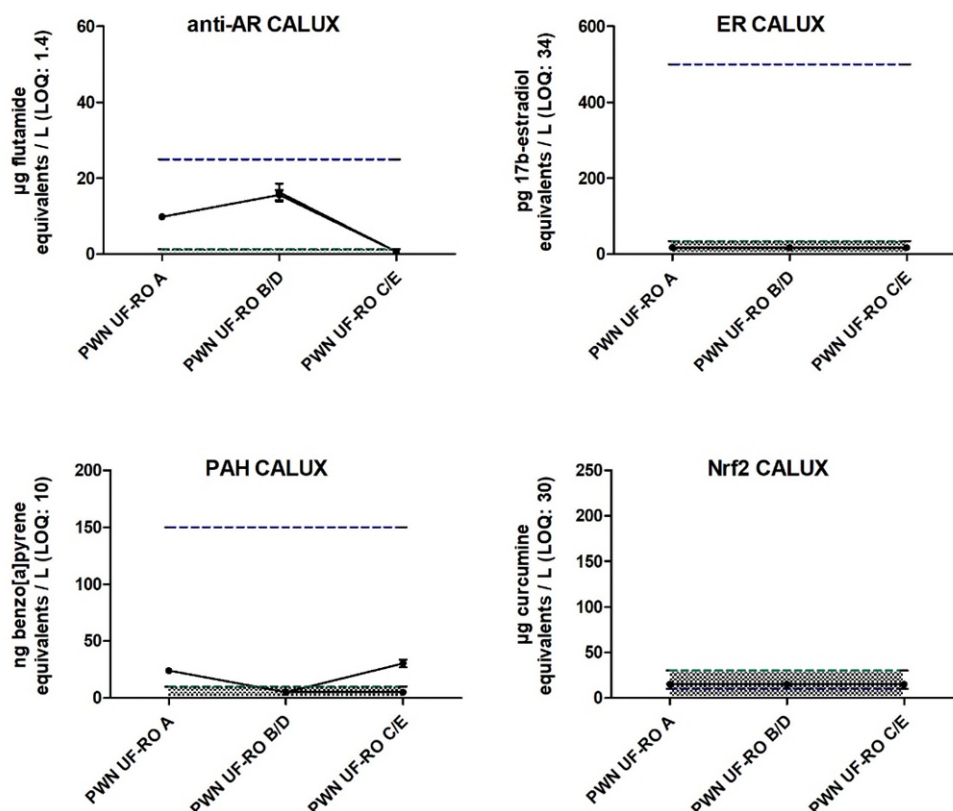
4.2.2 Bioassay resultaten UF-RO

Antiandrogene activiteit is waargenomen in het controle (A) en iets hoger in gedoseerd (B) influent. Dit is in lijn met de resultaten van de overige geteste zuiveringen. Deze activiteit werd volledig verwijderd door de UF/RO behandeling. In geen van de monsters is oestrogene activiteit of oxidatieve stress respons waargenomen. Enige PAK-achtige activiteit is waargenomen in het controle influent, maar niet in het gedoseerd influent. In het behandelde water werd weer enige PAK-achtige activiteit waargenomen (slechts in 1 van de duplicate monsters) maar deze blijft ver onder de signaalwaarde voor laag ecologisch risico voor deze bioassay.

In het controle en gedoseerd influent werd reproduceerbare mutagene activiteit waargenomen, maar niet na de UF/RO behandeling

TABEL 4-5 MONSTERCODES (PWN UF-RO). MONSTERS A, B EN C WERDEN TEGELIJK VERZAMELD, MONSTERS D EN E EEN DAG LATER. DE AFVALSTROOM IS NIET BEMONSTERD.

Monsterneming	Code
voor doseren (controle influent)	A
na doseren, vóór behandeling (gedoseerd influent)	B/D
na behandeling (ultrafiltratie en reverse osmosis)	C/E



FIGUUR 4-6 CALUX DATA (PWN UF-RO) IN DE ANTI-AR CALUX VOOR ANTI-ANDROGENE ACTIVITEIT, IN DE ER CALUX VOOR ESTROGENE ACTIVITEIT, IN DE PAH CALUX VOOR PAK-ACHTIGE ACTIVITEIT, EN DE NRF2 CALUX VOOR DE OXIDATIEVE STRESS RESPONS. VOOR MONSTERCODES ZIE TABEL 4-5. DE

KWANTIFICATIELIMIET (LOQ) WORDT WEERGEGEVEN ALS EEN GROENE STIPPELIJN, EFFECTSIGNALWAARDEN VOOR LAAG ECOLOGISCH RISICO ALS BLAUWE STIPPELIJN (NIET TOETSBAAR IN DE NRF2 CALUX). DE MEETWAARDEN >LOQ (AANGEMERKT MET EEN GRIJS VLAK) ZIJN HIER WEERGEGEVEN ALS 0.5XLOQ MAAR LIGGEN IN WERKELIJKHEID ERGENS TUSSEN 0 EN DE LOQ.

TABEL 4-6 SAMENVATTING VAN AMES DATA (PWN UF-RO). VOOR MONSTERCODEN ZIE TABEL 4-5. RESPON OF AFWEZIGHEID VAN RESPON WORDT VOOR BEIDE DUPLICATE MONSTERS AANGEGEVEN MET + EN -, RESPECTIEVELIJK IN DE VERSCHILLENDE TEST CONDITIES EN ALS TOTAAL TEST RESULTAAT.

	A	B/D	C/E
TA98 geen metabolisme	++	++	--
TA98 + S9 metabolisme	--	+-	--
TA100 geen metabolisme	--	++	--
TA100 + S9 metabolisme	-+	-+	-+
Test resultaat	+	+	-

Samenvattend kan gesteld worden dat na UF/RO behandeling alleen nog PAK-achtige activiteit waargenomen wordt, en dat deze respons zich ruim onder de signaalwaarde voor laag ecologische risico's bevindt.

4.2.3 Verwijdering OMVs met UV/H₂O₂ – BAKF (PWN)

Tabel 4-9 geeft een overzicht van de waterkwaliteit en instellingen van de proefinstallatie tijdens de doseerproeven.

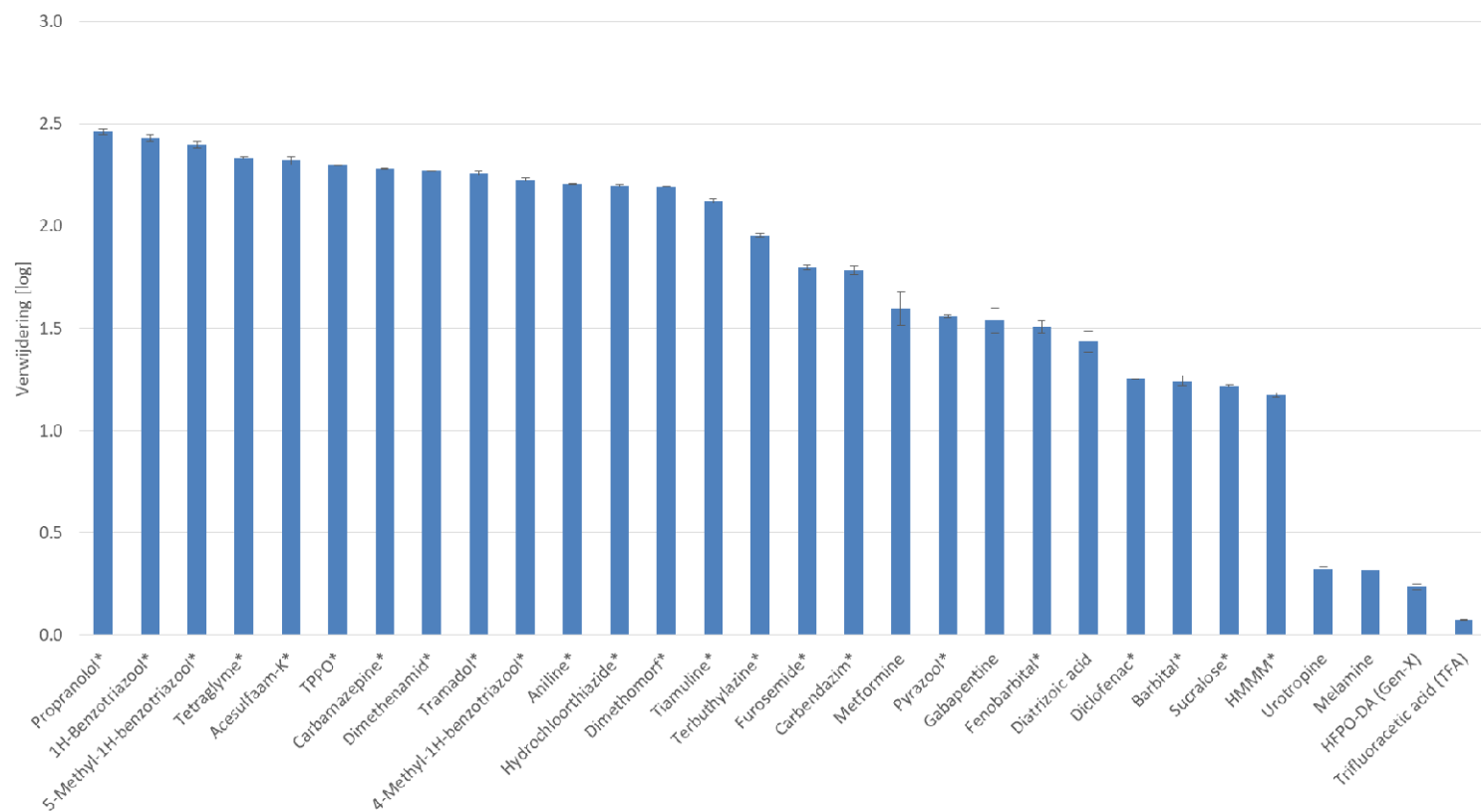
TABEL 4-7 WATERKWALITEIT EN INSTELLINGEN PROEFINSTALLATIE DOSEERPROEVEN

Parameter	Eenheid	Doseerexperiment	
		3-10-2017	4-10-2017
UV-powerlevel	[%]	100	100
EE/m ³	[kWh/m ³]	0,6	0,6
Flow	[m ³ /h]	18,4	18,4
Influent H ₂ O ₂	[mg/L]	14,3	14,9
Effluent H ₂ O ₂	[mg/L]	13,2	13,8
Influent NO ₃ ⁻	[mg NO ₃ /L]	3,1	3,35
Effluent NO ₃ ⁻	[mg NO ₃ /L]	-	3,23
Influent NO ₂ ⁻	[mg NO ₂ /L]	<	0,063
Effluent NO ₂ ⁻	[mg NO ₂ /L]	0,232	0,261
Influent UV-T 254 nm	[%]	83,1	84,4
Effluent UV-T 254nm	[%]		89,2

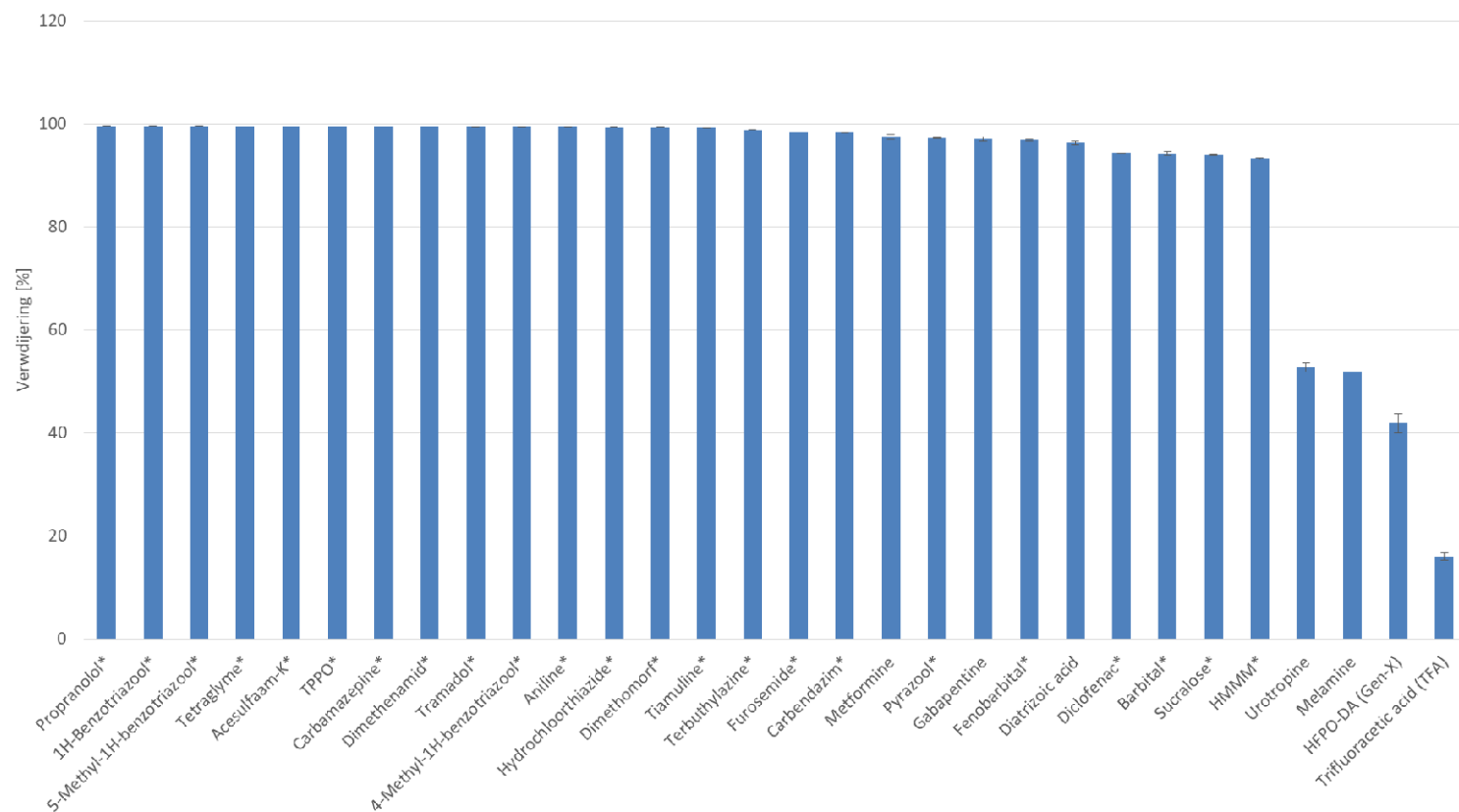
De verwijdering van de gedoseerde OMVs na behandeling met UV/H₂O₂ gevolgd door BAKF wordt weergegeven in Figuur 4-7 (in log verwijdering) en Figuur 4-8 (% verwijdering). De verwijdering van OMVs na enkel het UV/H₂O₂ proces wordt weergegeven in Bijlage III.

Drieëntwintig van de dertig stoffen worden verwijderd tot onder de rapportagegrens. Deze stoffen zijn in beide Figuren aangemerkt met een * achter de stofnaam. De meeste stoffen

worden voor 85% of meer verwijderd ($LV > 0,82$). Enkele stoffen zoals urotropine, melamine, GenX en TFA laten een lagere verwijdering (16 – 53%, $LV = 0,08 - 0,33$) zien. Voor deze stoffen is het belangrijk te onderzoeken in welke mate zij door andere processen in de huidige full-scale zuivering worden verwijderd.



FIGUUR 4-7 VERWIJDERING (LOG) VAN DE GEDOSEERDE OMVS NA BEHANDELING MET UV/H₂O₂-BAKF, FOUTENBALKEN GEVEN DE MINIMALE EN MAXIMALE VERWIJDERING AAN GEMETEN MET DE DUPLO ANALYSES



FIGUUR 4-8 VERWIJDERING (%) VAN DE GEDOSEERDE OMVS NA BEHANDELING MET UV/H₂O₂-BAKF, FOUTENBALKEN GEVEN DE MINIMALE EN MAXIMALE VERWIJDERING AAN GEMETEN MET DE DUPLO ANALYSES

Tabel 4-10 laat een vergelijking van de verwijderingspercentages met het UV/H₂O₂ proces zien (onderzocht in 2006, 2012-2013 en 2017-2018). Voor acesulfaam-K, carbendazim, carbamazepine, dimethenamide, metformine, 4-methyl-1H-benzotriazole en 5-methyl-1H-benzotriazole zijn de resultaten van de verschillende cycli vergelijkbaar of ligt de verwijdering van de huidige cyclus wat hoger. De resultaten voor carbendazim zijn het meest opmerkelijk. Zo is de verwijdering in de huidige testen gelijk aan 94% terwijl dit in 2006 rond de 66% lag. De hogere verwijdering bepaalt in de huidige testen kan veroorzaakt zijn door de hogere peroxide dosering (drie keer zo hoog als in 2006). Amidotrizoïnezuur en diclofenac laten in de huidige cyclus juist een lagere verwijdering zien. Mogelijk wordt dit veroorzaakt door verschillen in de waterkwaliteit.

Tabel 4-11 geeft dezelfde vergelijking voor het UV/H₂O₂-BAKF proces (onderzocht in 2012 en 2017). Hier zijn de resultaten ook vergelijkbaar tussen de verschillende cycli. Alleen diclofenac laat een slechtere verwijdering zien in de huidige cyclus, maar dit wordt veroorzaakt door een lagere aantoonbaarheid omdat diclofenac moeilijk oplosbaar is.

In het rapport KWR 2016.005 is de lijst met te doseren OMVs samengesteld en voor deze lijst is ook gekeken naar de verwachte verwijdering met verschillende processen op basis van de wetenschappelijke literatuur. Hieruit bleek dat de verwijdering van urotropine met UV/H₂O₂ onbekend was, maar de verwachting was dat het wel mogelijk was. De verwijdering met BAKF zou goed moeten zijn. In voorliggend rapport was de verwijdering van urotropine met UV/H₂O₂ gelijk aan ongeveer 31% en met UV/H₂O₂-BAKF gelijk aan ongeveer 53%. De verwijdering van urotropine met beide processen ligt daarmee iets lager dan ingeschat op basis van de literatuurstudie. Gen-X, TFA en melamine zijn pas in een later stadium toegevoegd aan de doseercocktail en de verwijdering van deze stoffen is dus niet onderzocht in eerder genoemd rapport.

TABEL 4-8 VERGELIJKING VAN LOG VERWIJDERING VOOR UV/H2O2 UIT 2006, 2012 EN 2017

OMV	2006 ¹	2012 Zomer		2012 Winter		2017	
		Test 1	Test 2	Test 1	Test 2	Test 1	Test 2
Acesulfaam-K	-	1,49	1,44	0,94	0,95	1,52	1,62
Amidotrizoïnezuur	1,30	-	-	-	-	0,89	0,90
Carbendazim	0,46	-	-	-	-	1,28	1,38
Carbamazepine	0,82	0,88	0,87	0,52	0,52	1,16	1,21
Diclofenac	>2,00	2,40	2,40	2,40	2,52	1,25	1,25
Dimethenamide	1,15	-	-	-	-	1,66	1,96
Metformine	-	0,26	0,16	0,11	0,11	0,30	0,32
4-methyl-1H-benzotiazool	-	0,87	0,90	0,76	0,84	1,33	1,44
5-methyl-1H-benzotiazool	-	1,17	1,35	1,27	1,28	1,77	2,10

¹ Afgelezen uit Figuur 6-1 en 6-2 uit KWR rapport 06.120

TABEL 4-9 VERGELIJKING VAN LOG VERWIJDERING VOOR UV/H2O2-BAKF UIT 2012 EN 2017

OMV	2012 Zomer		2012 Winter		2017	
	Test 1	Test 2	Test 1	Test 2	Test 1	Test 2
Acesulfaam-K	1,35	1,51	0,39	0,41	2,30	2,30
Carbamazepine	2,70	2,70	2,52	2,70	2,30	2,30
Diclofenac	2,40	2,40	2,70	2,52	1,25	1,25
Metformine	1,47	1,35	1,04	1,00	1,68	1,52
4-methyl-1H-benzotiazool	2,30	2,30	3,00	3,00	2,22	2,22
5-methyl-1H-benzotiazool	3,00	3,00	3,00	2,70	2,40	2,40

4.2.4 Bioassay resultaten UV/H₂O₂ – BAKF

In de controle (A) is anti-androgene activiteit waargenomen en in het gedoseerde (B) influent is deze nog iets hoger door de bijdrage van de spikeoplossing. Dit is een zelfde beeld als gezien bij de andere zuiveringen. De activiteit is verwijderd door UV/H₂O₂ behandeling en wordt ook niet meer waargenomen na opslag in het buffervat of in het effluent na BAKF behandeling. In lijn met de zuivering van Dunea en de UF-RO-zuivering van PWN werd in geen van de monsters oestrogene activiteit waargenomen.

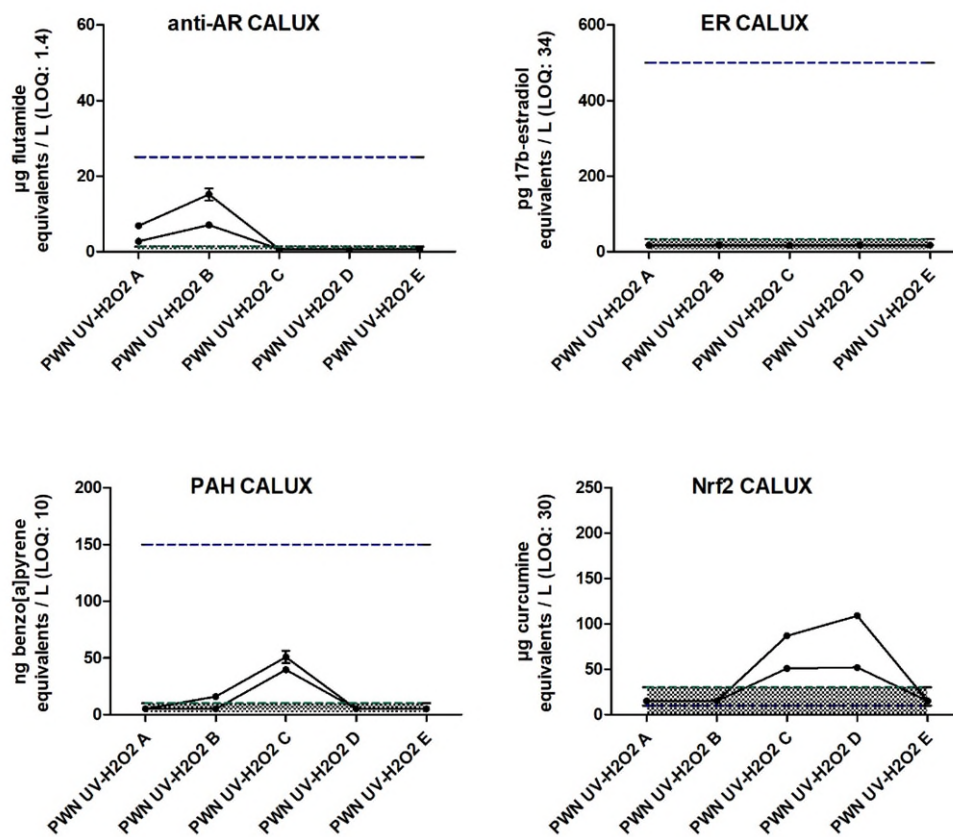
PAK-achtige activiteit is niet of nauwelijks aangetroffen in de controle en het gedoseerde influent. Na UV/H₂O₂ behandeling is wel enige activiteit waargenomen. Ook bij Dunea werd in één van de doseer- en meetronden een kleine toename van de PAK-achtige activiteit gezien na de UV-H₂O₂-behandeling. Na opslag in het buffervat en BAKF behandeling wordt deze activiteit niet meer waargenomen.

Oxidatieve stress respons is niet waargenomen in de controle en het gedoseerde influent. Dat de spikeoplossing niet bijdraagt aan deze activiteit is ook bij de andere geteste zuiveringen gezien. Tijdens de UV/H₂O₂ behandeling is echter oxidatieve stress respons ontstaan. Een mogelijke verklaring is dat stoffen zijn omgezet tot producten met deze activiteit. Het is echter onbekend om welke producten dit gaat. De activiteit bleef na opslag in het buffervat, maar werd door BAKF echter weer verwijderd door BAKF behandeling.

Mutagene activiteit werd waargenomen in het controle en gedoseerd influent, en is toegenomen na UV/H₂O₂ behandeling. Na opslag in het buffervat is deze activiteit nog steeds waarneembaar, maar deze wordt verwijderd door BAKF behandeling.

TABEL 4-10 MONSTERCODES (PWN UV/H₂O₂).

Monsterneming	Code
voor doseren (controle influent)	A
na doseren, vóór behandeling (gedoseerd influent)	B
na UV/H ₂ O ₂ behandeling	C
na buffervat opslag, vóór BAKF behandeling	D
na BAKF behandeling	E



FIGUUR 4-9 CALUX DATA (PWN UV-H₂O₂) IN DE ANTI-AR CALUX VOOR ANTI-ANDROGENE ACTIVITEIT, IN DE ER CALUX VOOR ESTROGENE ACTIVITEIT, IN DE PAH CALUX VOOR PAK-ACHTIGE ACTIVITEIT, EN DE NRF2 CALUX VOOR DE OXIDATIEVE STRESS RESPON. VOOR MONSTERCODES ZIE TABEL 4-10. DE KWANTIFICATIELIMIET (LOQ) WORDT WEERGEGEVEN ALS EEN GROENE STIPPELLIJN, EFFECTSIGNALWAARDEN VOOR LAAG ECOLOGISCH RISICO ALS BLAUWE STIPPELLIJN (NIET TOETSBAAR IN DE NRF2 CALUX). DE MEETWAARDEN >LOQ (AANGEMERKT MET EEN GRIJS VLAK) ZIJN HIER WEERGEGEVEN ALS 0.5XLOQ MAAR LIGGEN IN WERKELIJKHEID ERGENS TUSSEN 0 EN DE LOQ.

TABEL 4-11 SAMENVATTING VAN AMES DATA (PWN UV/H₂O₂). VOOR MONSTERCODES ZIE TABEL 4-10. RESPON OF AFWEZIGHEID VAN RESPON WORDT VOOR BEIDE DUPLICATE MONSTERS AANGEGEVEN MET + EN -, RESPECTIEVELIJK IN DE VERSCHILLENDE TEST CONDITIES EN ALS TOTAAL TEST RESULTAAT.

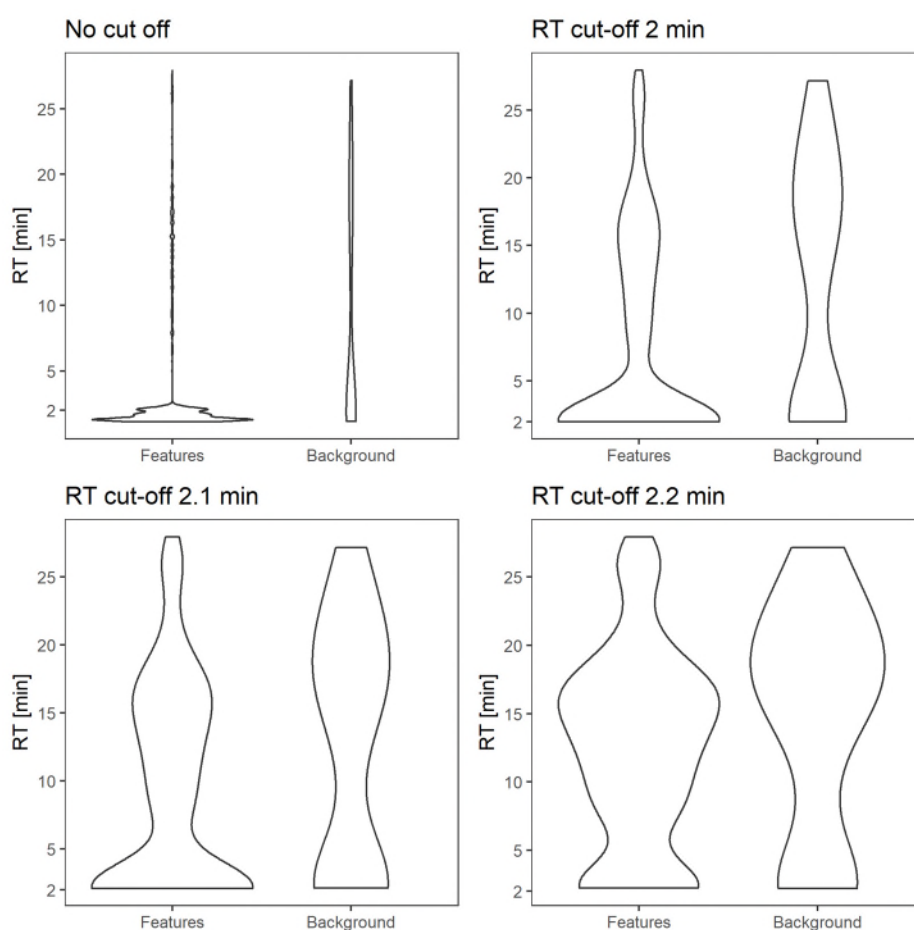
	A	B	C	D	E
TA98 geen metabolisme	++	++	++	++	+-
TA98 + S9 metabolisme	--	-+	++	++	--
TA100 geen metabolisme	--	++	+-	++	+-
TA100 + S9 metabolisme	--	--	--	++	--
Test resultaat	+	+	+	+	-

Samenvattend kan worden gesteld dat oxidatieve stress, PAK-achtige activiteit en mutageniteit werden verhoogd door UV/H₂O₂, maar dat deze activiteit werd verwijderd door de erop volgende BAKF-behandeling.

4.3 Non-target screening Dunea en PWN

4.3.1 Overzicht

Door middel van hoge resolutie massaspectrometrie gecombineerd met vloeistofchromatografie kan met non-target screening op laag niveau (ng/L range) naar de aanwezigheid van organische microverontreinigingen in water worden gescreend. Door middel van suspect screening kan er in de non-target screening data naar bekende kandidaatstoffen worden gezocht. Dit gebeurt op basis van gegevens uit databanken, inclusief exacte massa, isotooppatroon, MS2 fragmentatie patroon en metadata (McEachran et al., 2017; Schymanski et al., 2017). Transformatieproducten ontbreken vaak in de beschikbare databanken; deze kunnen worden voorspeld aan de hand van “metabolic logic” (Alygizakis et al. (2019), en bekende (bio)transformatieregels (Fenner et al., 2008; Schollee et al., 2015). Als alternatief kunnen data science methoden worden gebruikt om verschillen tussen de behandelingsstappen van de drinkwaterbehandeling bloot te leggen.



FIGUUR 4-10 DISTRIBUTIE VAN FEATURES VOLGENS HUN RETENTIETIJD IS GEVISUALISEERD IN VIOLIN PLOTS. POSITIEVE IONISATIE MODUS DATA.

Om trends zichtbaar te maken en om monster (groepen) onder elkaar te kunnen vergelijken zijn de ruwe data files van alle monsters (inclusieve blanco monsters en in triplo gemeten, zie 3.3.1) in Compound Discoverer 3.0 verwerkt. In de non-target screening zijn totaal 2821 features in positieve ionisatie modus en 1180 features in negatieve ionisatie modus gedetecteerd (Tabel 4-12). Dat is dus het totaal aan features die in de monsters van Dunea en PWN, en in de blanco voorkomen, en onafhankelijk of de features bijvoorbeeld alleen bij Dunea

of PWN of bij allebei voorkomen. Features met een retentietijd (RT) kleiner dan 2 minuten binden niet aan de LC-kolom, maar elueren in het dode volume van de kolom zonder goede piekvorm. Na het toepassen van een RT cut-off van 2 minuten zijn de features multimodal gedistribueerd qua retentietijd (zie Figuur 4-10). Het verwijderen van features die ook in de achtergrond aanwezig zijn, leidt tot 927 in positieve en 310 features in negatieve ionisatie modus.

26 moederstoffen (20 pos, 6 neg, Tabel 4-13), en 130 suspects die mogelijk transformatieproducten van de moederstoffen zijn (81 pos, 4 neg) zijn gedetecteerd. Welke features, moederstoffen en transformatieproducten in welke monsters zijn gedetecteerd is beschreven in 4.3.3.2, 4.3.4.2, en 4.3.5.2.

TABEL 4-12 OVERZICHT AANTAL FEATURES, GEDETECTEERDE MOEDERSTOFFEN EN MOGELIJKE TRANSFORMATIEPRODUCTEN

	Positieve ionisatie modus	Negatieve Ionisatie modus
Aantal features vanuit Compound Discoverer	2821	1180
Retentietijd cut-off >2min	1002	366
Zonder achtergrond (RT>2)	927	310
Matches moederstoffen	20	6
Matches transformatieproducten suspects	81	49

TABEL 4-13 GEDETECTEERDE MOEDERSTOFFEN IN NON-TARGET SCREENING ANALYSES. RT [MIN] = RETENTIETIJD IN MINUTEN. MZCLOUD SCORE = SCORE VOOR DE KWALITEIT VAN DE MATCH TUSSEN EXPERIMENTEEL EN BIBLIOTHEEK SPECTRA, EEN SCORE >80 WIJZT OP EEN GOEDE MATCH. MS2=GEEFT AAN OF ER EEN MS2 SPECTRUM BESCHIKBAAR IS. IONISATIE MODUS=GEEFT AAN OP DE STOF IN POSITIEF (+), OF NEGATIEF (-) IONISATIE MODUS IS GEDETECTEERD

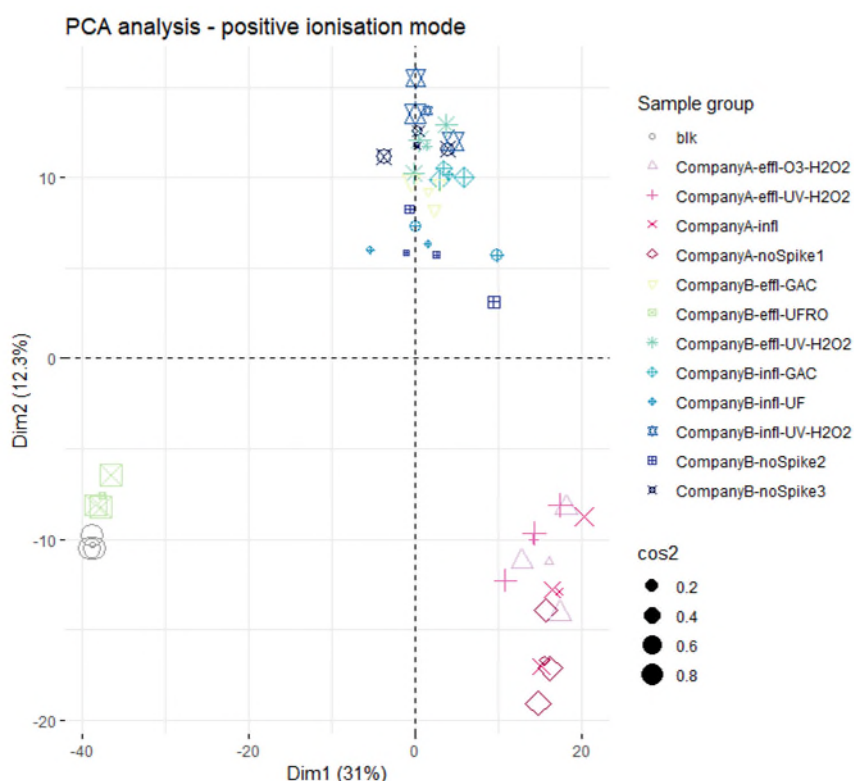
Naam	Molecular gewicht	RT [min]	mzCloud Score	Moederstof screening	MS 2	ionisatie modus
Hexamethylenetetramine	140.10591	2.114	91.8	Een match gevonden	ja	+
<i>Melamine</i> ^{*1}	126.06512	2.118	79.2	<i>Een match gevonden</i>	<i>ja</i>	<i>+</i>
Metformin	129.10115	2.19	84.8	Een match gevonden	ja	+
<i>Barbital</i> ^{*2}	184.0845	2.287	<i>*mzCloud Best Sim. Match:71</i>	<i>Een match gevonden</i>	<i>ja</i>	<i>+</i>
<i>Melamine</i> ^{*1}	126.06513	2.292	<i>Geen resultaat</i>	<i>Een match gevonden</i>	<i>ja</i>	<i>+</i>
Phenylamine	93.05769	2.335	Geen resultaat	Een match gevonden	nee	+
Carbendazim	191.06903	6.318	97.5	Een match gevonden	ja	+
Gabapentin	171.12554	6.365	91.7	Een match gevonden	ja	+
Tetraglyme	222.14633	7.799	97.1	Een match gevonden	ja	+
Benzotriazole	119.04804	7.974	88.3	Een match gevonden	ja	+
Tramadol	263.18801	9.36	99	Een match gevonden	ja	+
4-Methylbenzotriazole	133.06365	10.009	77.7	Meerdere matches gevonden	ja	+
4-Methylbenzotriazole	133.06365	10.124	73.1	Meerdere matches gevonden	ja	+
Propranolol	259.15676	11.831	96.9	Een match gevonden	ja	+
Carbamazepine	236.09449	13.289	99.8	Een match gevonden	ja	+
Tiamulin	493.32176	13.784	97	Een match gevonden	ja	+
Triphenylphosphine oxide	278.0855	15.389	94.3	Een match gevonden	ja	+

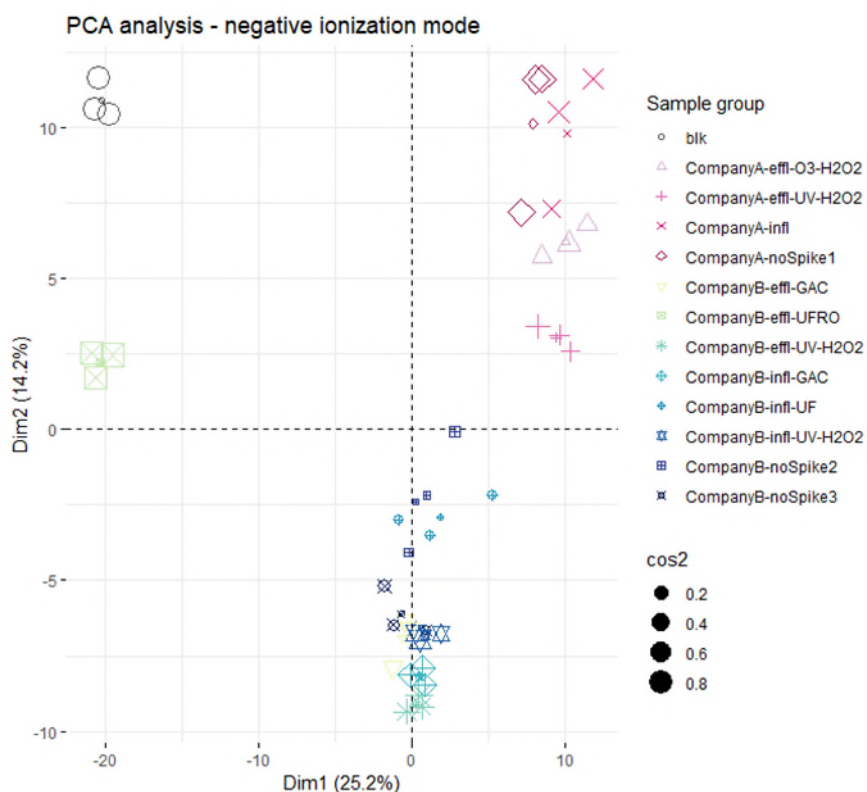
Dimethomorph	387.12312	16.212	90.4	Een match gevonden	ja	+
Dimethomorph	387.12306	16.597	95.7	Een match gevonden	ja	+
Terbuthylazine	229.10905	16.906	92.3	Een match gevonden	ja	+
Acesulfame	162.99389	3.312	95.1	Een match gevonden	ja	-
Hydrochlorothiazide	296.96442	7.181	86.8	Een match gevonden	ja	-
<i>Barbital</i> ^{*2}	184.08468	8.023	Geen resultaat	Een match gevonden	ja	-
Sucralose	396.01462	8.158	Geen resultaat	Een match gevonden	ja	-
Phenobarbital	232.08474	11.386	Geen resultaat	Een match gevonden	ja	-
Furosemide	330.00768	13.411	91.9	Een match gevonden	ja	-

*¹ Melamine wordt twee keer gematcht. Met RP LC kan voor deze component geen goede piekvorm bereikt worden, de melamine piek is gesplitst in twee pieken met dezelfde accurate massa, maar met een verschillende retentietijd. ² Barbital elueert bij ~8 minuten met RP LC en ioniseert in negatieve ionisatie modus. De gematchte piek in positieve modus bij 2 min is met grote waarschijnlijkheid een false positieve hit.

4.3.2 Vergelijk verschillende behandelingstreinen

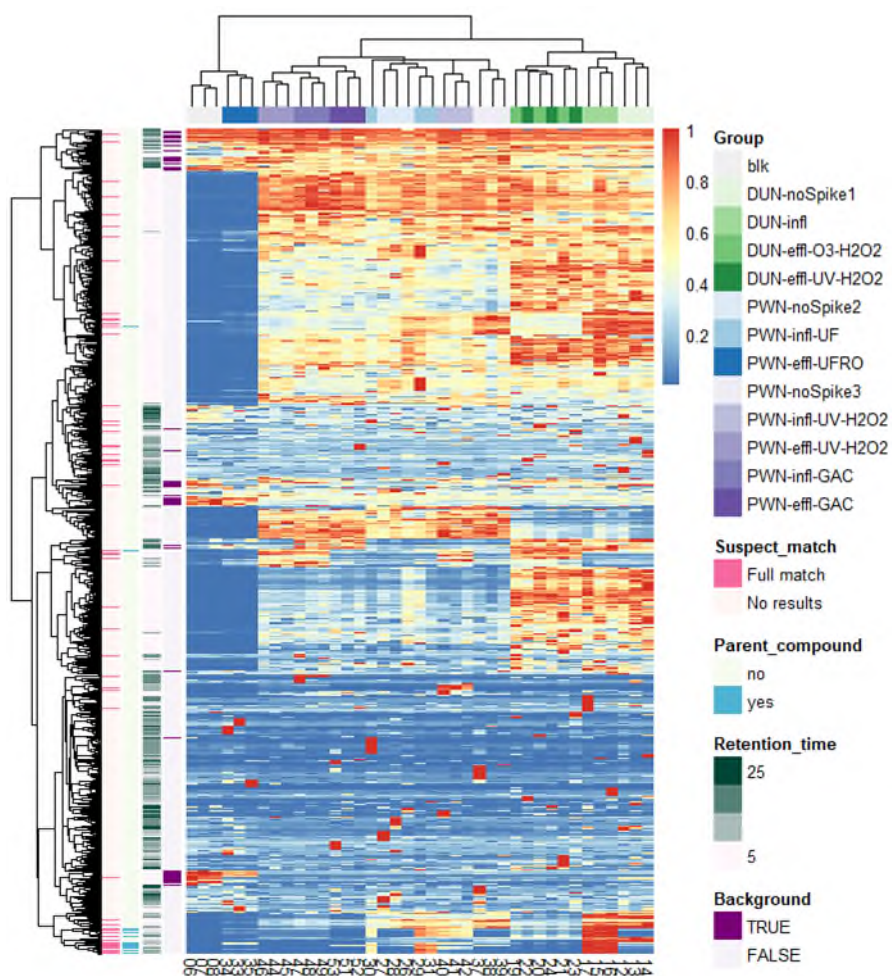
Door middel van een PCA is in Figuur 4-11 gevisualiseerd welke monsters qua feature intensiteiten op elkaar lijken. De eerste dimensie (Dim1) verklaart 25-30% van de variatie in de data en lijkt de totale feature intensiteit te vertegenwoordigen. Dunea monsters hebben globaal gezien een hogere response dan PWN monsters. Het type voedingswater lijkt de tweede dimensie (Dim2) te zijn, die 10-15% van de variatie verklaart. De PCA scheidt dus Dunea monsters (rode tint) duidelijk van PWN monsters (blauw-groene tint), zowel in positieve als ook in negatieve ionisatie modus. De PCA toont ook aan dat UFRO de meeste stoffen verwijdert; blanco en UFRO monsters liggen dicht bij elkaar in het positieve ionisatie modus plot, en ook in negatieve ionisatie modus zijn deze monstergroepen nabijgelegen.

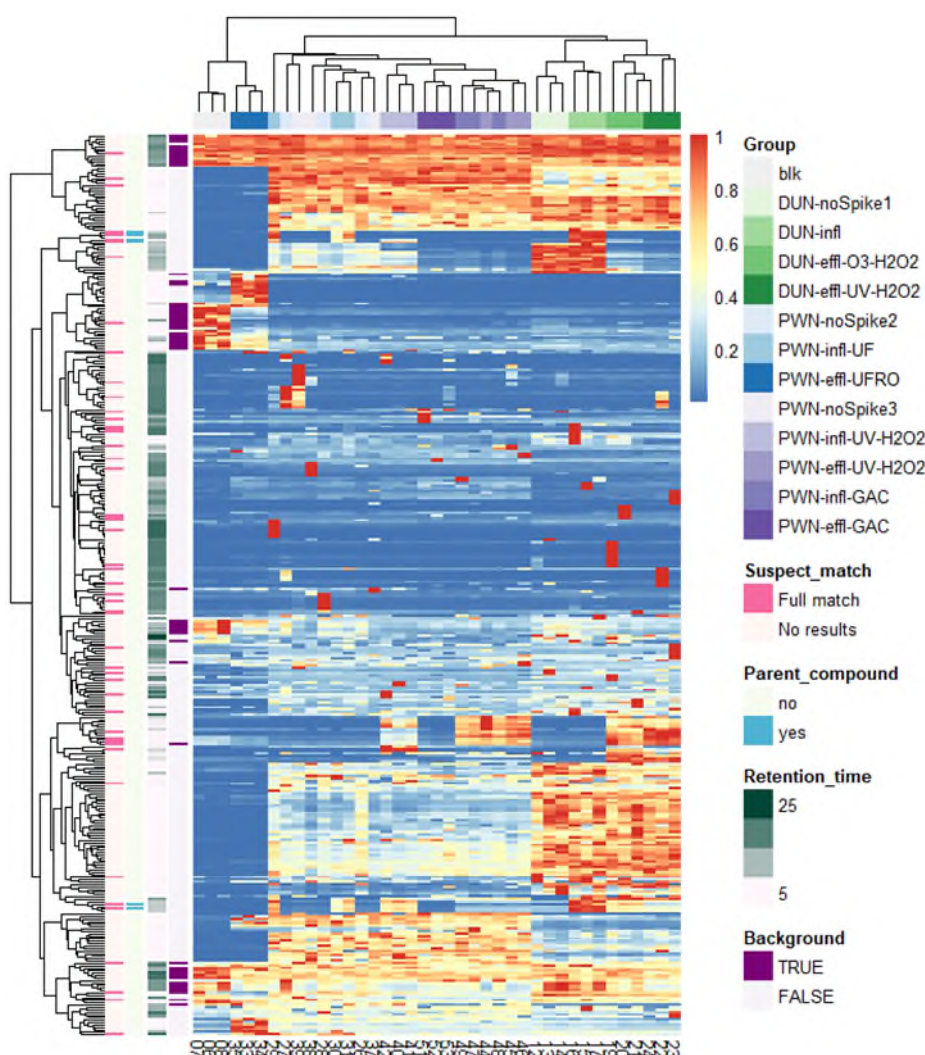




FIGUUR 4-11 PCA PLOT FEATURES GEDETECTEERD IN POSITIEVE (BOVENSTE PANEEL) EN NEGATIEVE (ONDERSTE PANEEL) IONISATIE MODUS.

Na het standaardiseren van de gemeten feature oppervlakten door middel van het delen van de waarden door het maximum van de respectievelijke feature in alle monsters is er een hiërarchische clustering uitgevoerd gebaseerd op Euclidean distances (complete method). Dit leidt tot het clusteren van zowel monsters als ook features en geeft een beeld van welke monsters samen groeperen, vergelijkbaar met de PCA, weergegeven in Figuur 4-12. De visualisatie door middel van een heatmap toont aan in welke monsters welke features met welke intensiteit voorkomen. De intensiteit uitgedrukt in de peak area van een feature bepaalt de kleur van deze feature in de heatmap; de schaal gaat van meest intens in rood tot minst intens in blauw. Bovendien is aan de linkerkant weergegeven of het feature een suspect match heeft (in roze), of het een moederstof representeert (in turkoois), wat de retentietijd van het feature is (vroeg licht grijs tot laat donker grijs) en of het in de achtergrond aanwezig is (paars). Uit deze visualisatie wordt duidelijk dat features die moederstoffen representeren samen clusteren. Ze staan onderaan de heatmap. Omdat de moederstoffen ook deel van de suspectlijst zijn in de suspect screening worden deze in beide kolommen (Suspect_match en Parent_compound) aangetoond.





FIGUUR 4-12 HIERARCHISCHE CLUSTERING VAN FEATURES EN MONSTERS IN POSITIEVE (BOVENSTE PANEEL) EN NEGATIEVE (ONDERSTE PANEEL) IONISATIE MODUS. EUCLIDEAN DISTANCE, COMPLETE METHOD, MAX GENORMALISEERD.

In een tweede hiërarchische clustering gebaseerd op Pearson correlaties tussen de features en de Ward.D2 methode worden trends in de features herkenbaar, i.e. clusters van features die in intensiteit afnemen en toenemen. Deze zouden moederstoffen en transformatieproducten kunnen representeren. Omdat transformatieproducten specifiek zouden kunnen zijn voor een behandelingsstap zijn in 4.3.3 t/m 4.3.5 de verschillende behandelingen, i.e. Dunea, PWN UF-RO en PWN UV/H₂O₂ – BAKF, afzonderlijk geclusterd. De heatmaps van de clustering over alle monsters zijn gegeven in Bijlage X, voor elk monster afzonderlijk en voor gemiddelde waarden van de technische triplo's.

Om de resultaten van alle vier drinkwaterbedrijven te kunnen vergelijken is in de volgende stukken een RT cut-off van 2.2 minuten bij alle monsters gekozen.

4.3.3 Dunea

4.3.3.1 Overzicht

In Tabel 4-14 is samengevat hoe veel features in de verschillende monster groepen zijn gedetecteerd (zonder features die ook in de blanco voorkomen). Verder zijn er de gesummeerde intensiteiten van alle features in een monster (inclusief signaal van features die ook in de blanco voorkomen) weergegeven. De laatste twee rijen geven aan hoe veel moederstoffen (parent matches) en mogelijke transformatieproducten (suspect matches) in een monster groep zijn gevonden. Daaruit wordt duidelijk dat de meeste features, de hoogste response en de meeste moederstof- en suspect matches in de influent zijn aangetroffen.

TABEL 4-14 OVERZICHT AANTAL FEATURES, GEDETECTEERDE MOEDERSTOFFEN EN MOGELIJKE TRANSFORMATIEPRODUCTEN

	Geen dosering	Influent	Effluent O3-H2O2	Effluent UV-H2O2	blk
Aantal features	138	150	142	144	
Group areas (som van alle features)	1,53E+06	3,47E+06	1,45E+06	1,21E+06	7,52E+04
parent matches	13	17	12	12	
suspect matches	31	36	31	28	

NB door de retentietijd cut-off van 2.2 minuten ontbreken nu moederstoffen met RT < 2.2 min zoals Hexamethylene-tetramine, Melamine (eerste piek) en Metformin.

4.3.3.2 Trend profiles

Zoals in 4.3 voor alle monsters gecombineerd beschreven is, is vervolgens een afzonderlijk clustering van NTS features per behandelingstrein uitgevoerd gebaseerd op Pearson correlatie om trends tussen de behandelingsstappen zichtbaar te maken. Voor de Dunea clustering zijn drie monsters, namelijk het spike-in influent (DUN-infl), het effluent van de ozonisatie waterstofperoxide behandeling (DUN-effl-O3-H2O2) en het effluent van de UV-H₂O₂ behandeling (DUN-effl-UV-H2O2) gebruikt, wat tot maximaal 9 verschillende clusters leidt:

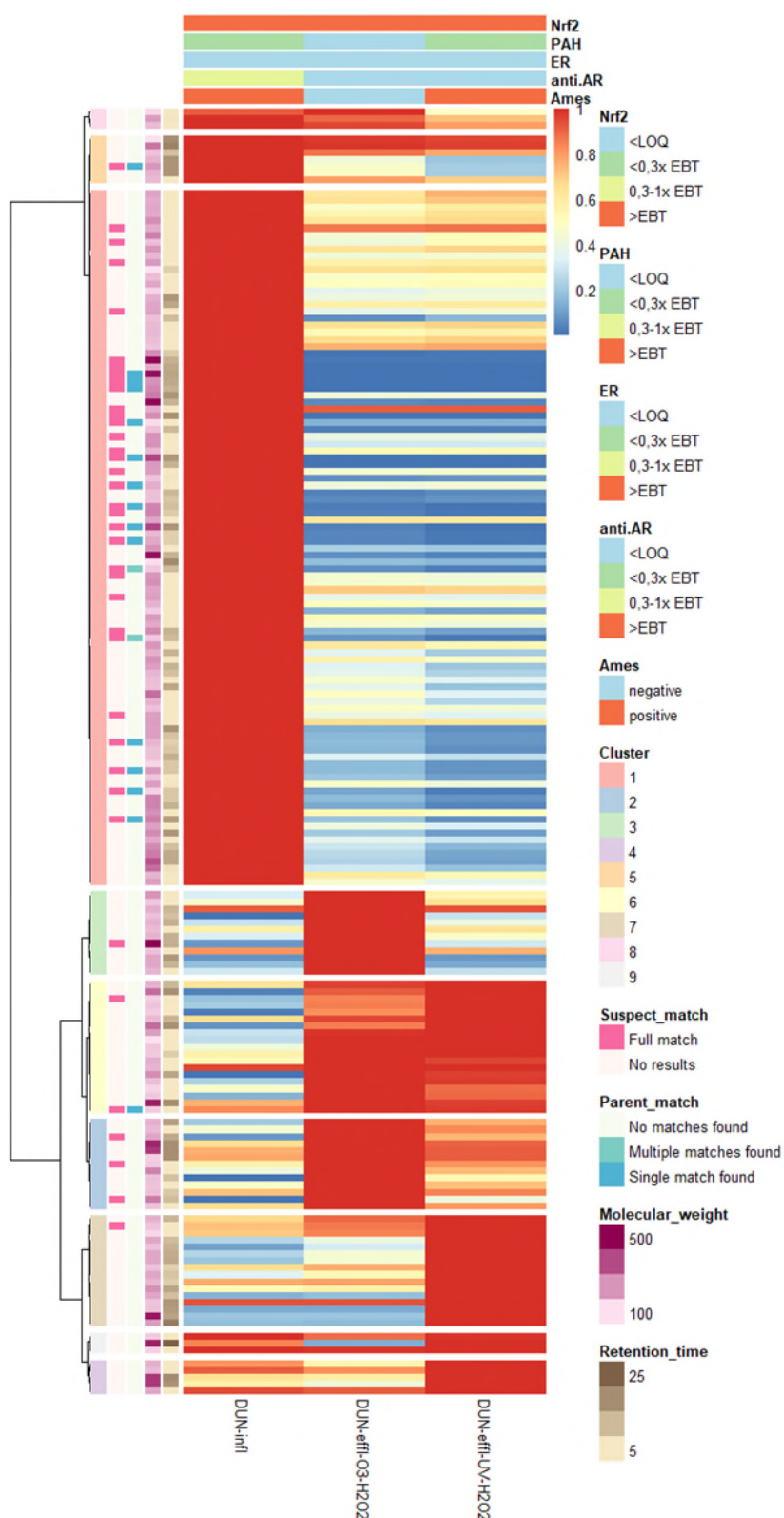
$$\text{Max. aantal clusters Dunea} = 3^{(3-1)} = 9$$

De resulterende heatmap met 9 clusters voor data opgenomen in positieve ionisatie modus is weergegeven in Figuur 4-13. Een handleiding voor het lezen van de heatmap is in Bijlage XI te vinden. De intensiteitstrendprofielen van de features in elke cluster en hun retentietijd- en molecuulgewichtsdistributie is weergegeven in Figuur 4-14. In de heatmaps is aangetoond in welke monsters welke features met welke intensiteit voorkomen. De intensiteit uitgedrukt in de peak area van een feature bepaalt de kleur van deze feature in de heatmap; de schaal gaat van meest intens in rood tot minst intens in blauw. Bovendien is aan de linkerkant weergegeven in welke cluster het feature zit (1-9 met bijhorende kleur uit legende) of het feature een suspect match heeft (in roze), of het een moederstof representeert (in turkoois), wat de retentietijd van het feature is (vroeg licht grijs tot laat donker grijs) en het moleculairgewicht (paars).

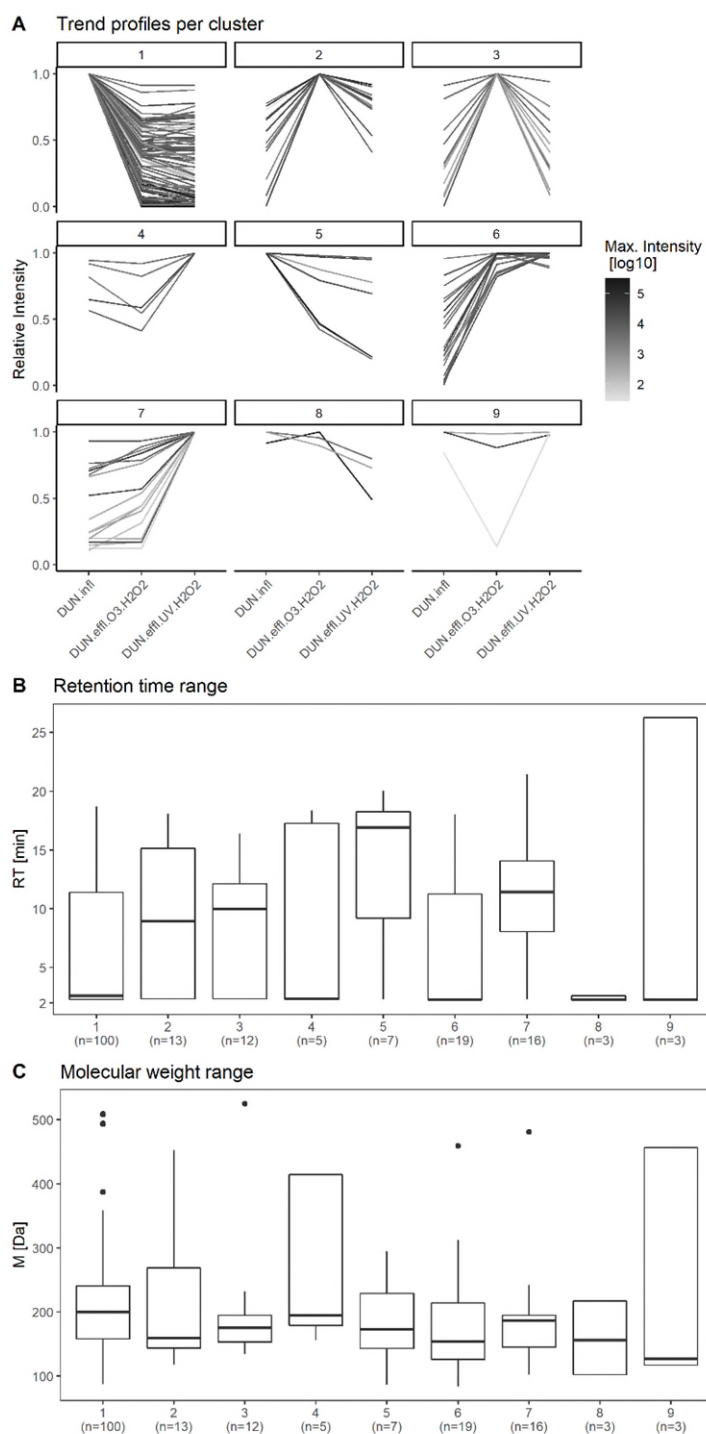
Zoals verwacht clusteren de moederstoffen samen. Deze zijn vooral in cluster 1 (rood) gevonden. Dit cluster bevat moederstoffen en andere stoffen die door de ozonbehandeling

omgezet worden. Het is interessant dat dit cluster ook veel suspect matches toont, dat zijn overeenstemmingen van een feature met de accurate massa van een stof uit de suspect lijst. Dit zou kunnen betekenen dat (sommige) moederstoffen al in het influent omgezet worden, ofwel al in het ruwe water aanwezig zijn. Als er overigens een suspect wordt aangetroffen, dan is het nog niet zeker dat het die ook daadwerkelijk is. Dit komt omdat er een match is gevonden met de accurate massa, maar geen bevestiging van de identiteit. Daarvoor zou eerst een bevestiging met hulp van de fragmentatie spectrum, en uiteindelijk een vergelijking met een referentie standaard nodig zijn.

Cluster 1 bevat stoffen die door ozon verwijderd of omgezet worden, in tegenstelling tot clusters 2, 3, 6 die stoffen omvatten die door de ozonbehandeling lijken te ontstaan. Cluster 6 bevat Melamine (blauwe band van parent match). Door de retentietijd cut-off van 2,2 minuten wordt nu alleen nog de tweede piek van Melamine gedetecteerd (zie ook Tabel 4.16). Cluster 2 bevat stoffen die door de ozonbehandeling ontstaan en persistent zijn tegen UV/H₂O₂ -behandeling. De stoffen uit clusters 3 en in mindere mate 2 worden door UV/H₂O₂-behandeling weer verwijderd of getransformeerd, net zoals de stoffen uit cluster 8 die in de influent voorkomen en persisteren door de ozon behandeling, maar wel verder worden afgebroken door UV/H₂O₂. Cluster 4 en 7 bevatten stoffen die door UV/H₂O₂-behandeling worden gevormd. In cluster 9 zijn stoffen gegroepeerd die in de influent voorkomen, persistent zijn tegen ozon en UV behandeling, en lijken toe te nemen na zuivering. Cluster 5 kan in twee delen opgedeeld worden: die ene helft van de features is wel verwijderd door ozonbehandeling, de andere helft is persistent. De resultaten zijn opgeslagen in de file `duneaClusters_extended_pos.csv`.



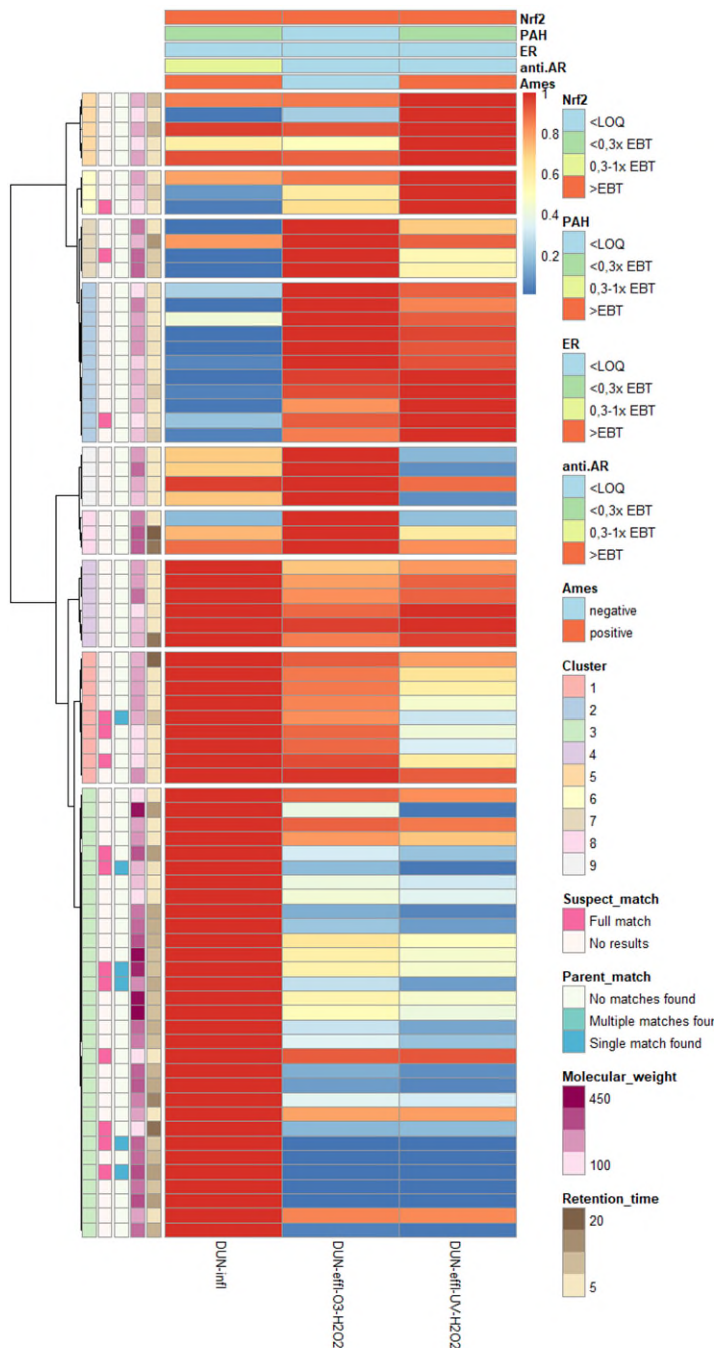
FIGUUR 4-13 DUNEA - CLUSTERING VAN NTS FEATURES GEBASEERD OP PEARSON CORRELATION (WARD.D2 METHODE), MAX GENORMALISEERD, POSITIEVE IONISATIE MODUS.



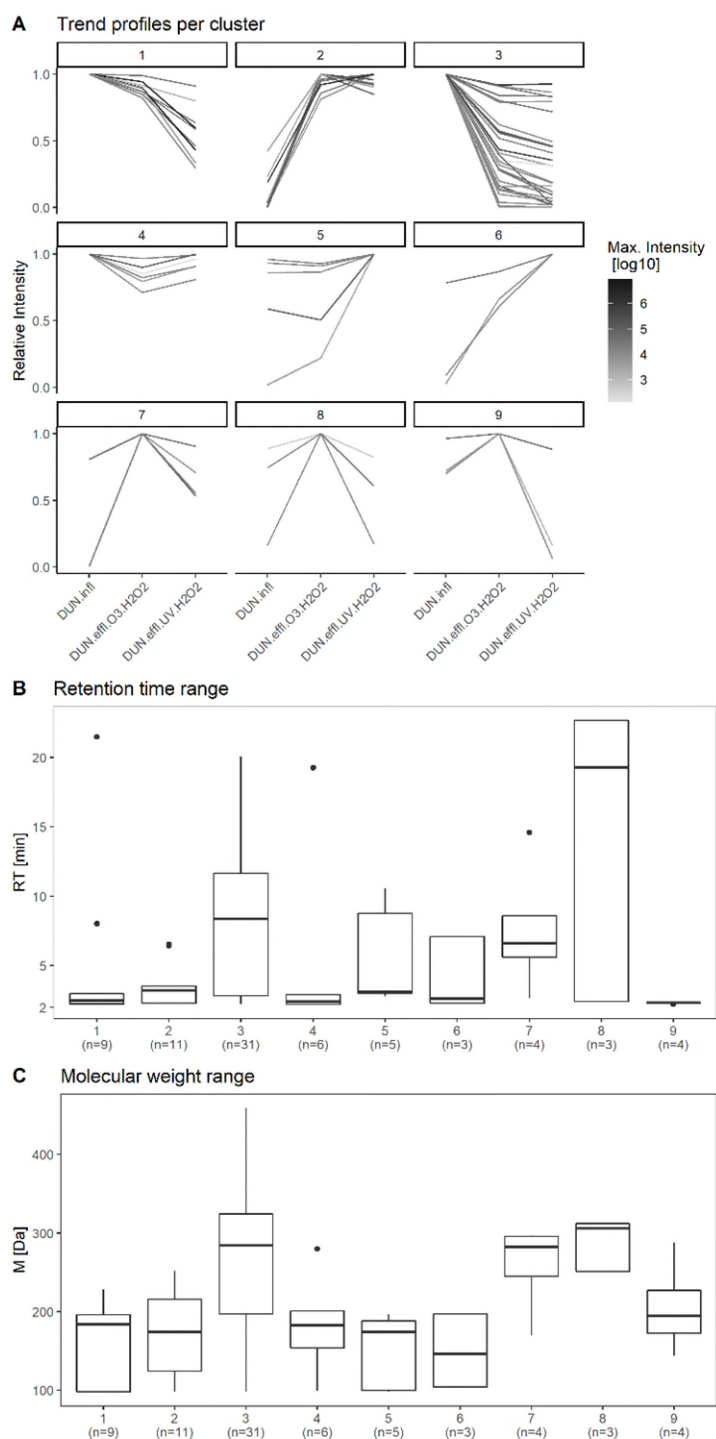
FIGUUR 4-14 A. INTENSITEITSTRENDPROFIELEN VAN DE FEATURES PER CLUSTER B. RETENTIETIJDSDISTRIBUTIE PER CLUSTER C. EN MOLECUULGEWICHTSDISTRIBUTIE PER CLUSTER

De resulterende heatmap met 9 gedefinieerde clusters voor data opgenomen in negatieve ionisatie modus is gegeven in Figuur 4-15. Trend profielen van de features en de verdeling van hun retentietijden en moleculairgewichten zijn getoond voor elke cluster in Figuur 4-16. Net zoals in de positieve ionisatie modus clusteren de moederstoffen ook in de negatieve modus samen. Ze zijn vooral in cluster 3 gevonden. Dit cluster bevat moederstoffen en andere stoffen die door de ozonbehandeling verdwijnen. Cluster 1 bevat stoffen die slechts deels door

ozon worden verwijderd of omgezet, maar wel door UV/H₂O₂. Clusters 2, 7, 8 en 9 bevatten O₃-transformatieproducten, waarbij die van 7, 8 en 9 door UV verwijderd worden, terwijl die van cluster 2 persistent zijn. Clusters 5 en 6 bevatten UV transformatieproducten. Cluster 4 zijn features die persistent zijn tegen elk behandelingsstap. De resultaten zijn opgeslagen in de file duneaClusters_extended_neg.csv.



FIGUUR 4-15 DUNEA - CLUSTERING VAN NTS FEATURES GEBASEERD OP PEARSON CORRELATION (WARD.D2 METHODE), MAX GENORMALISEERD, NEGATIEVE IONISATIE MODUS.



FIGUUR 4-16 DUNEA – TREND VAN FEATURE INTENSITEITEN, RETENTIE TIJD EN MOLECULAIR GEWICHT VERDELING IN DE VERSCHILLENDE CLUSTERS. POSITIEVE IONISATIE MODUS.

Samenvattend kan worden gesteld dat de clustering van de Dunea monsters negen duidelijke clusters laat zien. Deze zouden gebruikt kunnen worden voor de prioritering van features voor identificatie. De intensiteiten in de heatmaps zijn genormaliseerde intensiteiten en representeren niet de intensiteit van een feature in het monster. Voor een betere prioritering zou ook rekening gehouden kunnen worden met de intensiteiten van features die mogelijk een transformatieproduct representeren.

4.3.4 PWN UF-RO

4.3.4.1 Overzicht

In Tabel 4-15 is samengevat hoe veel features in de verschillende monster groepen zijn gedetecteerd (zonder features die ook in de blanco voorkomen). Verder zijn er de gesummeerde intensiteiten van alle features in een monster (inclusief signaal van features die ook in de blanco voorkomen) weergegeven. De laatste twee rijen geven aan hoe veel moederstoffen (parent matches) en mogelijke transformatieproducten (suspect matches) in een monster groep zijn gevonden. Daaruit wordt duidelijk dat de meeste features, de hoogste response en de meeste moederstof- en suspect matches in de influent zijn aangetroffen.

TABEL 4-15 OVERZICHT AANTAL FEATURES, GEDETECTEERDE MOEDERSTOFFEN EN MOGELIJKE TRANSFORMATIEPRODUCTEN

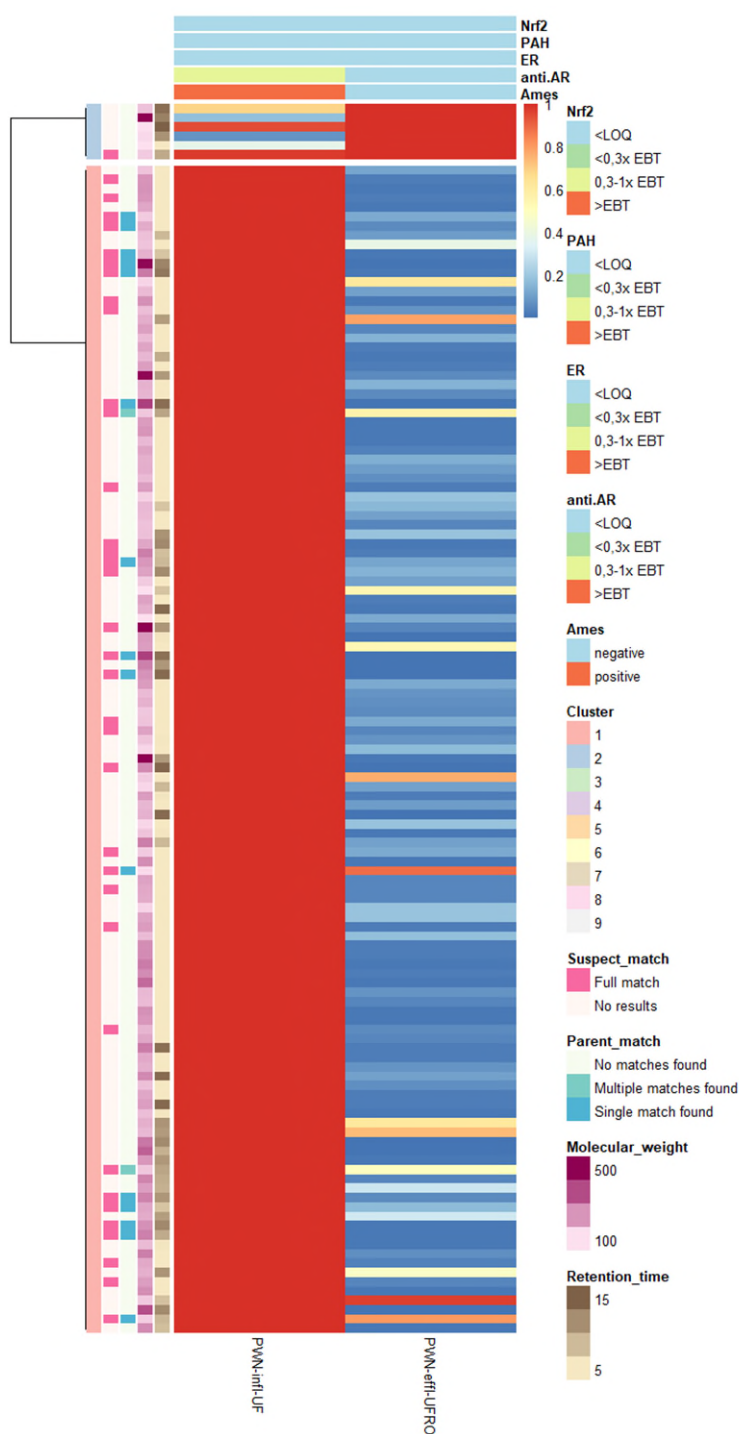
PWN-UFRO	Geen Dosering	Influent	Effluent UFRO	blk
Aantal features	123	128	37	
Som groep areas	7,76E+05	2,32E+06	3,49E+05	3,06E+04
Moederstof-match	11	17	9	
Suspect-match	27	36	11	

4.3.4.2 Trend profiles

Voor de PWN data zijn twee afzonderlijke clusteringen uitgevoerd, namelijk voor de behandelingstreinen PWN-UFRO en PWN-UV-H2O2-BAKF. PWN-UFRO bevat de twee monstergroepen PWN-infl-UF en PWN-effl-UFRO, dat zijn het influent en effluent van de UF-RO opzet. Dit leidt tot een max aantal clusters van 3:

$$\text{Max. aantal clusters PWN} - \text{UFRO} = 3^{(2-1)} = 3$$

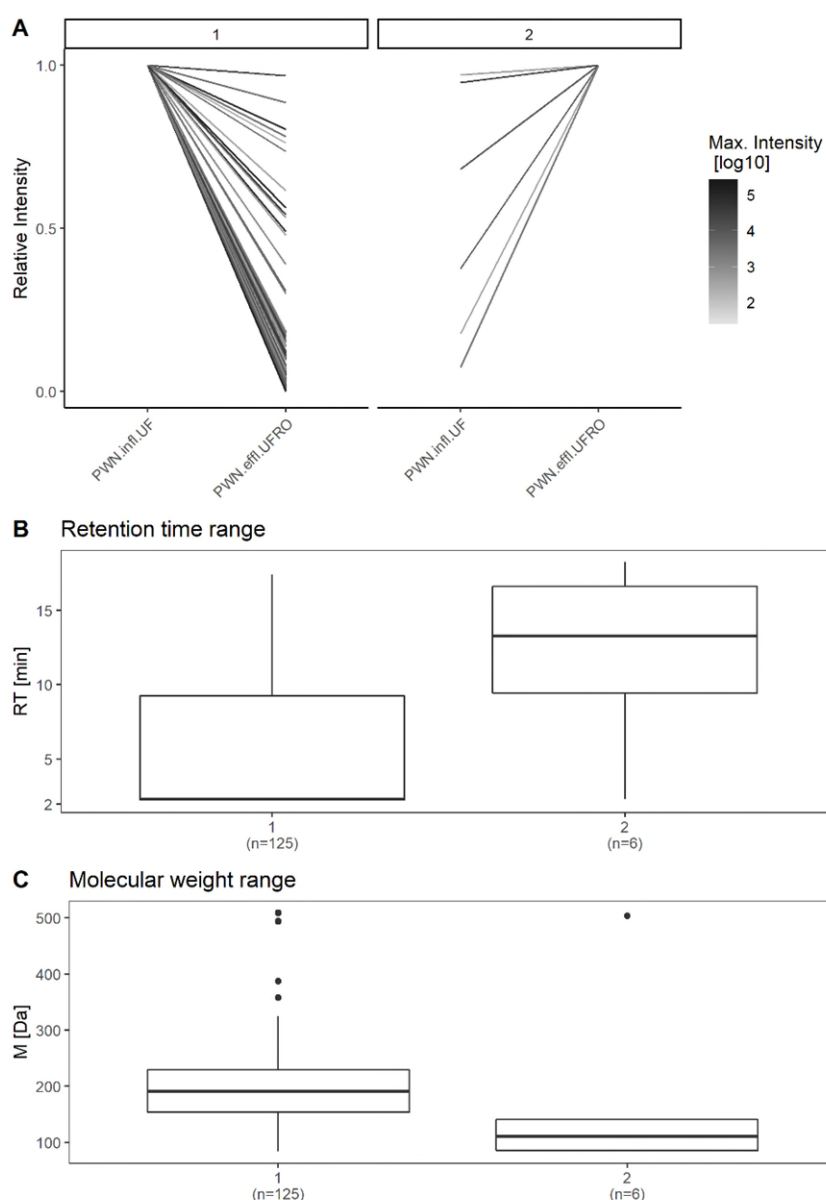
Uiteindelijk bleek uit de data dat 2 clusters voldoende zijn om de features te groeperen.



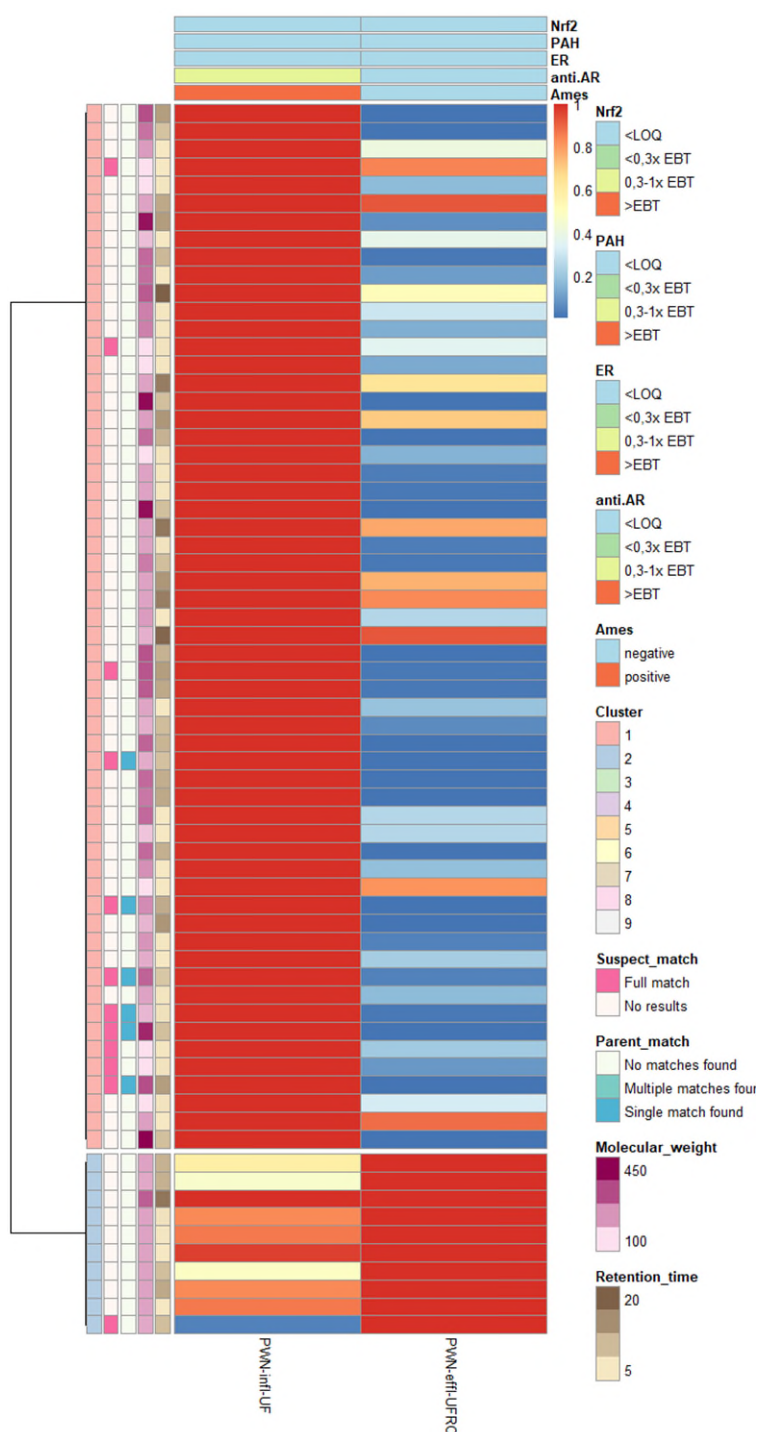
FIGUUR 4-17 PWN-UFRO - CLUSTERING VAN NTS FEATURES GEBASEERD OP PEARSON CORRELATION (WARD.D2 METHODE), MAX GENORMALISEERD, POSITIEVE IONISATIE MODUS.

De heatmap met 2 gedefinieerde clusters voor data opgenomen in positieve ionisatie modus is weergegeven in Figuur 4-17 (cluster 1 is rood, cluster 2 blauw). Trend profielen van de features en de verdeling van hun retentietijden en moleculairgewichten zijn getoond voor elke cluster in Figuur 4-18. Zoals verwacht clusteren de moederstoffen samen, in clusters 1. Dit cluster bevat moederstoffen en andere stoffen die door de UF-RO verdwijnen. Het is interessant dat dit cluster ook veel suspect matches bevat. Dit zou kunnen betekenen dat de

moederstoffen al in het influent omgezet worden, ofwel in het voedingswater aanwezig zijn. Cluster 1 bevat dus stoffen die door UF-RO afnemen of verwijderd worden, in tegenstelling tot cluster 2 dat stoffen bevat die door de UF-RO lijken te ontstaan. Dit zou het resultaat kunnen zijn van verwijdering van alle zouten, zodat sommige stoffen wel kunnen worden gemeten die in het influent werden gesupprimeerd door aanwezigheid van zouten in de voeding. Dit zou meer onderzoek behoeven. Een alternatieve hypothese is dat bij nieuwe membranen, stoffen uit de productie uitlogen naar het permeaat. Voor oude membranen is dit een minder plausibele verklaring. Er is een suspect match in cluster 2. Het is opvallend dat de features van cluster 2 lage moleculaire gewichten en hoge retentietijden hebben (zie Figuur 4-18). De resultaten zijn opgeslagen in de file `pwnufroClusters_extended_pos.csv`.



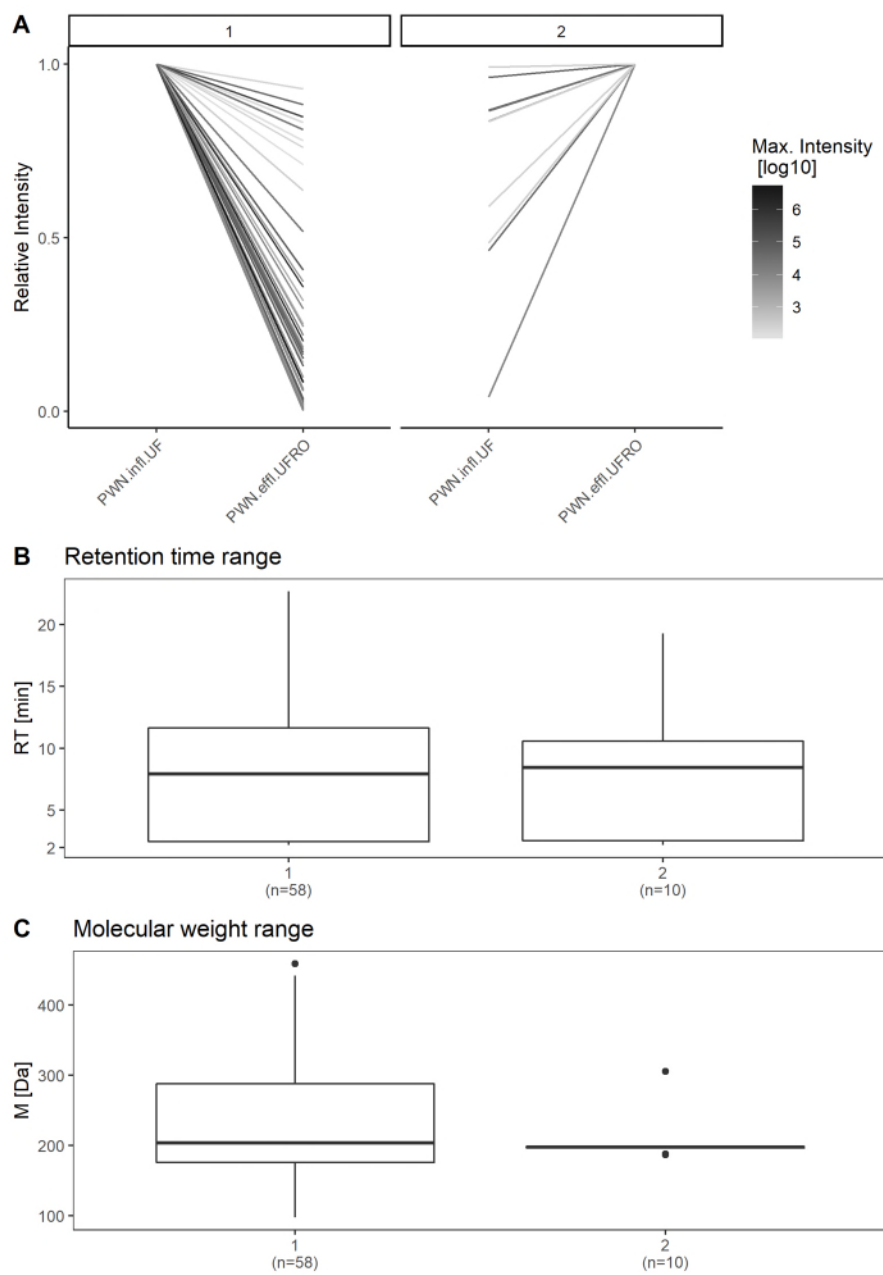
FIGUUR 4-18 PWN-UFRO – TREND VAN FEATURE INTENSITEITEN, RETENTIE TIJD EN MOLECULAIR GEWICHT VERDELING IN DE VERSCHILLENDE CLUSTERS. POSITIEVE IONISATIE MODUS.



FIGUUR 4-19 PWN-UFRO - CLUSTERING VAN NTS FEATURES GEBASEERD OP PEARSON CORRELATION (WARD.D2 METHODE), MAX GENORMALISEERD, NEGATIEVE IONISATIE MODUS.

De heatmap met 2 gedefinieerde clusters voor data opgenomen in negatieve ionisatie modus laat een vergelijkbaar beeld zien (Figuur 4-19). Trend profielen van de features en de verdeling van de bijbehorende retentietijden en moleculaire gewichten zijn getoond voor elke cluster in Figuur 4-20. Ook in negatieve modus clusteren de moederstoffen samen, in cluster 1. Dit cluster bevat moederstoffen en andere stoffen die door de UFRO afnemen, en weer ook veel

suspect matches. Daarentegen, bevat cluster 2 stoffen die door de UF-RO lijken te ontstaan of gelijk blijven. De resultaten zijn opgeslagen in de file pwnufroClusters_extended_neg.csv.



FIGUUR 4-20 PWN-UFRO – TREND VAN FEATURE INTENSITEITEN, RETENTIE TIJD EN MOLECULAIR GEWICHT VERDELING IN DE VERSCHILLENDE CLUSTERS. NEGATIEVE IONISATIE MODUS.

4.3.5 PWN-UV-BAKF

4.3.5.1 Overzicht

In Tabel 4-16 is samengevat hoe veel features in de verschillende monster groepen zijn gedetecteerd (zonder features die ook in de blanco voorkomen). Verder zijn er de gesummeerde intensiteiten van alle features in een monster (inclusief signaal van features die ook in de blanco voorkomen) weergegeven. De laatste twee rijen geven aan hoe veel moederstoffen (parent matches) en mogelijke transformatieproducten (suspect matches) in een monster groep zijn gevonden. Daaruit wordt duidelijk dat de meeste features, de hoogste response en de meeste moederstof- en suspect matches in de influent zijn aangetroffen.

TABEL 4-16 OVERZICHT AANTAL FEATURES, GEDETECTEERDE MOEDERSTOFFEN EN MOGELIJKE TRANSFORMATIEPRODUCTEN

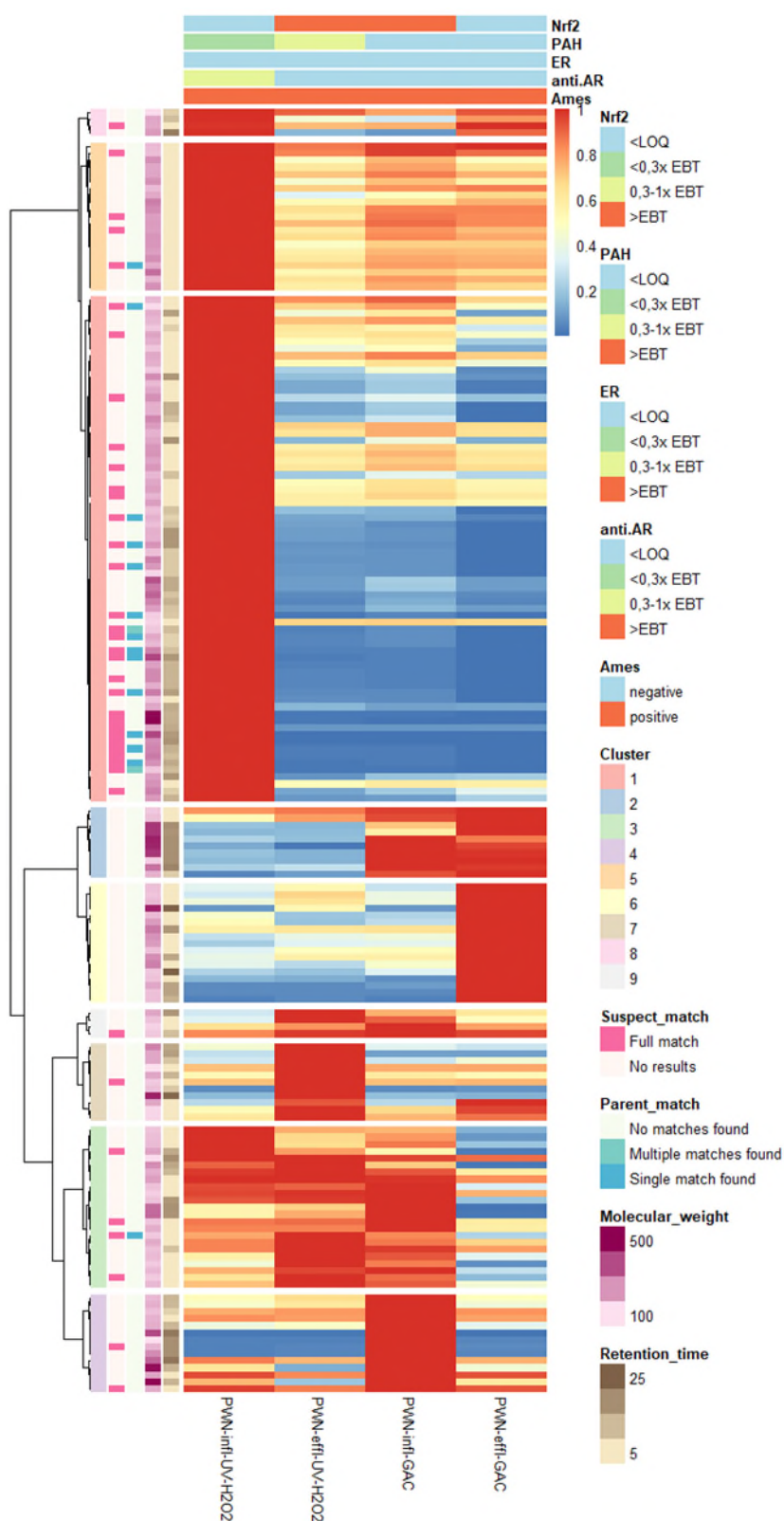
	Geen Doserings	Influent	Effluent UV- H2O2	Influent BAKF	Effluent BAKF	blk
Aantal features	122	143	136	145	111	
Som groep areas	1,09E+06	2,00E+06	9,18E+05	1,14E+06	1,00E+06	8,52E+04
Moederstof-match	13	16	12	14	3	
Suspect-match	29	38	29	32	17	

4.3.5.2 Trend profiles

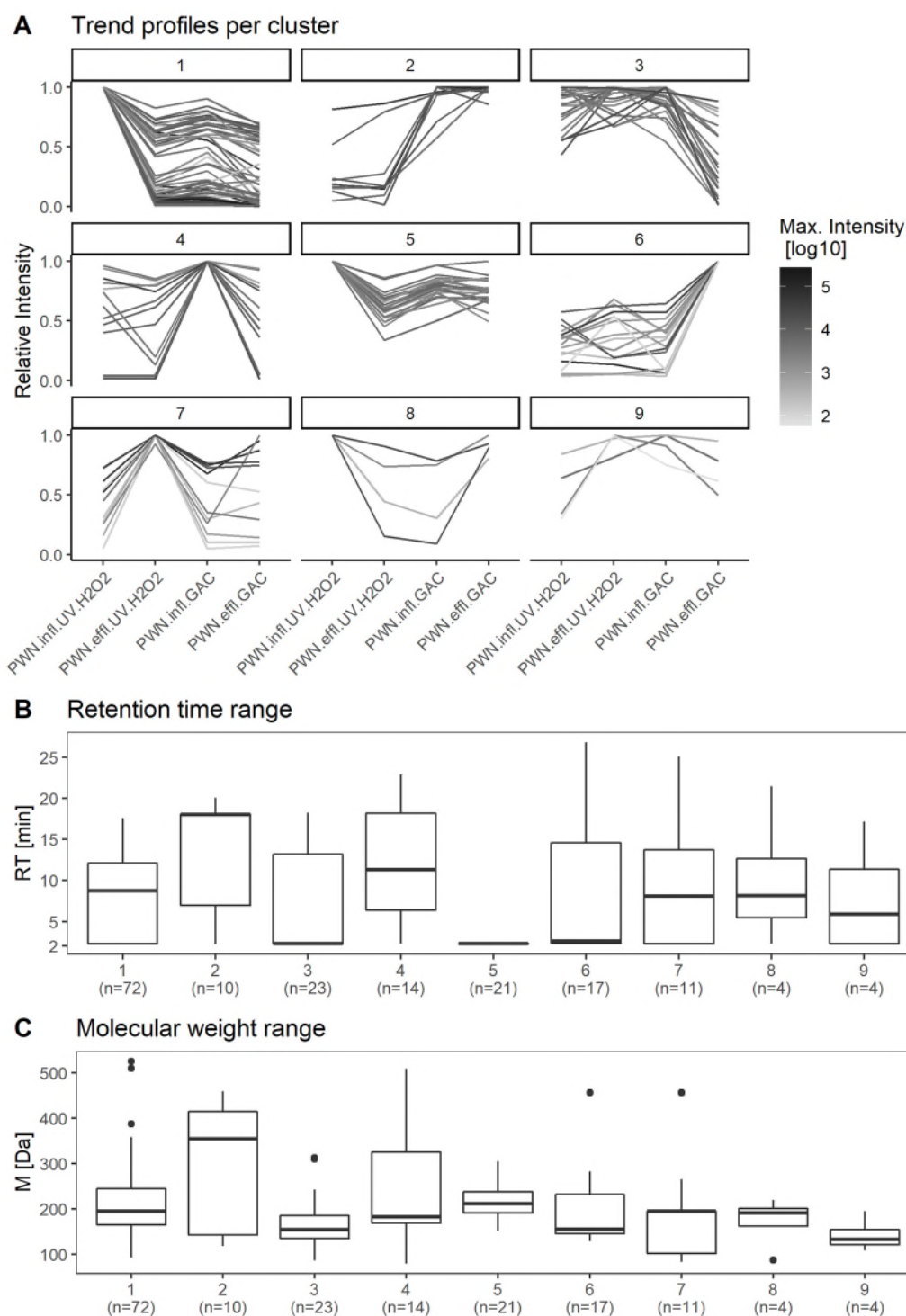
De tweede clustering PWN-UV-H2O2-BAKF bevat de monstergroepen PWN-infl-UV-H2O2, PWN-effl-UV-H2O2, PWN-infl-GAC, en PWN-effl-GAC, i.e. influent en effluent van de UV-H2O2-behandeling, en influent en effluent van de BAKF-behandelingsstap. Dit leidt tot een max aantal clusters van 27:

$$\text{Max. aantal clusters PWN} - \text{UV} - \text{H2O2} - \text{GAC} = 3^{(4-1)} = 27$$

De 27 clusters kunnen in 9 grotere clusters gegroepeerd worden voor een duidelijker beeld, (zie Figuur 4-21 en Figuur 4-23, voor positieve en negatieve ionisatie modus respectievelijk). Het groeperen is gebaseerd op visuele inspectie.



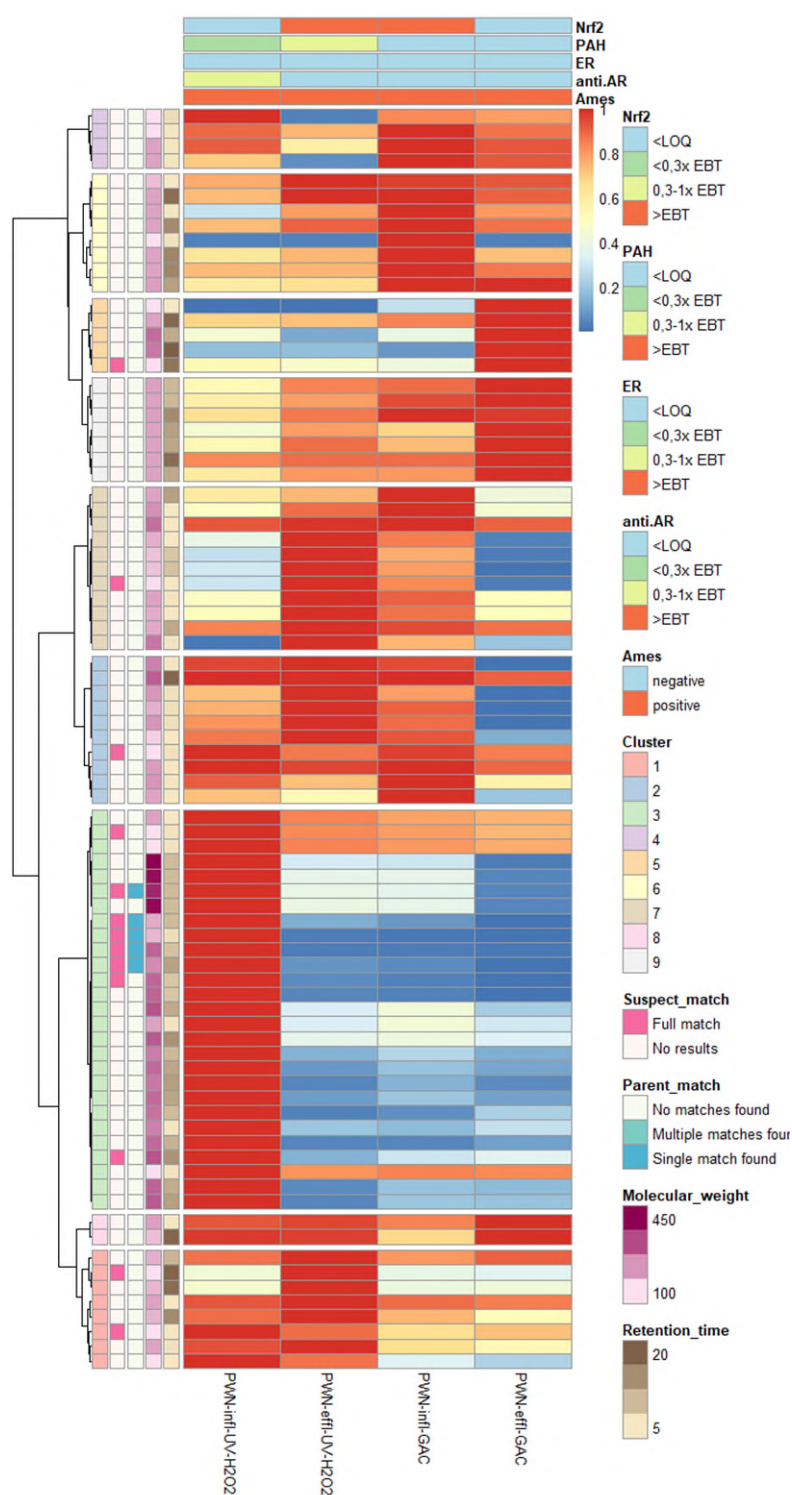
FIGUUR 4-21 PWN-UV-H2O2-BAKF - CLUSTERING VAN NTS FEATURES GEBASEERD OP PEARSON CORRELATION (WARD.D2 METHODE), MAX GENORMALISEERD, POSITIEVE IONISATIE MODUS. 9 CLUSTERS.



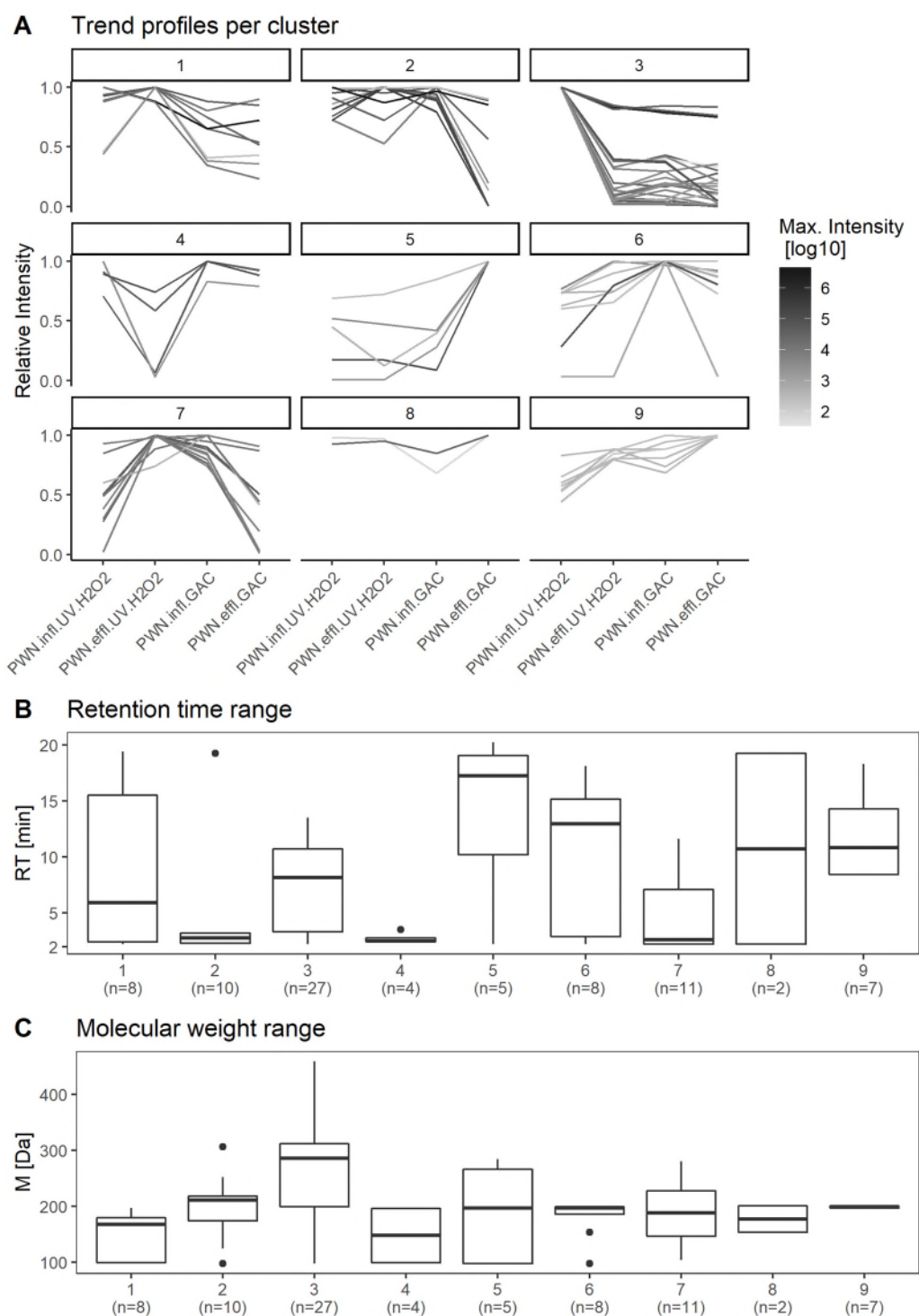
FIGUUR 4-22 PWN-UV-BAKF – TREND VAN FEATURE INTENSITEITEN, RETENTIE TIJD EN MOLECULAIR GEWICHT VERDELING IN DE VERSCHILLENDE CLUSTERS. NEGATIEVE IONISATIE MODUS.

Globaal gezegd bevat cluster 1 van de positieve ionisatie modus moederstoffen en andere stoffen die door de behandeling naar een laag niveau verdwijnen en daarna ongeveer gelijk blijven, en ook cluster 5 bevat stoffen die worden verwijderd, maar naar een minder laag niveau. Cluster 3 zijn persistente stoffen die pas door de BAKF behandeling worden verwijderd. De stoffen in cluster 8 nemen door de UV behandeling af maar door de BAKF behandeling weer

toe. Stoffen in cluster 7 en 9 worden door de UV behandeling gevormd, waarbij deze in cluster 7 vervolgens weer verdwijnen, maar die in cluster 9 persistent zijn tegen volgende behandelingsstappen. Stoffen in cluster 2 worden in het buffervat gevormd voor de BAKF behandeling, stoffen in cluster 6 worden door de BAKF behandeling zelf gevormd. Stoffen in cluster 4 worden in het buffervat gevormd en tijdens de BAKF behandeling verwijderd. De resultaten zijn opgeslagen in de file `pwnuvgacClusters_extended_pos.csv`.



FIGUUR 4-23 PWN-UV-H2O2-BAKF - CLUSTERING VAN NTS FEATURES GEBASEERD OP PEARSON CORRELATION (WARD.D2 METHODE), MAX GENORMALISEERD, NEGATIVE IONISATIE MODUS.



FIGUUR 4-24 PWN-UV-BAKF – TREND VAN FEATURE INTENSITEITEN, RETENTIE TIJD EN MOLECULAIR GEWICHT VERDELING IN DE VERSCHILLENDE CLUSTERS. NEGATIEVE IONISATIE MODUS.

De clustering van de negatieve ionisatie data staat in Figuur 4-23 en de bijhorende trend profielen en retentietijd en moleculairgewichtverdelingen in Figuur 4-24. De clustering laat weer 9 clusters zien. Cluster 3 bevat stoffen die verwijderd worden door de UV stap, cluster 1 stoffen die afnemen in het buffervat, cluster 2 stoffen die verwijderd worden door de BAKF. De stoffen in cluster 8 zijn persistent. De stoffen in cluster 4 nemen af door UV behandeling,

maar weer toe in het buffervat. De stoffen in cluster 6 hebben hun maximum intensiteit in het buffervat, maar lijken meer of minder persistent te zijn in alle monsters. Stoffen in cluster 5 worden door de BAKF gevormd. Stoffen in cluster 9 nemen met elke behandelingsstap toe. Stoffen in cluster 7 ontstaan door UV behandeling en worden door BAKF verwijderd. De resultaten zijn opgeslagen in de file pwnuvvacClusters_extended_neg.csv.

Samenvattend kan worden gesteld dat de clusters en trendprofielen van de PWN monsters kunnen worden gebruikt voor de prioritering van features voor verdere identificatie. De intensiteiten in de heatmaps zijn genormaliseerde intensiteiten en representeren niet de intensiteit van een feature in het monster. Voor een betere prioritering zou ook rekening gehouden kunnen worden met de intensiteiten van features die mogelijk een transformatieproduct representeren.

4.4 Evides

4.4.1 Verwijdering organische microverontreinigingen met actief-koolfiltratie⁸

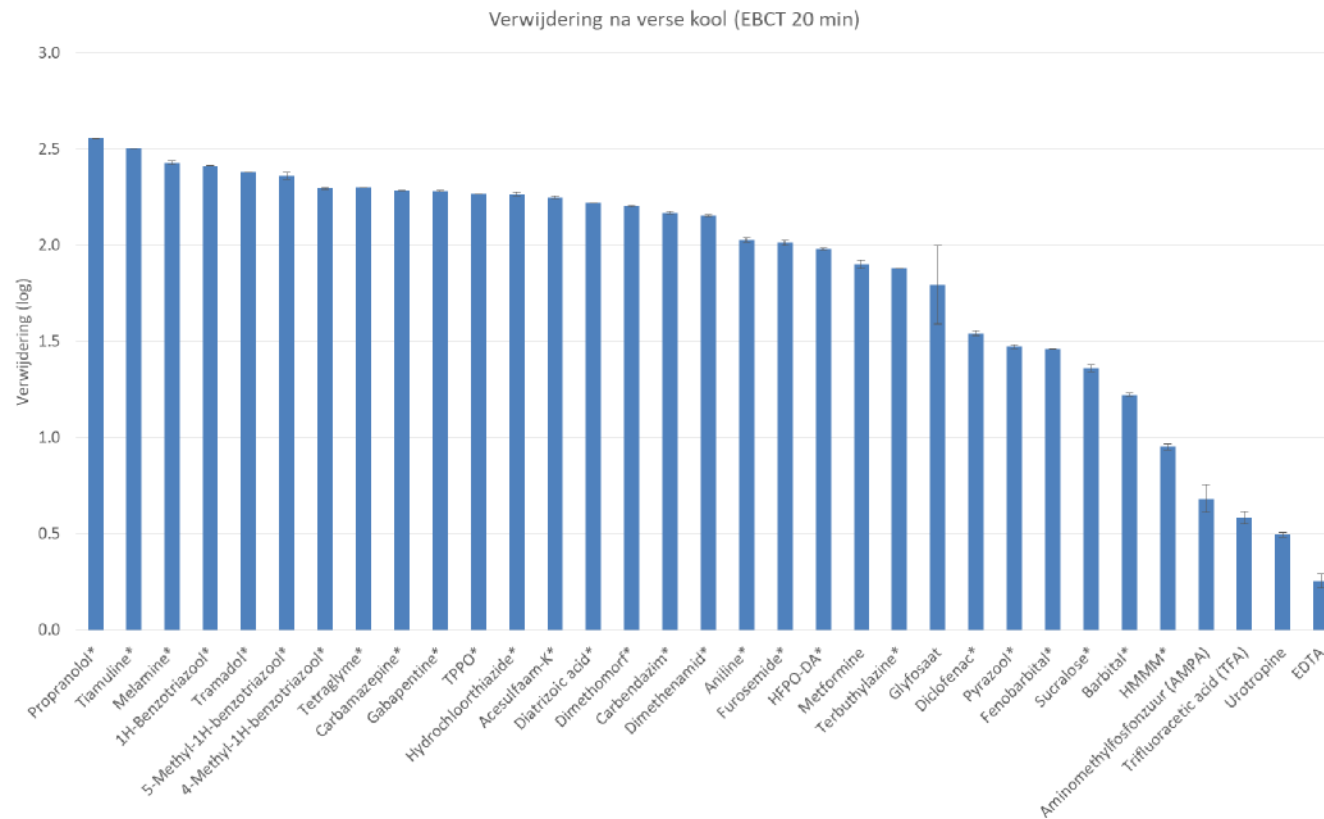
4.4.1.1 Verwijdering OMVs met verse kool

De verwijdering van de gedoseerde OMVs na behandeling met verse kool (EBCT = 20 minuten) wordt weergegeven in Figuur 4-25 (in log verwijdering) en Figuur 4-26 (in % verwijdering).

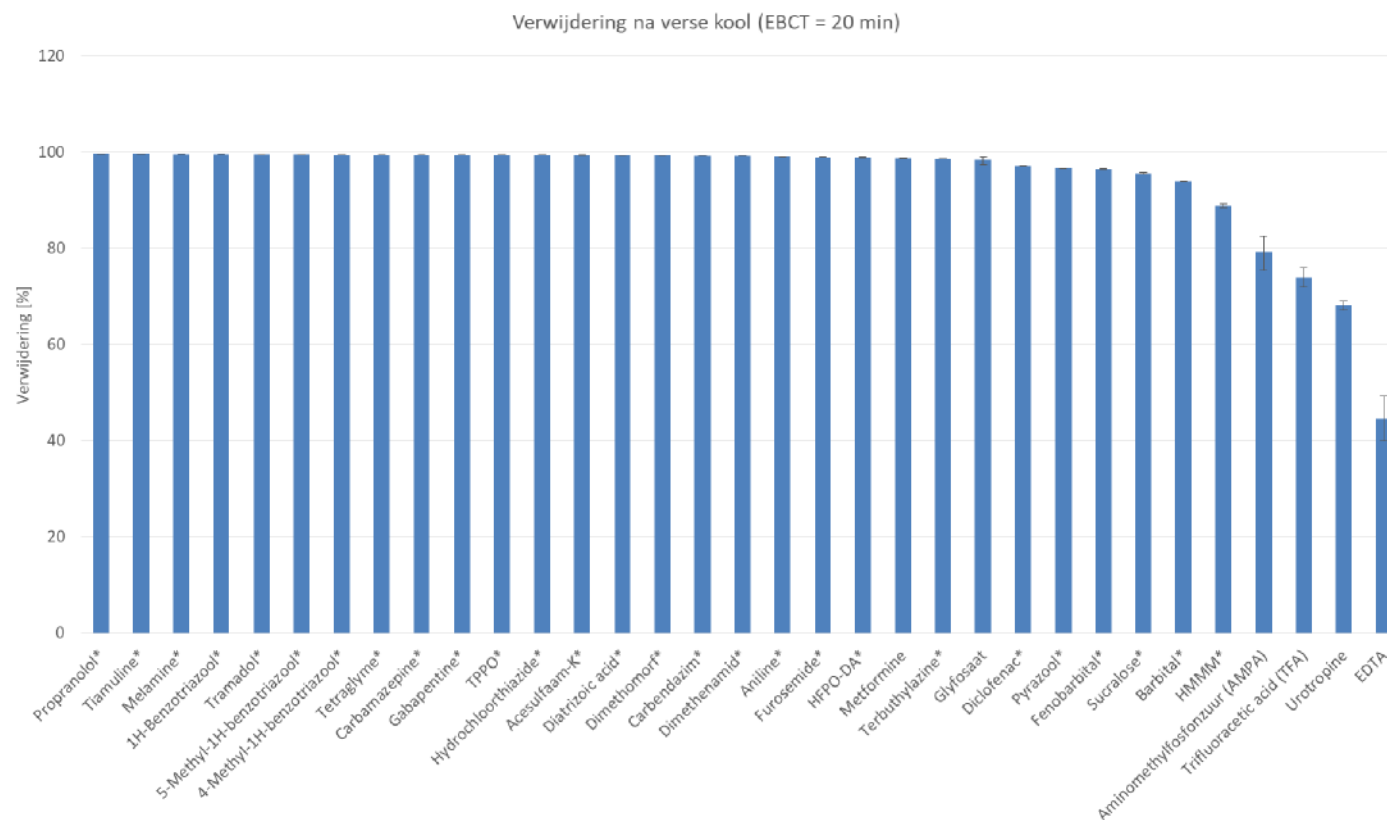
Zeventwintig van de drieëndertig stoffen gedetecteerd in het influent worden verwijderd tot onder de rapportagegrens. Deze stoffen zijn in beide Figuren aangemerkt met een * achter de stofnaam. Van de 33 detecteerde OMVs worden er 28 voor meer dan 1 log (90%) verwijderd. HMMM, AMPA, TFA, en urotropine laten een lagere verwijdering zien, variërend van 0.5 – 0.95 log (70 tot 90%). EDTA wordt voor ongeveer 0.2 – 0.25 log (40-45%) verwijderd. Er dient onderzocht te worden of deze stoffen afdoende worden verwijderd in de overige full-scale zuiveringsprocessen om aanwezigheid van deze stoffen in het drinkwater te voorkomen. DTPA, NTA en glufosinaat-ammonium konden niet worden gedetecteerd in het influent.

De resultaten komen redelijk tot goed overeen met resultaten uit het Evides pilot-onderzoek 'capillaire NF / AKF' voor de overlappende stoffen (pers. comm. R. Schurer). In het rapport KWR 2016.005 is de lijst met te doseren OMVs samengesteld en voor deze lijst is ook gekeken naar de verwijdering met verschillende processen. Om EDTA toe te voegen aan de doseercocktail is pas in een later stadium besloten en de verwijdering van deze stof is dus niet onderzocht in eerder genoemd rapport.

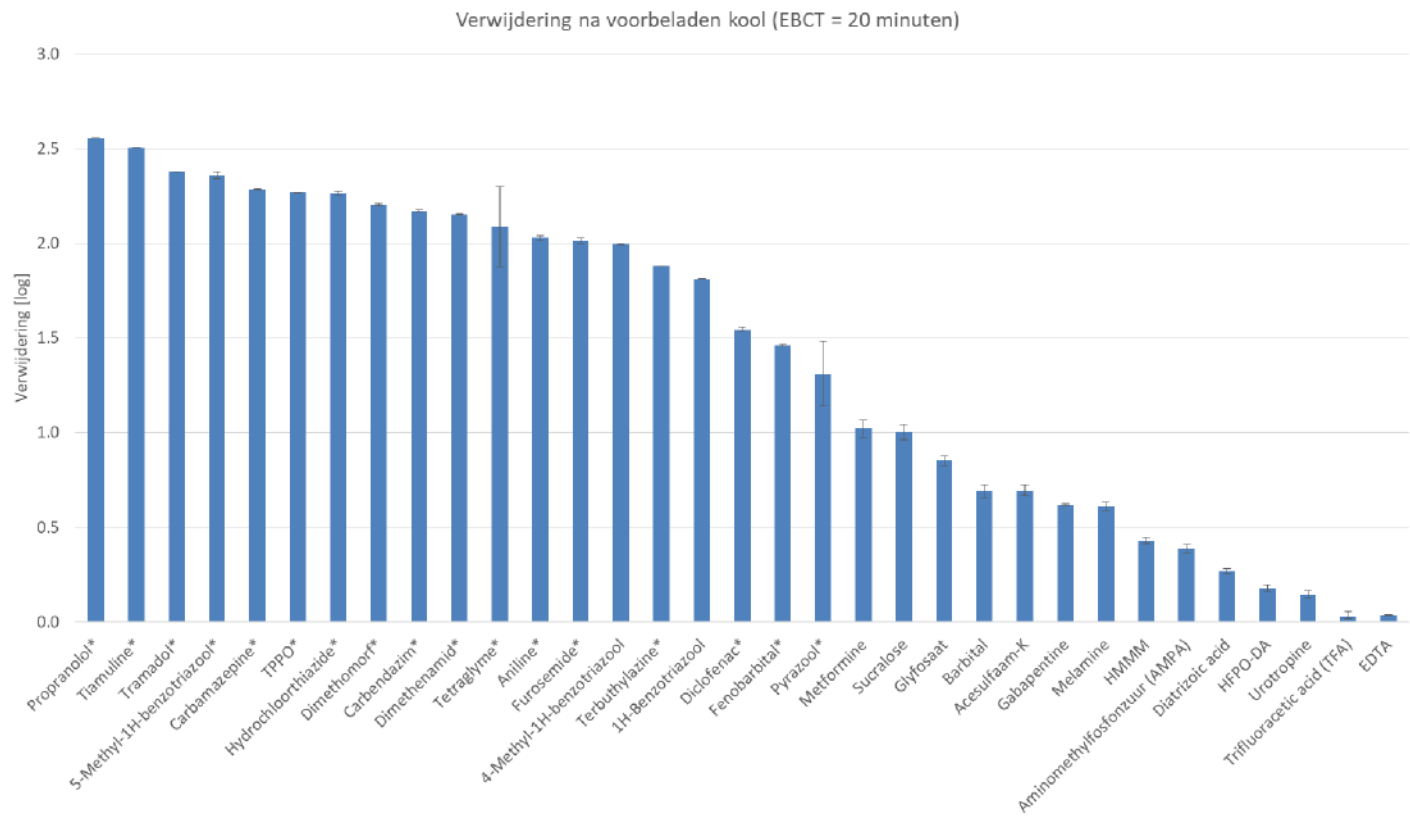
⁸ Evides heeft, naast het robuustheidsonderzoek, zelf ook experimenten uitgevoerd om de verwijdering van organische microverontreinigingen met actief-koolfiltratie te onderzoeken. Hieruit bleek dat voor enkele stoffen (zoals metformine en melamine) de verwijdering afhankelijk was van de gedoseerde concentratie.



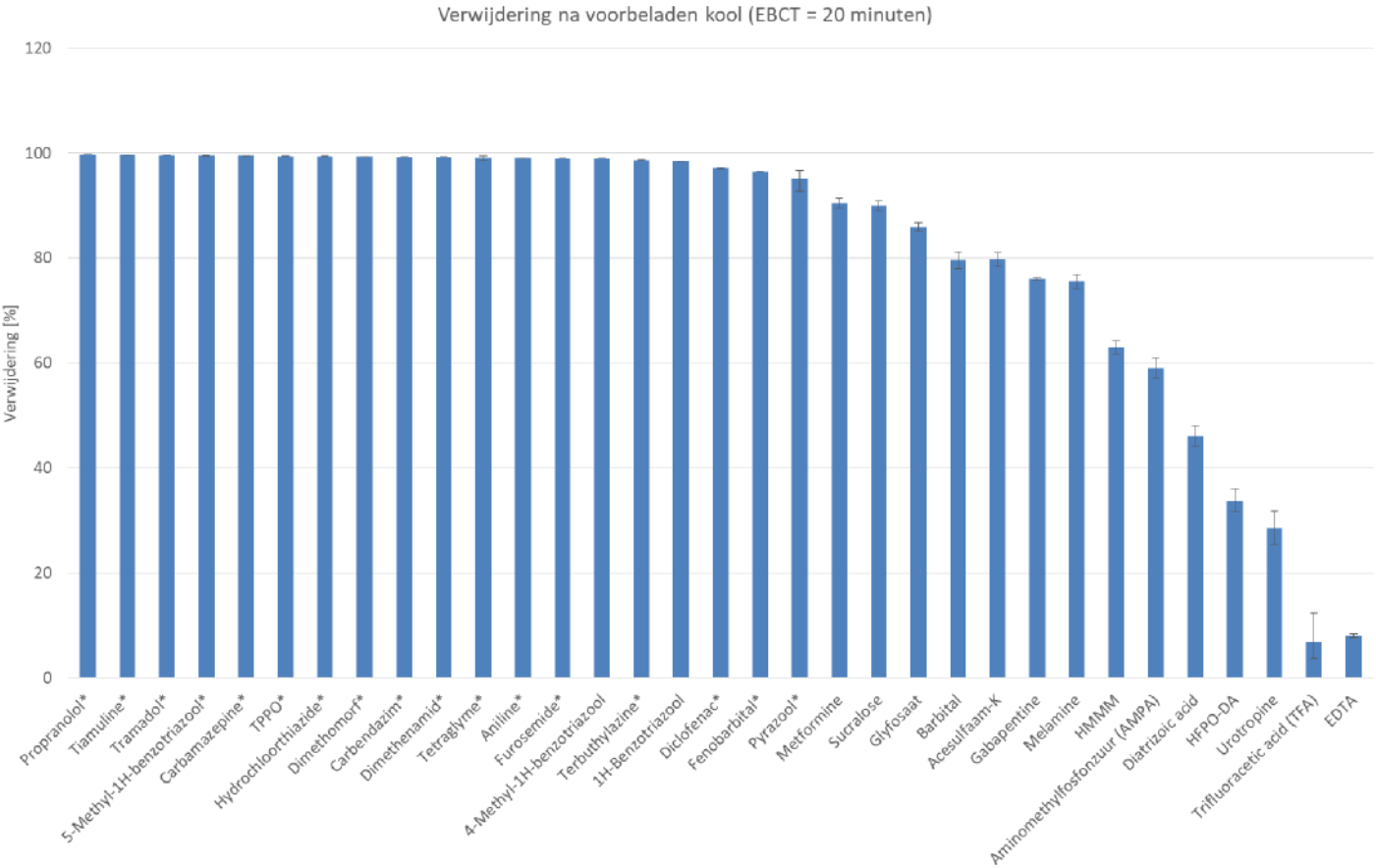
FIGUUR 4-25 VERWIJDERING (LOG) VAN DE GEDOSEERDE OMVS NA BEHANDELING MET VERSE KOOL (EBCT = 20 MINUTEN), FOUTENBALKEN GEVEN DE MINIMALE EN MAXIMALE VERWIJDERING AAN GEMETEN MET DE DUPLO ANALYSES



FIGUUR 4-26 VERWIJDERING (%) VAN DE GEDOSEERDE OMVS NA BEHANDELING MET VERSE KOOL (EBCT = 20 MINUTEN), FOUTENBALKEN GEVEN DE MINIMALE EN MAXIMALE VERWIJDERING AAN GEMETEN MET DE DUPLO ANALYSES



FIGUUR 4-27 VERWIJDERING (LOG) VAN DE GEDOSEERDE OMVS NA BEHANDELING MET VOORBELADEN KOOL (EBCT = 20 MINUTEN), FOUTENBALKEN GEVEN DE MINIMALE EN MAXIMALE VERWIJDERING AAN GEMETEN MET DE DUPLO ANALYSES



FIGUUR 4-28 VERWIJDERING (%) VAN DE GEDOSEERDE OMVS NA BEHANDELING MET VOORBELADEN KOOL (EBCT = 20 MINUTEN), FOUTENBALKEN GEVEN DE MINIMALE EN MAXIMALE VERWIJDERING AAN GEMETEN MET DE DUPLO ANALYSES

4.4.1.2 Verwijdering OMVs met voorbeladen kool

De verwijdering van de gedoseerde OMVs na behandeling met voorbeladen kool (EBCT = 20 minuten) wordt weergegeven in Figuur 4-27 (in log verwijdering) en Figuur 4-28 (% verwijdering). De verwijdering van OMVs na behandeling met voorbeladen kool voor een EBCT van 10 minuten wordt weergegeven in Bijlage III.

Zeventien van de drieëndertig stoffen gedetecteerd in het influent worden verwijderd tot onder de rapportagegrens. Deze stoffen zijn in beide Figuren aangemerkt met een * achter de stofnaam. Van de 33 gedetecteerde OMVs worden 21 stoffen voor meer dan 1 log (90%) verwijderd. De verwijdering van OMVs met voorbeladen kool (voor eenzelfde EBCT van 20 minuten) lijkt dus iets lager te liggen dan voor verse kool. Dit kan verklaard worden doordat bij de voorbeladen kool minder adsorptieplekken vrij zijn voor de OMVs.

Glyfosaat, barbitaal, acesulfaam-K, gabapentine, melamine, HMMM, en AMPA worden verwijderd tussen de 0.4 – 0.85 log (50-85%). De verwijdering van de overige componenten (diatrizoic acid, Gen-X, urotropine, TFA, EDTA en som complexvormers) is <0.3 log (50%).

In het rapport KWR 2016.005 is de lijst met te doseren OMVs samengesteld en voor deze lijst is ook gekeken naar de verwijdering met verschillende processen. De verwachting was dat urotropine goed verwijderd zou worden met PAC/GAC. De verwijdering in de proefinstallatie bleek echter beperkt tot circa 30%. Diatrizoic acid, Gen-X, TFA en EDTA zijn pas in een later stadium toegevoegd aan de doseercocktail en de verwijdering van deze stoffen is dus niet onderzocht in eerder genoemd rapport.

4.4.1.3 Effect van voorbeladen kool

Het verschil in verwijdering van de gedoseerde OMVs na behandeling met verse kool (EBCT = 20 minuten) en voorbeladen kool (EBCT = 20 minuten) (het effect van voorbeladen van de kool) wordt weergegeven in Figuur 4-29 (in log verwijdering) en Figuur 4-30 (% verwijdering).

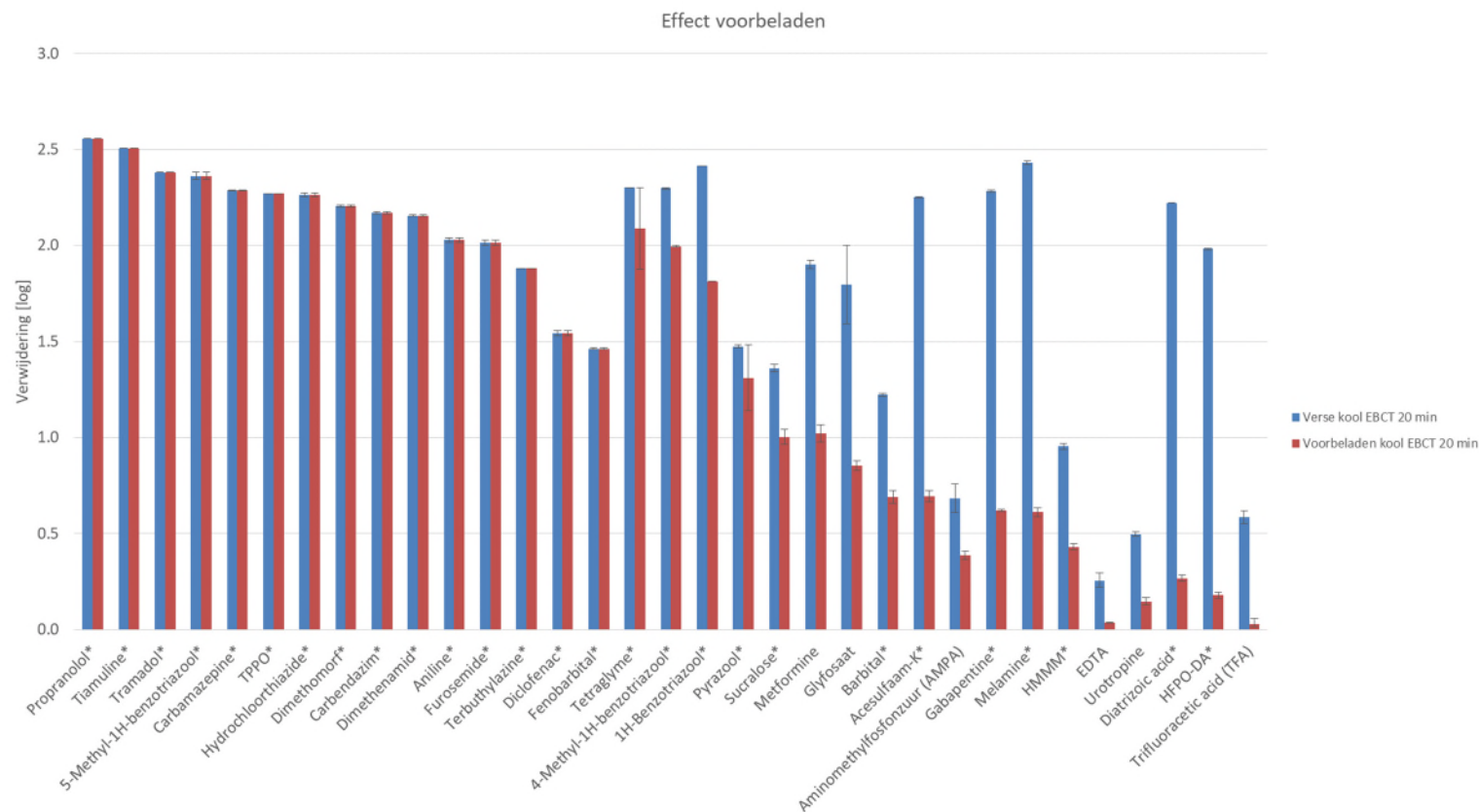
Indien het verschil in verwijdering tussen verse en voorbeladen kool kleiner of gelijk is aan 20%, wordt dit als verwaarloosbaar gezien in verband met de meetonnauwkeurigheid. Voor een aantal stoffen is de verwijdering met voorbeladen kool ten opzichte van verse kool slechter (dat wil zeggen $\geq 20\%$). Dit zijn: AMPA, gabapentine, melamine, HMMM, EDTA, urotropine, diatrizoic acid, HFPO-DA (Gen-X) en TFA. De verwijdering wordt ongeveer 20-66% minder in het geval van voorbeladen van de kool.

Over het algemeen kan verondersteld worden dat het voorbeladen van kool er voor zorgt dat er meer natuurlijk organisch materiaal (NOM) op het kool zal hechten. In dit geval zijn er minder adsorptieplekken beschikbaar voor de OMVs. Waarom het effect zo groot is voor specifieke bovengenoemde OMVs, is moeilijk te verklaren als je kijkt naar fysisch-chemische eigenschappen. Zo beslaan de stoffen een range aan ladingen (zowel neutraal, negatief als positief) en hydrophobiciteit ($\text{Log } K_{ow} = -4.15 - 3.66$).

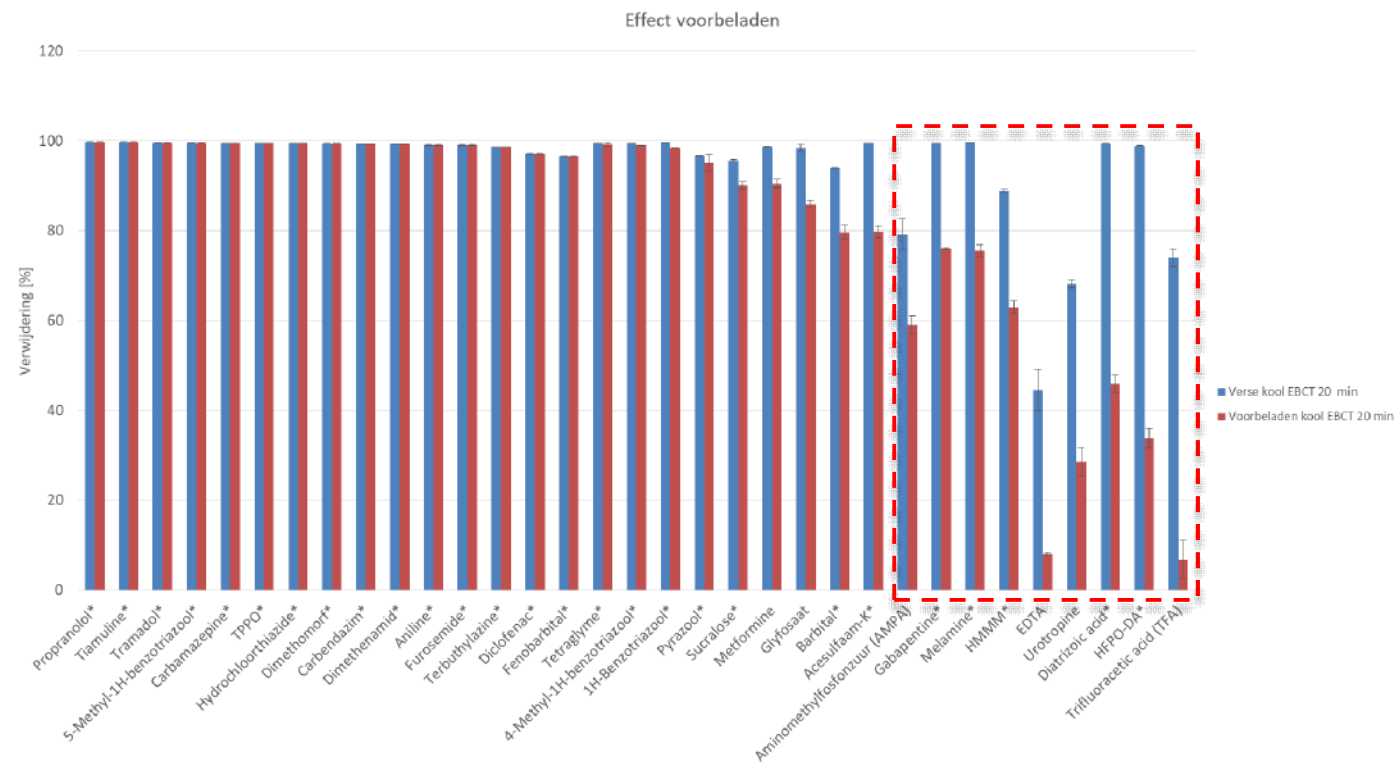
Maar wanneer er wordt gekeken naar de structuur van de stoffen kan wel verklaard worden waarom juist deze stoffen hinder ondervinden van het voorbeladen van de kool. Bijlage VI geeft de molecuulstructuren weer van de OMVs in het rood gestreepte kader in Figuur 4-21.

Al deze molecuulstructuren zijn erg polair, geladen en/of worden gekenmerkt door (weinig) koolstofatomen die (door hun locatie in het molecuul) moeilijk interacties kunnen vertonen met de koolstofatomen in de kool. Deze combinatie van factoren kan verklaren waarom juist deze stoffen meer hinder ondervinden van de voorbelading. Indien de kool voorbeladen is, zal het voor een molecuul dat al moeilijk kan binden aan de kool nog moeilijker worden, omdat er veel plekken worden ingenomen door natuurlijk organisch materiaal. De moleculen

waarvoor het effect van voorbeladen $\leq 20\%$ worden over het algemeen gekenmerkt door aromaten en/of lange C-ketens die ervoor zorgen dat de stoffen gemakkelijk aan de kool kunnen adsorberen.



FIGUUR 4-29 HET VERSCHIL IN VERWIJDERING (LOG) VAN DE GEDOSEERDE OMVS NA BEHANDELING MET VERSE KOOL (EBCT = 20 MINUTEN) EN VOORBELADEN KOOL (EBCT = 20 MINUTEN) (HET EFFECT VAN VOORBELADEN VAN DE KOOL), FOUTENBALKEN GEVEN DE MINIMALE EN MAXIMALE VERWIJDERING AAN GEMETEN MET DE DUPLO ANALYSES



FIGUUR 4-30 HET VERSCHIL IN VERWIJDERING (%) VAN DE GEDOSEERDE OMVS NA BEHANDELING MET VERSE KOOL (EBCT = 20 MINUTEN) EN VOORBELADEN KOOL (EBCT = 20 MINUTEN) (HET EFFECT VAN VOORBELADEN VAN DE KOOL), FOUTENBALKEN GEVEN DE MINIMALE EN MAXIMALE VERWIJDERING AAN GEMETEN MET DE DUPLO ANALYSES

4.4.2 Bioassays

Net als bij de andere zuiveringen werd ook bij Evides anti-androgene activiteit waargenomen in het ongedoseerde en het gedoseerde influent. Het influent van Evides is enigszins vergelijkbaar met dat van Dunea (Maaswater, voorbehandeld met zuiveringsstappen die niet specifiek gericht zijn op organische microverontreinigingen). Bij beide zien we dat in één van de doseer- en meetrondes dosering tot een hogere activiteit leidde en bij de andere tot een lagere. Dit kan mogelijk veroorzaakt zijn door experimentele spreiding in de uitvoering van de dosering en monsterneming (bijvoorbeeld door variaties in de exacte mate van dosering en verdunning, de doorlooptijd van de pilotopstelling, of kleine variaties in procescondities) maar ook door aanwezigheid van androgene activiteit in de bron bij één van de doseer- en meetrondes, die de anti-androgene respons kan hebben onderdrukt. Met name verse kool zorgde voor een volledige verwijdering van de anti-androgene activiteit; bij de voorbeladen kool bleef nog een kleine restactiviteit meetbaar.

Oestrogene activiteit werd, evenmin als bij de andere geteste zuiveringen, waargenomen in de controle en het ongedoseerde influent. Alleen na de voorbeladen kool (in 1 van de twee doseer- en meetrondes) is een lage oestrogene activiteit gezien. Dit is bij de zuiveringsstap met actief kool van Waternet (zie verderop) ook gezien. De oorzaak hiervoor is onbekend. Mogelijk is enige nalevering van oestrogene activiteit uit eerder gezuiverd wateractiviteit uit deze kool opgetreden of zijn in de kool door biologische omzetting oestrogene stoffen ontstaan.

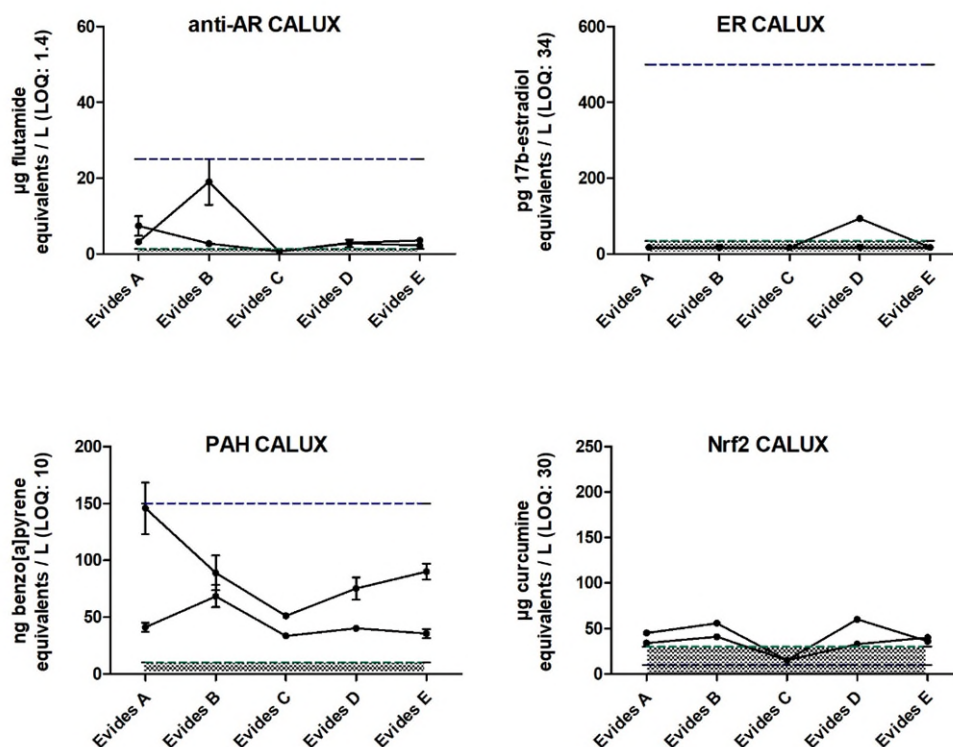
PAK-achtige activiteit (onder de signaalwaarde) werd gezien in de controle en het gedoseerde effluent. Deze activiteit werd deels verwijderd door verse kool, maar niet door voorbeladen kool.

Oxidatieve stress respons werd, net als bij Dunea, waargenomen in het ongedoseerde influent en op vergelijkbaar niveau na dosering. Na behandeling met verse kool was deze verwijderd tot een niet meer te detecteren niveau. Behandeling met voorbeladen kool resulteerde echter niet in verwijdering van oxidatieve stress respons.

Mutagene activiteit is waargenomen in het controle en gedoseerd influent, maar deze is verwijderd door BAKF behandelingen.

TABEL 4-17 MONSTERCODES (EVIDES). AFKORTINGEN: EBCT: EMPTY BED CONTACT TIME; BAKF: GRANULAIR ACTIEF CARBON).

Monsterpunten	Code
voor doseren (controle influent)	A
na doseren, vóór behandeling (gedoseerd influent)	B
na behandeling met onbeladen actieve kool (BAKF1), 20 min EBCT	C
na behandeling met beladen actieve kool (BAKF2) – 10 min contacttijd	D
na behandeling met beladen actieve kool (BAKF2) – 20 min contacttijd	E



FIGUUR 4-31. CALUX DATA (EVIDES) IN DE ANTI-AR CALUX VOOR ANTI-ANDROGENE ACTIVITEIT, IN DE ER CALUX VOOR ESTROGENE ACTIVITEIT, IN DE PAH CALUX VOOR PAK-ACHTIGE ACTIVITEIT, EN DE NRF2 CALUX VOOR DE OXIDATIEVE STRESS RESPONS. VOOR MONSTERCODES ZIE TABEL 4-17. DE KWANTIFICATIELIMIET (LOQ) WORDT WEERGEGEVEN ALS EEN GROENE STIPPELLIJN, EFFECTSIGNALWAARDEN VOOR LAAG ECOLOGISCH RISICO ALS BLAUWE STIPPELLIJN (NIET TOETSBAAR IN DE NRF2 CALUX). DE MEETWAARDEN >LOQ (AANGEMERKT MET EEN GRIJS VLAK) ZIJN HIER WEERGEGEVEN ALS 0.5XLOQ MAAR LIGGEN IN WERKELIJKHEID ERGENS TUSSEN 0 EN DE LOQ.

TABEL 4-18 SAMENVATTING VAN AMES DATA (EVIDES). VOOR MONSTERCODEN ZIE TABEL 4-17. RESPONS OF AFWEZIGHEID VAN RESPONS WORDT VOOR BEIDE DUPLICATE MONSTERS AANGEGEVEN MET + EN -, RESPECTIEVELIJK IN DE VERSCHILLENDE TEST CONDITIES EN ALS TOTAAL TEST RESULTAAT. * VALS POSITIEVE RESPONSE NIET UIT TE SLUITEN.

	A	B	C	D	E
TA98 geen metabolisme	++	++	--	--	-+
TA98 + S9 metabolisme	++	++	--	--	-+
TA100 geen metabolisme	+-	++	--	+-	--
TA100 + S9 metabolisme	++	+-	--	--	--
Test resultaat	+ *	+	-	-	-

Samenvattend kan gesteld worden dat in de CALUX testen waar dit kon worden getoetst alle waarden in effluent ver onder de effectsignaalwaarde voor laag ecologische risico's liggen, en dat geen mutagene activiteit meer werd aangetroffen na behandeling met actieve kool. Anti-androgene activiteit werd volledig verwijderd door verse kool en grotendeels door voorbeladen kool. Oestrogene activiteit was niet aanwezig in het influent, maar werd eenmalig in het effluent van voorbeladen kool aangetroffen. PAK-achtige activiteit werd enigszins door verse kool verwijderd, maar voorbeladen kool slaagde daar niet in. Oxidatieve stress respons werd volledig verwijderd door verse kool, maar niet door voorbeladen kool. Na BAKF behandelingen is mutagene respons in de Amestest niet meer reproduceerbaar aantoonbaar.

4.5 Waternet

4.5.1 Verwijdering OMVs met ozon en biologische actief-koolfiltratie (O3-BAKF-BAKF)

De verwijdering van de gedoseerde OMVs na behandeling met O3-BAKF-BAKF wordt weergegeven in Figuur 4-32 (in log verwijdering) en Figuur 4-33 (% verwijdering). De verwijdering van OMVs na behandeling met O3 en O3-BAKF wordt weergegeven in Bijlage III.

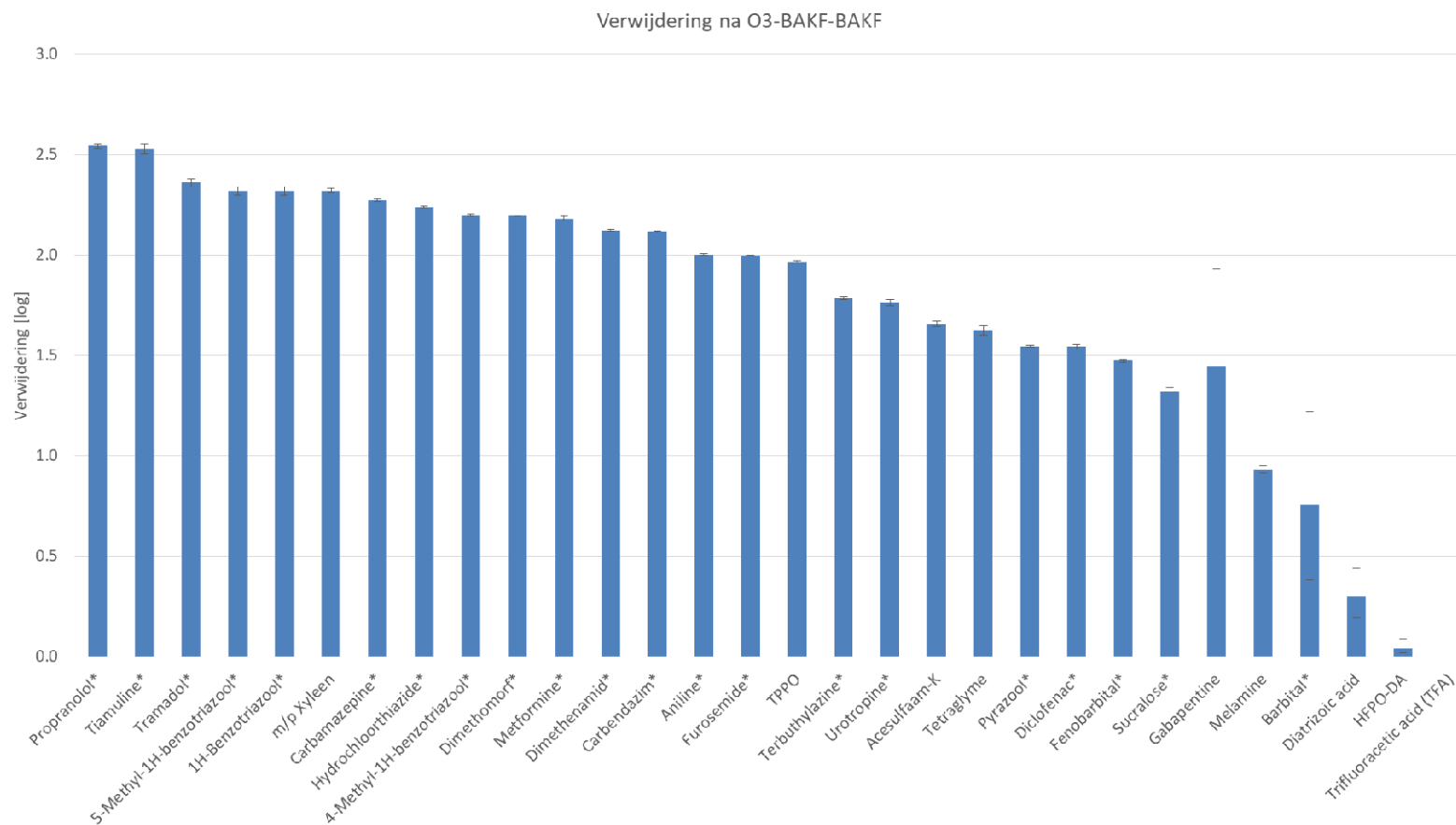
Een aantal stoffen wordt verwijderd tot onder de rapportagegrens. Deze stoffen worden in Figuur 4-32 en Figuur 4-33 aangemerkt met een * achter de stofnaam. Een uitzondering is barbital welke in de eerste meetronde wel tot onder de rapportagegrens werd verwijderd, maar in de tweede ronde niet. HMMM is zowel niet in het influent als effluent gedetecteerd, terwijl dit wel was gedoseerd.

De combinatie van O₃-BAKF-BAKF verwijdert de meeste stoffen voor meer dan 90% (LV > 1). Uitzonderingen zijn melamine, barbital, diatrizoic acid, HFPO-DA (Gen-X) en TFA. Barbital wordt wel verwijderd tot onder de detectiegrens, waaruit blijkt dat het wellicht wel mogelijk is om barbital voor meer dan 90% te verwijderen. Er was echter in dit experiment niet genoeg aanwezig in het influent om dit vast te kunnen stellen. Voor met name de laatste drie OMVs (diatrizoic acid, HFPO-DA (Gen-X) en TFA) dient onderzocht te worden in hoeverre zij in de overige full-scale zuiveringsprocessen worden verwijderd. Dit om de aanwezigheid van deze stoffen in het drinkwater te voorkomen.

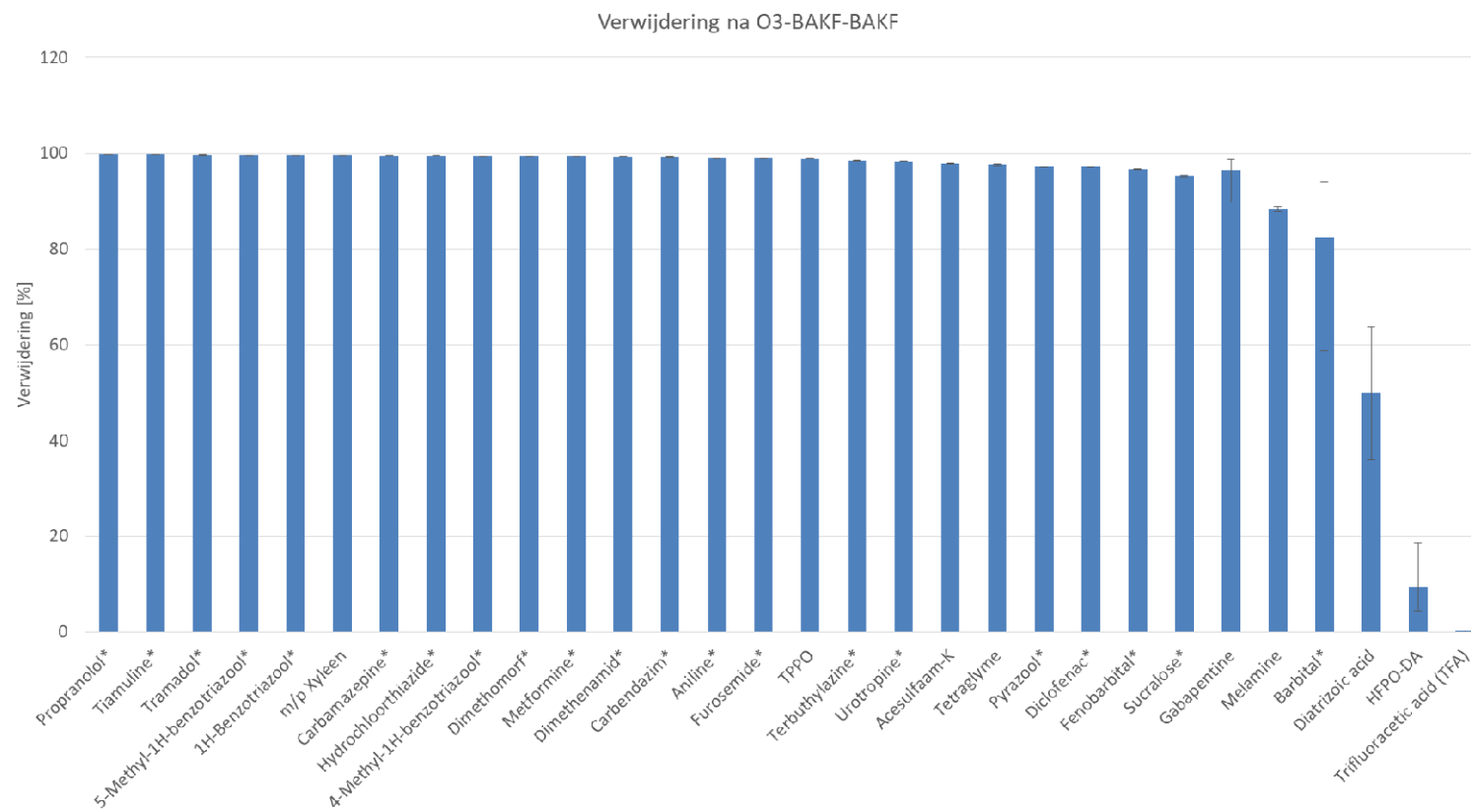
Tabel 4-19 geeft een vergelijking van de verwijdering van enkele stoffen die ook in eerdere cycli zijn geanalyseerd. Hieruit blijkt dat de verwijdering van de meeste stoffen (carbamazepine, carbendazim, diclofenac, dimethenamide, metformine, 4-methyl-1H-

benzotriazole, 5-methyl-1H-benzotriazole) in de verschillende cycli goed overeenkomen. Uitzondering zijn amidotrizoïnezuur en acesulfaam-K. Acesulfaam-K liet in 2012/2013 een verwijdering met O₃-BAKF zien variërend van 0,66 – 1,10 LV, terwijl dit in de huidige proefopzet gelijk was aan 1,70 LV. Aangezien de verschillen in LV tussen zomer en winter ook al aanzienlijk waren in 2012/2013 is het niet onwaarschijnlijk dat de verschillen in LV tussen 2012/2013 en de huidige cyclus worden veroorzaakt door verschillen in waterkwaliteit en/of type en/of belading onderzocht kool. Amidotrizoïnezuur liet een hogere verwijdering (80%, LV = 0,70) zien in 2006 in vergelijking met de huidige cyclus (36 - 64%, LV = 0,19 – 0,44). Ook voor deze stof kunnen de verschillen in verwijdering veroorzaakt worden door variaties in waterkwaliteit, belading en/of type kool.

In het rapport KWR 2016.005 is de lijst met te doseren OMVs samengesteld en voor deze lijst is ook gekeken naar de verwachte verwijdering met verschillende processen. Verwacht werd dat barbital nauwelijks verwijderd zou worden met zowel PAC/GAC (verwijdering met biologisch actief kool was onbekend) als O₃. De proefinstallatie bevestigde dat de verwijdering met O₃ nihil was, maar na de twee koolfiltratiestappen was de verwijdering van barbital circa 77%. Melamine, diatrizoic acid, GenX en TFA zijn pas in een later stadium toegevoegd aan de doseercocktail en de verwachte verwijdering van deze stoffen is dus niet onderzocht in een eerder genoemd rapport.



FIGUUR 4-32 VERWIJDERING (LOG) VAN DE GEDSOEERDE OMVS NA BEHANDELING MET VOORBELADEN KOOL (EBCT = 20 MINUTEN), FOUTENBALKEN GEVEN DE MINIMALE EN MAXIMALE VERWIJDERING AAN GEMETEN MET DE DUPLO ANALYSES



FIGUUR 4-33 VERWIJDERING (%) VAN DE GEDSOEERDE OMVS NA BEHANDELING MET VOORBELADEN KOOL (EBCT = 20 MINUTEN), FOUTENBALKEN GEVEN DE MINIMALE EN MAXIMALE VERWIJDERING AAN GEMETEN MET DE DUPLO ANALYSES

TABEL 4-19 VERGELIJKING OMV LOG VERWIJDERING MET O₃-BAKF VOOR 2006, 2012-2013 EN 2017-2018

OMV	2006 verwijdering (log) ¹			2012-2013 zomer verwijdering (log) ²				2012-2013 winter verwijdering (log) ³			
	O ₃	O ₃ - BAKF 1	O ₃ - BAKF1 - BAKF 2	Test 1		Test 2		Test 1		Test 2	
				O ₃	O ₃ -BAKF	O ₃	O ₃ -BAKF	O ₃	O ₃ -BAKF	O ₃	O ₃ -BAKF
Acesulfaam-K	-	-	-	0,23	0,68	0,25	0,66	0,21	1,10	0,21	1,05
Amidotrizoïnezuur	0,02	0,18	0,70	-	-	-	-	-	-	-	-
Carbamazepine	>2,00	>2,00	>2,00	>2,00	>2,00	>2,00	>2,00	>2,00	>2,00	>2,00	>2,00
Carbendazim	>1,70	>1,70	>1,70	-	-	-	-	-	-	-	-
Diclofenac	>1,70	>1,70	>1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70
Dimethenamide	>2,00	>2,00	>2,00	-	-	-	-	-	-	-	-
Metformine	-	-	-	0,07	>2,00	0,08	>2,00	0,06	>2,00	0,07	>2,00
4-methyl-1H-benzotriazool	-	-	-	0,68	>2,00	0,66	>2,00	0,66	>2,00	0,70	>2,00
5-methyl-1H-benzotriazool	-	-	-	0,60	>2,00	0,60	>2,00	0,57	>2,00	0,59	>2,00

¹ Afgelezen uit Figuur 5-1 en 5-2 uit KWR rapport 06.120, BAKF 1 contacttijd = 20 minuten, BAKF 2 contacttijd = 40 minuten² Afgelezen uit Figuur 6.11 en 6.12 uit KWR rapport 2014.022, BAKF contacttijd = 49 minuten³ Afgelezen uit Figuur 6.3 en 6.4 uit KWR rapport 2014.022, BAKF contacttijd = 49 minuten

OMV	2017-2018 verwijdering (log) ⁴					
	Test 1			Test 2		
	O ₃	O ₃ - BAKF 1	O ₃ - BAKF1 - BAKF 2	O ₃	O ₃ - BAKF 1	O ₃ - BAKF1 - BAKF 2
Acesulfaam-K	0,12	0,66	1,70	0,16	0,37	1,70
Amidotrizoïnezuur	0	0,06	0,44	0	0,02	0,19
Carbamazepine	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Carbendazim	1,70	2,00	2,00	1,70	2,00	2,00
Diclofenac	1,52	1,52	1,52	1,52	1,52	1,52
Dimethenamide	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Metformine	0,08	2,00	2,00	0,05	1,70	2,00
4-methyl-1H-benzotriazool	0,85	2,00	2,00	0,85	2,00	2,00
5-methyl-1H-benzotriazool	0,68	2,30	2,30	0,70	2,30	2,30

⁴ Afgelezen uit Figuur 4-20 uit huidig rapport, BAKF 1 contacttijd = 22 minuten, BAKF 2 contacttijd = 22 minuten

4.5.2 Bromaat

Tijdens de doseerproeven bij Waternet is ook de bromaatconcentratie gemeten in het influent, na behandeling met O₃, na behandeling met O₃-BAKF1 en na behandeling met O₃-BAKF1-BAKF2. De resultaten zijn weergegeven in Tabel 4-24.

In het influent zijn de bromaatconcentraties < 0,2 µg/L. Na de behandeling met O₃ neemt de bromaatconcentratie, zoals verwacht, toe tot een waarde van ongeveer 4 µg/L. Er is een lichte daling in bromaatconcentratie te zien ten gevolge van de behandeling met BAKF. De bromaatconcentratie in het effluent ligt wel onder de grenswaarde van 5,0 µg/L (als 90 percentiel waarde) zoals vastgelegd in het drinkwaterbesluit voor desinfectieprocessen (na de nabehandeling met versie kool was de bromaatconcentratie 1,3 µg/L. Dit betrof echter een mengsel van geozoneerd en niet-geozoneerd water).

TABEL 4-20 CONCENTRATIES BROMAAT IN INFLUENT, NA O₃, NA O₃-BAKF1 EN NA O₃-BAKF1-BAKF2

Monster	BrO ₃ (µg/L)
<i>6 November 2018, 9:00 uur</i>	
ROB-INFL-1 Influent	<0,2
ROB-OZON-1 Na O ₃	4,0
ROB-AKF3-1 Na O ₃ -BAKF1	3,9
ROB-AKF4-1 Na O ₃ -BAKF1-BAKF2	3,8
<i>6 November 2018, 15:00 uur</i>	
ROB-INFL-2 Influent	<0,2
ROB-OZON-2 Na O ₃	4,1
ROB-AKF3-2 Na O ₃ -BAKF1	4,0
ROB-AKF4-2 Na O ₃ -BAKF1-BAKF2	4,0
ROB-NABEH-1	1,3

4.5.3 Bioassay resultaten

In controle en gedoseerd influent is de hoogste anti-androgene activiteit van dit onderzoek waargenomen. Dit is de enige van de geteste zuiveringen waarbij de activiteit in het influent boven de ecologische effect-signaalwaarde uitkwam. Dit is opvallend aangezien de opstelling gevoed werd met water dat al gezuiverd was met duinfiltratie en verwacht kan worden dat veel mogelijk aanwezige stoffen met anti-androgene in de bron (oppervlaktewater van het Lekkanaal) al verwijderd zijn. Gelukkig werd de activiteit echter (bijna) volledig verwijderd door behandeling met ozon en actieve kool. In één van de replicaties na de 2^e BAKF behandeling werd een lichte verhoging van anti-androgene activiteit waargenomen, maar deze blijft ver onder de effect-signaalwaarde.

Net zo min als bij de andere zuiveringen werd in de controle en het gedoseerde influent oestrogene activiteit aangetroffen. Dit bleef onveranderd na de ozondosering. In één van de twee doseer- en meetronden is een lage oestrogene activiteit gemeten na de behandeling met actief kool. Dit verschijnsel werd bij de zuivering van Evides ook opgemerkt. De oorzaak hiervoor is onbekend. Opties zijn een kleine nalevering van activiteit uit de kool afkomstig van eerder gezuiverd water of biologische omzetting van stoffen tot actieve oestrogene in de kool.

In alle monsters is een lichte PAK-achtige activiteit waargenomen, welke gedeeltelijk maar niet volledig werd verwijderd met ozon.. Bij de onderzochte zuivering van Dunea was de

combinatie $O_3-H_2O_2$ wel in staat de PAK-achtige activiteit volledig te verwijderen, de aanwezigheid van H_2O_2 lijkt hiervoor cruciaal (op basis van deze dataset). De activiteit bij Waternet was weer iets hoger na de actief-koolstap. Dit is ook gezien na de voorbeladen kool bij Evides. Mogelijk is ook voor PAK-achtige stoffen sprake van bijvoorbeeld nalevering uit of biologische vorming in de kool. De activiteit in het effluent bleef wel ver onder de signaalwaarde voor mogelijke risico's voor ecologie.

Oxidatieve stress respons is in het ongedoseerde influent niet aangetroffen. In één van de doseer- en meetronden is activiteit op de rapportagegrens gevonden in het gedoseerde influent. Uit Nrf2-CALUX-analyses van de andere onderzochte zuiveringen weten we dat de gedoseerde spikeoplossing niet significant bijdroeg aan de oxidatieve stress respons. De kleine hier gevonden response is waarschijnlijk het resultaat van experimentele spreiding in de uitvoering van de dosering en monsterneming (bijvoorbeeld door variaties in de exacte mate van dosering en verdunning, de doorlooptijd van de pilotopstelling of kleine variaties in procescondities). Datzelfde geldt waarschijnlijk voor de zeer lage activiteit die eenmalig in het met ozon gezuiverde water is aangetroffen. In het met actief kool behandelde effluent is geen activiteit meer gedetecteerd.

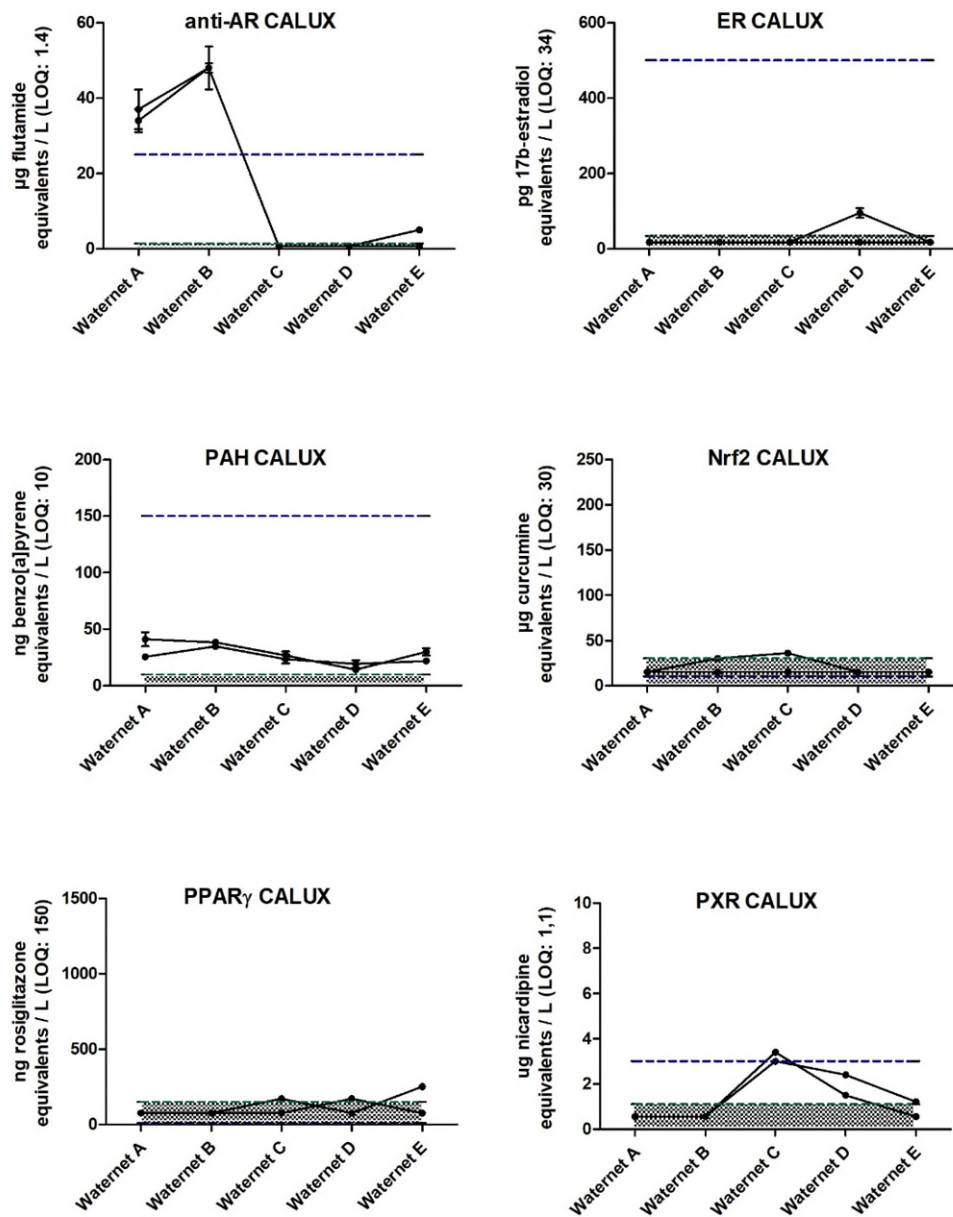
In de meeste monsters blijft de peroxisome proliferatie activiteit (PPARy)- onder de detectiegrens. Na behandeling met ozon en actieve kool wordt in één van beide onafhankelijke replicaties een kleine, maar net detecteerbare activiteit gezien. Aangezien hier geen duidelijke lijn in is ontdekt en de waarden maar net boven de rapportagegrens uitkomen, moeten we er rekening mee houden dat hier mogelijk sprake is van de invloed van experimentele spreiding in de uitvoering van de dosering en monsterneming. Omdat de ecologische trigger value voor peroxisome proliferatie onder de detectiegrens ligt, is overschrijding daarvan niet te beoordelen.

In controle en gedoseerd influent werd geen PXR activatie waargenomen, maar deze activiteit was (in beide replicaten) sterk toegenomen na behandeling met ozon. Mogelijk ontstaan tijdens de ozonbehandeling reactieproducten die de PXR-receptor activeren. Het is onbekend welke stoffen dit onderzoek zijn geweest. Behandeling met BAKF verwijdert deze activiteit (vrijwel) volledig.

In het controle en gedoseerd influent is geen mutagene activiteit waargenomen, maar wel na behandeling met ozon (alleen in de TA98 stam zonder S9 metabolisme), waarschijnlijk door de vorming van mutagene transformatieproducten. Het is niet uit te sluiten dat deze waarneming in relatie staat tot de ook opgetreden versnelde celdeling in de Ames test. Deze activiteit wordt volledig verwijderd door behandelingen met actieve kool.

TABEL 4-21 MONSTERCODES (WATERNET). AFKORTING: BAKF: BIOLOGISCH ACTIEF KOOL FILTRATIE.

Monsterneming	Code
voor doseren (controle influent)	A
na doseren, vóór behandeling (gedoseerd influent)	B
na behandeling met ozon	C
na behandeling met actieve kool (BAKF1)	D
na behandeling met actieve kool (BAKF2)	E



FIGUUR 4-34 CALUX DATA (WATERNET) IN DE ANTI-AR CALUX VOOR ANTI-ANDROGENE ACTIVITEIT, IN DE ER CALUX VOOR ESTROGENE ACTIVITEIT, IN DE PAH CALUX VOOR PAK-ACHTIGE ACTIVITEIT, DE NRF2 CALUX VOOR DE OXIDATIEVE STRESS RESPONS, DE PPARG CALUX VOOR DE ACTIVERING VAN DE PPAR RECEPTOR, EN DE PXR CALUX VOOR DE ACTIVERING VAN DE PXR RECEPTOR. VOOR MONSTERCODES ZIE TABEL 4-21. DE KWANTIFICATIELIMIET (LOQ) WORDT WEERGEGEVEN ALS EEN GROENE STIPPELLIJN, EFFECTSIGNALWAARDEN VOOR LAAG ECOLOGISCH RISICO ALS BLAUWE STIPPELLIJN (NIET TOETSBAAR IN DE NRF2 CALUX EN DE PPARG CALUX). DE MEETWAARDEN >LOQ (AANGEMERKT MET EEN GRIJS VLAK) ZIJN HIER WEERGEGEVEN ALS 0.5XLOQ MAAR LIGGEN IN WERKELIJKHEID ERGENS TUSSEN 0 EN DE LOQ.

TABEL 4-22 SAMENVATTING VAN AMES DATA (WATERNET). VOOR MONSTERCODES ZIE TABEL 4-21. RESPONS OF AFWEZIGHEID VAN RESPONS WORDT VOOR BEIDE DUPLICATE MONSTERS AANGEGEVEN MET + EN -, RESPECTIEVELIJK IN DE VERSCHILLENDE TEST CONDITIES EN ALS TOTAAL TEST RESULTAAT. * VALS POSITIEVE RESPONS NIET UIT TE SLUITEN DOOR VERSNELDE CELDELING (STIMULATIE CELGROEI).

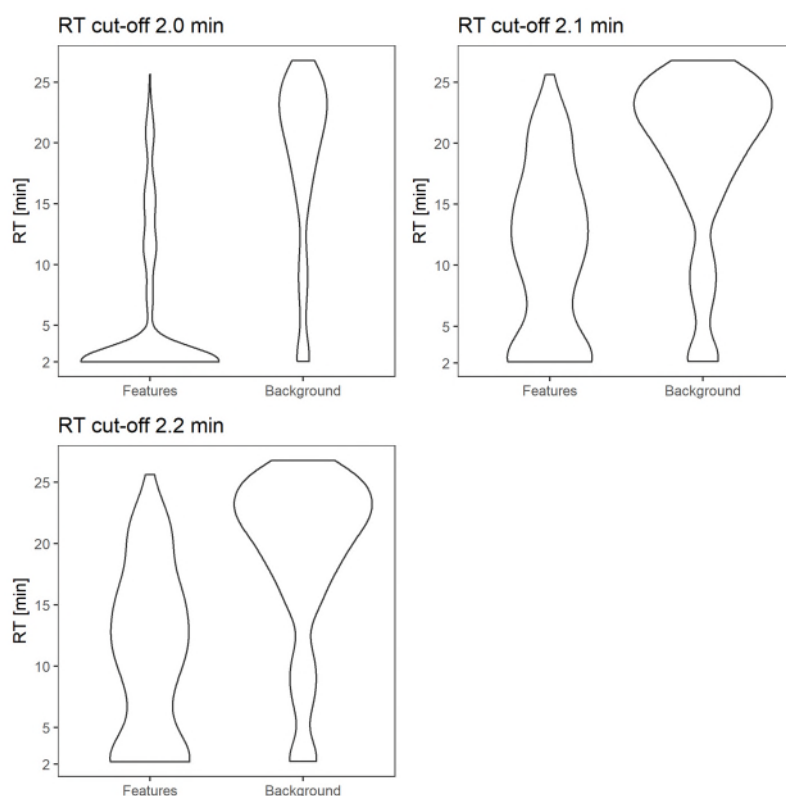
	A	B	C	D	E
TA98 geen metabolisme	--	--	++	--	--
TA98 + S9 metabolisme	-+	--	-+	--	--
TA100 geen metabolisme	-+	--	--	--	--
TA100 + S9 metabolisme	--	--	--	--	--
Test resultaat	-	-	+	-	-

Samenvattend kan gesteld worden dat ook in de geteste ozon-actief-kool zuiveringsopstelling van Waternet anti-androgene activiteit goed werd verwijderd. PAK-achtige activiteit bleef detecteerbaar, zij het zeer ruim onder de ecologische effect-sgnaalwaarde. Oestrogene en PXR-activiteit en oxidatieve stress-respons waren in het influent noch in het effluent van de opstelling aantoonbaar, al werd er soms in de tussenstappen wel enige activiteit waargenomen. PPAR γ -activiteit werd niet aangetroffen in het influent en liet moeilijk te duiden resultaten zien na zuiveringsstappen. Nader onderzoek naar de eventuele vorming deze activiteit is op zijn plaats. Na BAKF-behandelingen is mutagene respons in de Amestest niet meer reproduceerbaar aantoonbaar.

4.6 Non-target screening Evides en Waternet

4.6.1 Overzicht

Vergelijkbaar met de eerste meetserie van Dunea en PWN monsters, zijn ook de monsters van Evides en Waternet geanalyseerd met een op LC-HRMS gebaseerde non-target screening, en met de gegenereerde data in Compound Discoverer 3.0 verwerkt. Dit voorkomt problemen met retentietijdverschuivingen en verschillende achtergrond pieken tussen meetseries. In deze non-target screening is een totaal van 746 features in positieve ionisatie modus en 294 features in negatieve ionisatie modus gedetecteerd (Tabel 4-23). Deze features zijn gedetecteerd in tenminste één van de monsters of in de blanco, i.e. ultrapuur water. Een kwart van de features in positieve ionisatie modus heeft een retentietijd kleiner dan 2,064 minuten (zie Figuur 4-35). In negatieve modus is het beeld vergelijkbaar: een kwart van de features heeft een RT kleiner dan 2,083 minuten. Deze features elueren grotendeels met in het dode volume van de kolom zonder aan de kolom te binden en hebben daardoor geen goede piekvorm. Omdat een klein aantal van de gedoseerde stoffen een RT ~2.0 heeft, is voor de data uitwerking van de moederstoffen (suspect screening van de NTS data) geen cut-off toegepast om ook hexamethylenetetramine, melamine en metformine mee te nemen (Tabel 4-24). Voor de NTS data analyses is een cut-off van 2,1 min gekozen. Deze cut-off reduceert het aantal features tot 486 in positieve en 205 in negatieve ionisatie modus. Na het verwijderen van features die ook in de achtergrond aanwezig zijn, blijven er 163 in positieve en 115 features in negatieve ionisatie modus over (Tabel 4-23).



FIGUUR 4-35 VIOLIN PLOT. DISTRIBUTIE VAN FEATURES VOLGENS HUN RETENTIETIJD. POSITIEVE IONISATIE MODUS DATA.

23 moederstoffen (19 pos, 4 neg, Tabel 4-24), en 31 suspects die mogelijk transformatieproducten van de moederstoffen zijn (21 pos, 10 neg) zijn gedetecteerd. Welke features, moederstoffen en transformatieproducten in welke monsters zijn gedetecteerd is beschreven in 4.6.3 en 4.6.4.

TABEL 4-23 OVERZICHT AANTAL FEATURES, GEDETECTEERDE MOEDERSTOFFEN EN MOGELIJKE TRANSFORMATIEPRODUCTEN. BIJ MATCHES MOEDERSTOFFEN IS GEEN RT CUT-OFF TOEGEPAST

	Positieve ionisatie modus	Negatieve ionisatie modus
Aantal features vanuit Compound Discoverer	746	294
Retentietijd cut-off >2,1 min	486	205
Zonder achtergrond (RT >2,1)	163	115
Matches transformatieproducten suspects	21	10
Matches moederstoffen (geen RT cut-off)	19	4

TABEL 4-24 GEDETECTEERDE MOEDERSTOFFEN IN NON-TARGET SCREENING ANALYSES. RT [MIN]... RETENTIETIJD IN MINUTEN. MZCLOUD SCORE... SCORE VOOR DE KWALITEIT VAN DE MATCH TUSSEN EXPERIMENTEEL EN BIBLIOTHEEK SPECTRA, EEN SCORE >80 WIJZT OP EEN GOEDE MATCH. MS2...GEEFT AAN OF ER EEN MS2 SPECTRUM BESCHIKBAAR IS. IONISATIE MODUS... GEEFT AAN OP DE STOF IN POSITIEF (+), OF NEGATIEF (-) IONISATIE MODUS IS GEDETECTEERD..

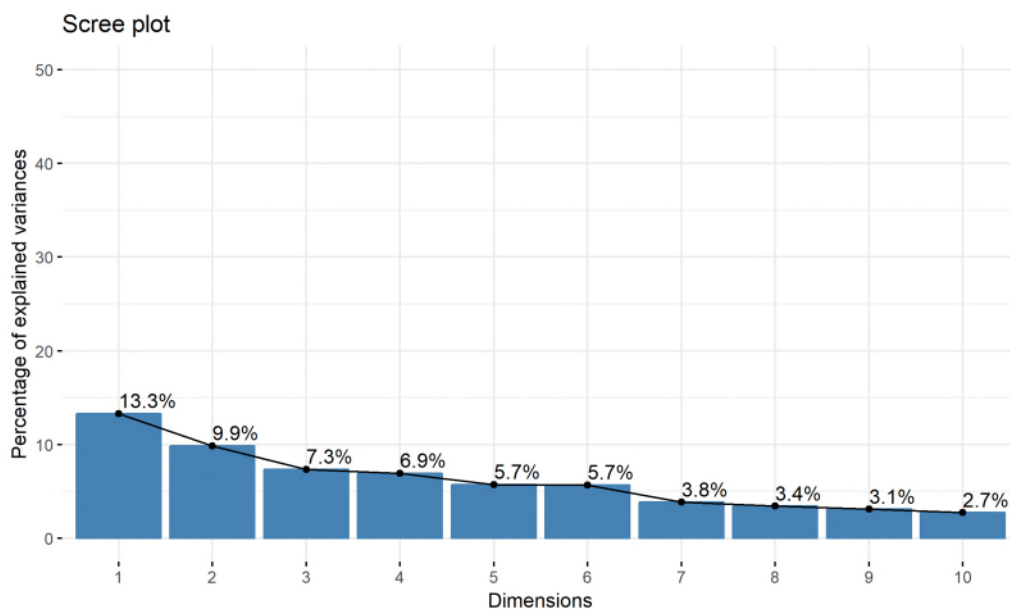
Naam	Molecular gewicht	RT [min]	mzCloud Score	Moederstof screening	MS2	ionisatie modus
Hexamine ¹	140.1063	2.021	58.8	Een match gevonden	ja	+

Melamine ¹	126.0655	2.025	86	Een match gevonden	ja	+
Metformin ¹	129.1015	2.156	88.9	Een match gevonden	ja	+
Barbital ²	184.0849	2.252	Geen resultaat	Een match gevonden	ja	+
Phenylamine	93.05798	2.298	Geen resultaat	Een match gevonden	nee	+
Gabapentin	171.1258	6.327	94.7	Een match gevonden	ja	+
Hydrochlorothiazide	296.9641	7.217	96.8	Een match gevonden	ja	-
Tetraglyme	222.1466	7.759	98.5	Een match gevonden	ja	+
1,2,3-Benzotriazole	119.0483	7.929	92.5	Een match gevonden	ja	+
Sucralose	396.014	8.142	Geen resultaat	Een match gevonden	ja	-
Tramadol	263.1883	9.32	99.8	Een match gevonden	ja	+
4-Methylbenzotriazole	133.0639	9.952	85.5	Meerdere matches gevonden	ja	+
4-Methylbenzotriazole	133.0639	10.064	80.3	Meerdere matches gevonden	ja	+
Phenobarbital	232.0844	11.38	Geen resultaat	Een match gevonden	ja	-
Propranolol	259.157	11.797	96.9	Een match gevonden	ja	+
Carbamazepine	236.0949	13.261	99.8	Een match gevonden	ja	+
Furosemide	330.0074	13.444	99.6	Een match gevonden	ja	-
Tiamulin	493.3226	13.785	96.9	Een match gevonden	ja	+
Triphenylphosphine oxide	278.0859	15.334	93.9	Een match gevonden	ja	+
Dimethomorph	387.1235	16.188	93.9	Een match gevonden	ja	+
Dimethomorph	387.1235	16.579	91.4	Een match gevonden	ja	+
Terbutylazine	229.1094	16.866	94.3	Een match gevonden	ja	+
Triisobutyl phosphate	266.1647	20.527	100	Een match gevonden	ja	+

*¹ Deze stoffen elueren met de doorstroming. ²Barbital elueert bij ~8 minuten met RP LC en ioniseert in negatieve ionisatie modus. De gematchte piek in positieve modus bij 2 min is met grote waarschijnlijkheid een false positieve hit.

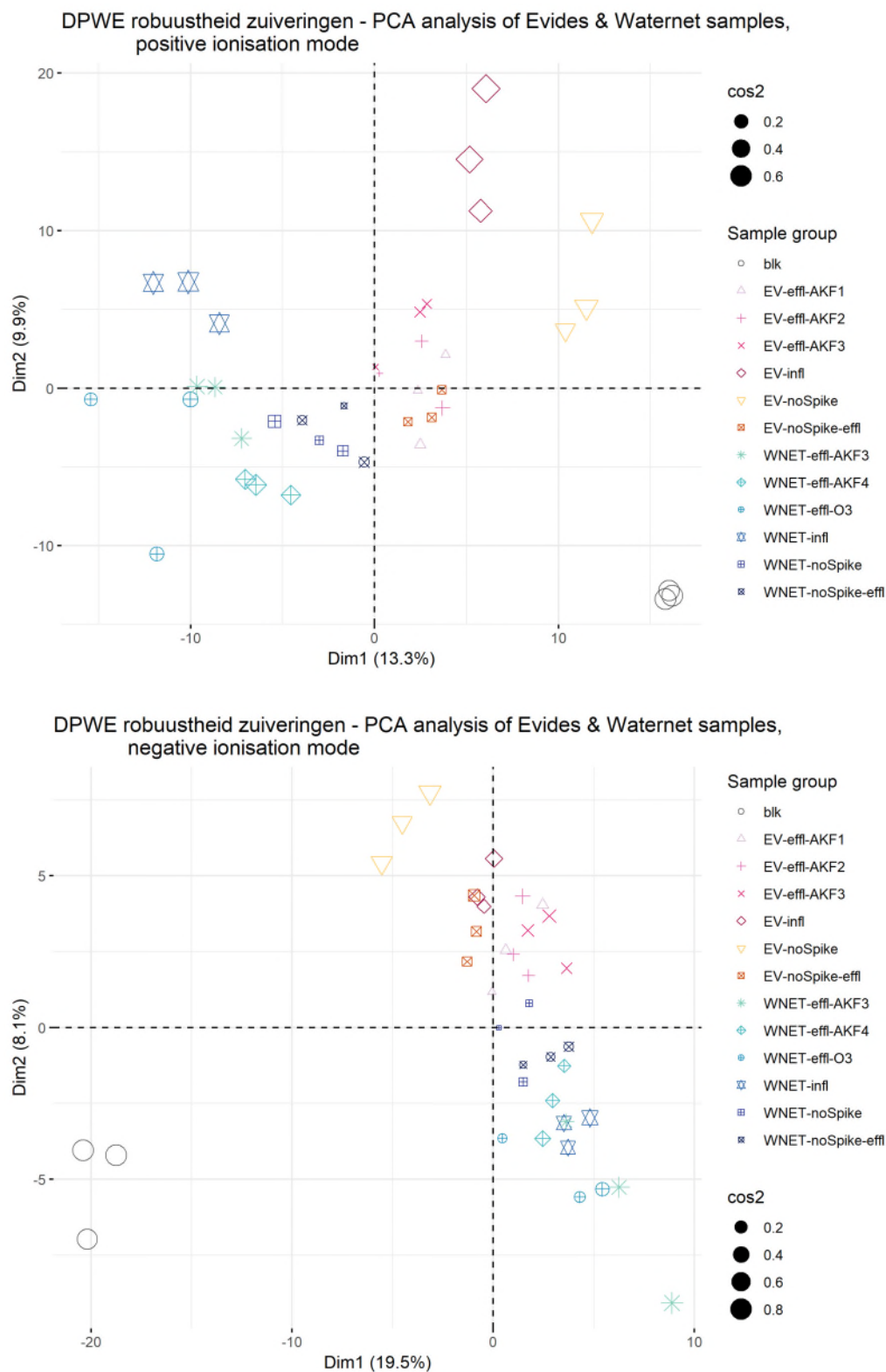
4.6.2 Vergelijk verschillende behandelingstreinen

Door middel van een PCA is ook bij de Evides en Waternet monsters gekeken welke monsters qua feature intensiteiten op elkaar lijken. Dit kan bijvoorbeeld een eerste indruk geven van welke behandelingsstappen het sterkste effect hebben of welke monsters het meest op de blanco lijken. In tegenstelling tot de PWN en Dunea monsters, kan hier de variantie in de data nauwelijks verklaard worden met de eerste dimensies, aangetoond in het zogenoemde Scree plot van de positieve ionisatie data (zie Figuur 4-36); maar 13,3% en 9,9% in de positieve en 20% en 8% in de negatieve ionisatie data van de variantie worden door de eerste twee dimensies verklaard.



FIGUUR 4-36 SCREE PLOT VAN DE POSITIEVE IONISATIE DATA. BIJDRAGE VAN ELKE DIMENSIE AAN DE TOTALE VARIANTIE. DE DIMENSIES ZIJN GEORDEND EN KRIJGEN DAAROM PER DEFINITIE EEN NUMMERLABEL TOEGEWEZEN, IN AFNEMENDE VOLGORDE VAN BIJDRAGE TOT TOTALE VARIANTIE.

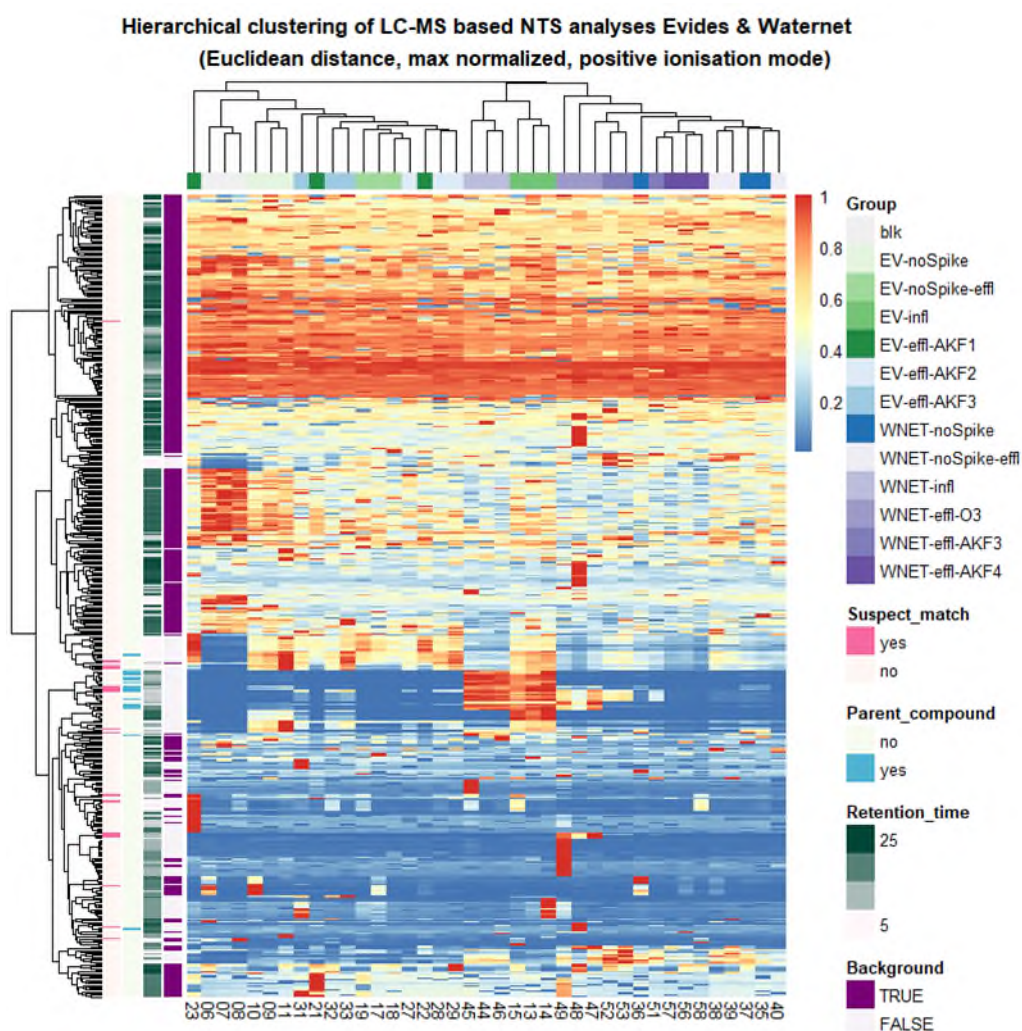
Zodoende scheidt de PCA de monsters van de verschillende waterbronnen en behandelingsstappen ook minder duidelijk dan het geval was voor Dunea en PWN (zie Figuur 4-37 voor positieve en negatieve ionisatie data). De blanco monsters zijn wel duidelijk gescheiden van de rest van de monsters zowel in de positieve als in negatieve ionisatie modus. Bij de positieve ionisatie modus monsters is er meer spreiding dan bij de negatieve ionisatie monsters, de grootste spreiding wordt bij de O_3 triplo's geconstateerd. In de positieve ionisatie data lijkt de eerste dimensie (Dim1) het voedingswater te vertegenwoordigen; de monsters van Waternet liggen links van de y-as, de monsters van Evides rechts van de y-as. In de negatieve ionisatie data scheidt de tweede dimensie het voedingswater, Evides monsters worden boven de x-as geplot, Waternet monsters daaronder. De eerste dimensie scheidt hier alleen de blanco van de rest. In de positieve ionisatie hebben de gedoseerde influenten hogere Dim2 waarden dan de anderen monsters. Bij Waternet liggen niet gedoseerde influenten en effluenten dicht bij elkaar, bij Evides zijn de niet gedoseerde monsters gescheiden; de influenten liggen hier verder rechts op de eerste dimensie dan de effluenten die met de gedoseerde effluenten samen clusteren.

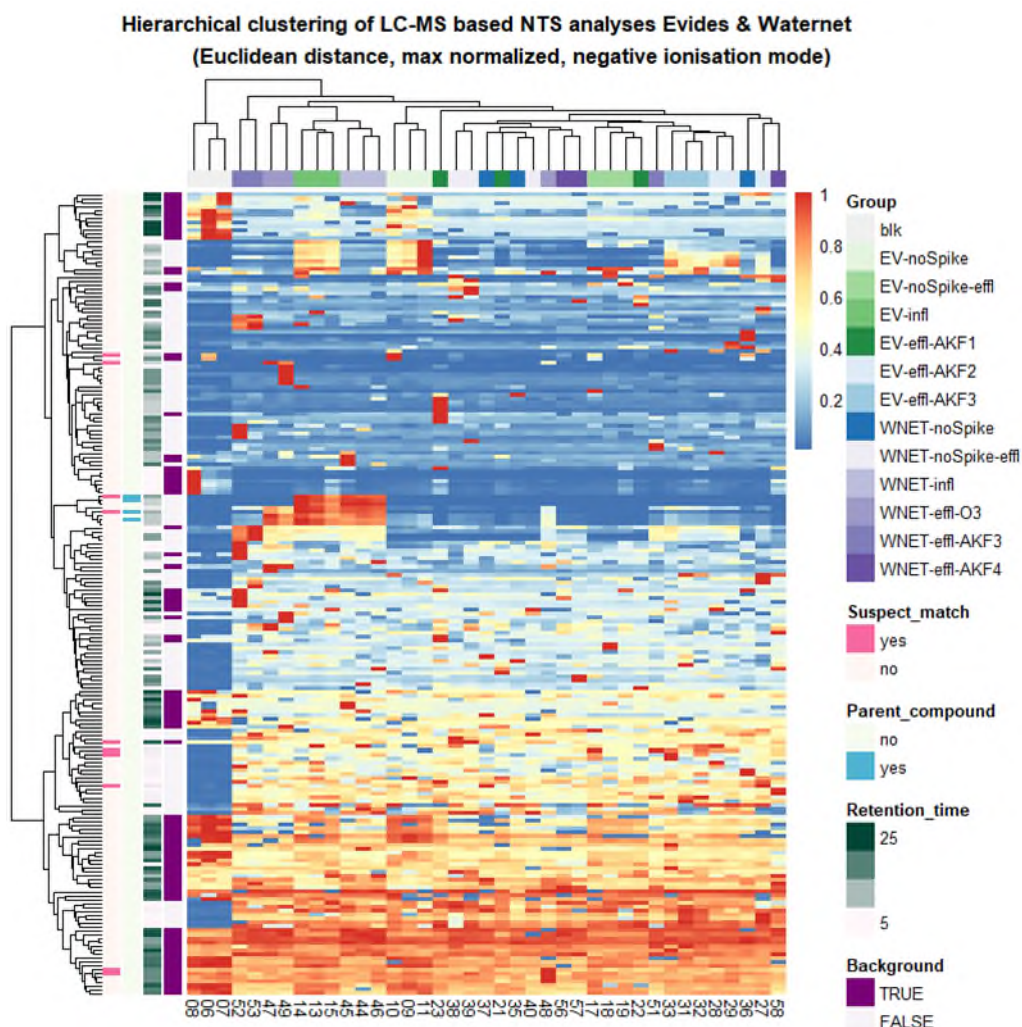


FIGUUR 4-37 PCA PLOT FEATURES GEDETECTEERD IN POSITIEVE (BOVENSTE PANEEL) EN NEGATIEVE (ONDERSTE PANEEL) IONISATIE MODUS.

Een tweede visualisatie van de NTS data is weergegeven in Figuur 4-38 die een op hiërarchische clustering gebaseerde heatmap toont (zie Handleiding met uitleg heatmap in Bijlage XI).

Gebaseerd op Euclidean distances (complete methode) zijn er zowel monsters (horizontaal) als ook features (verticaal) geclusterd. Er wordt aangetoond in welke monsters welke features met welke intensiteit voorkomen, en welke monsters en features samen groeperen. De kleuren van de features geven hun intensiteit weer, met het meest intense feature per regel in rood tot het minst intense in blauw. Aan de linkerkant is aangetoond of het feature een suspect match heeft (in roze), of het een moederstof representeert (in turkoois), wat de retentietijd van het feature is (vroeg licht grijs tot laat donker grijs) en of het in de achtergrond aanwezig is (paars). Een groot aantal aan features komt ook in de blanco monsters voor. Deze achtergrond features zijn in de verdere uitwerking van de verschillende behandelingstreinen verwijderd. Uit de heat map visualisatie wordt ook duidelijk dat features die moederstoffen representeren samen clusteren. Zoals verwacht laten de moederstoffen de hoogste intensiteit in de gedoseerde influent monsters zien, die ook samen clusteren.





FIGUUR 4-38 HIERARCHISCHE CLUSTERING VAN FEATURES (VERTICAAL) EN MONSTERS (HORIZONTAAL) IN POSITIEVE (BOVENSTE PANEEL) EN NEGATIEVE (ONDERSTE PANEEL) IONISATIE MODUS. EUCLIDEAN DISTANCE, COMPLETE METHOD, MAX GENORMALISEERD.

4.6.3 Evides

4.6.3.1 Overzicht

In Tabel 4-26 en Tabel 4-27 is samengevat hoe veel features in de verschillende monster groepen zijn gedetecteerd (zonder features die ook in de blanco voorkomen), in positieve en negatieve ionisatie modus. Verder zijn er de gesummeerde intensiteiten van alle features in een monster (inclusief signaal van features die ook in de blanco voorkomen) weergegeven. De laatste twee rijen geven aan hoe veel moederstoffen (parent matches) en mogelijke transformatieproducten (suspect matches) in een monster groep zijn gevonden. Daaruit wordt duidelijk dat de meeste features, de hoogste response en de meeste moederstof- en suspect matches in de influent zijn aangetroffen.

TABEL 4-25 MONSTERCODES NON-TARGET ANALYSES EVIDES

Monster code		Monster beschrijving
A	EV-ROB-INF-GD -1	Influent zonder dosering
B	EV-ROB-INF-AKF-1	verse kool influent
C	EV-ROB-EFFL-GD-AKF1 -1	Effluent zonder dosering
D	EV-ROB-EFFL-AKF1	effluent verse kool contacttijd 20 minuten
E	EV-ROB-EFFL-AKF3	voorbeladen kool, contacttijd 10 minuten
F	EV-ROB-EFFL-AKF-2	voorbeladen kool, contacttijd 20 minuten

TABEL 4-26 FEATURES GEDETECTEERD IN POSITIEVE IONISATIE MODUS. VOOR MONSTERCODES ZIE TABEL 4-20.

	A	B	C	D	E	F
Aantal features	67	78	38	39	67	59
Group areas	7E+05	2E+05	2E+05	2E+05	4E+05	2E+05
parent matches	9	14	2	2	8	7
suspect matches	9	9	3	3	9	9

TABEL 4-27. FEATURES GEDETECTEERD IN NEGATIEVE IONISATIE MODUS

	A	B	C	D	E	F
Aantal features	72	81	67	65	78	78
Group areas (som van alle features)*	3.E+06	4.E+06	3.E+06	3.E+06	3.E+06	9.E+04
parent matches	1	4	0	0	2	1
suspect matches	3	5	3	3	4	3

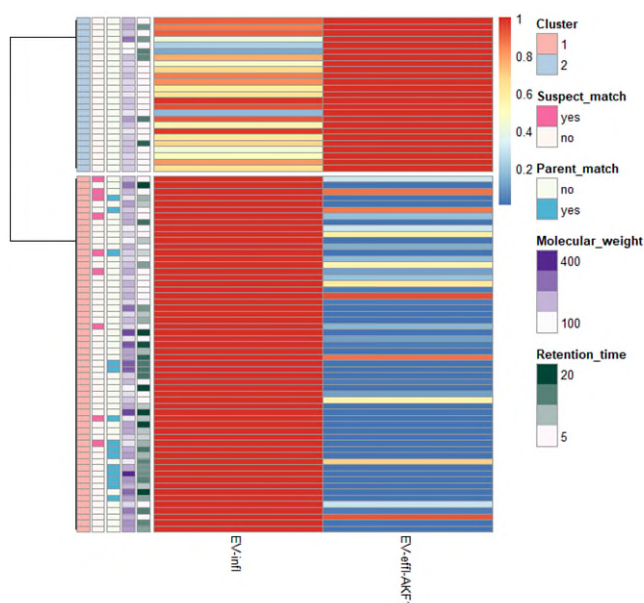
* Niet blanco gecorrigeerd

4.6.3.2 Trend profiles verse kool filter

Zoals in 4.6.1 voor alle monsters gecombineerd beschreven is, is vervolgens een afzonderlijk clustering van NTS features per behandelingstrein uitgevoerd. Deze clustering is gebaseerd op Pearson correlatie welke het toelaat om trends in stoffenverwijdering tussen de behandelingsstappen zichtbaar te maken. Voor de Evides AKF1 clustering zijn twee monsters, de spike-in influent (EV-infl), en het effluent van het verse koolfilter na 20 minuten contacttijd (EV-effl-AKF1), gebruikt. Dit leidt tot maximaal 3 verschillende clusters:

$$\text{Max. aantal clusters Evides} = 3^{(2-1)} = 3$$

Uit de resulterende heatmaps met 3 gedefinieerde clusters blijkt dat 2 clusters de trend profielen van de feature intensiteiten beter weerspiegelen. De heatmaps met 2 clusters voor data opgenomen in positieve en negatieve ionisatie modus zijn weergegeven in Figuur 4-39 en Figuur 4-41, en de resultaten opgeslagen in de Excel-file EV1Clusters_extended_pos.csv en EV1Clusters_extended_neg.csv.



FIGUUR 4-39 EVIDES VERSE KOOLFILTER - CLUSTERING VAN NTS FEATURES GEBASEERD OP PEARSON CORRELATION (WARD.D2 METHODE), MAX GENORMALISEERD, POSITIEVE IONISATIE MODUS.

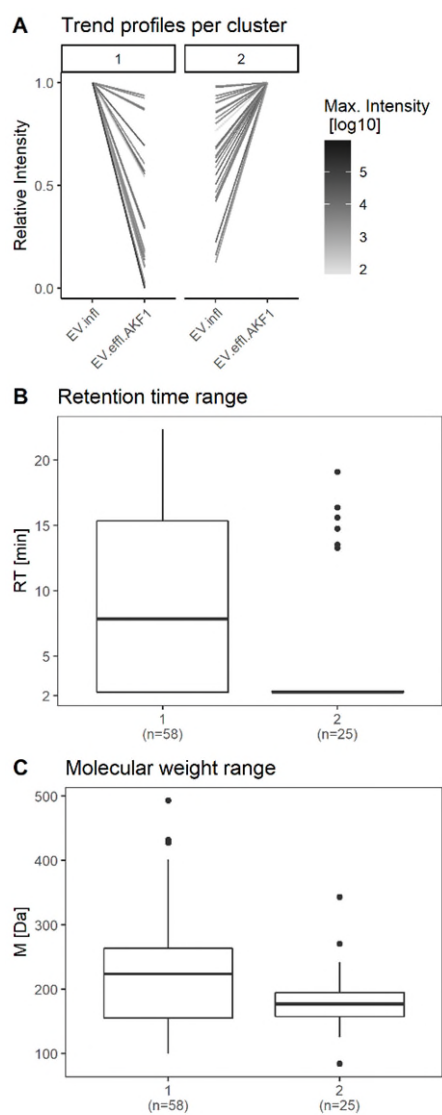
In positieve ionisatie modus kunnen twee cluster groepen worden onderscheiden; waarbij cluster 1 de features representeert die door de waterbehandeling afnemen, en cluster 2 de features die door de behandeling toenemen of worden gevormd. Daarom zien we de moederstoffen in cluster 1, maar ook de voorspelde transformatieproducten zien we in dit cluster. Dit zou kunnen betekenen dat de transformatieproducten al in het voedingswater aanwezig zijn en/of dat de gebruikte voorspellingsmodellen niet goed geschikt zijn voor de transformatieprocessen die in verse koolfilters gebeuren.

Als er overigens een transformatieproduct uit de suspect lijst wordt aangetroffen, dan is het nog niet zeker dat het die ook daadwerkelijk is. Er is een match met de accurate massa, maar geen bevestiging van de identiteit. Daarvoor zou eerst een bevestiging met behulp van de fragmentatie spectrum, en uiteindelijk een vergelijking met een referentie standaard nodig zijn.

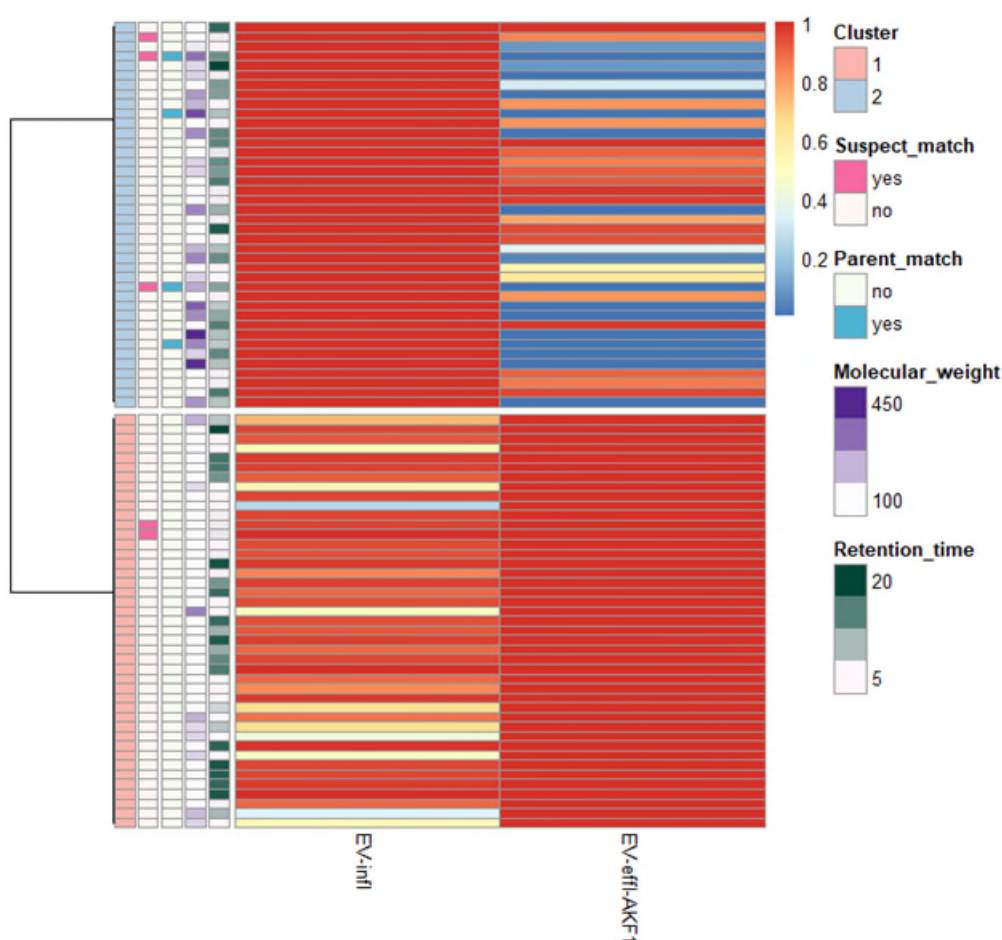
Een overzicht van de aantal features per cluster staat in Tabel 4-28. De trend profielen van de feature intensiteiten per cluster, en de verdeling van hun retentietijden en moleculairgewichten staan in Figuur 4-40. Daaruit wordt duidelijk dat de features die in de effluent zijn aangetroffen kleinere moleculair gewichten en lagere retentietijden hebben, i.e. meer polair zijn. Dit klopt met de aanname dat TP kleiner en meer polair zijn dan hun moederstoffen. Figuur 4-40 Evides Verse koolfilter – trend van feature intensiteiten, retentie tijd en moleculair gewicht verdeling in de verschillende clusters. positieve ionisatie modus.

TABEL 4-28 AANTAL FEATURES PER CLUSTER

Cluster	1	2
Numer features	58	25
Door behandeling	verwijderd	gevormd



FIGUUR 4-40 EVIDES VERSE KOOLFILTER – TREND VAN FEATURE INTENSITEITEN, RETENTIE TIJD EN MOLECULAIR GEWICHT VERDELING IN DE VERSCHILLENDE CLUSTERS. POSITIEVE IONISATIE MODUS.



FIGUUR 4-41 EVIDES VERSE KOOLFILTER - CLUSTERING VAN NTS FEATURES GEBASEERD OP PEARSON CORRELATION (WARD.D2 METHODE), MAX GENORMALISEERD, NEGATIEVE IONISATIE MODUS.

In negatieve ionisatie modus kunnen grofweg ook twee cluster groepen worden onderscheiden; waarbij de features die door de waterbehandeling afnemen nu in cluster 2 worden aangetroffen, en de features die door de behandeling gelijk blijven of weinig toenemen in cluster 1. Weer worden de moederstoffen en de meeste voorspelde transformatieproducten in het cluster met de afnemende feature intensiteiten, hier cluster 2, aangetroffen.

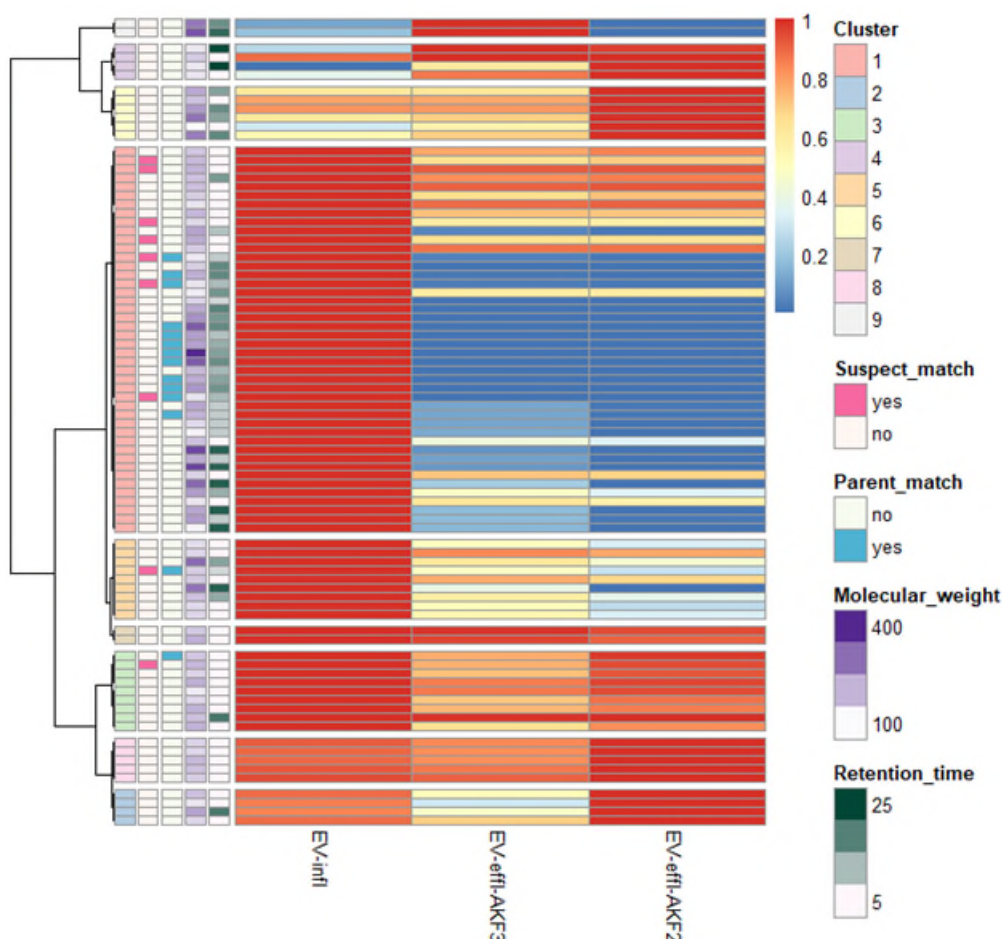
Samenvattend kan worden gesteld dat de clustering van de Evides verse kool filter monsters duidelijke patronen aantonen. In een volgende stap zouden de features die een toenemend patroon laten zien kunnen worden geprioriteerd ter identificatie. Daarbij is het ook belangrijk ervan op de hoogte te zijn dat de intensiteiten in de heatmaps genormaliseerde intensiteiten zijn, die niet de intensiteit van een feature in het monster representeren. Voor de prioritering zou dan ook rekening kunnen worden gehouden met de intensiteiten van features die mogelijk een transformatieproduct representeren. Bovendien zou het belangrijk zijn uiteindelijk de feature responses in een concentratie te vertalen (Kruve et al., 2018)

4.6.3.3 Trend profiles voorbeladen koolfilter

De op Pearson correlatie gebaseerde clustering van de voorbeladen koolfilter monsters bevat drie monster, het spike-in influent (EV-inf1), het effluent van het voorbeladen koolfilter na 10 minuten contacttijd (EV-eff1-AK3) en na 20 minuten contacttijd (EV-eff1-AK2). Dit kan tot maximaal 9 verschillende clusters leiden:

$$\text{Max.aantal clusters Evides} = 3^{(3-1)} = 9$$

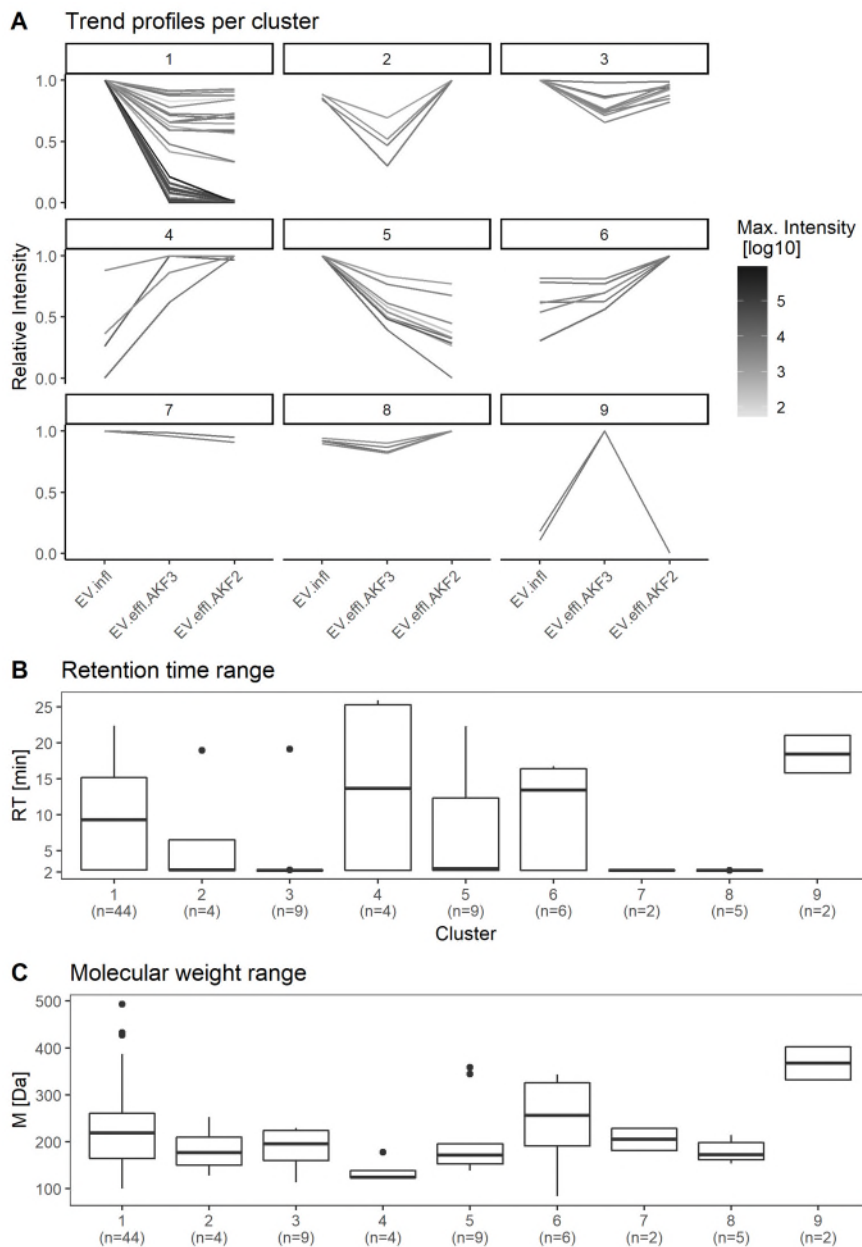
De resulterende heatmaps met 9 gedefinieerde clusters voor data opgenomen in positieve en negatieve ionisatie modus zijn weergegeven in Figuur 4-42 en Figuur 4-44, en de resultaten opgeslagen in de Excel-file EV1 Clusters_extended_pos.csv en EV1 Clusters_extended_neg.csv.



FIGUUR 4-42 EVIDES VOORBELADENE KOOLFILTER - CLUSTERING VAN NTS FEATURES GEBASEERD OP PEARSON CORRELATION (WARD.D2 METHODE), MAX GENORMALISEERD, POSITIEVE IONISATIE MODUS.

Clusters 1 bevat features die door korte contacttijd met de voorbeladen koolfilter worden verwijderd, cluster 5 features die afnemen en verder afnemen door langere contacttijd. In deze clusters zien we alle moederstoffen en de meeste suspects. (NB De match met Barbitol in cluster 5 is met grote waarschijnlijkheid een false positieve hit. Barbitol elueert bij ~8 minuten met RP LC en ioniseert in negatieve ionisatie modus, terwijl de gematchte piek is gevonden in positieve modus bij 2,2 min). Cluster 7 zijn persistente features waarvan de intensiteit niet echt verandert door de behandeling. Clusters 2 en 3 bevatten features die aanvankelijk in het voorbeladen koolfilter afnemen, maar met langere verblijftijd weer toenemen, wat lastig verklaarbaar is. In cluster 2 is dit patroon sterker dan voor cluster 3, i.e. sterkere afname en sterkere toename. Cluster 8 zijn features die weinig toenemen na langere verblijftijd. De features in cluster 9 worden bij korte contacttijd gevormd, maar verdwijnen bij langere contacttijd weer. De features in cluster 4 worden bij korte contacttijd gevormd en persistieren ook bij langere contacttijd. In cluster 6 zijn features die bij langere contacttijd worden gevormd.

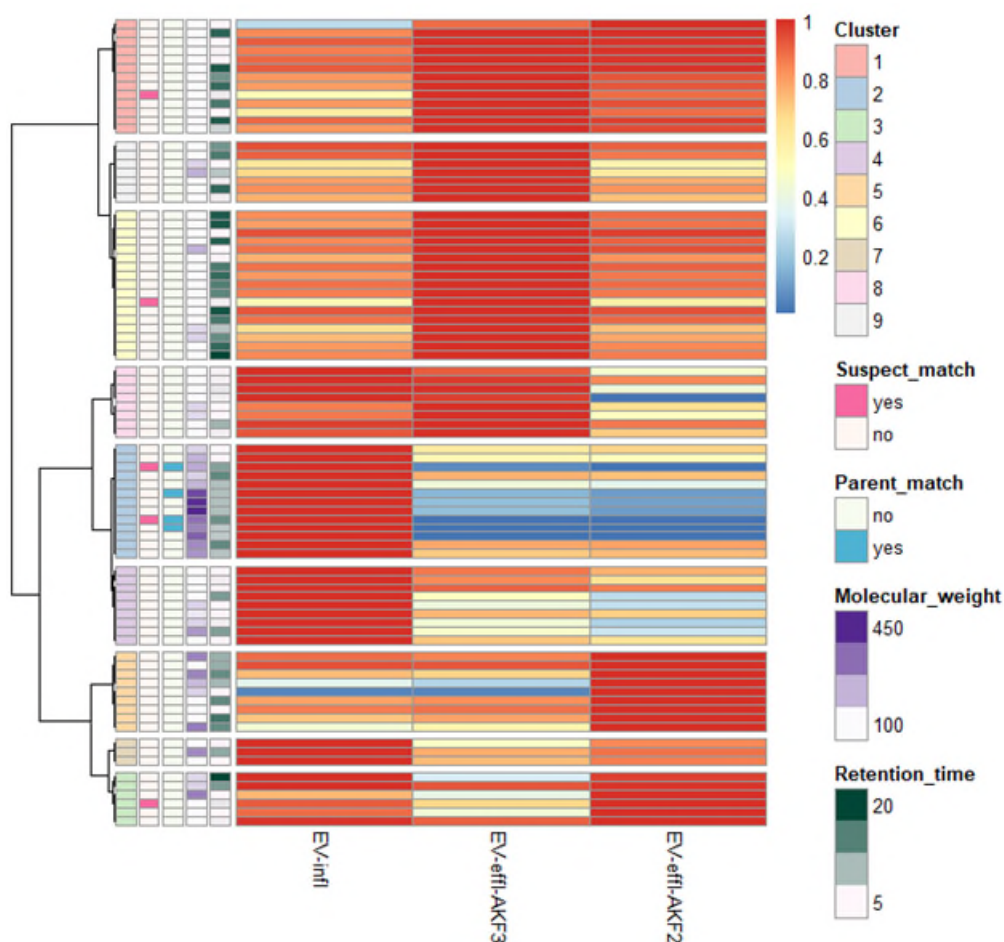
De trendprofielen van de feature intensiteiten per cluster, en de verdeling van hun retentietijden en moleculairgewichten zijn aangetoond in Figuur 4-43.



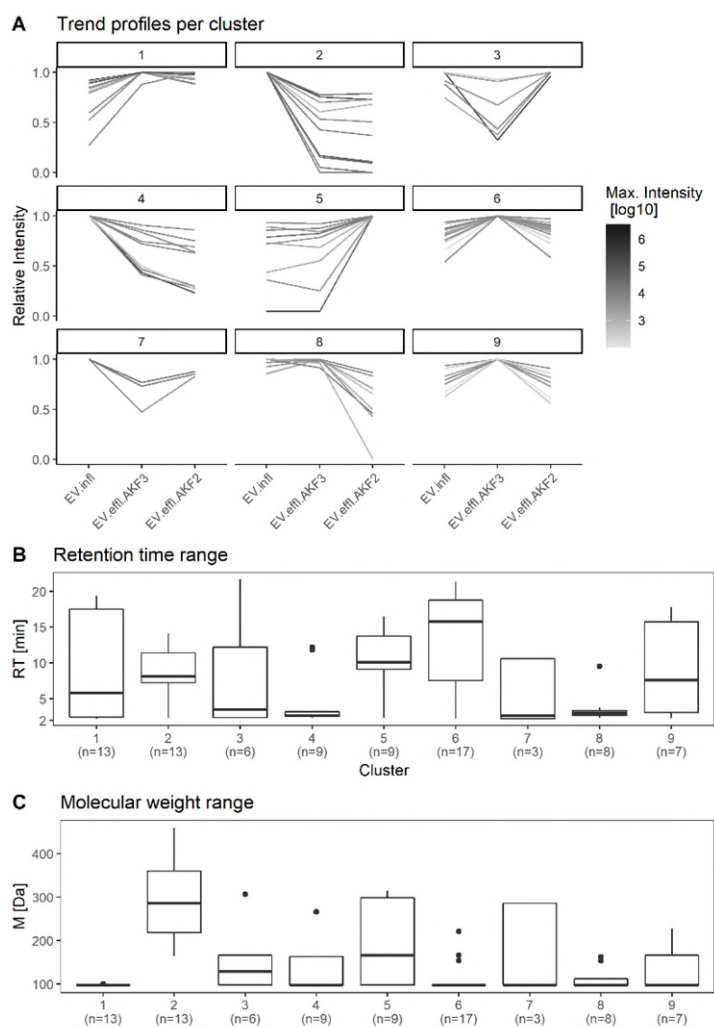
FIGUUR 4-43 EVIDES VOORBELADEN KOOLFILTER – TREND VAN FATURE INTENSITEITEN, RETENTIE TIJD EN MOLECULAIR GEWICHT VERDELING IN DE VERSCHILLENDE CLUSTERS. POSITIEVE IONISATIE MODUS.

Bij de negatieve ionisatie monsters is de clustering minder duidelijk. Features in clusters 1,9 en 6 tonen soortgelijke intensiteiten in alle monsters, maar lijken hun intensiteitsmaximum bij korte contacttijd met het voorbeladen koolfilter te hebben. Features in cluster 2 die de gedoseerde moederstoffen bevatten worden al bij korte contacttijd met het koolfilter verwijderd. Features in cluster 4 nemen in intensiteit af. In tegenstelling, features in cluster 8 hebben een langere contacttijd voor afbraak nodig. Cluster 7 en 3 bevatten features die

aanvankelijk afnemen door de filterbehandeling, maar na langere contacttijd weer toenemen, waarbij deze van cluster 3 sterker toenemen. Features in cluster 5 worden gevormd bij langere contacttijd met het voorbeladen koolfilter. De trend profielen van de feature intensiteiten per cluster, en de verdeling van hun retentietijden en moleculairgewichten zijn aangetoond in Figuur 4-45.



FIGUUR 4-44 EVIDES VOORBELADEN KOOLFILTER - CLUSTERING VAN NTS FEATURES GEBASEERD OP PEARSON CORRELATION (WARD.D2 METHODE), MAX GENORMALISEERD, NEGATIEVE IONISATIE MODUS.



FIGUUR 4-45 EVIDES VOORBELADENE KOOLFILTER – TREND VAN FEATURE INTENSITEITEN, RETENTIE TIJD EN MOLECULAIR GEWICHT VERDELING IN DE VERSCHILLENDE CLUSTERS. POSITIEVE IONISATIE MODUS.

4.6.4 Waternet

4.6.4.1 Overzicht

In Tabel 4-29 en Tabel 4-30 is samengevat hoe veel features in de verschillende monster groepen (vermeld in de kolommen) zijn gedetecteerd (zonder features die ook in de blanco voorkomen). Bij Waternet zijn er de volgende monstergroepen: “het niet gedoseerde influent (kolom “Geen dosering”), het niet gedoseerde effluent (kolom “Geen dosering Effluent”), het gedoseerde influent (kolom “Influent”), en de gedoseerde effluents van de ozonisatie (kolom “Effluent O3”), en de tweetrapse koolfiltratie (kolommen “Effluent AKF3” en “Effluent AKF4”). Verder zijn er de gesummeerde intensiteiten van alle features in een monster (inclusief signaal van features die ook in de blanco voorkomen) weergegeven. De laatste twee rijen geven aan hoe veel moederstoffen (parent matches) en mogelijke transformatieproducten (suspect matches) in een monster groep zijn gevonden. Daaruit wordt duidelijk dat de meeste features, de hoogste response en de meeste moederstof- en suspect matches in het influent zijn aangetroffen.

TABEL 4-29 FEATURES GEDETECTEERD IN POSITIEVE IONISATIE MODUS

	Geen dosering	Geen dosering Effluent	Influent	Effluent O3	Effluent AKF3	Effluent AKF4
Aantal features	59	56	71	65	59	49
Group areas	2.88E+05	2.57E+05	1.57E+06	7.61E+05	4.74E+05	1.66E+05
parent matches	10	4	14	9	8	3
suspect matches	9	7	9	12	10	5

TABEL 4-30 FEATURES GEDETECTEERD IN NEGATIEVE IONISATIE MODUS

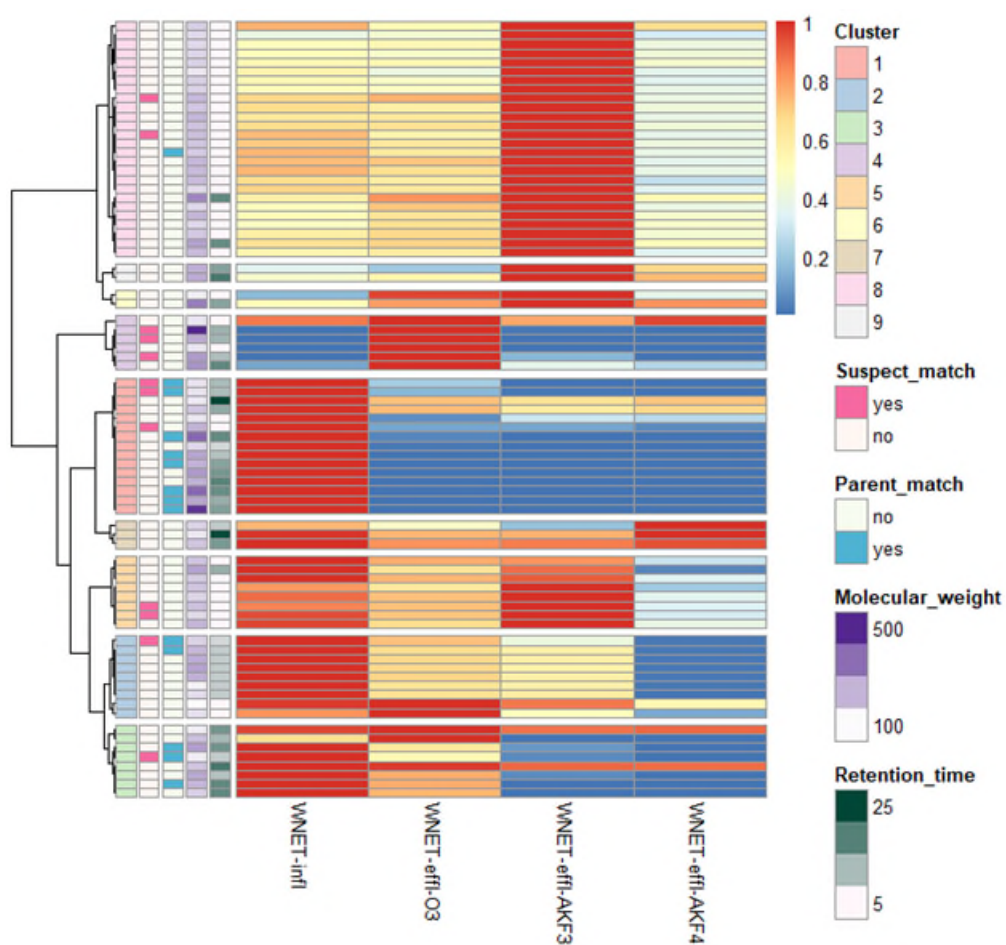
	Geen dosering	Geen dosering Effluent	Influent	Effluent O3	Effluent AKF3	Effluent AKF4
Aantal features	73	73	81	78	79	71
Group areas (som van alle features)	2.79E+06	2.84E+06	3.30E+06	3.19E+06	3.08E+06	2.82E+06
parent matches	1	1	4	2	1	1
suspect matches	3	3	5	5	3	3

4.6.4.2 Trend profiles

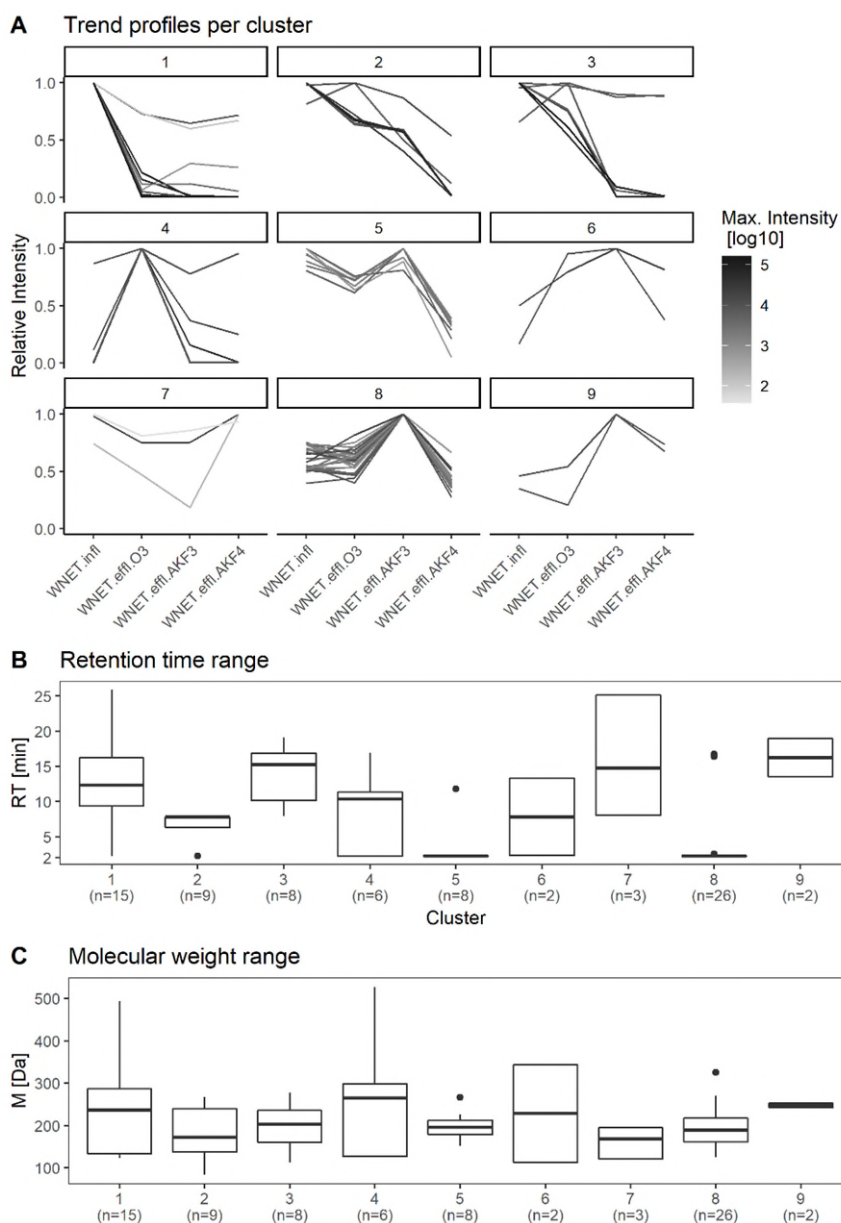
Bij Waternet omvat de behandeling ozon met tweetraps actief-kool in serie wat leidt tot vier monsters, het spike-in influent (WNET-infl), het effluent van de ozonisatie (WNET-effl-O3), het effluent van het eerste (WNET-effl-AKF3) en het tweede koolfilter (WNET-effl-AK4). Dit kan tot maximaal 27 verschillende clusters leiden:

$$\text{Max. aantal clusters Waternet} = 3^{(4-1)} = 27$$

De heatmap met de 27 clusters toont redundante clusters aan die beter in 9 grotere clusters gegroepeerd kunnen worden. Het groeperen is gebaseerd op visuele inspectie van de heatmap met 27 clusters. De clustering met 9 clusters lijkt de data beter te beschrijven en is getoond in Figuur 4-46 en Figuur 4-48, voor positieve en negatieve ionisatie modus. De resultaten zijn opgeslagen in de files WNETClusters_extended_pos.csv en WNETClusters_extended_neg.csv.



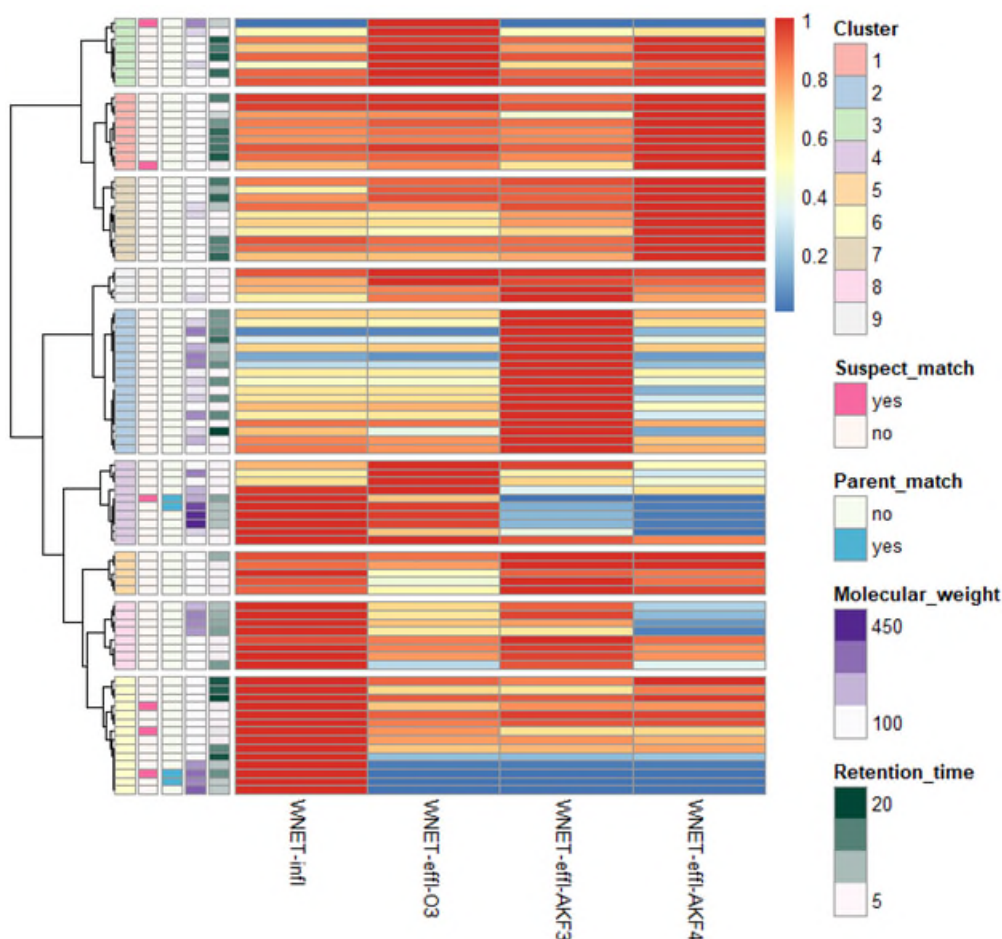
FIGUUR 4-46 WATERNET- CLUSTERING VAN NTS FEATURES GEBASEERD OP PEARSON CORRELATION (WARD.D2 METHODE), MAX GENORMALISEERD, POSITIEVE IONISATIE MODUS.



FIGUUR 4-47 WATERNET – TREND VAN FEATURE INTENSITEITEN, RETENTIE TIJD EN MOLECULAIR GEWICHT VERDELING IN DE VERSCHILLENDE CLUSTERS. POSITIEVE IONISATIE MODUS.

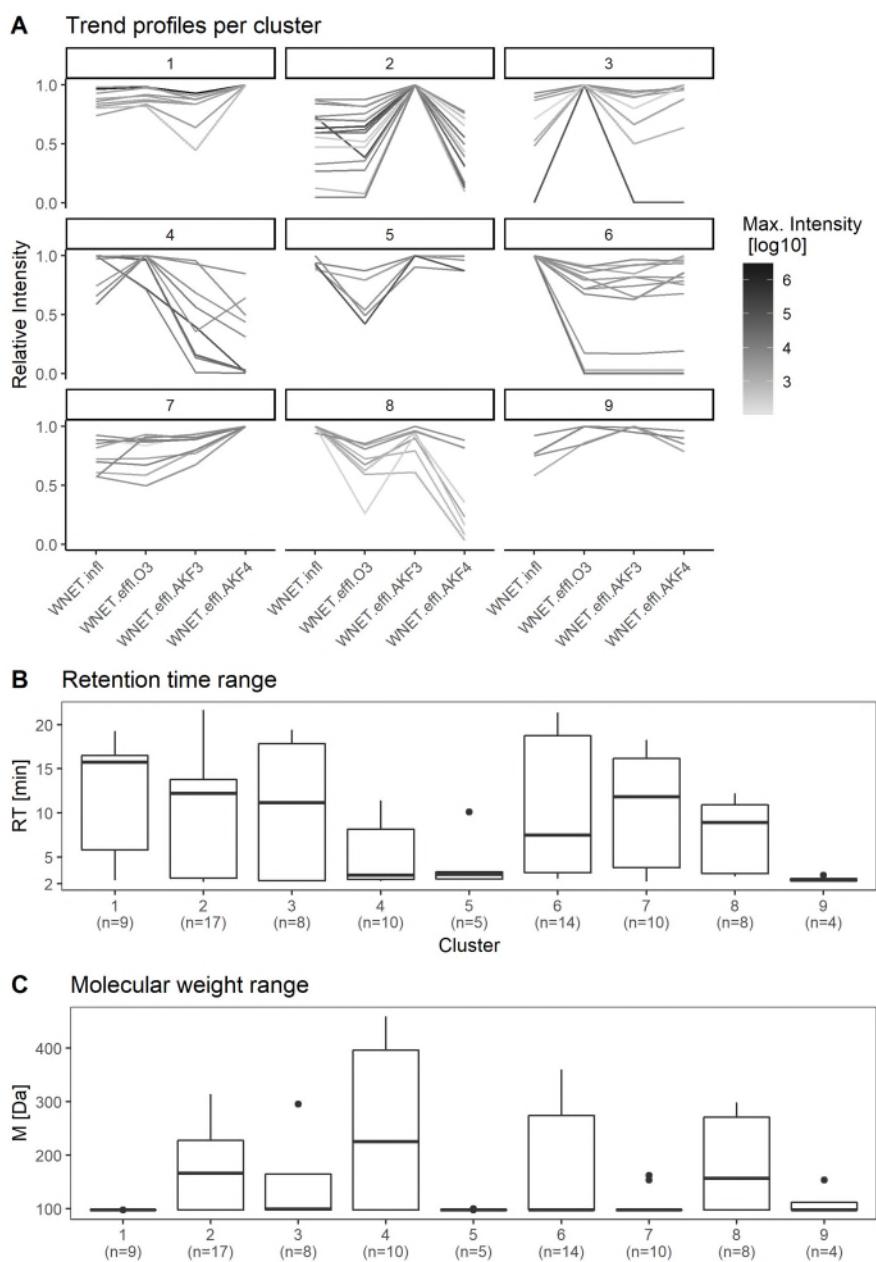
In de positieve ionisatie data bevatten clusters 1, 2 en 3 de moederstoffen. Deze en de anderen features van deze clusters, worden bij cluster 1 al door de ozonisatie verwijderd, en bij clusters 2 en 3 nemen ze in intensiteit af in vooral de koolfiltratie stappen. Pas de volgende koolfiltratie leidt tot verwijdering in de eerste trap bij cluster 3, en de tweede trap bij cluster 2. Cluster 5 lijkt op deze clusters, met intensiteiten die eerst af en dan door de koolfiltratie eerst weer toenemen en in de tweede stap worden verwijderd. Cluster 4 zijn features die door de ozonisatie worden gevormd en door de koolfiltratie weer worden verwijderd, en daarom zien we hier ook de meeste suspect hits terug. Het voorspelmodel voor ozonisatie TP's dat onder andere is gebruikt om de suspect lijst te voeden (Lee et al., 2017) lijkt goed te werken. Cluster 6 bevat features die door de ozonisatie worden gevormd en pas door de tweede stap van de koolfiltratie worden verwijderd. Cluster 8 en 9 zijn features die in de eerste stap van de koolfiltratie ontstaan en weer worden verwijderd door de tweede stap. Cluster 7 zijn

persistente features die aanvankelijk afnemen, maar in de koolfiltratie weer toenemen en niet worden verwijderd door de behandeling. De bij de clusters horende trend profielen van de feature intensiteiten per cluster, en de verdeling van hun retentietijden en moleculairgewichten zijn weergegeven in Figuur 4-47.



FIGUUR 4-48 WATERNET- CLUSTERING VAN NTS FEATURES GEBASEERD OP PEARSON CORRELATION (WARD.D2 METHODE), MAX GENORMALISEERD, NEGATIEVE IONISATIE MODUS.

In de negatieve ionisatie modus lijken meer clusters 1, 7 en 9 persistente features te bevatten. Moederstoffen en stoffen die worden verwijderd vallen in clusters 6 en 4, waarbij de features in cluster 6 al door de ozonisatie afnemen, en die in cluster 4 pas door de aansluitende koolfiltratie. Cluster 3 zijn features die toenemen door de ozonisatie of worden gevormd en persistent zijn. Cluster 2 bestaat uit features die in de eerste stap van de tweetraps filtratie worden gevormd. Cluster 5 en 8 bevatten features die door de ozonisatie afnemen, maar door de koolfiltratie weer toenemen. De features in cluster 8 nemen in de tweede stap van de koolfiltratie weer af. De trend profielen van de feature intensiteiten per cluster, en de verdeling van hun retentietijden en moleculairgewichten staan in Figuur 4-49.



FIGUUR 4-49 WATERNET VOORBELADEN KOOLFILTER - TREND VAN FEATURE INTENSITEITEN, RETENTIE TIJD EN MOLECULAIR GEWICHT VERDELING IN DE VERSCHILLENDE CLUSTERS. NEGATIEVE IONISATIE MODUS.

5 Discussie

Figuur 5-1 laat een samenvatting zien van de resultaten van de doelstofanalyses, de non-target screening en de bioassays. De resultaten van de doelstofanalyses zijn weergegeven als een heatmap met daarbij de gemiddelde log verwijdering en het gemiddelde percentage verwijdering. Zo wordt snel duidelijk welke processen in staat zijn welke OMVs te verwijderen, maar ook welke OMVs nagenoeg niet verwijderd worden of slechts in beperkte mate.

Voor de resultaten van de non-target screening zijn drie kolommen gemaakt waarin het percentage van de pieken wordt weergegeven met een toenemende, afnemende en/of gelijkblijvende intensiteit.

De resultaten van de CALUX bioassays worden ook weergegeven in de heatmap. Wit betekent geen data, lichtblauw betekent dat de data onder de detectiegrens liggen, donkerblauw betekent dat de data boven de detectiegrens liggen en oranje betekent dat een effect boven de effect signaalwaarde is gevonden. Voor de effecten waarvoor dit te beoordelen was (anti-androgene, oestrogene, PAK-achtige en PXR-activiteit) zijn in de effluenten van de zuiveringen geen overschrijdingen van de ecologische effect-signalwaarden geconstateerd. Voor oxidatieve stress respons en PPAR γ -activiteit was dit niet te beoordelen, omdat daarvoor gepubliceerde effect-signalwaarden lager liggen dan de rapportagegrenzen van de hier toegepaste bioassays. Om de aanwezigheid van mogelijke risico's in relatie tot deze laatste twee activiteiten te beoordelen zouden de methodologiën doorontwikkeld moeten worden (verbeteren gevoeligheid van de assays en/of verfijnen van de effect-signalwaarden). In dit onderzoek is vergeleken met effect-signalwaarde voor ecologische risico's, omdat deze waarden voor alle toegepaste CALUX testen beschikbaar zijn. Effect-signalwaarden voor de humane gezondheid zijn meer relevant gezien vanuit het belang van de drinkwater consument, maar nog niet voor al deze CALUX testen beschikbaar.

Figuur 5-1 geeft inzicht in de CALUX-activiteiten na de geteste zuiveringen als geheel. Aangezien niet alleen analyses zijn gedaan in in- en effluent, maar ook na de verschillende tussenstappen, is het ook mogelijk in zeer grote lijnen iets te zeggen over de bijdrage van de verschillende deelbehandelingen aan de verwijdering van de verschillende typen geteste biologische activiteit. Ondanks de verschillen in specifieke instellingen en condities per locatie, bleken vergelijkbare zuiveringsprocessen bij verschillende bedrijven (bijvoorbeeld actief kool bij Evides en bij Waternet) redelijk vergelijkbare resultaten te geven. Tabel 5-1 toont samengevat de aan- of afwezigheid en verwijdering van activiteiten per deelbehandeling, zoals die in dit onderzoek waargenomen zijn.

In Figuur 5.1 is voor de AMES-testresultaten een onderscheid gemaakt tussen negatieve uitslagen (lichtblauw) en positieve uitslagen (donkerblauw). Bij de interpretatie moet in acht worden genomen dat de procescondities (sterk) kunnen verschillen en conclusies niet per definitie veralgemeniseerd kunnen worden.

De meeste OMVs worden voor >80% verwijderd ($LV > 0,7$). Voor elke OMV bestaat er wel minstens één effectief zuiveringsproces of combinatie(s) van zuiveringsprocessen, alleen voor AMPA en EDTA is dit niet te concluderen op basis van de resultaten verkregen in de huidige studie. EDTA wordt slecht verwijderd met verse en voorbeladen kool. De

verwijdering van deze stof is niet onderzocht in de overige processen, maar in de wetenschappelijke literatuur wordt beschreven dat onder andere capillaire NF, MF-RO en O₃ effectief zijn in de verwijdering van deze stof (Jährgig et al., 2018; Drewes et al., 2003; Gilbert en Beyerle, 1992). Ook wordt duidelijk dat niet één barrière alle OMVs kan verwijderen, er zal hiervoor dus altijd een combinatie van zuiveringsprocessen nodig zijn.

Diatrizoic acid (amidotrizoïnezuur) wordt matig verwijderd met voorbeladen kool en de combinatie van O₃-BAKF-BAKF, maar zeer goed met UF-RO, verse kool, O₃/H₂O₂-UV/H₂O₂ en UV/H₂O₂-AKF. Barbitaal wordt minder goed verwijderd met voorbeladen kool en O₃/H₂O₂-UV/H₂O₂, maar zeer goed met UF-RO, O₃-BAKF-BAKF, verse kool en/of UV/H₂O₂-BAKF. 1H-benzotriazool, 4-methyl-1H-benzotriazool en 5-methyl-1H-benzotriazool worden slecht verwijderd met UF-RO, maar zeer goed met de overige onderzochte processen. Sucralose en terbutylazine lijken minder gevoelig voor behandeling met O₃/H₂O₂-UV/H₂O₂, maar worden wel goed verwijderd met de andere zuiveringsprocessen. Melamine is niet gevoelig voor behandeling met UV/H₂O₂-BAKF, voorbeladen kool, UF-RO en O₃/H₂O₂-UV/H₂O₂, maar wordt goed verwijderd met O₃-BAKF1-BAKF2 en verse kool. Urotropine wordt slechter verwijderd met het UV/H₂O₂ en actief-koolfiltratie (zowel vers als voorbeladen), maar goed met O₃-BAKF-BAKF, O₃/H₂O₂-UV/H₂O₂ en UF-RO. Gen-X en TFA worden door meerdere processen slecht verwijderd. Voor deze stoffen lijkt alleen UF-RO of verse kool geschikt. Deze laatste is uit praktische overwegingen minder toepasbaar, aangezien een koolkolom altijd wordt beladen met organisch materiaal en de situatie van "verse kool" dus maar beperkt beschikbaar is. Voor pyrazool, aniline en carbendazim is UF-RO het enige proces waarbij slechtere verwijdering optreedt. Metformine lijkt alleen minder gevoelig voor O₃/H₂O₂-UV/H₂O₂. HMMM, acesulfaam-K en gabapentine worden door alle zuiveringscombinaties goed verwijderd, behalve met voorbeladen kool. Ten slotte worden de overige OMVs met alle onderzochte zuiveringscombinaties goed (80-99%) verwijderd.

De doelstofanalyse laat een zeer goede verwijdering van OMVs zien voor verse kool (contacttijd 20 minuten). Ook anti-androgene activiteit en oxidatieve stress respons in de bioassay-analyses werden goed verwijderd door verse kool. De NTS toonde echter aan dat de intensiteit van ca. 30% van de features door de filtratiestap toenam. Dat verse kool niet alle stoffen verwijderde werd ook duidelijk door het feit dat in met verse kool behandeld water nog PAK-achtige activiteit overbleef. Dat ca. 30% van de features toenemen in intensiteit na de behandeling met verse kool is lastig te verklaren. Mogelijk logen er stoffen uit de kool afkomstig van de reactivatie, of ontstaan er bijproducten vanwege microbiologische kolonisatie.

Kijkend naar transformatieproducten is de combinatie van ozon gevolgd door tweetraps biologische actief koolfiltratie een zeer goede barrière. De intensiteit van 80% van de features neemt af, bijna 15% blijft gelijk in hun intensiteit en maar 2,5% neemt toe. In de bioassays wordt echter wel gezien dat een mogelijk ecologisch risico in relatie tot de aanwezige (gedoseerde) microverontreinigingen met PPAR-gamma activiteit niet uit te sluiten is.

De voorbeladen kool en het UV/H₂O₂-BAKF proces zijn vergelijkbaar qua transformatieproducten toe-/afname. Beide processen laten een afname in intensiteit zien voor 65% van de features, 16,5 – 18,5 % van de features blijft gelijk in intensiteit en 15,3 – 16,5% neemt toe.

Voor UF-RO zijn er een paar stoffen (de benzotriazolen, pyrazool en aniline) die slechter (<20% - 60%, LV < 0,10 – 0,40) verwijderd worden, maar de gemiddelde OMV verwijdering is nog steeds hoog. Dit komt overeen met de resultaten uit de NTS die laat zien dat voor UF-RO

namelijk meer dan 95% van de features afnemen in intensiteit. Wel nemen ongeveer 5% van de features toe in intensiteit. Dit kan mogelijk veroorzaakt worden door de zoutconcentratie, die in het influent hoger is dan in het effluent waardoor er in het influent mogelijk een aantal stoffen niet te detecteren zijn (en die door de lage zoutconcentratie in het effluent daar wel te detecteren zijn). Een alternatieve hypothese is dat bij nieuwe membranen, stoffen uit de productie uitlogen naar het permeaat. Voor oude membranen is dit een minder plausibele verklaring.

Het O_3/H_2O_2 -UV/ H_2O_2 proces wordt gekenmerkt door een gemiddelde OMV verwijdering van 95%. Deze procescombinatie resulteert in een lagere afname in intensiteit van features (61,6%) dan de voorbeladen kool en het UV/ H_2O_2 -BAKF proces. 18,5% van de feature intensiteiten blijft gelijk en 19,7% neemt toe. Voor deze procescombinatie is er bovendien een effect boven de effect-signaal waarde waar te nemen voor de Nrf2 activiteit en zijn positieve Ames responsen gevonden. Er dient opgemerkt te worden dat het O_3/H_2O_2 - UV/ H_2O_2 proces in de praktijk veelal gevolgd wordt door een actief koolfiltratie stap en daarna duinfiltratie. Toekomstig onderzoek zal moeten uitwijzen of deze processen mogelijk nog (een deel) van de transformatieproducten en het restant van de bioassay responsen kunnen wegnemen.

Afhankelijk van waar door de drinkwaterbedrijven de prioriteiten gelegd worden (bijv. zo min mogelijk transformatieproducten en/of zo min mogelijk positieve responsen boven de humane en/of ecologische effect signaalwaarden wat betreft de bioassays), kan in algemene zin worden geconcludeerd dat een hoge gemiddelde OMV verwijdering in combinatie met zo min mogelijk transformatieproducten en zo min mogelijk positieve responsen voor de bioassays het meest wenselijk is. De vorming van transformatieproducten hoeft niet per definitie negatief te zijn. Er kunnen immers transformatieproducten gevormd worden die niet schadelijk zijn voor de gezondheid. Dit kan door middel van bioassays worden onderzocht omdat deze inzichtelijk maken of biologisch (re)actieve stoffen aanwezig zijn of gevormd worden, mits in de gekozen set bioassays de relevante cellulaire en moleculaire effecten van de mogelijke transformatieproducten kunnen worden gemeten.

De non-target screening bekijkt het complete watermonster en dus niet alleen de doelstoffen die gedoseerd zijn.

Bioassays geven inzicht in mogelijk risico-relevante effecten van het complete mengsel van de in het water aanwezige stoffen. Deze zijn niet volledig in kaart te brengen met alleen de doelstofanalyses of de non-target screening, wat de meerwaarde van deze analyse laat zien. Het is niet verder onderzocht welke van de aanwezige stoffen, bioactieve microverontreinigingen en mogelijke transformatieproducten, verantwoordelijk zijn voor de gemeten responsen.

NTS en bioassays zoals in dit onderzoek toegepast zijn minder goed in staat het effect van de polaire stoffen mee te nemen. Bij NTS is daarvoor de keuze van chromatografie, de c18 reverse fase kolom, bij de bioassays de SPE extractie verantwoordelijk. Door een andere chromatografie in de NTS, bijvoorbeeld HILIC of mixed mode, en een andere concentratiestap in de bioassays, bijvoorbeeld vacuum verdamping zouden ook polaire stoffen beter kunnen worden onderzocht. De doelstofanalyse is wel goed in staat polaire stoffen nu al in kaart te brengen en hiermee wordt ook de meerwaarde van de combinatie van technieken duidelijk.

	Doelstofanalyses																														Non target screening			Bio-assays											
	Pyrazol	1H-Benzotriazole	4-Methyl-1H-benzotriazole	5-Methyl-1H-benzotriazole	Triphenylphosphine oxide	Aniline	m/p Xylene	Dimethomorf	Tramadol	Propranolol	Barbital	Fenobarbital	Furosemide	Hydrochlorothiazide	Dimethenamid	Diatrione zuur	Carbamazepine	Diclofenac	Urotropine	Metformine	Carbendazim	Terbuthylazine	HMMM	Melamine	Sucralose	Gabapentin	Tiamulin	AMPA	Glyfosaat	Acesulfaam-K	EDTA	Gen-X	Tetraglyme	Trifluoroacetic acid	Gemiddelde verwijdering (min;max) (%)	Features -	Features =	Features +	anti-AR CALUX	ER CALUX	PAH CALUX	Nrf2 CALUX	PXR CALUX	PPARY CALUX	AMES
UF-RO																																		83,9 (17,9; 99,6)	95.4	0	4.6								
UV/H ₂ O ₂ -BAKF																																		90,4 (16,0; 99,7)	65.9	16.5	15.3								
O ₃ /H ₂ O ₂ -UV/H ₂ O ₂																																		80,6 (0,0; 99,8)	61.8	18.5	19.7								
O ₃ -BAKF1-BAKF2																																		89,6 (0,0; 99,7)	83.5	13.9	2.5								
BAKF (vers, EBCT 20 min)																																		94,5 (44,6; 99,7)	69.9	0	30.1								
BAKF (voorbeladen, EBCT 20 min)																																		79,6 (7,4; 99,7)	64.7	18.8	16.5								

FIGUUR 5-1 GECOMBINEERDE RESULTATEN VAN DOELSTOFANALYSES, NON-TARGET SCREENING EN BIOASSAYS. DOELSTOFANALYSES (GEMIDDELDE VAN DE DUPLO MONSTERS, ROOD = 0 – 40% VERWIJDERING, ORANJE = 40- 60% VERWIJDERING, GEEL = 60 – 80% VERWIJDERING EN GROEN = 80 – 99% VERWIJDERING). NON-TARGET SCREENING “FEATURES -” = AANTAL FEATURES DAT AFNEEMT, “FEATURES GELIJK” = AANTAL FEATURES DAT GELIJK BLIJFT EN “FEATUES +” = AANTAL FEATURES DAT TOENEEMT. NON-TARGET SCREENING DATA IS IN DRIEVOUD (TECHNISCHE REPLICATEN) OPGENOMEN. VOOR DE DATA INTERPRETATIE IS DE MEDIAAN VAN DE TRIPLOS GEBRUIKT. CALUX BIOASSAYS: RESPONSEN VAN 2 ONAFHANKELIJKE DUPLO MONSTERS; WIT = GEEN DATA, LICHTBLAUW = UITSLAG ONDER DE DETECTIEGREN, DONKERBLAUW = UITSLAG BOVEN DE DETECTIEGREN (BLIJFT STEEDS ONDER DE EFFECT-SIGNAALWAARDE VOOR ECOLOGISCHE RISICO’S). AMES DATA: OVERALL UITSLAG OP BASIS VAN RESPONSEN VAN 2 ONAFHANKELIJKE MONSTERS IN 4 TESTEN (TA98/TA100 +/- S9); LICHTBLAUW = NEGATIEVE UITSLAG, DONKERBLAUW = POSITIEVE UITSLAG.

TABEL 5-1 AANWEZIGHEID EN VERWIJDERING VAN ACTIVITEITEN PER DEELBEHANDELING. AFKORTINGEN: D: DUNE; P: PWN; W: WATERNET; E: EVIDES. ONBEKEND: DIT WAS NIET TE BEPALEN OMDAT INFLUENT VAN DEZE ZUIVERINGSSTAP AL GEEN ACTIVITEIT VERTOONDE. VERWIJDERING: GEDEELTELIJKE OF VOLLEDIGE VERWIJDERING ZIJN. GEEN VERWIJDERING * : SOMS ENIGE TOENAME VAN ACTIVITEIT GEZIEN.

		influent	doseeroplossing	ozon	actief kool beladen	vers	UV H2O2	UF:RO
ER CALUX	<i>getest bij:</i> D,PI,PII, W, E	D, PI, PII, W, E afwezig	D, PI, PII, W, E geen bijdrage	D, W onbekend	P, W, E geen verwijdering *	E onbekend	D, P onbekend	P onbekend
anti-AR-CALUX	D,PI,PII, W, E	vaak aanwezig	wel bijdrage	verwijdering	geen verwijdering *	verwijdering	verwijdering	verwijdering
PAKs CALUX	D,PI,PII, W, E	soms aanwezig	geen bijdrage	verwijdering	geen verwijdering	verwijdering	geen verwijdering	onbekend
Nrf2 CALUX	D,PI,PII, W, E	soms aanwezig	geen bijdrage	verwijdering	geen verwijdering	verwijdering	geen verwijdering *	onbekend
PPAR γ CALUX	W	afwezig	geen bijdrage	onbekend	onbekend	geen data	geen data	geen data
PXR CALUX	W	afwezig	geen bijdrage	geen verwijdering *	verwijdering	geen data	geen data	geen data

6 Conclusies en aanbevelingen

6.1 Conclusies

Deze studie geeft een breed inzicht in de verwijdering van OMVs door een combinatie van drie analysetechnieken (OMV analyses, non-target screening en bioassays). Hoewel de resultaten gelimiteerd zijn tot de onderzochte procescondities in dit onderzoek (één type water voor elke procescombinatie en er is maar één keer gemeten in het jaar), geeft het de DPWE bedrijven wel inzicht in hoeverre de verschillende procescombinaties in staat zijn de gedoseerde OMVs te verwijderen. De onderzochte zuiveringsprocessen en/of combinaties laten allemaal een hoge gemiddelde OMV verwijdering zien voor de individuele analyses. De meeste OMVs worden dus goed verwijderd op enkele uitzonderingen na (bijv. Gen-X, TFA en in mindere mate melamine). Deze stoffen worden meestal met slechts één of twee processen goed verwijderd. Daarbij werd duidelijk dat geen enkele zuiveringscombinatie zoals onderzocht in dit robuustheidsonderzoek in staat is alle OMVs te verwijderen. Wel zijn de slecht te verwijderen stoffen verschillend voor ieder zuiveringsproces, zodat er (mede afhankelijk van de waterkwaliteit van de bron en de gewenste kwaliteit van het reine water) altijd wel een combinatie van de verschillende zuiveringsprocessen (en/of combinaties) mogelijk is om de gewenste OMVs te verwijderen.

Daarnaast laten de resultaten van dit onderzoek ook duidelijk de meerwaarde en noodzaak van het combineren van de drie analysetechnieken zien. De NTS data levert informatie op, die bij een doelstofanalyse of bioassay ontbreekt en vice versa. Niet alleen de verwijdering van doelstoffen kan daardoor worden gemonitord, maar ook het opkomen/afnemen van transformatieproducten of biologische activiteit specifiek voor een behandelingsstap. Daardoor wordt een uitgebreider en completer beeld van de verandering van de chemische waterkwaliteit tijdens de drinkwaterbehandeling verkregen. Bovendien pakt de NTS een breder palet aan stoffen aan (m.u.v. de polaire stoffen) en is het niet afhankelijk van een selectie zoals bij de doelstofanalyses. Het wordt dan ook aanbevolen deze aanpak opnieuw te volgen in een volgende cyclus.

Het effect van polaire stoffen kan nog niet (volledig) worden meegenomen in de NTS en bioassays, vanwege de gekozen chromatografie in de NTS respectievelijk extractiemethode in de bioassays. Zeer polaire stoffen zijn met name stoffen die van belang kunnen zijn bij RO en actief kool, omdat de verwachting is dat deze minder goed verwijderd zullen worden met RO en actief kool. Dit voorbeeld laat wel direct de meerwaarde zien van de doelstofanalyses, omdat hierin wel de polaire stoffen (zoals melamine, metformine, etc.) gedetecteerd kunnen worden.

De resultaten van dit onderzoek zijn gebaseerd op de doseerproeven die vaak op dezelfde dag of aaneengesloten dagen zijn uitgevoerd. Het effect van veranderingen in het voedingswater over de tijd is dus niet meegenomen. Dit is voor de doelstofanalyse minder van belang, omdat hier naar een specifieke selectie van stoffen wordt gekeken, maar voor de NTS en bioassays kan dit een groot effect hebben.

6.2 Aanbevelingen

De NTS analyse met C18 kolom is minder geschikt voor het scheiden van de meer polaire stoffen (bijv. melamine, metformine, hexamine en barbitaal). Om dit probleem te ondervangen zou de HILIC methode toegepast kunnen worden. Dit maakt de analyse wel duurder, want dan zijn er twee keer zo veel metingen nodig (HRMS metingen met de C18 kolom voor de “reguliere” OMVs en HRMS metingen met een HILIC kolom voor de polaire OMVs). De watermonsters voor bioassay metingen zijn geconcentreerd door middel van solid phase extraction (SPE). Omdat polaire OMVs minder goed uit het water kunnen worden geëxtraheerd met deze methode, kunnen mogelijke effecten hiervan niet of minder worden gemeten in de bioassays. Als alternatief zou vacuum assisted evaporative concentration kunnen worden toegepast (Mechelke et al., 2019).

Ook zou het interessant zijn om een biologisch proces mee te nemen in het robuustheidsonderzoek. Hoewel de actief kool filters bij Waternet ook biologisch actief zijn, is het interessant om te onderzoeken in hoeverre de biomassa in deze filters (en andere biologische processen zoals snelfilters, langzame zandfilters, duinfiltratie) geadapteerd is aan de organische microverontreinigingen die mogelijk aanwezig zijn in het influent, en of er vergelijkbare transformatieproducten gevormd worden als bijvoorbeeld in het geavanceerde oxidatieproces.

Daarnaast zou ook gekeken kunnen worden naar welke stoffen uit de NTS (inclusief gedetecteerde transformatieproducten) mogelijk verantwoordelijk zouden kunnen zijn voor gemeten responsen in de bioassays. Geen van de geteste zuiveringen waarbij PAK-achtige activiteit al in het influent aanwezig was, was in staat deze volledig te verwijderen. Dit verdient nader onderzocht te worden, waarbij identificatie van deze PAK-achtige stoffen zeer behulpzaam kan zijn.

Voor vergelijkbaarheid zijn in dit onderzoek dezelfde typen effect-signaalwaarden (‘trigger values’) gebruikt voor ecologische risico’s (van der Oost et al., 2017). Voor humane risico’s worden op dit moment effect-signaalwaarden ontwikkeld en deze zouden in vervolgonderzoek kunnen worden toegepast (afhankelijk van de op dat moment toegepaste set bioassays).

Tevens zou het zeer interessant zijn de prioritering van OMVs zoals aangegeven met de NTS verder uit te werken om zo de gevormde transformatieproducten te kunnen identificeren, en vervolgens hun toxiciteit te beoordelen. Doordat het risico van een stof samengesteld is uit de toxiciteit en de blootstelling zou het belangrijk zijn om concentraties aan de relatieve response van features te geven.

Omdat veel verschillende stoffen zijn gedoseerd zijn voor de bioassays vooral testen voor reactieve toxiciteit gekozen (mutageniteit, oxidatieve stress en metabolisme) en zijn de testen voor hormooneffecten toegevoegd omdat hierin in eerder DPWE Robuustheidsonderzoek responsen zijn gevonden (zie ook KWR 2016.082). In vervolgonderzoek zouden ook andere testen kunnen worden gekozen. In het onderzoeksveld van toxicologie en ecotoxicologie zijn en worden immers veel testen ontwikkeld voor het onderzoeken van specifieke effecten van stoffen op de gezondheid van mensen of ecosystemen in het milieu. Sommige hiervan kunnen ook worden toegepast als bioanalytische tools voor het meten van waterkwaliteit.

De keuze van de spikestoffen en bioassays kan in een eventuele nieuwe editie van het robuustheidsonderzoek nauwer op elkaar afgestemd worden. In dit onderzoek was er nergens oestrogene activiteit in het ongedoseerde influent aanwezig, en gaf de

spikeoplossing ook geen meetbare oestrogene activiteit aan het gedoseerde influent. Dit had als consequentie dat met de ER-CALUX alleen een eventuele *introdunctie* van activiteit onderzocht kon worden, maar dat niets gezegd kan worden over de mate waarin de geteste zuiveringen in staat zijn oestrogene activiteit te *verwijderen*. Dit is te voorkomen door te waarborgen dat voor elk onderzocht effect enkele actieve stoffen aanwezig zijn in het spikemengsel, of –andersom– bioassays te zoeken bij de eigenschappen van de stoffen in het spikemengsel. Toevoegen van stoffen met PPAR γ -activiteit aan het spikemengsel zou ook kunnen helpen om beter te interpreteren resultaten te krijgen over het lot van dergelijke stoffen in zuiveringen. Nu werden er voor de PPAR γ -CALUX (alleen bij Waternet toegepast) alleen lage en moeilijk te duiden responsen gemeten steeds in één van de duplicate monsters.

Het is aan te bevelen om in een nieuwe editie van het robuustheidsonderzoek de zuivere spikeoplossing te testen in de bioassays voorafgaand aan de spikeproeven. Zo kan met zekerheid vastgesteld worden of het mengsel van spikestoffen bijdraagt aan de activiteiten in de gedoseerde influenten. In dit onderzoek is dat afgeleid uit de metingen in het gedoseerde en ongedoseerde influent. Hierbij kan interferentie opgetreden zijn van stoffen die al aanwezig zijn in het ongedoseerde influent.

7 Dankwoord

De auteurs willen graag de drinkwaterbedrijven bedanken voor hun hulp met het opzetten en uitvoeren van de experimenten en ook de input bij het interpreteren van de resultaten. Tevens willen de auteurs alle collega's van het KWR laboratorium bedanken voor hun hulp en ondersteuning bij het uitvoeren van de doseerproeven. Daarnaast willen de auteurs graag Dr. Manfred Sengl van het Bayerisches Landesamt für Umwelt bedanken voor het beschikbaar stellen van de TP suspect lijsten. Prof. Kathrin Fenner van EAWAG voor batch toegang naar de EWAG BDD databank. Caroline Ding van Thermo Fisher Scientific voor de Beta versie Compound Discoverer 3.0 en tenslotte het EU research project SOLUTIONS (FP7 603437).

8 Referentielijst

Aït-Aïssa S, Laskowski S, Laville N, Porcher J-M, Brion F. (2010) Anti-androgenic activities of environmental pesticides in the MDA-kb2 reporter cell line. *Toxicology in vitro*.24(7):1979-85.

Alygizakis NA, Besselink H, Paulus GK, Oswald P, Hornstra LM, Oswaldova M, et al. (2019). Characterization of wastewater effluents in the Danube River Basin with chemical screening, in vitro bioassays and antibiotic resistant genes analysis. *Environment International*. 127:420-9.

Bertelkamp, C., Puijker, L., Baken, K., Schriks, M., Cornelissen, E., Hofman-Caris, C. (2016), "Robuustheid zuiveringen DPWE bedrijven: Inventarisatie nieuwe stoffen en selectie voor experimenteel onderzoek," KWR 2016.005

Bertelkamp, C., Kolkman, A., Schriks, M., Wols, B. (2016), "DPWE Robuustheid 2016 - Opzet OMV doseerproeven in DPWE proefinstallaties," KWR 2016.082

Christen V, Crettaz P, Fent K. (2014). Additive and synergistic antiandrogenic activities of mixtures of azol fungicides and vinclozolin. *Toxicol Appl Pharmacol*. 279(3):455-66.

De Munk, J., van der Aa, R. (2018), DPWE Robuustheid LDN 2018. Waternet, 19 April 2018.

Drewes, J.E., Reinhard, M., Fox, P. (2003) Comparing microfiltration-reverse osmosis and soil-aquifer treatment for indirect potable reuse of water. *Water Research*, 37(15), pp. 3612-3621.

Fenner, K., Gao, J., Kramer, S., Ellis, L., Wackett, L., (2008). "Data-driven extraction of relative reasoning rules to limit combinatorial explosion in biodegradation pathway prediction." *Bioinformatics* 24(18): 2079-2085.

Gilbert, E., Beyerle, M. (1992) Elimination of nitrilotriacetic acid (NTA) and ethylenediamine-tetraacetic acid (EDTA) in the ozonation step of the drinking water treatment process. *Journal of water supply research and technology, Aqua*, 41 (5): 269-276.

Hendriks G, Derr RS, Misovic B, Morolli B, Calléja FM, Vrieling H. (2016). The Extended ToxTracker Assay Discriminates Between Induction of DNA Damage, Oxidative Stress, and Protein Misfolding. *Toxicol Sci*. 150(1):190-203.

Heringa MB, Harmsen DJH, Beerendonk EF, Reus AA, Krul CAM, Metz DH, Ijpelaar GF (2011) Formation and removal of genotoxic activity during UV/H2O2-GAC treatment of drinking water. *Water Res* 45:366-374.

Houtman CJ, ten Broek R, Brouwer A. (2018) Steroid hormonal bioactivities, culprit natural and synthetic hormones and other emerging contaminants in waste water measured using bioassays and UPLC-tQ-MS. *Science of The Total Environment* 630:1492-501.

Jährig, J., Vredenburg, L., Wicke, D., Miehe, U., Sperlich, A. (2018) Capillary Nanofiltration under Anoxic Conditions as Post-Treatment after Bank Filtration. *Water*, 10(11), 1599.

Krue, A. (2018) Semi-quantitative non-target analysis of water with liquid chromatography/high-resolution mass spectrometry: How far are we? *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, <https://doi.org/10.1002/rcm.8208>

Kolkman A, Martijn BJ, Vughs D, Baken KA, van Wezel AP. Tracing nitrogenous disinfection byproducts after medium pressure UV water treatment by stable isotope labeling and high resolution mass spectrometry. *Environ Sci Technol*. 2015 Apr 7;49(7):4458-65.

Kolkman A, Schriks M, Brand W, Bäuerlein PS, van der Kooi MM, van Doorn RH, Emke E, Reus AA, van der Linden SC, de Voogt P, Heringa MB. Sample preparation for combined chemical analysis and in vitro bioassay application in water quality assessment. *Environ Toxicol Pharmacol*. 2013 Nov;36(3):1291-303.

Lee, M., Blum, L.C., Schmid, E., Fenner, K., von Gunten, U. (2017). "A computer-based prediction platform for the reaction of ozone with organic compounds in aqueous solution: kinetics and mechanisms." *Environ Sci Process Impacts*.

McEachran, A.D., Sobus, J.R., Williams, A.J. (2017). "Identifying known unknowns using the US EPA's CompTox Chemistry Dashboard." *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 409(7): 1729-1735.

Mechelke, J., Longrée, P., Singer, H., Hollender, J. (2019) Vacuum-assisted evaporative concentration combined with LC-HRMS/MS for ultra-trace-level screening of organic micropollutants in environmental water samples. *Anal Bioanal Chem*, pp. 1-13.

Murk AJ, Legler J, Denison MS, Giesy JP, van de Guchte C, Brouwer A. Chemical-activated luciferase gene expression (CALUX): a novel *in vitro* bioassay for Ah receptor active compounds in sediments and pore water. *Toxicol Sci (Fundam Appl Toxicol)*. 1996 Sep;33(1):149-60.

Pieterse, B., Felzel, E., Winter, R., Burg B. van der, Brouwer, A. (2013). PAH-CALUX, an Optimized Bioassay for AhR-Mediated Hazard Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) as Individual Compounds and in Complex Mixtures. *Environ Sci Technol* 47 (20): 11651-9.

Schriks, M., Murk, T., Hofs, B., Wols, B., "DPWE Robuustheid: toepassen van bio-assays," KWR 2016.018 (2016).

Schollée, J.E., Schymanski, E.L., Avak, S.E., Loos, M., Hollender, J., Schollee, J. E., et al. (2015). "Prioritizing Unknown Transformation Products from Biologically-Treated Wastewater Using High-Resolution Mass Spectrometry, Multivariate Statistics, and Metabolic Logic." *Anal Chem* 87(24): 12121-12129.

Schymanski, E. L. and A. J. Williams (2017). "Open Science for Identifying "Known Unknown" Chemicals." *Environ Sci Technol* 51(10): 5357-5359.

Sonneveld, E., Jansen, H.J., Riteco, J.A., Brouwer, A., van der Burg, B. (2005) Development of androgen- and estrogen-responsive bioassays, members of a panel of human cell line-based highly selective steroid-responsive bioassays. *Toxicol Sci* 83 (1): 136-48.

Van der Linden, S.C., von Bergh, A.R., van Vught-Lussenburg, B.M., Jonker, L.R., Teunis, M., Krul, C.A., van der Burg, B. (2014) Development of a panel of high-throughput reporter-gene assays to detect genotoxicity and oxidative stress. *Mutat Res Genet Toxicol Environ Mutagen* 760: 23-32.

Van der Oost R, Sileno G, Suárez-Muñoz M, Nguyen MT, Besselink H, Brouwer A. SIMONI (smart integrated monitoring) as a novel bioanalytical strategy for water quality assessment: Part i-model design and effect-based trigger values. *Environ Toxicol Chem.* 2017 Sep;36(9):2385-2399.

Bijlage I Stofeigenschappen

IN TABEL I-1 WORDEN DE STOFEIGENSCHAPPEN (MOLECUULGEWICHT, LOG K_{ow} , LOG D, OPLOSBAARHEID, LADING, pK_a EN VERVLUCHTING) WEERGEGEVEN VOOR DE VERSCHILLENDE GEDOSEERDE ORGANISCHE MICROVERONTREINIGINGEN

Organische microverontreiniging	Molecuul gewicht (g/mol)	Log K_{ow} ^a	Oplosbaarheid bij 25 °C (mg/L) ^b	Log D pH 7,4 ^c	Lading pH 7 ^c	pK_a ^c	Vervluchting uit rivier water, $t_{1/2}$ (dagen)
Acesulfaam-K	201,2	-	-	-3,06	-1	3,02	-
AMPA	186,2	-3.52	$2,2 \cdot 10^4$	-3,1	-1	3,02	$6,7 \cdot 10^{10}$
Aniline	93,1	0,90	$2,1 \cdot 10^4$	1,2	N	4,6	11,7
Barbital	184,2	0,65	$1,5 \cdot 10^4$	-5,4	2Z	-	$9,2 \cdot 10^7$
1H-benzotriazool	119,1	1,44	5957	1,28	0	0,22;9,04	181,2
Carbamazepine	236,3	2,45	17,7	2,77	0	15,96	$3,5 \cdot 10^5$
Carbendazim	191,2	1,52	2441	1,8	0	4,28;9,7	$1,6 \cdot 10^6$
Diatrizoic acid	613,9	-	-	-0,63	-1	2,17	-
Diclofenac	296,1	4,51	4,5	1,1	-1	4,00	$8,9 \cdot 10^6$
Dimethenamid	275,8	2,15	247	2,92	0	-	494,1
Dimethomorf	387,9	2,68	18,72	3,28	0	-0,46	$4,8 \cdot 10^{10}$
1,3-dimethylbenzeen (m-xyleen)	106,2	3,20	207,2	3,00	-	-	0,05
1,4-dimethylbenzeen (p-xyleen)	106,2	3,15	228,6	3,00	-	-	0,05
EDTA	292,2	-3.86	$2,3 \cdot 10^5$	-14,74	-3,1	1,5;7,52	$3,6 \cdot 10^{18}$
Fenobarbital	232,2	1,47	1644	-4,5	2Z	1,0;2,7	$2,3 \cdot 10^9$

Furosemide	330,7	2,03	149,3	-1	-1	4,3; 9,8	$1,1 \cdot 10^{11}$
Gabapentine	171,2	-1,10	4491	-0,5	Z	4,6; 9,9	$3,4 \cdot 10^6$
GenX (HFPO-DA)	330,1	3,66	15,17				0,3
Glyfosaat	169,1	-4,00	$1 \cdot 10^6$	-7,26	-1,8	-0,58;9,56	$7,8 \cdot 10^{13}$
Guanylurea	102,1	-3,57	$1 \cdot 10^6$				$10,0 \cdot 10^9$
HMMM	390,4	1,61	149,3				$1,7 \cdot 10^7$
Hydrochloorthiazide	297,7	-0,07	1292	-0,7	N	9,1;9,8;11	$9,6 \cdot 10^6$
Melamine	126,1	-1,37	$1 \cdot 10^6$	-2,34	1	9,56	$1,5 \cdot 10^9$
Metformine	129,2	-1,40	$1 \cdot 10^6$	-5,62	2	12,3	$3,6 \cdot 10^{10}$
4-methyl-1H-benzotriazool	136,2	-	-	1,8	0	0,47;9,29	-
5-methyl-1H-benzotriazool	133,2	1,71	3069	1,8	0	0,45;9,12	173,8
Propranolol	259,3	3,48	228	0,3	+1	9,7	$4,9 \cdot 10^7$
Pyrazool	68,1	0,26	$8,2 \cdot 10^4$	0,3	N	2,2	5,5
Sucralose	397,6	-1,00	$2,3 \cdot 10^4$	0,1	N	11,9; ..	$1,2 \cdot 10^{14}$
Terbuthylazine	229,7	3,21	55,4	1	+1	3,7;6,9;8,0	994
Tetraglyme	222,3	-1,03	$2,5 \cdot 10^5$	0,06	N	-	$3,5 \cdot 10^9$
TFA	114,0	0,50	$9,7 \cdot 10^4$	-2,62	-1	0,95	234,7
Tiamuline	493,7	4,75	0,7	2,3	+1	9,5	$1,3 \cdot 10^{11}$
TPPO	278,3	2,83	62,8	4,76	N	-	$7,7 \cdot 10^4$
Tramadol	263,4	2,63	1151	0,62	+1	9,2;13,8	$2,6 \cdot 10^6$
Urotropine	140,2	-4,15	$1 \cdot 10^6$	0	N	..;5,9	$1,8 \cdot 10^4$

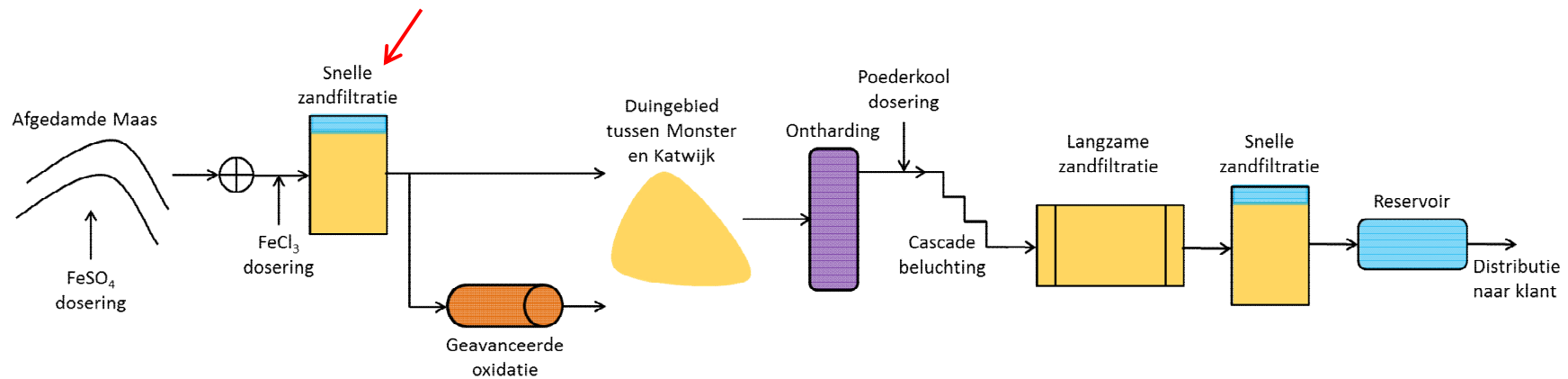
^a Indien beschikbaar is de experimenteel verkregen Log K_{ow} weergegeven. Anders wordt de benadering met behulp van KOWWIN v1.67 weergegeven (Episuite)

^b Oplosbaarheid bepaald met behulp van WSKOW v1.41 (Episuite)

^c <http://chemicalize.com>, pKa is strongest basic/acidic pKa

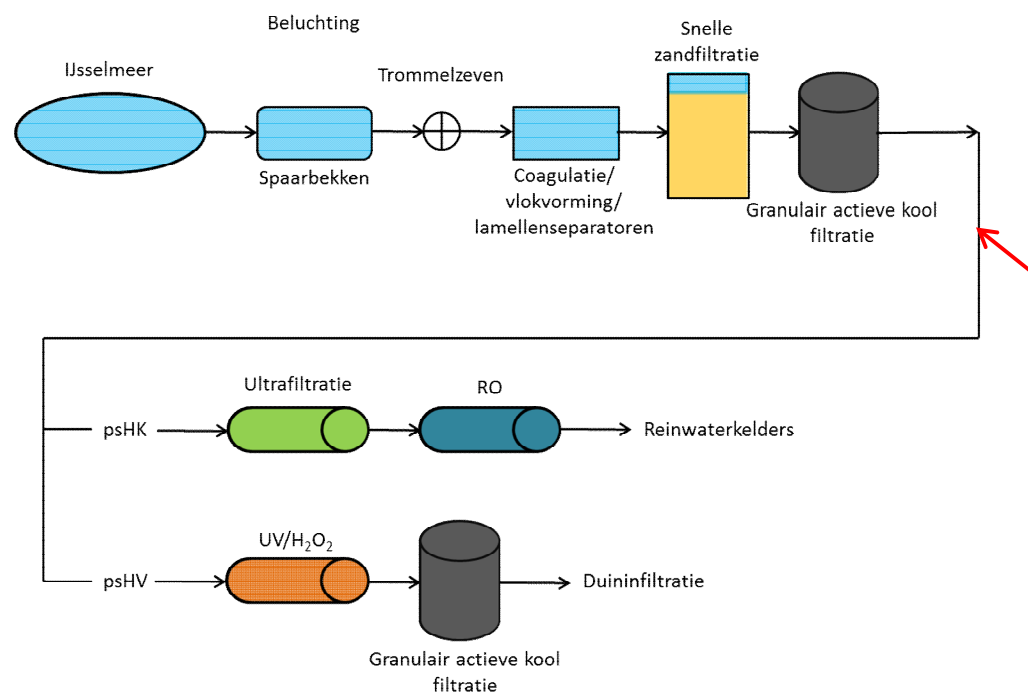
Bijlage II Bijlage complete zuiveringsschema's drinkwaterbedrijven

II.1 Dunea



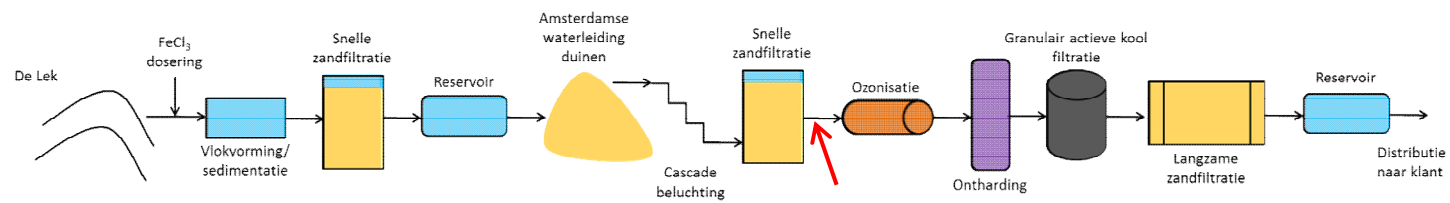
FIGUUR II-1 ZUIVERINGSSCHEMA DUNEA (RODE PIJL GEEFT AAN WAAR HET WATER DAT GEBRUIKT IS ALS INFLUENT VOOR DE DOSEERPROEVEN IS AFGETAPT)

II.2 PWN



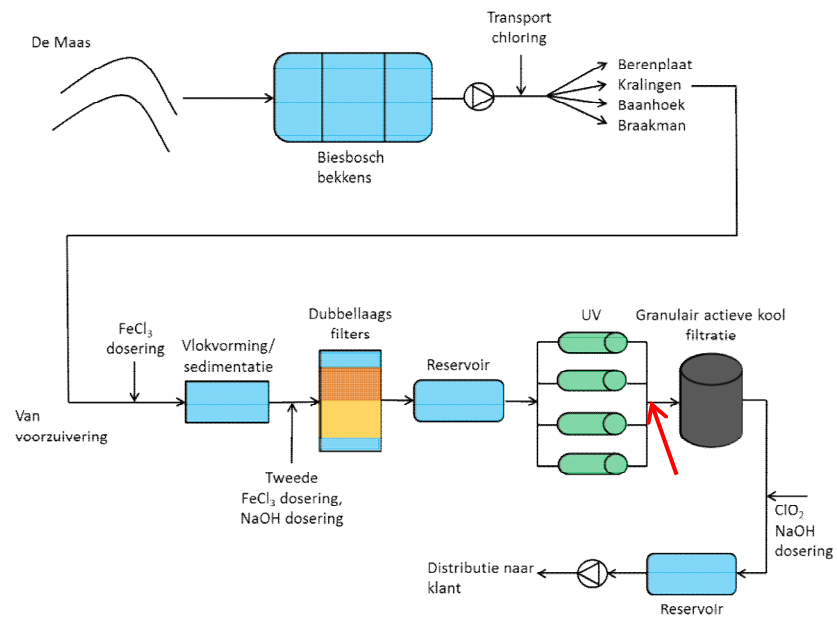
FIGUUR II-2 ZUIVERINGSSCHEMA PWN (RODE PIJL GEEFT AAN WAAR HET WATER DAT GEBRUIKT IS ALS INFLUENT VOOR DE DOSEERPROEVEN IS AFGETAPT)

II.3 Waternet



FIGUUR II-3 ZUIVERINGSSHEMA WATERNET (RODE PIJL GEEFT AAN WAAR HET WATER DAT GEBRUIKT IS ALS INFLUENT VOOR DE DOSEERPROEVEN IS AFGETAPT)

II.4 Evides



FIGUUR II-4 ZUIVERINGSCHEMA EVIDES (RODE PIJL GEEFT AAN WAAR HET WATER DAT GEBRUIKT IS ALS INFLUENT VOOR DE DOSEERPROEVEN IS AFGETAPT)

Bijlage III OMV verwijdering na elk zuiveringsproces afzonderlijk

III.1 Dunea

Figuur III-1 (log verwijdering) en III-2 (% verwijdering) geven de verwijdering van de gedoseerde OMVs weer zowel per proces alsook na de gehele zuiveringstrein.

Tiamuline, propranolol, carbamazepine, aniline, furosemide en diclofenac zijn na het O_3/H_2O_2 proces al verwijderd tot onder de rapportagegrens. Dit betekent dat de verwijdering van deze stoffen in het opvolgende UV/ H_2O_2 proces niet bepaald kan worden. Dit wil echter niet zeggen dat deze stoffen niet verwijderd kunnen worden met deze processen.

Dimethenamid wordt voor ongeveer 95% (LV = 1,3) verwijderd in het O_3/H_2O_2 proces. In het opvolgende UV/ H_2O_2 proces wordt dimethenamid verder verwijderd tot onder de rapportagegrens. Daarom is deze stof eveneens met een * gemarkeerd achter de stofnaam in Figuur III-1 en III-2.

III.2 PWN

Figuur III-3 (log verwijdering) en III-4 (% verwijdering) geven de verwijdering van de gedoseerde OMVs weer zowel per proces alsook na de gehele zuiveringstrein.

Aniline, tetraglyme, barbital, HMMM, furosemide, tiamuline, dimethenamid en diclofenac worden verwijderd tot op of onder de rapportagegrens in het UV/ H_2O_2 proces. De verwijdering van deze stoffen met actief-koolfiltratie is dus niet te bepalen.

Een aantal stoffen wordt beter verwijderd met UV/ H_2O_2 dan met BAKF, namelijk: diatrizoic acid, acesulfaam-K, carbendazim, hydrochloorthiazide, 1H-benzotriazool, tramadol, 4-methyl-1H-benzotriazool, fenobarbital, carbamazepine, TPPO, dimethomorf, terbutylazine. Dit in tegenstelling tot metformine, dat een hoger verwijderingsrendement laat zien met BAKF dan met UV/ H_2O_2 .

Melamine, GenX en TFA worden niet verwijderd met UV/ H_2O_2 . Dit komt overeen met de resultaten van Dunea. Melamine en GenX worden nog deels verwijderd door de actief-kool kolom, maar TFA nagenoeg niet.

III.3 Evides

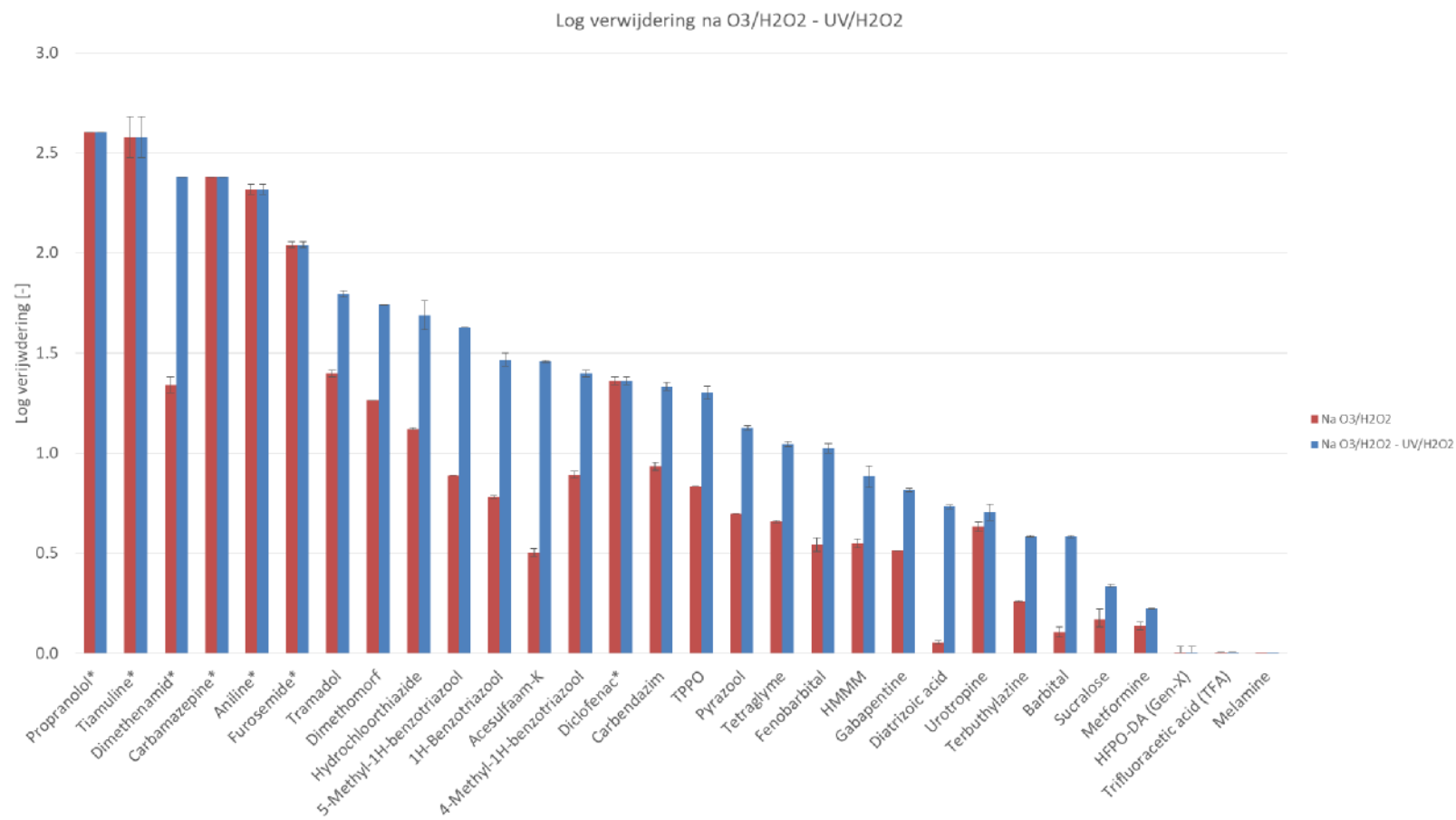
Figuur III-5 (log verwijdering) en III-6 (% verwijdering) geven de verwijdering van de gedoseerde OMVs weer na behandeling met voorbeladen kool voor een EBCT van 10 minuten en een EBCT van 20 minuten.

Indien het verschil in verwijdering tussen een EBCT van 10 minuten en 20 minuten kleiner of gelijk is aan 10%, wordt dit als verwaarloosbaar gezien in verband met de meeton nauwkeurigheid. Voor 22 van de 33 stoffen die gedetecteerd zijn in de voeding is dit verschil in verwijdering tussen een EBCT van 10 minuten en 20 minuten kleiner of gelijk aan 10%. Voor een aantal stoffen zoals tetraglyme, pyrazool, glyfosaat, barbital, acesulfaam-K, gabapentine, HMMM, AMPA, diatrizoïnezuur, Gen-X en urotropine resulteert een langere contacttijd wel in een verbeterde verwijdering (11,8 – 31,5% meer). Deze stoffen adsorberen

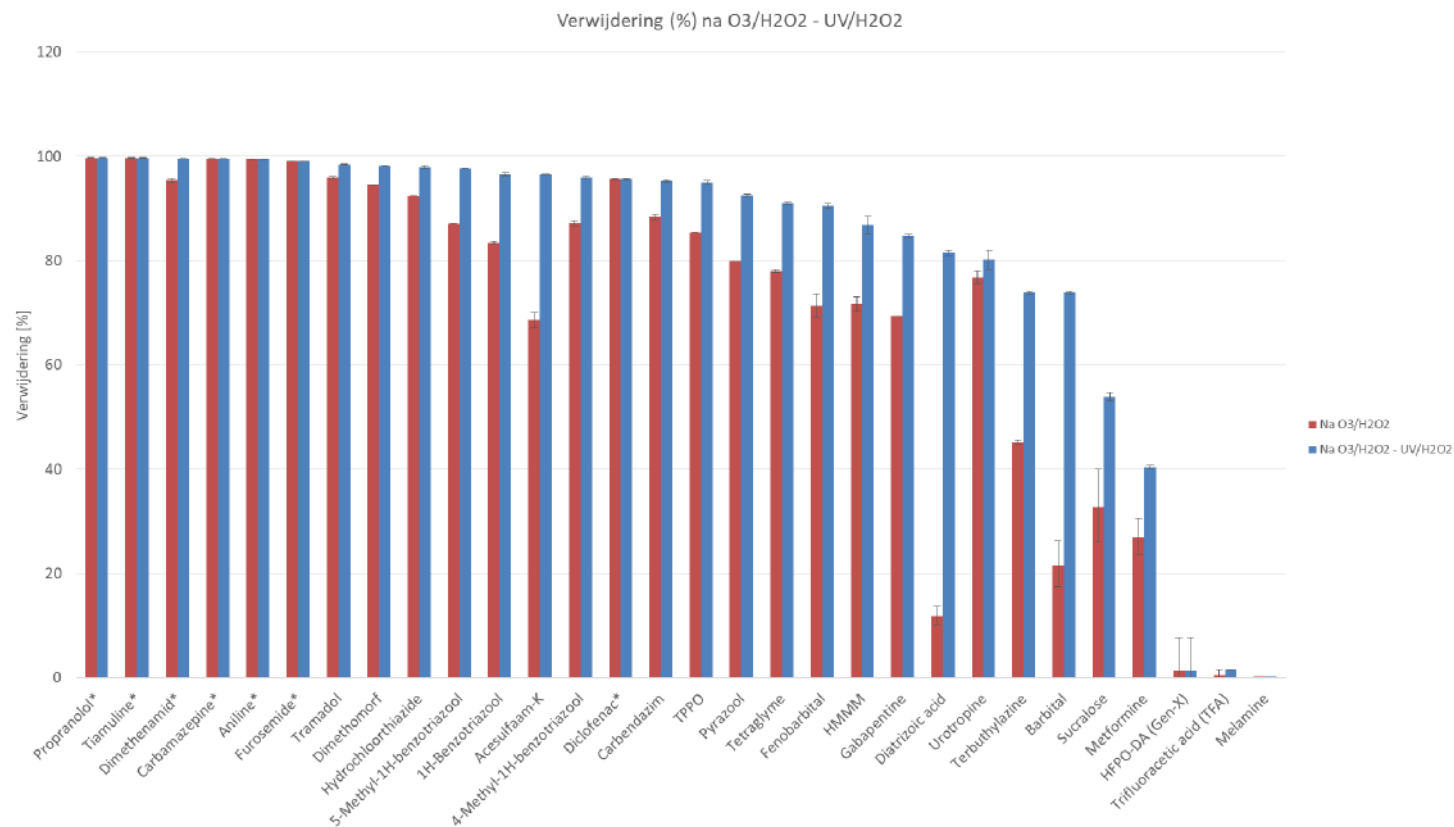
mogelijk minder goed waardoor een langere tijd het mogelijk maakt om beter aan de kool te hechten.

III.4 Waternet

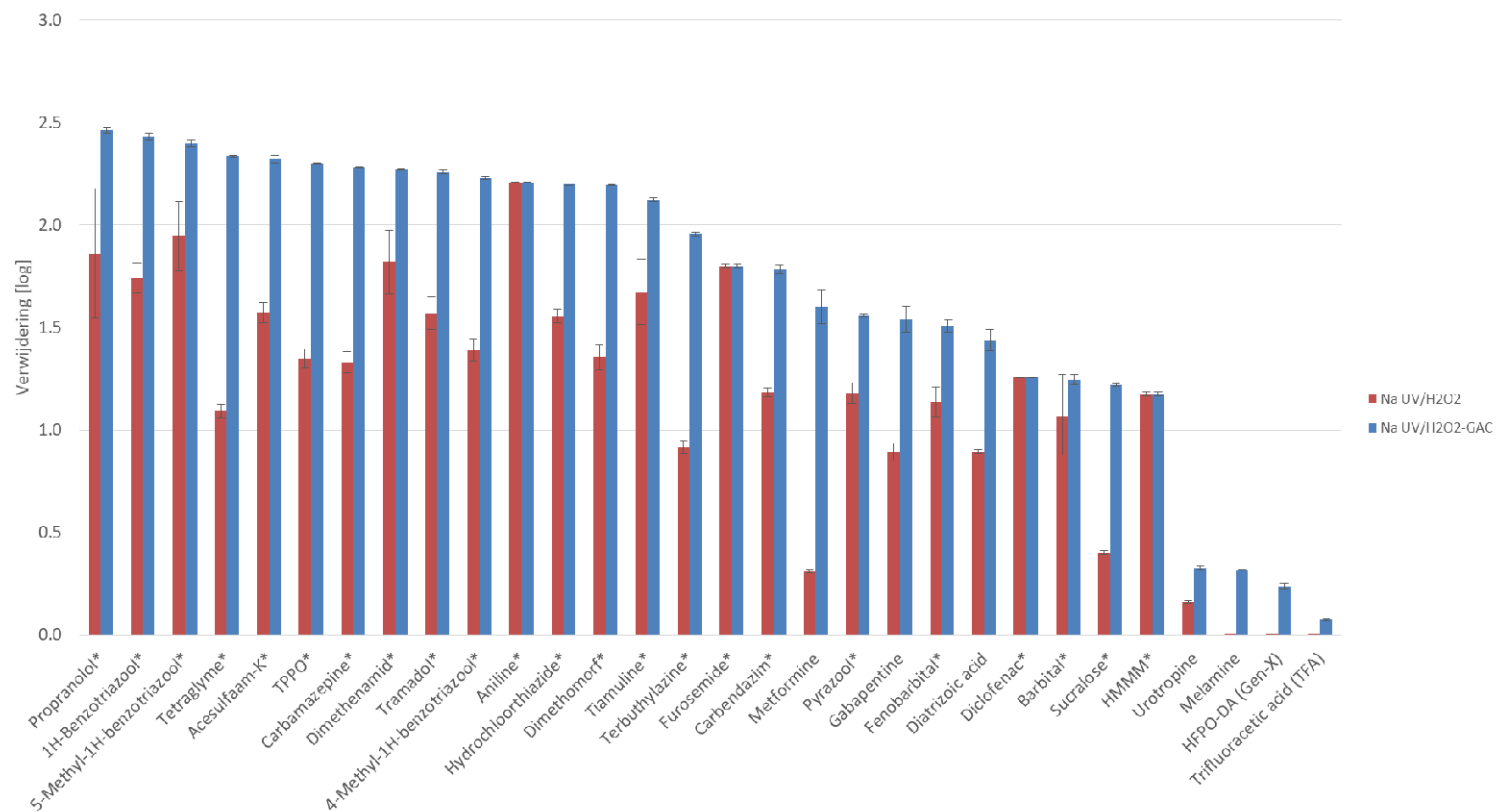
Een aantal stoffen (1-H-benzotriazool, 4-methyl-1H-benzotriazool, 5-methyl-1H-benzotriazool, m/p-Xyleen, metformine, TPPO, terbutylazine, acesulfaam-K, tetraglyme, pyrazool, fenobarbital, gabapentine, sucralose, melamine, barbital) worden in mindere mate met het ozon proces verwijderd, maar wel aanzienlijk met actief-koolfiltratie. Voor de stoffen die al tot onder de detectiegrens worden verwijderd met ozon, is het effect van actief-koolfiltratie niet meer vast te stellen.



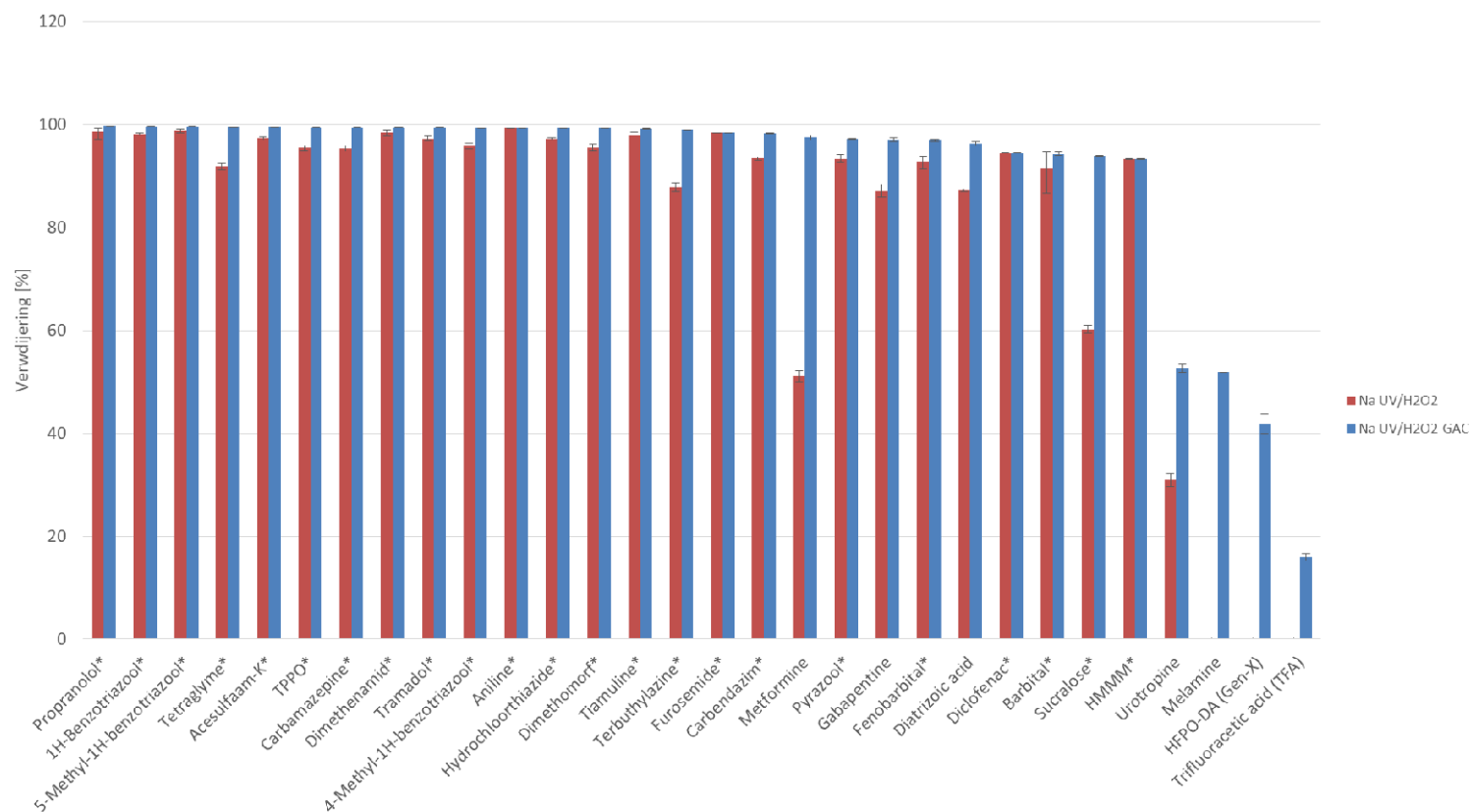
FIGUUR III-1 VERWIJDERING (LOG) VAN DE GEDOSEERDE OMVS NA BEHANDELING MET O₃/H₂O₂ EN DE COMBINATIE VAN O₃/H₂O₂ - UV/H₂O₂, FOUTENBALKEN GEVEN DE MINIMALE EN MAXIMALE VERWIJDERING AAN GEMETEN MET DE DUPLO ANALYSES



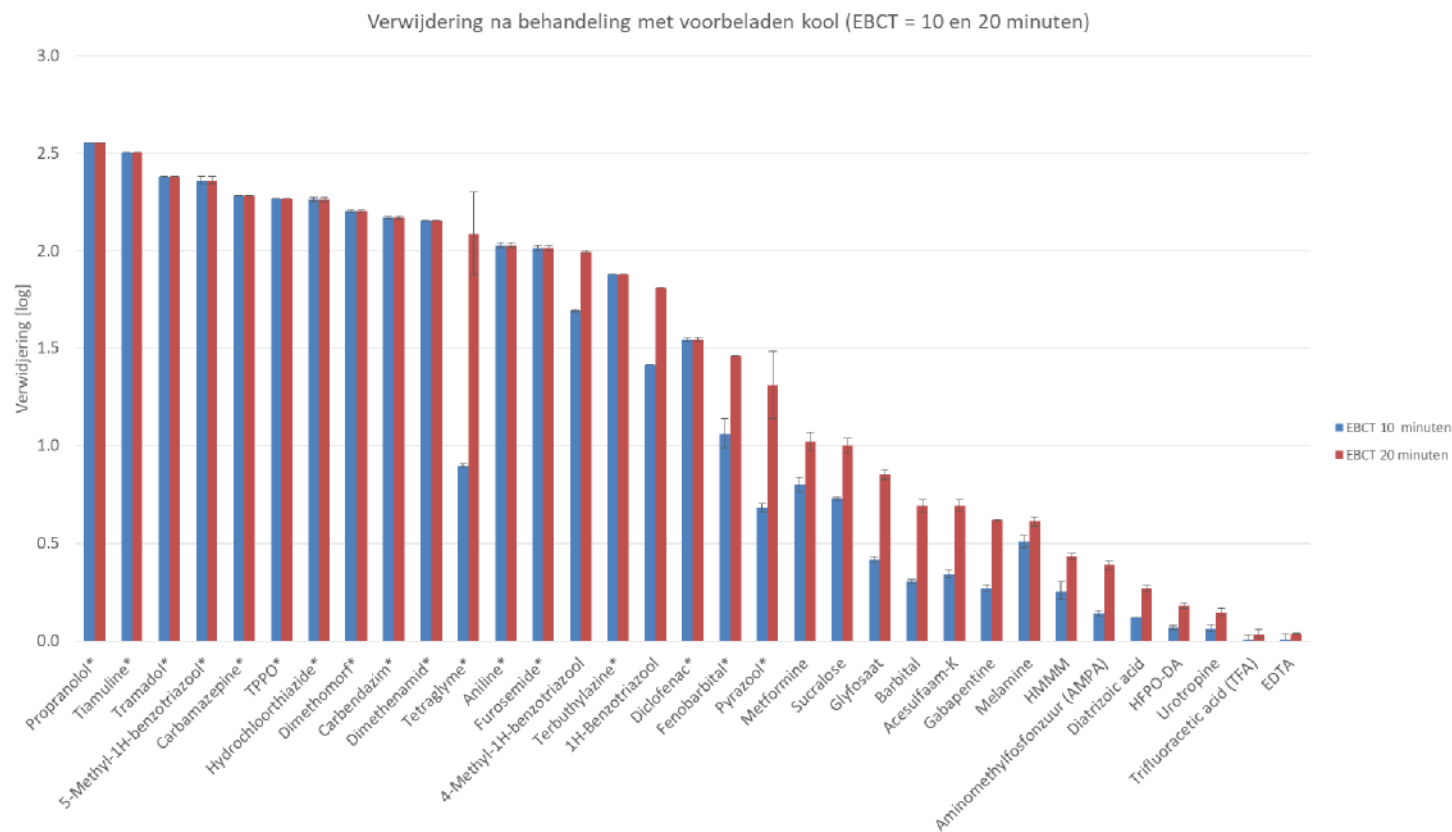
FIGUUR III-2 VERWIJDERING (%) VAN GEDOSEERDE OMVS NA BEHANDELING MET O₃/H₂O₂ EN DE COMBINATIE VAN O₃/H₂O₂ - UV/H₂O₂, FOUTENBALKEN GEVEN DE MINIMALE EN MAXIMALE VERWIJDERING AAN GEMETEN MET DE DUPLO ANALYSES



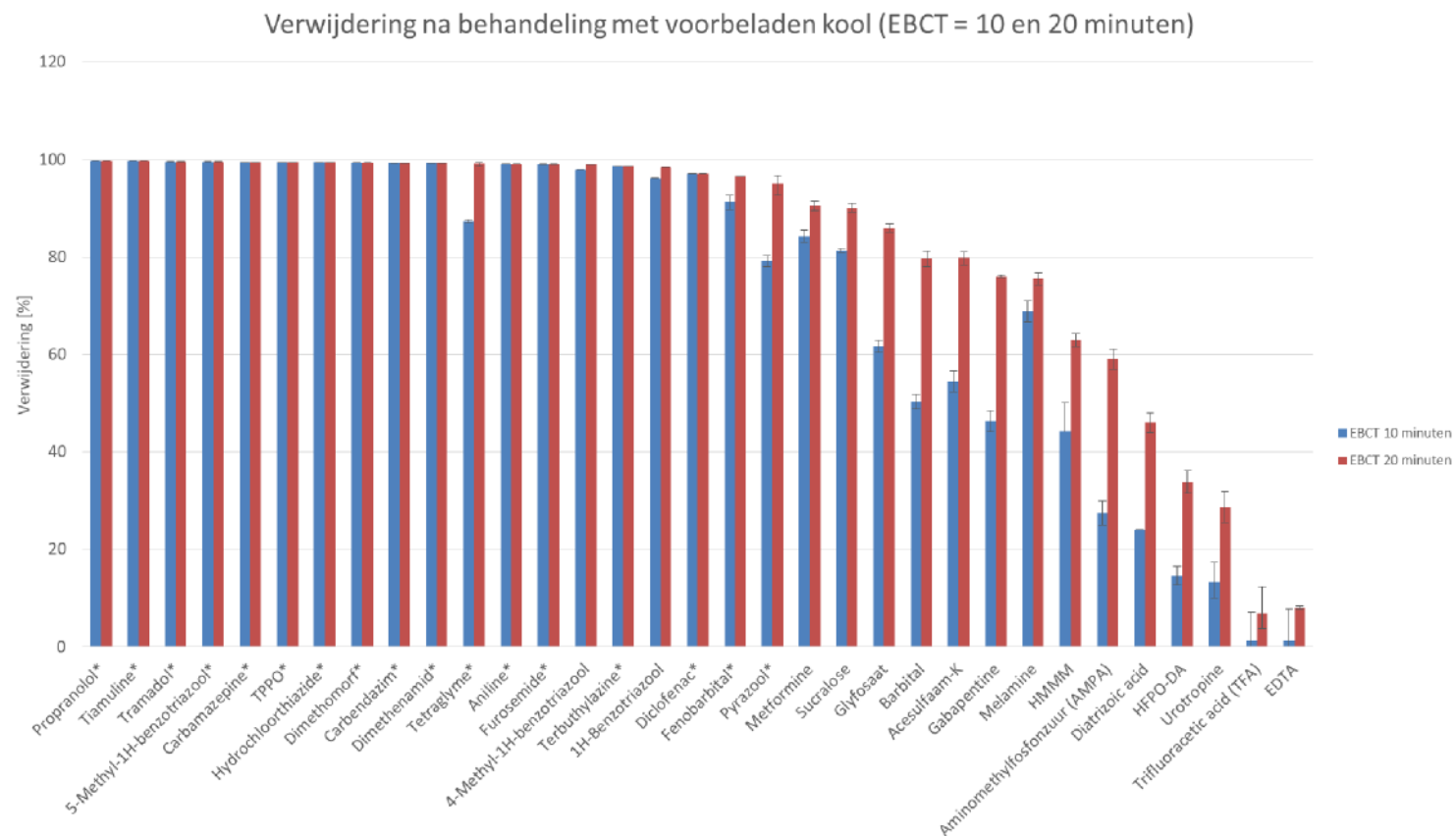
FIGUUR III-3 VERWIJDERING (LOG) VAN GEDOSEERDE OMVS NA BEHANDELING MET UV/H2O2 EN DE COMBINATIE VAN UV/H2O2 - BAKF, FOUTENBALKEN GEVEN DE MINIMALE EN MAXIMALE VERWIJDERING AAN GEMETEN MET DE DUPLO ANALYSES



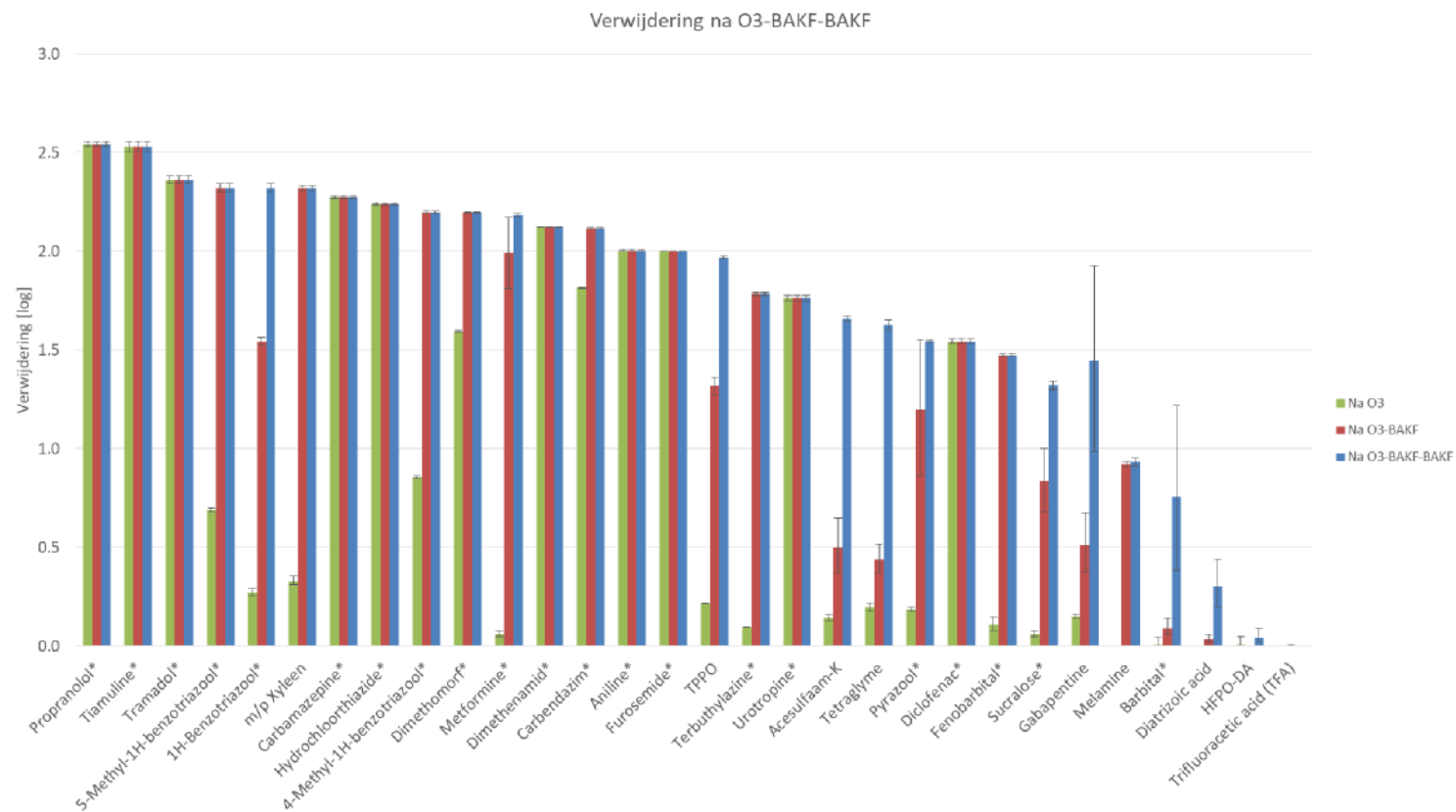
FIGUUR III-4 VERWIJDERING (%) VAN GEDOSEERDE OMVS NA BEHANDELING MET UV/H₂O₂ EN DE COMBINATIE VAN UV/H₂O₂ - BAKF, FOUTENBALKEN GEVEN DE MINIMALE EN MAXIMALE VERWIJDERING AAN GEMETEN MET DE DUPLO ANALYSES



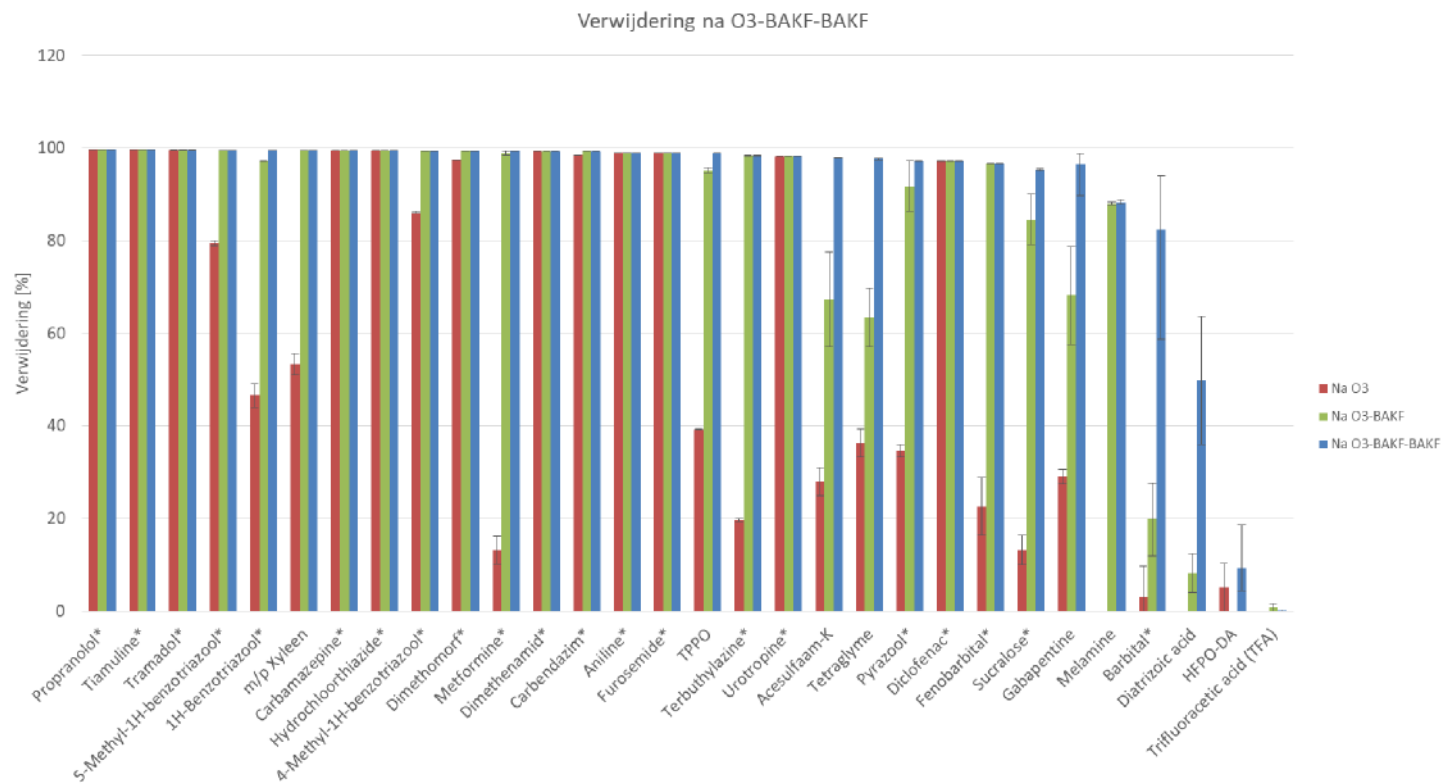
FIGUUR III-5 VERWIJDERING (LOG) VAN GEDOSEERDE OMVS NA BEHANDELING MET VOORBELADEN KOOL NA EBCT = 10 MINUTEN EN EBCT = 20 MINUTEN, FOUTENBALKEN GEVEN DE MINIMALE EN MAXIMALE VERWIJDERING AAN GEMETEN MET DE DUPLO ANALYSES



FIGUUR III-6 VERWIJDERING (%) VAN GEDOSEERDE OMVS NA BEHANDELING MET VOORBELADEN KOOL NA EBCT = 10 MINUTEN EN EBCT = 20 MINUTEN, FOUTENBALKEN GEVEN DE MINIMALE EN MAXIMALE VERWIJDERING AAN GEMETEN MET DE DUPLO ANALYSES

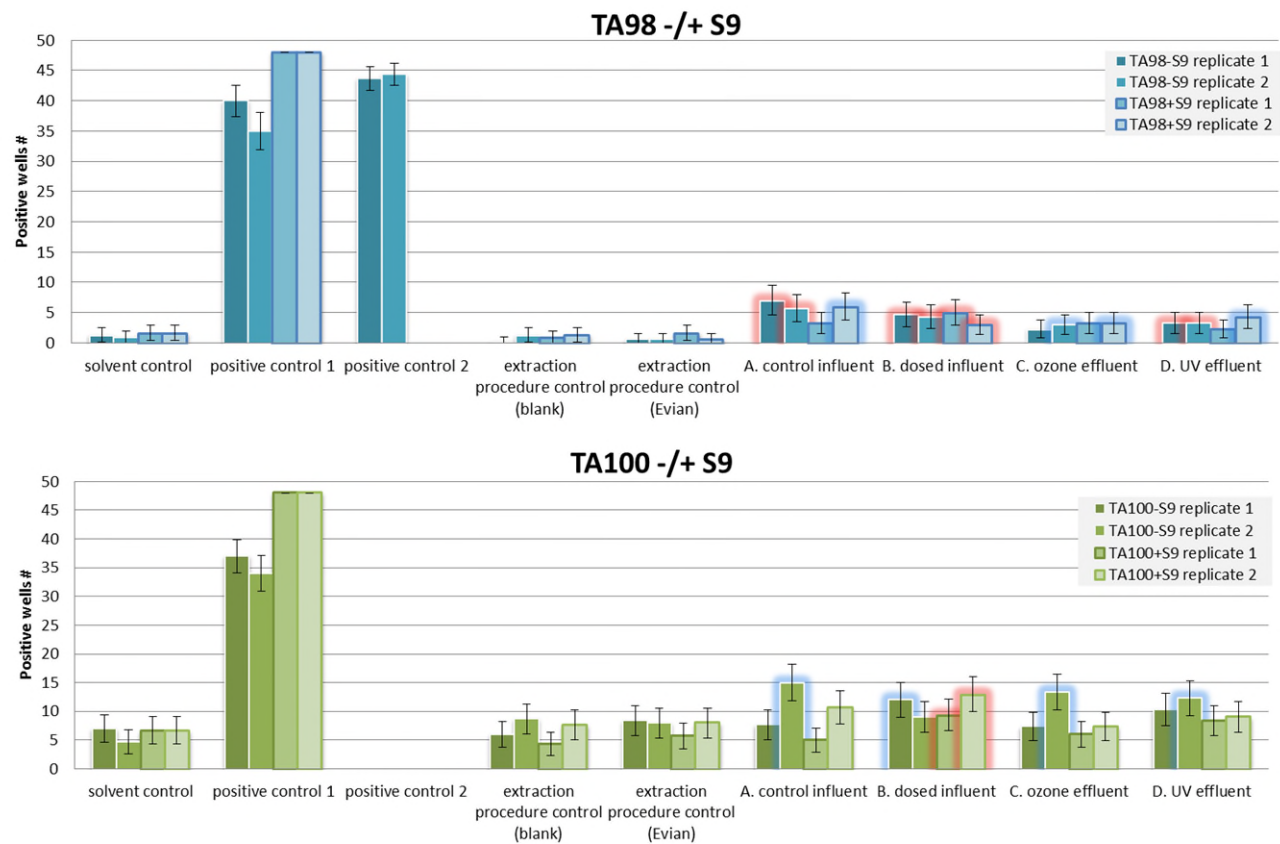


FIGUUR III-7 VERWIJDERING (LOG) VAN GEDOSEERDE OMVS NA BEHANDELING MET O3, O3-BAKF EN O3-BAKF-BAKF, FOUTENBALKEN GEVEN DE MINIMALE EN MAXIMALE VERWIJDERING AAN GEMETEN MET DE DUPLO ANALYSES

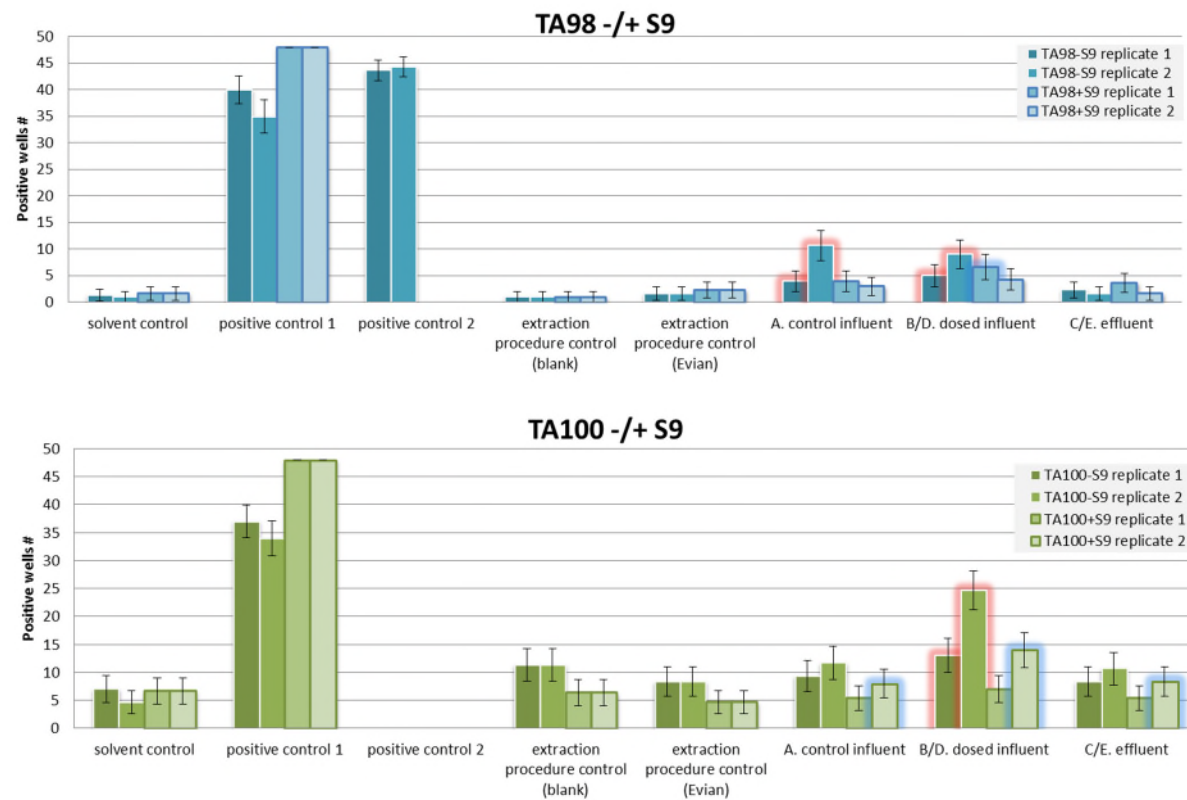


FIGUUR III-8 VERWIJDERING (%) VAN GEDOSEERDE OMVS NA BEHANDELING MET O3, O3-BAKF EN O3-BAKF-BAKF, FOUTENBALKEN GEVEN DE MINIMALE EN MAXIMALE VERWIJDERING AAN GEMETEN MET DE DUPLO ANALYSES

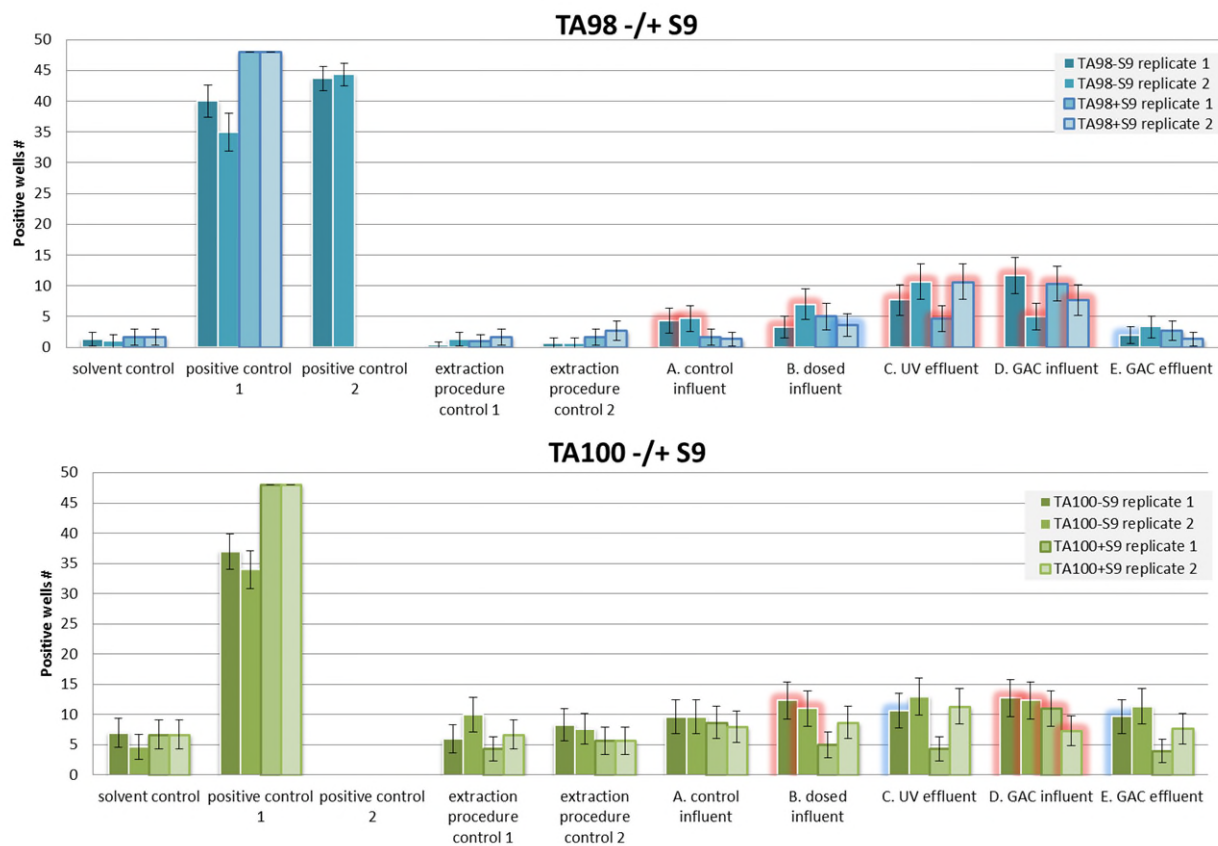
Bijlage IV Resultaten bioassays



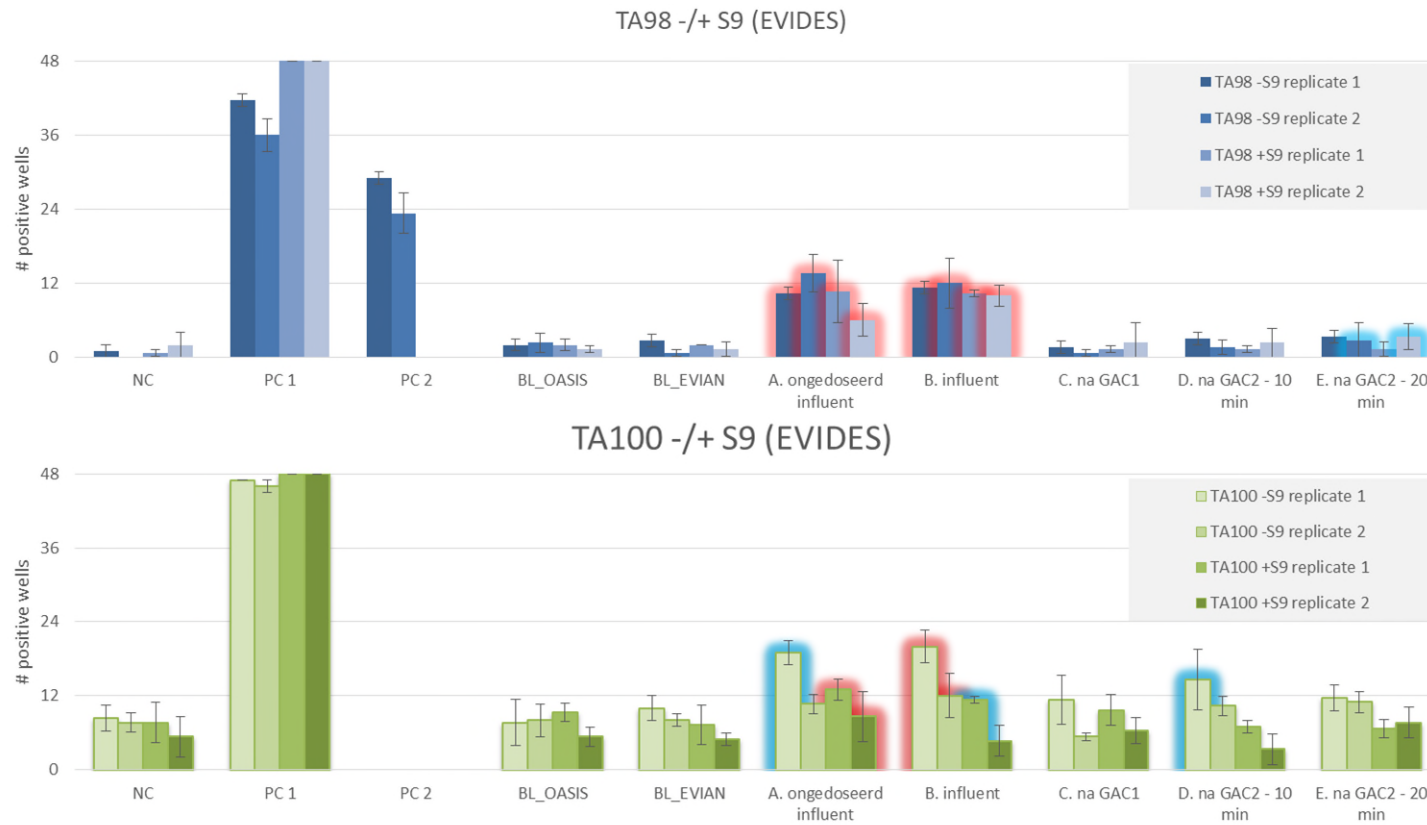
FIGUUR IV-2 RESULTATEN (DUNEA) VAN DE AMES FLUCTUATIE TEST IN TA98 ± S9 (BOVEN) EN TA100 ± S9 (ONDER) (GEMIDDELDE VAN METING IN TRIPLO), RESULTATEN VAN DUPLICATE MONSTERS STAAN NAAST ELKAAR. BLAUWE OMLIJSTING DUIDT OP EEN STATISTISCH SIGNIFICANT EFFECT (AFWIJKEND VAN EVIAN CONTROLE). EEN RODE OMLIJSTING GEEFT AAN DAT DIT EFFECT VOOR BEIDE DUPLICATE MONSTERS IS WAARGENOMEN. VOOR MONSTERCODES ZIE TABEL 4-2.



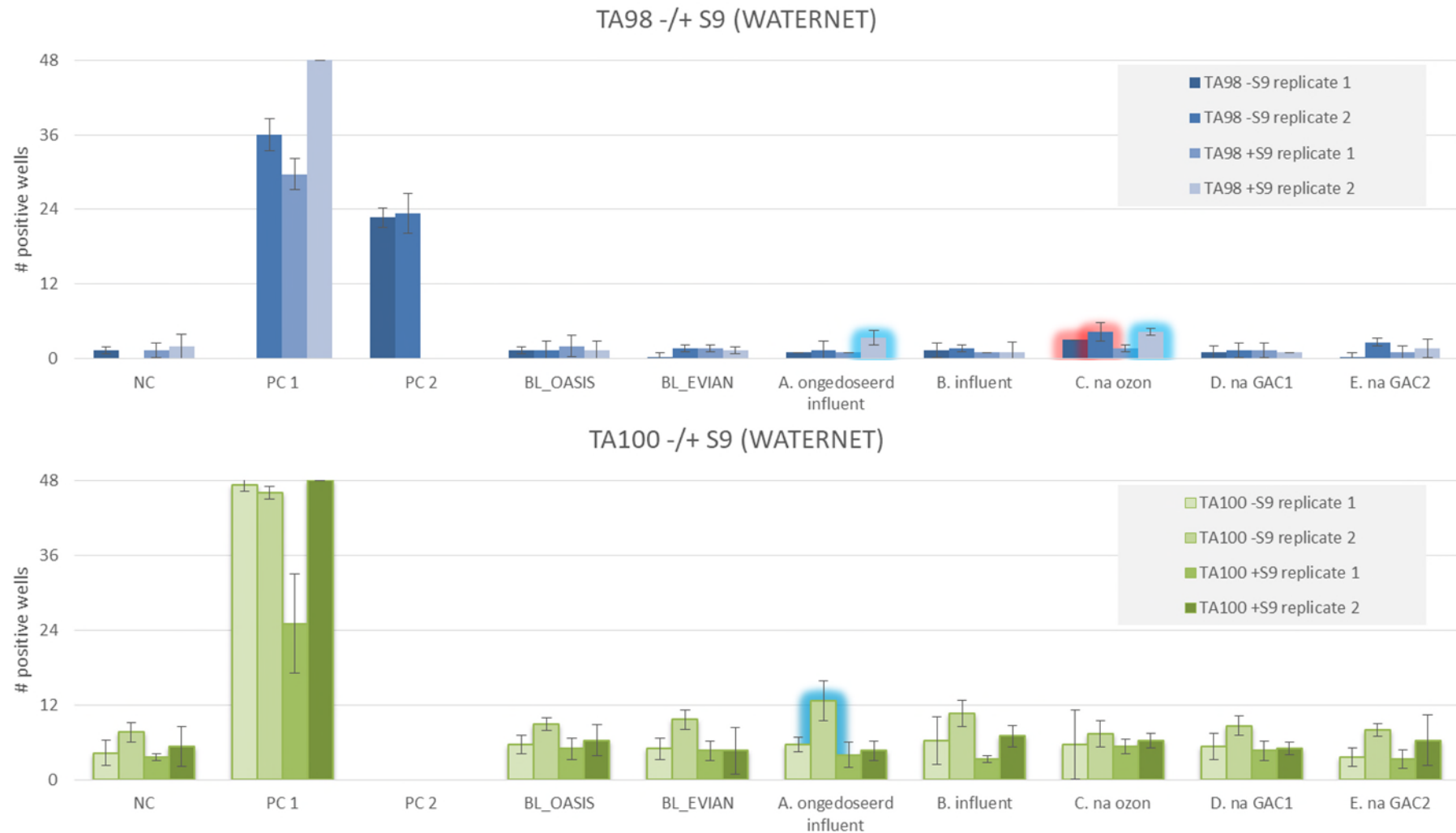
FIGUUR IV-4 RESULTATEN (PWN UF-RO) VAN DE AMES FLUCTUATIE TEST IN TA98 ± S9 (BOVEN) EN TA100 ± S9 (ONDER) (GEMIDDELDE VAN METING IN TRIPLO), RESULTATEN VAN DUPLICATE MONSTERS STAAN NAAST ELKAAR. BLAUWE OMLIJSTING DUIDT OP EEN STATISTISCH SIGNIFICANT EFFECT (AFWIJKEND VAN EVIAN CONTROLE). EEN RODE OMLIJSTING GEEFT AAN DAT DIT EFFECT VOOR BEIDE DUPLICATE MONSTERS IS WAARGENOMEN. VOOR MONSTERCODES ZIE TABEL 4-5.



FIGUUR IV-6 RESULTATEN (PWN UV/H₂O₂) VAN DE AMES FLUCTUATIE TEST IN TA98 ± S9 (BOVEN) EN TA100 ± S9 (ONDER) (GEMIDDELDE VAN METING IN TRIPLO), RESULTATEN VAN DUPLICATE MONSTERS STAAN NAAST ELKAAR. BLAUWE OMLIJSTING DUIDT OP EEN STATISTISCH SIGNIFICANT EFFECT (AFWIJKEND VAN EVIAN CONTROLE). EEN RODE OMLIJSTING GEEFT AAN DAT DIT EFFECT VOOR BEIDE DUPLICATE MONSTERS IS WAARGENOMEN. VOOR MONSTERCODES ZIE TABEL 4-10.



FIGUUR IV-8 RESULTATEN (EVIDES) VAN DE AMES FLUCTUATIE TEST IN TA98 $\pm$ S9 (BOVEN) EN TA100 $\pm$ S9 (ONDER) (GEMIDDELDE VAN METING IN TRIPLO), RESULTATEN VAN DUPLICATE MONSTERS STAAN NAAST ELKAAR. BLAUWE OMLIJSTING DUIDT OP EEN STATISTISCH SIGNIFICANT EFFECT (AFWIJKEND VAN EVIAN CONTROLE). EEN RODE OMLIJSTING GEEFT AAN DAT DIT EFFECT VOOR BEIDE DUPLICATE MONSTERS IS WAARGENOMEN. VOOR MONSTERCODES ZIE TABEL 4-17.



FIGUUR IV-10 RESULTATEN (WATERNET) VAN DE AMES FLUCTUATIE TEST IN TA98 ± S9 (BOVEN) EN TA100 ± S9 (ONDER) (GEMIDDELDE VAN METING IN TRIPLO), RESULTATEN VAN DUPLICATE MONSTERS STAAN NAAST ELKAAR. BLAUWE OMLIJSTING DUIDT OP EEN STATISTISCH SIGNIFICANT EFFECT (AFWIJKEND VAN EVIAN CONTROLE). EEN RODE OMLIJSTING GEEFT AAN DAT DIT EFFECT VOOR BEIDE DUPLICATE MONSTERS IS WAARGENOMEN (IN DIT GEVAL KAN NIET WORDEN UITGESLOTEN DAT DEZE WAARNEMING VALS POSITIEF IS IN RELATIE TOT VERSNELDE CELDELING). VOOR MONSTERCODES ZIE (TABEL 4-21).

Bijlage V Controle influentconcentraties

V.1 Algemeen

Ter controle zijn de OMV concentraties zoals gedoseerd in het influent vergeleken met de beoogde concentraties. De afwijking is als volgt berekend (zie Vergelijking III.1):

$$\text{Afwijking (\%)} = \frac{(C_{\text{gedoseerd}} - C_{\text{van nature aanwezig}}) - C_{\text{doel}}}{C_{\text{doel}}} \cdot 100\% \quad \text{Vg. III.1}$$

Waarin:

$C_{\text{gedoseerd}}$	=	concentratie OMV in gedoseerde influent	[µg/L]
$C_{\text{van nature aanwezig}}$	=	concentratie OMV van nature aanwezig in influent	[µg/L]
C_{doel}	=	beoogde concentratie OMV in influent	[µg/L]
Afwijking	=	afwijking van beoogde OMV concentratie	[%]

Indien de OMV concentratie in het ongedoseerde influent niet geanalyseerd was, is hiervoor niet gecorrigeerd ($C_{\text{van nature aanwezig}} = 0$). Indien de OMV concentratie in het ongedoseerde influent <detectielimiet was, is hiervoor niet gecorrigeerd ($C_{\text{van nature aanwezig}} = 0$).

V.2 Dunea

Tabel IV-1 (voor test 1) en IV-2 (voor test 2) geeft een overzicht van de beoogde concentratie OMV in het influent (beoogde concentratie in µg/L), de van nature aanwezige concentratie OMV in het influent (DUN-INF-GD-1), de daadwerkelijke gedoseerde concentratie in het influent (DUN-INF-DOS-1) en tenslotte de mate waarin wordt afgeweken van de beoogde gedoseerde concentratie OMV (afwijking test #).

TABEL IV-1 OVERZICHT VAN BEOOGDE CONCENTRATIE, CONCENTRATIE VAN NATURE AANWEZIG IN INFLUENT DE DAADWERKELIJK GEDOSEERDE CONCENTRATIE OMV, EN DE AFWIJING TOV DE BEOOGDE CONCENTRATIE VOOR TEST 1 VAN DUNEA

OMV	Beoogde concentratie (µg/L)	DUN-INF-GD-1 (µg/L)	DUN-INF-DOS-1 (µg/L)	Afwijking test 1 (%)
Diatrizoic acid	3	0,19	5,1	64
Aniline*	1	<0.01	1,1	10
Acesulfaam-K	10	0,67	13	23
Gabapentine	1	0,33	1,6	27
Carbendazim	1	0,02	0,41	-61
Hydrochloorthiazide	5	<0.05	5,2	4
Tetraglyme	3	0,04	4,0	32
Barbital	10	<1.0	11	10
1H-Benzotriazool	1	0,71	1,9	19
Sucralose	10	2,5	13	5
Tramadol	1	0,05	1,3	25

4-Methyl-1H-benzotriazool	1	0,36	1,2	-16
5-Methyl-1H-benzotriazool	1	0,17	1,7	53
Fenobarbital	10	<0.50	11	10
Propranolol*	1	<0.01	2,0	100
HMMM	3	0,25	0,27	-99
Carbamazepine*	1	0,09	1,2	11
Furosemide*	3	<0.03	1,7	-43
Tiamuline*	1	<0.01	2,4	140
TPPO	1	0,02	1,3	28
Dimethomorf	1	0,07	1,1	3
Terbuthylazine	1	0,03	0,57	-46
Dimethenamid*	1	<0.01	1,2	20
Diclofenac*	1	<0.01	0,11	-89
Pyrazool	10	<0.50	11	10
Melamine	5	3,6	9,1	10
Metformine	5	0,38	5,9	10
Urotropine	5	0,82	2,9	-58
HFPO-DA (Gen-X)	10	< 0,20	13	30
Trifluoroacetic acid (TFA)	5	not determined	6,5	30

TABEL IV-2 OVERZICHT VAN BEOOGDE CONCENTRATIE, CONCENTRATIE VAN NATURE AANWEZIG IN INFLUENT DE DAADWERKELIJK GEDOSEERDE CONCENTRATIE OMV, EN DE AFWIJING TOV DE BEOOGDE CONCENTRATIE VOOR TEST 2 VAN DUNEA

OMV	Beoogde concentratie (µg/L)	DUN-INF-GD-2 (µg/L)	DUN-INF-DOS-2 (µg/L)	Afwijking test 2 (%)
Diatrizoic acid	3	0,16	4,9	58
Aniline*	1	<0.01	0,98	-2
Acesulfaam-K	10	0,72	14	33
Gabapentine	1	0,3	1,6	30
Carbendazim	1	0,07	0,45	-62
Hydrochloorthiazide	5	<0.05	5,8	16
Tetraglyme	3	0,05	4	32
Barbital	10	<1.0	12	20
1H-Benzotriazool	1	0,76	1,9	14
Sucralose	10	1,7	13	13
Tramadol	1	0,05	1,2	15
4-Methyl-1H-benzotriazool	1	0,37	1,3	-7
5-Methyl-1H-benzotriazool	1	0,18	1,7	52
Fenobarbital	10	<0.50	11	10
Propranolol*	1	<0.01	2	100
HMMM	3	0,26	0,26	-100
Carbamazepine*	1	0,08	1,2	12
Furosemide*	3	<0.03	1,6	-47
Tiamuline*	1	<0.01	1,5	50
TPPO	1	0,02	1,3	28
Dimethomorf	1	0,05	1,1	5
Terbuthylazine	1	0,02	0,58	-44
Dimethenamid*	1	<0.01	1,2	20
Diclofenac*	1	<0.01	0,12	-88
Pyrazool	10	<0.50	13	30

Melamine	5	3,5	9,3	16
Metformine	5	0,36	5,5	3
Urotropine	5	0,9	3	-58
HFPO-DA (Gen-X)	10	< 0,20	13	30
Trifluoracetic acid (TFA)	5	not determined	6,3	26

Beide tabellen laten zien dat de afwijkingen in gedoseerde concentratie ten opzichte van de beoogde concentratie vrij hoog (>30%) zijn voor: diatrizoic acid, carbendazim, 4-methyl-1H-benzotriazole/5-methyl-1H-benzotriazole, propranolol, HMMM, furosemide, tiamuline, terbutylazine, diclofenac, en urotropine.

V.3 PWN

Tabel IV-3 (voor test 1) en IV-4 (voor test 2) geeft een overzicht van de beoogde concentratie OMV in het influent (beoogde concentratie in µg/L), de van nature aanwezige concentratie OMV in het influent (PWN-UV-INF-GD-2), de daadwerkelijke gedoseerde concentratie in het influent (PWN-RO-INF-DOS-1) en tenslotte de mate waarin wordt afgeweken van de beoogde gedoseerde concentratie OMV (afwijking test #) voor het UF-RO experiment.

De eerste UF-RO doseerproef vond plaats op 21 September 2017 en de tweede UF-RO doseerproef op 22 September 2017. Alleen op 21 September is een ongedoseerd monster van het influent genomen. Aangezien de verwachting is dat de verschillen in OMV concentraties tussen 21 en 22 September minimaal zullen zijn, is dit ongedoseerde monster ook gebruikt om te corrigeren voor de achtergrond OMV concentratie bij het doseerexperiment van 22 September.

De resultaten in Tabel IV-3 en IV-4 laten zien dat de afwijking voor de meeste stoffen klein is (<30%), maar dat de afwijking voor een aantal stoffen groter is: tiamuline, dimethomorf, furosemide, terbutylazine, gabapentine, urotropine, TFA, hydrochloorthiazide, diclofenac, HMMM, propranolol, metformine, carbendazim,

TABEL IV-3 OVERZICHT VAN BEOOGDE CONCENTRATIE, CONCENTRATIE VAN NATURE AANWEZIG IN INFLUENT (PWN-UV-INF-GD-2), DE DAADWERKELIJK GEDOSEERDE CONCENTRATIE OMV (PWN-RO-INF-DOS-1), EN DE AFWIJING TOV DE BEOOGDE CONCENTRATIE VOOR TEST 1 (UF-RO) VAN PWN (AFWIJING TEST 1)

OMV	Beoogde concentratie (µg/L)	PWN-UV-INF-GD-2 (µg/L)	PWN-RO-INF-DOS-1 (µg/L)	Afwijking test 1 (%)	Afwijking test 2
Tiamuline*	1	<0.01	1,9	90	-10
Diatrizoic acid*	3	0,09	4,1	34	-13
Dimethenamid*	1	<0.01	1	0	-36
Dimethomorf*	1	<0.01	1	0	-40
TPPO	1	0,08	1,2	12	-32
HFPO-DA (Gen-X)*	10	< 0,20	12	20	-31
Furosemide*	3	<0.03	1,8	-40	-67
Terbutylazine*	1	<0.01	0,51	-49	-67
Gabapentine	1	0,2	1,3	10	-52
Acesulfaam-K	10	0,66	11	3	-34
Urotropine*	5	1	2,8	-64	-106
Trifluoracetic acid (TFA)	5	not determined	5,2	4	46
Carbamazepine	1	0,04	1,1	6	-36
Tramadol	1	0,01	1,1	9	-35

Fenobarbital*	10	<0.50	9,1	-9	-38
Hydrochloorthiazide	5	<0.05	4,6	-8	-50
Diclofenac*	1	<0.01	0,12	-88	-93
HMMM*	3	0,22	0,22	-100	-99
Sucralose*	10	<1.0	9,3	-7	-38
Barbital*	10	<1.0	8,8	-12	-40
Propranolol	1	<0.01	2,4	140	30
Tetraglyme	3	0,1	3,7	20	-27
Metformine	5	0,2	4,9	-6	-46
Carbendazim	1	0,01	0,38	-63	-77
Melamine	5	1	6	0	-44
Aniline	1	<0.01	0,91	-9	-60
4-Methyl-1H-benzotriazool	1	0,16	0,94	-22	-52
5-Methyl-1H-benzotriazool	1	0,07	1,4	33	-23
Pyrazool	10	1,1	11	-1	-43
1H-Benzotriazool	1	0,4	1,3	-10	-42

TABEL IV-4 OVERZICHT VAN BEOOGDE CONCENTRATIE, CONCENTRATIE VAN NATURE AANWEZIG IN INFLUENT (PWN-UV-INF-GD-2), DE DAADWERKELIJK GEDOSEERDE CONCENTRATIE OMV (PWN-RO-INF-DOS-2), EN DE AFWIJKING TOV DE BEOOGDE CONCENTRATIE VOOR TEST 2 (UF-RO) VAN PWN (AFWIJKING TEST 2)

OMV	Beoogde concentratie (µg/L)	PWN-UV-INF-GD-2 (µg/L)	PWN-RO-INF-DOS-2 (µg/L)	Afwijking test 2 (%)
Tiamuline*	1	<0.01	0,9	-10
Diatrizoic acid*	3	0,09	2,7	-13
Dimethenamid*	1	<0.01	0,64	-36
Dimethomorf*	1	<0.01	0,6	-40
TPPO	1	0,08	0,76	-32
HFPO-DA (Gen-X)*	10	< 0,20	6,9	-31
Furosemide*	3	<0.03	1	-67
Terbuthylazine*	1	<0.01	0,33	-67
Gabapentine	1	0,2	0,68	-52
Acesulfaam-K	10	0,66	7,3	-34
Urotropine*	5	1	0,69	-106
Trifluoracetic acid (TFA)	5	not determined	7,3	46
Carbamazepine	1	0,04	0,68	-36
Tramadol	1	0,01	0,66	-35
Fenobarbital*	10	<0.50	6,2	-38
Hydrochloorthiazide	5	<0.05	2,5	-50
Diclofenac*	1	<0.01	0,07	-93
HMMM*	3	0,22	0,24	-99
Sucralose*	10	<1.0	6,2	-38
Barbital*	10	<1.0	6	-40
Propranolol	1	<0.01	1,3	30
Tetraglyme	3	0,1	2,3	-27
Metformine	5	0,2	2,9	-46
Carbendazim	1	0,01	0,24	-77
Melamine	5	1	3,8	-44
Aniline	1	<0.01	0,4	-60
4-Methyl-1H-benzotriazool	1	0,16	0,64	-52

5-Methyl-1H-benzotriazool	1	0,07	0,84	-23
Pyrazool	10	1,1	6,8	-43
1H-Benzotriazool	1	0,4	0,98	-42

Tabel IV-5 (voor test 1) en IV-6 (voor test 2) geeft een overzicht van de beoogde concentratie OMV in het influent (beoogde concentratie in µg/L), de van nature aanwezige concentratie OMV in het influent (PWN-UV-INF-GD-3), de daadwerkelijke gedoseerde concentratie in het influent (PWN-RO-INF-DOS-2) en tenslotte de mate waarin wordt afgeweken van de beoogde gedoseerde concentratie OMV (afwijking test #) voor de UV/H₂O₂-BAKF proeven van PWN.

De resultaten in Tabel IV-5 en IV-6 laten zien dat de afwijking voor de meeste stoffen klein is (<30%), maar dat de afwijking voor een aantal stoffen groter is: urotropine, carbendazim, propranolol, HMMM, furosemide, terbutylazine, en diclofenac.

Carbendazim, furosemide, terbutylazine en diclofenac worden in te lage concentraties teruggevonden. Dit kan worden uitgelegd door de slechte oplosbaarheid van deze stoffen. Voor urotropine is geen verklaring te vinden. HMMM heeft in eerdere onderzoeksprojecten ook problemen opgeleverd met de analyse en de verwachting is dat deze stof mogelijk complexen vormt waardoor deze stof vervolgens niet meer geanalyseerd kan worden.

TABEL IV-5 OVERZICHT VAN BEOOGDE CONCENTRATIE, CONCENTRATIE VAN NATURE AANWEZIG IN INFLUENT (PWN-UV-INF-GD-3), DE DAADWERKELIJK GEDOSEERDE CONCENTRATIE OMV (PWN-UV-INF-DOS-2), EN DE AFWIJKING TOV DE BEOOGDE CONCENTRATIE VOOR TEST 1 (UV/H₂O₂-BAKF) VAN PWN (AFWIJKING TEST 1)

OMV	Beoogde concentratie (µg/L)	PWN-UV-INF-GD-3 (µg/L)	PWN-UV-INF-DOS-2 (µg/L)	Afwijking test 1 (%)
Pyrazool*	10	0,81	8,9	-19
Melamine	5	0,94	5,4	-11
Metformine	5	0,20	4,8	-8
Urotropine	5	1,1	2,8	-66
Diatrizoic acid	3	0,11	4,0	30
Aniline*	1	<0.01	0,81	-19
Acesulfaam-K*	10	0,63	11	4
Gabapentine	1	0,20	1,2	0
Carbendazim	1	0,01	0,29	-72
Hydrochloorthiazide	5	<0.05	4,0	-20
Tetraglyme	3	0,13	3,3	6
Barbital	10	<1.0	8,3	-17
1H-Benzotriazool	1	0,42	1,4	-2
Sucralose	10	<1.0	8,2	-18
Tramadol	1	0,01	0,93	-8
4-Methyl-1H-benzotriazool	1	0,16	0,86	-30
5-Methyl-1H-benzotriazool	1	0,07	1,2	13
Fenobarbital	10	<0.50	7,5	-25
Propranolol	1	<0.01	1,4	40
HMMM*	3	0,21	0,23	-99
Carbamazepine	1	0,04	0,95	-9
Furosemide*	3	<0.03	0,92	-69
Tiamuline	1	<0.01	0,68	-32
TPPO	1	0,07	1,0	-7

Dimethomorf	1	<0.01	0,79	-21
Terbuthylazine	1	<0.01	0,46	-54
Dimethenamid	1	<0.01	0,93	-7
Diclofenac*	1	<0.01	0,09	-91
HFPO-DA (Gen-X)	10	< 0,20	9,6	-4
Trifluoroacetic acid (TFA)	5	not determined	6	20

TABEL IV-6 OVERZICHT VAN BEOOGDE CONCENTRATIE, CONCENTRATIE VAN NATURE AANWEZIG IN INFLUENT (PWN-UV-INF-GD-4), DE DAADWERKELIJK GEDOSEERDE CONCENTRATIE OMV (PWN-UV-INF-DOS-3), EN DE AFWIJKING TOV DE BEOOGDE CONCENTRATIE VOOR TEST 1 (UV/H₂O₂-BAKF) VAN PWN (AFWIJKING TEST 2)

OMV	Beoogde concentratie (µg/L)	PWN-UV-INF-GD-4 (µg/L)	PWN-UV-INF-DOS-3 (µg/L)	Afwijking test 2 (%)
Pyrazool*	10	0,91	9,2	-17
Melamine	5	1,0	5,4	-12
Metformine	5	0,20	4,6	-12
Urotropine	5	1,1	2,7	-68
Diatrizoic acid	3	0,14	3,9	25
Aniline*	1	<0.01	0,80	-20
Acesulfaam-K*	10	0,60	10	-6
Gabapentine	1	0,20	1,2	0
Carbendazim	1	0,01	0,32	-69
Hydrochloorthiazide	5	<0.05	3,9	-22
Tetraglyme	3	0,12	3,2	3
Barbital	10	<1.0	9,3	-7
1H-Benzotriazool	1	0,41	1,3	-11
Sucralose	10	<1.0	8,4	-16
Tramadol	1	0,02	0,89	-13
4-Methyl-1H-benzotriazool	1	0,16	0,83	-33
5-Methyl-1H-benzotriazool	1	0,07	1,3	23
Fenobarbital	10	<0.50	8,6	-14
Propranolol	1	<0.01	1,5	50
HMMM*	3	0,22	0,22	-100
Carbamazepine	1	0,04	0,96	-8
Furosemide*	3	<0.03	0,97	-68
Tiamuline	1	<0.01	0,65	-35
TPPO	1	0,07	0,99	-8
Dimethomorf	1	<0.01	0,78	-22
Terbuthylazine	1	<0.01	0,44	-56
Dimethenamid	1	<0.01	0,94	-6
Diclofenac*	1	<0.01	0,09	-91
HFPO-DA (Gen-X)	10	< 0,20	10	0
Trifluoroacetic acid (TFA)	5	not determined	5,9	18

V.4 Terugvinding OMVs Evides/Waternet

Voor de stockoplossing OMVs die voor de robuustheidsproeven van Evides en Waternet is gebruikt, is na 13 dagen een terugvinding “experiment” gedaan. Dit is gedaan zowel als extra kwaliteitscontrole als ook om te proberen onverklaarbaar lage concentraties in het gedoseerde influent van de doseerproeven bij Dunea/PWN te kunnen verklaren.

In het terugvindingsexperiment wordt onderzocht hoeveel van de gedoseerde OMVs er daadwerkelijk wordt teruggevonden in de stock-oplossing. Hiermee kan gecontroleerd worden of bijvoorbeeld slecht oplosbare stoffen al in minder dan de beoogde concentratie voorkwamen in de stock-oplossing. Dit kan verklaren waarom bepaalde OMVs in lagere concentraties worden teruggevonden in het gedoseerde influent dan initieel beoogd was.

Figuur IV-7 geeft weer hoeveel van de gedoseerde OMVs daadwerkelijk is teruggevonden in de stock-oplossing. Een terugvinding tussen de 75 en 125% wordt als niet afwijkend beschouwt. Tabel IV-7 laat zien dat stoffen als aniline (60%), carbendazim (74%), HMMM (<2%), furosemide (60%), terbuthylazine (34%), en diclofenac (20%) in mindere mate worden teruggevonden in de stockoplossing. Carbendazim, furosemide, terbuthylazine en diclofenac zijn slecht oplosbaar. Voor aniline is geen verklaring gevonden voor de slechte terugvinding. HMMM gaf in de vorige cycli ook problemen, mogelijk vormt deze stof complexen waardoor deze niet meer geanalyseerd kan worden.

TABEL IV-7 RESULTATEN "TERUGVINDINGSEXPERIMENT" KWR STOCK-DOSEEROPLOSSING

Component	Concentratie stock- doseeroplossing (theoretisch) (mg/l)	Concentratie stock- doseeroplossing gemeten 13 dagen na bereiding (mg/l)	Teruggevonden
Diatrizoic acid	45	45	100%
Aniline	15	9	60%
Acesulfaam-K	149	154	103%
Gabapentine	15	15	102%
Carbendazim	15	11	74%
Hydrochloorthiazide	73	73	100%
Tetraglyme	45	45	101%
Barbital	149	147	98%
1H-benzotriazool	15	14	93%
Sucralose	147	163	111%
Tramadol	15	15	101%
4-methyl-1H-	10	11	105%
5-methyl-1H-	19	18	93%
Fenobarbital	136	134	98%
Propranolol	15	14	94%
HMMM	45	<0.75; niet	<2%
Carbamazepine	15	15	100%
Furosemide	45	27	60%
Tiamuline	15	16	107%
TPPO	15	14	94%
Dimethomorf	14	12	84%
Terbutylazine	15	5	34%
Dimethenamid	13	12	90%
Diclofenac	15	3	20%

V.5 Waternet

Tabel IV-8 (voor test 1) en IV-9 (voor test 2) geeft een overzicht van de beoogde concentratie OMV in het influent (beoogde concentratie in µg/L), de daadwerkelijke gedoseerde concentratie in het influent (WNET-ROB-INFL-1) en tenslotte de mate waarin wordt afgeweken van de beoogde gedoseerde concentratie OMV (afwijking test #) voor de O₃-BAKF1-BAKF2 proeven van Waternet.

Hieruit blijkt dat voor de meeste stoffen de afwijking van de beoogde (target) concentratie laag is (<30%). Voor een aantal stoffen is de afwijking groter, namelijk voor: aniline, propranolol, HMMM, furosemide, tiamuline, terbutylazine, diclofenac, urotropine, en m/p-xyleen.

Furosemide, terbutylazine en diclofenac zijn slecht oplosbaar, wat de lagere concentraties in het gedoseerde influent kan verklaren. Dit wordt ook onderbouwd door het terugvinding experiment (zie III.6). HMMM resulteert vaker in problemen, mogelijk vormt deze stof complexen waardoor deze niet meer geanalyseerd kan worden (zie III.4, terugvinding was zeer laag). m/p-xyleen zijn vluchtigen en daarom moeilijk in de juiste concentratie te

doseren. Aniline laat een lagere terugvinding zien in het terugvindingsexperiment. Een verklaring hiervoor kan niet worden gegeven. Voor urotropine kan geen verklaring gevonden worden voor de te lage concentratie die wordt teruggevonden in het gedoseerde influent.

TABEL IV-8 OVERZICHT VAN BEOOGDE CONCENTRATIE, DE DAADWERKELIJK GEDOSEERDE CONCENTRATIE OMV (WNET-ROB-INFL-1), EN DE AFWIJING TOV DE BEOOGDE CONCENTRATIE VOOR TEST 1 (O3-BAKF1 - BAKF2) VAN WATERNET (AFWIJING TEST 1)

OMV	Beoogde concentratie (µg/L)	WNET-ROB-INFL-1 (µg/L)	Afwijking test (%)
Pyrazool*	10	8,9	-11
Diatrizoic acid	3	2,4	-20
Aniline*	1	0,5	-50
Acesulfaam-K	10	8	-20
Gabapentine	1	0,85	-15
Carbendazim*	1	0,65	-35
Hydrochloorthiazide*	5	4,3	-14
Tetraglyme	3	2,7	-10
Barbital*	10	8,3	-17
1H-Benzotriazool*	1	1	0
Sucralose*	10	10	0
Tramadol*	1	1,1	10
4-Methyl-1H-benzotriazool*	1	0,78	-22
5-Methyl-1H-benzotriazool*	1	1	0
Fenobarbital*	10	7,3	-27
Propranolol*	1	1,7	70
HMMM	3	<0,03	-100
Carbamazepine*	1	0,93	-7
Furosemide*	3	1,5	-50
Tiamuline*	1	1,6	60
TPPO	1	0,92	-8
Dimethomorf*	1	0,79	-21
Terbuthylazine*	1	0,3	-70
Dimethenamid*	1	0,66	-34
Diclofenac*	1	0,17	-83
HFPO-DA	10	8,6	-14
Melamine	5	5	0
Metformine*	5	3,7	-26
Urotropine*	5	1,5	-70
Trifluoracetic acid (TFA)	5	5,8	16
m/p-xyleen	10	5,1	-49

TABEL IV-9 OVERZICHT VAN BEOOGDE CONCENTRATIE, DE DAADWERKELIJK GEDOSEERDE CONCENTRATIE OMV (WNET-ROB-INFL-2), EN DE AFWIJING TOV DE BEOOGDE CONCENTRATIE VOOR TEST 2 (O3-BAKF1 - BAKF2) VAN WATERNET (AFWIJING TEST 2)

OMV	Beoogde concentratie (µg/L)	WNET-ROB-INFL-2 (µg/L)	Afwijking test (%)
Pyrazool*	10	8,7	-13
Diatrizoic acid	3	2,5	-17
Aniline*	1	0,51	-49
Acesulfaam-K	10	8,4	-16
Gabapentine	1	0,87	-13

Carbendazim*	1	0,66	-34
Hydrochloorthiazide*	5	4,4	-12
Tetraglyme	3	2,8	-7
Barbital*	10	9,2	-8
1H-Benzotriazool*	1	1,1	10
Sucralose*	10	11	10
Tramadol*	1	1,2	20
4-Methyl-1H-benzotriazool*	1	0,8	-20
5-Methyl-1H-benzotriazool*	1	1,1	10
Fenobarbital*	10	7,6	-24
Propranolol*	1	1,8	80
HMMM	3	<0,03	-100
Carbamazepine*	1	0,95	-5
Furosemide*	3	1,5	-50
Tiamuline*	1	1,8	80
TPPO	1	0,94	-6
Dimethomorf*	1	0,78	-22
Terbuthylazine*	1	0,31	-69
Dimethenamid*	1	0,67	-33
Diclofenac*	1	0,18	-82
HFPO-DA	10	9	-10
Melamine	5	5	0
Metformine*	5	3,9	-22
Urotropine*	5	1,4	-72
Trifluoroacetic acid (TFA)	5	5,9	18
m/p-xyleen	10	5,4	-46

V.6 Evides

Tabel IV-10 (voor test 1) en IV-11 (voor test 2) geeft een overzicht van de beoogde concentratie OMV in het influent (beoogde concentratie in µg/L), de daadwerkelijke gedoseerde concentratie in het influent (EV-ROB-INF-AKF-1) en tenslotte de mate waarin wordt afgeweken van de beoogde gedoseerde concentratie OMV (afwijking test #) voor de O₃-BAKF proeven van Waternet. Voor beide testen (verse en voorbeladen kool) is hetzelfde voedingswater met gedoseerde OMVs gebruikt.

De resultaten in Tabel IV-10 en IV-11 laten zien dat de afwijking voor de meeste OMVs kleiner is dan 30%. Voor een paar stoffen, zoals: urotropine, aniline, propranolol, HMMM, furosemide, tiamuline, terbuthylazine, diclofenac en EDTA, is de afwijking groter (>30%).

Furosemide, terbuthylazine en diclofenac worden in te lage concentraties teruggevonden in het gedoseerde influent. Dit kan worden verklaard door de slechte oplosbaarheid van deze stoffen. Propranolol, tiamuline en EDTA worden in te hoge concentraties teruggevonden, mogelijk doordat er te veel van de stof is gedoseerd in de stockoplossing of deze stoffen waren al aanwezig in het ongedoseerde influent (ongedoseerd influent is in dit geval niet geanalyseerd). Aniline liet een lagere terugvinding zien in het terugvindingsexperiment. Een verklaring hiervoor kan niet worden gegeven. Voor urotropine kan geen verklaring gevonden worden voor de te lage concentratie die wordt teruggevonden in het gedoseerde influent. HMMM heeft in eerder onderzoek ook problemen opgeleverd met de analyse. Mogelijk vormt deze stof complexen, wat het analyseren onmogelijk maakt (terugvinding was zeer laag, zie III.4).

TABEL IV-10 OVERZICHT VAN BEOOGDE CONCENTRATIE, DE DAADWERKELIJK GEDOSEERDE CONCENTRATIE OMV (EV-ROB-INF-AKF-1), EN DE AFWIJKING TOV DE BEOOGDE CONCENTRATIE VOOR TEST 1 (VESRE KOOL, EBCT = 20 MINUTEN) VAN EVIDES (AFWIJKING TEST 1)

OMV	Beoogde concentratie (µg/L)	EV-ROB-INF-AKF-1 (µg/L)	Afwijking test 1 (%)
Pyrazool	10	7,6	-24
Melamine	5	6,9	38
Metformine	5	4,2	-16
Urotropine	5	1,1	-78
Trifluoracetic acid (TFA)	5	5,4	8
Diatrizoic acid	3	2,5	-17
Aniline	1	0,55	-45
Acesulfaam-K	10	9	-10
Gabapentine	1	0,97	-3
Carbendazim	1	0,75	-25
Hydrochloorthiazide	5	4,5	-10
Tetraglyme	3	3	0
Barbital	10	8,5	-15
1H-Benzotriazool	1	1,3	30
Sucralose	10	11	10
Tramadol	1	1,2	20
4-Methyl-1H-benzotriazool	1	1	0
5-Methyl-1H-benzotriazool	1	1,2	20
Fenobarbital	10	7,3	-27
Propranolol	1	1,8	80
HMMM	3	0,14	-95
Carbamazepine	1	0,97	-3
Furosemide	3	1,5	-50
Tiamuline	1	1,6	60
TPPO	1	0,93	-7
Dimethomorf	1	0,81	-19
Terbuthylazine	1	0,38	-62
Dimethenamid	1	0,71	-29
Diclofenac	1	0,18	-82
HFPO-DA	10	9,5	-5
DTPA	-	<1	-
EDTA	5	13	160
NTA	-	<1	-
Som complexvormers		14	-
Aminomethylfosfonzuur (AMPA)	2	2	0
Glufosinaat-ammonium	-	<0,02	-
Glyfosaat	5	4,3	-14

TABEL IV-11 OVERZICHT VAN BEOOGDE CONCENTRATIE, DE DAADWERKELIJK GEDOSEERDE CONCENTRATIE OMV (EV-ROB-INF-AKF-2), EN DE AFWIJKING TOV DE BEOOGDE CONCENTRATIE VOOR TEST 2 (VESRE KOOL, EBCT = 20 MINUTEN) VAN EVIDES (AFWIJKING TEST 2)

OMV	Beoogde concentratie (µg/L)	EV-ROB-INF-AKF-2 (µg/L)	Afwijking test 2 (%)
Pyrazool	10	7,3	-27
Melamine	5	6,6	32
Metformine	5	3,8	-24
Urotropine	5	1,1	-78
Trifluoracetic acid (TFA)	5	5,7	14
Diatrizoic acid	3	2,5	-17
Aniline	1	0,52	-48
Acesulfaam-K	10	8,8	-12
Gabapentine	1	0,95	-5
Carbendazim	1	0,73	-27
Hydrochloorthiazide	5	4,7	-6
Tetraglyme	3	3	0
Barbital	10	8,2	-18
1H-Benzotriazool	1	1,3	30
Sucralose	10	12	20
Tramadol	1	1,2	20
4-Methyl-1H-benzotriazool	1	0,98	-2
5-Methyl-1H-benzotriazool	1	1,1	10
Fenobarbital	10	7,2	-28
Propranolol	1	1,8	80
HMMM	3	0,13	-96
Carbamazepine	1	0,96	-4
Furosemide	3	1,6	-47
Tiamuline	1	1,6	60
TPPO	1	0,93	-7
Dimethomorf	1	0,79	-21
Terbuthylazine	1	0,38	-62
Dimethenamid	1	0,72	-28
Diclofenac	1	0,17	-83
HFPO-DA	10	9,7	-3
DTPA	-	<1	-
EDTA	5	12	140
NTA	-	<1	-
Som complexvormers		13	-
Aminomethylfosfonzuur (AMPA)	2	2	0
Glufosinaat-ammonium	-	<0,02	-
Glyfosaat	5	4,3	-14

Bijlage VI Nabehandelingstesten

VI.1 Dunea

Dunea heeft na de doseerproeven het effluent van de pilot nabehandeld door het water een aantal keren door de UV reactor te recirculeren. Tabel V-1 geeft een overzicht van de gemeten concentraties OMVs in het nabehandelde water van Dunea. Tabel V-1 geeft weer dat bijna alle organische microverontreinigingen in het nabehandelde water zijn verwijderd tot onder of heel dicht bij de rapportage grens. Alleen GenX (5,8 µg/L) en melamine (0,60 µg/L) zijn nog in hogere concentraties aanwezig in het nabehandelde water.

TABEL V-1: CONCENTRATIES ORGANISCHE MICROVERONTREINIGINGEN AANWEZIG IN HET NABEHANDELDE WATER VAN DE PILOT VAN DUNEA

Organische microverontreiniging	Concentratie [µg/L]	Rapportagegrens [µg/L]
GenX	5,8	0,2
Melamine	0,60	0,05
Metformine	0,07	0,05
1H-benzotriazool	0,01	0,01
Diatrizoic acid	<0,03	0,03
Aniline	<0,01	0,01
Acesulfaam-K	<0,10	0,10
Gabapentine	<0,01	0,01
Carbendazim	<0,01	0,01
Hydrochloorthiazide	<0,05	0,05
Tetraglyme	<0,03	0,03
Barbital	<1,0	1,0
Sucralose	<1,0	1,0
Tramadol	<0,01	0,01
4-methyl-1H-benzotriazool	<0,01	0,01
5-methyl-1H-benzotriazool	<0,01	0,01
Fenobarbital	<0,50	0,50
Propranolol	<0,01	0,01
HMMM	<0,03	0,03
Carbamazepine	<0,01	0,01
Furosemide	<0,03	0,03
Tiamuline	<0,01	0,01
TPPO	<0,01	0,01
Dimethomorf	<0,01	0,01
Terbutylazine	<0,01	0,01
Dimethenamid	<0,01	0,01
Diclofenac	<0,01	0,01
Pyrazool	<0,50	0,50
Urotropine	<0,05	0,05
Bromaat	NG ¹	-
TFA	NG ¹	0,05

¹ NG = Niet Geanalyseerd

VI.2 Waternet

Waternet heeft het afvalwater van de doseerproeven eerst opgeslagen in een buffer van 50m³. Deze 50m³ is vervolgens na behandeld met 2 parallelle koolfilters gevuld met verse kool van het type Norit GAC 830 Supra. De EBCT was ten minste 13 minuten. Vervolgens is dit nabehandelde water geloosd op het riool.

Tabel V-2 laat zien dat de meeste OMVs na de nabehandeling met koolfiltratie verwijderd zijn tot onder de analysegrens. Uitzonderingen zijn bromaat (1,3 µg/L) en TFA (1,5 µg/L).

TABEL V-2: CONCENTRATIES ORGANISCHE MICROVERONTREINIGINGEN AANWEZIG IN HET NABEHANDELDE WATER VAN DE PILOT VAN WATERNET

Organische microverontreiniging	Concentratie [µg/L]	Rapportagegrens [µg/L]
GenX	<0,20	0,2
Melamine	<0,05	0,05
Metformine	<0,05	0,05
1H-benzotriazool	<0,01	0,01
Diatrizoic acid	<0,03	<0,03
Aniline	<0,01	<0,01
Acesulfaam-K	<0,10	<0,10
Gabapentine	<0,01	<0,01
Carbendazim	<0,01	<0,01
Hydrochloorthiazide	<0,05	<0,05
Tetraglyme	<0,03	<0,03
Barbital	<1,0	<1,0
Sucralose	<1,0	<1,0
Tramadol	<0,01	<0,01
4-methyl-1H-benzotriazool	<0,01	<0,01
5-methyl-1H-benzotriazool	<0,01	<0,01
Fenobarbital	<0,50	<0,50
Propranolol	<0,01	<0,01
HMMM	<0,03	<0,03
Carbamazepine	<0,01	<0,01
Furosemide	<0,03	<0,03
Tiamuline	<0,01	<0,01
TPPO	<0,01	<0,01
Dimethomorf	<0,01	<0,01
Terbuthylazine	<0,01	<0,01
Dimethenamid	<0,01	<0,01
Diclofenac	<0,01	<0,01
Pyrazool	<0,50	<0,50
Urotropine	<0,05	<0,05
Bromaat	1,3	-
TFA	1,5	<0,05
m/p Xyleen	<0,05	<0,05

VI.3 PWN

Bij PWN zijn geen nabehandelingstesten uitgevoerd.

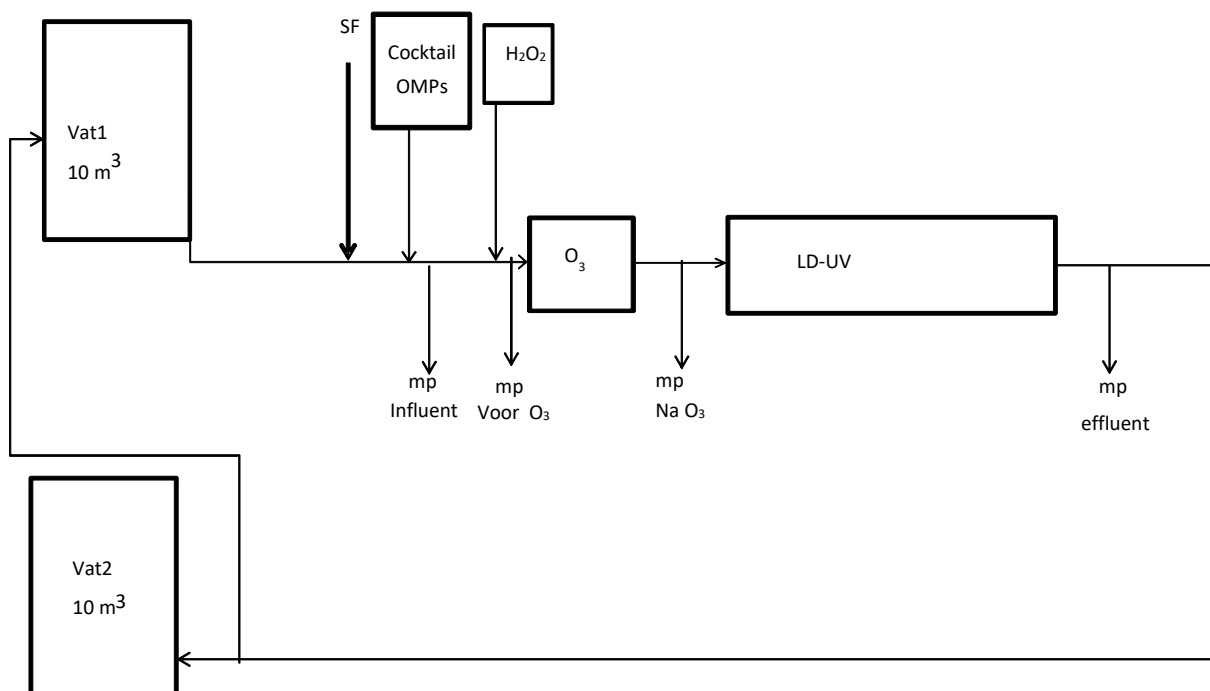
VI.4 Evides

Bij Evides zijn geen nabehandelingstesten uitgevoerd.

Bijlage VII Logboeken proefinstallatieonderzoek

VII.1 Dunea

Opzet H_2O_2 + O_3 + UV-LD: Voor de schematische weergave van de proefopstelling tijdens de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV-LD}$ test zie Figuur VI-1.



FIGUUR VI-1 SCHEMATISCHE WEERGAVE PROEFOPSTELLING TIJDENS H_2O_2 + O_3 + UV-LD TESTEN

Tijdens de test is er aan het snelfiltraat (SF) van Bergambacht een cocktail van OMPs gedoseerd. Voor de concentratie en samenstelling van deze cocktail zie Hoofdstuk 3. Voor de test bij Dunea is er 50 L/uur gedoseerd aan de hoofdstroom (snelfiltraat=SF). Er is 70 liter doseeroplossing aangeleverd door KWR.

De test is uitgevoerd met de 'oude ozoninstallatie'. De procescondities zijn weergegeven in Tabel VI- en Tabel VI-2.

TABEL VI-1: PROCESCONDITIES TIJDENS H_2O_2 + O_3 + UV-LD TESTEN

Parameter	eenheid	
Voedingsdebiet O_3	m^3/uur	5
Voedingsdebiet UV	m^3/uur	5
H_2O_2	mg/L	6
O_3	$\text{g O}_3/\text{Nm}^3$	45
UV-dosis	mJ/cm^2	600-700 (100% ballast)

Voor de start van de test werd het systeem gevoed met snelfiltraat (SF) van Bergambacht. Het voedingsdebiet is 11 m³/uur⁹. Eerst werd de H₂O₂-dosering ingeregeld en de O₃-installatie opgestart en ingeregeld. Het effluent werd afgevoerd richting vat 2. Nadat de O₃-installatie was ingeregeld werd de LD-UV reactor opgestart en ingeregeld. Nadat alles was ingeregeld werd vat 2 afgepompt en overgeschakeld naar vat 1. Daarna werd de OMP dosering gestart. Monstername heeft plaatsgevonden nadat de volumestroom minstens 3x het reactor volume van de betreffende installatie is gepasseerd.

Monsternamen hebben plaatsgevonden in zogenaamde melkbussen van 10 Liter. Per monsterpunt is 1 melkbus gevuld. De melkbussen zijn via een koerier dezelfde dag afgeleverd bij KWR. Het KWR lab zorgde er vervolgens voor dat de monsters werden verdeeld voor de diverse analyses.

De volgende monsterpunten zijn bemonsterd:

- Snelfiltraat
- Influent (Snelfiltraat+ OMPs)
- Na O₃.
- Na UV

Daarnaast is er ook een monster genomen na nabehandeling tijdens de tweede test van 12 oktober. De test is op zowel 5 als 12 oktober uitgevoerd onder dezelfde condities. Tabel VI-3 geeft een overzicht van de monstercodes en bijbehorende beschrijvingen.

TABEL VI-3 GEEFT EEN OVERZICHT VAN DE MONSTERCODES EN BIJBEHORENDE OMSCHRIJVINGEN VOOR BEIDE DOSEERPROEVEN

Monstercode	Test 5 Oktober 2017
DUN-INF-GD-1	Influent ongedoseerd (snelfiltraat)
DUN-INF-DOS-1	Influent gedoseerd (snelfiltraat met OMPs)
DUN-EFFL-OZ-1	Na O ₃ /H ₂ O ₂
DUN-EFFL-UV-1	Na UV/H ₂ O ₂
	Test 12 Oktober 2017
DUN-INF-GD-2	Influent ongedoseerd (snelfiltraat)
DUN-INF-DOS-2	Influent gedoseerd met OMPs (snelfiltraat met OMPs)
DUN-EFFL-OZ-2	Na O ₃ /H ₂ O ₂
DUN-EFFL-UV-2	Na UV/H ₂ O ₂
	19 Oktober 2017
DUN-nabehandeling	Na nabehandeling

⁹ In eerste instantie zou er met de nieuwe ozonreactor worden getest. Voor deze reactor was een debiet van 12 m³/uur vereist. Daar op de testdag werd beslist om met de oude ozoninstallatie te testen (i.v.m. opstart problemen van de nieuwe ozonreactor) was de doseeroplossing te geconcentreerd en is er besloten om aan 12 m³/uur SF te doseren en de reststroom direct over de MD-UV reactor te leiden.

Procescondities

Voor de heersende procescondities tijdens de testen zie Tabel VI-2.

TABEL VI-2: HEERSENDE PROCESCONDITIES TIJDENS DE TWEE TESTEN

Datum	Tijdstip	Test	Omschrijving	Temp.	H ₂ O ₂	UV-T	Debiet			O ₃		UV installatie		
					influent		Influent	Voor O ₃	Voor LD-UV	Voor MD- UV	Conc.	Vermogen	Lampvermogen	UV-intensiteit
				°C	mg/L	%	%	mg/L	m³/h	m³/h	g/Nm³	W	Ws/m²	W/m²
5-10-2017	12:38	1	Start test (monstername SF)		6,5	80,6	10,85	4,60	4,60	6,45	46,6	218	6320	209
	12:46		Monstername Dos inf.	15,8			10,94	4,60	4,60	6,45	46,3	218	6323	209
	12:58		Monstername Effl OZ	15,8			10,88	4,62	4,62	6,45	45,9	218	6311	209
	13:08		Monstername Effl UV	15,8			10,85	4,63	4,63	6,45	45,4	218	6312	209
12-10-2017	12:13	2	Start test (monstername SF)	14,7	6,4	79,3	10,83	4,58	4,56	6,47	44,8	217	6361	210
	12:21		Monstername Dos inf.	14,7			10,92	4,58	4,58	6,46	44,8	217	6441	211
	12:33		Monstername Effl OZ	14,7			10,90	4,56	4,58	6,47	45,3	217	6353	210
	12:44		Monstername Effl UV	14,7			10,88	4,58	4,57	6,47	45,4	217	6403	210

VII.2 PWN

Op 21 en 22 September 2017 zijn de doseerproeven met de UF-RO installatie uitgevoerd. Op 3,4 en 5 Oktober zijn de doseerproeven met UV/H₂O₂-BAKF uitgevoerd. Tabel VI-4 geeft een overzicht van de monstercodes en bijbehorende omschrijvingen voor beide doseerproeven bij PWN

TABEL VI-4 OVERZICHT VAN DE MONSTERCODEN EN BIJBEHORENDE OMSCHRIJVINGEN VAN DE DOSEERPROEVEN BIJ PWN

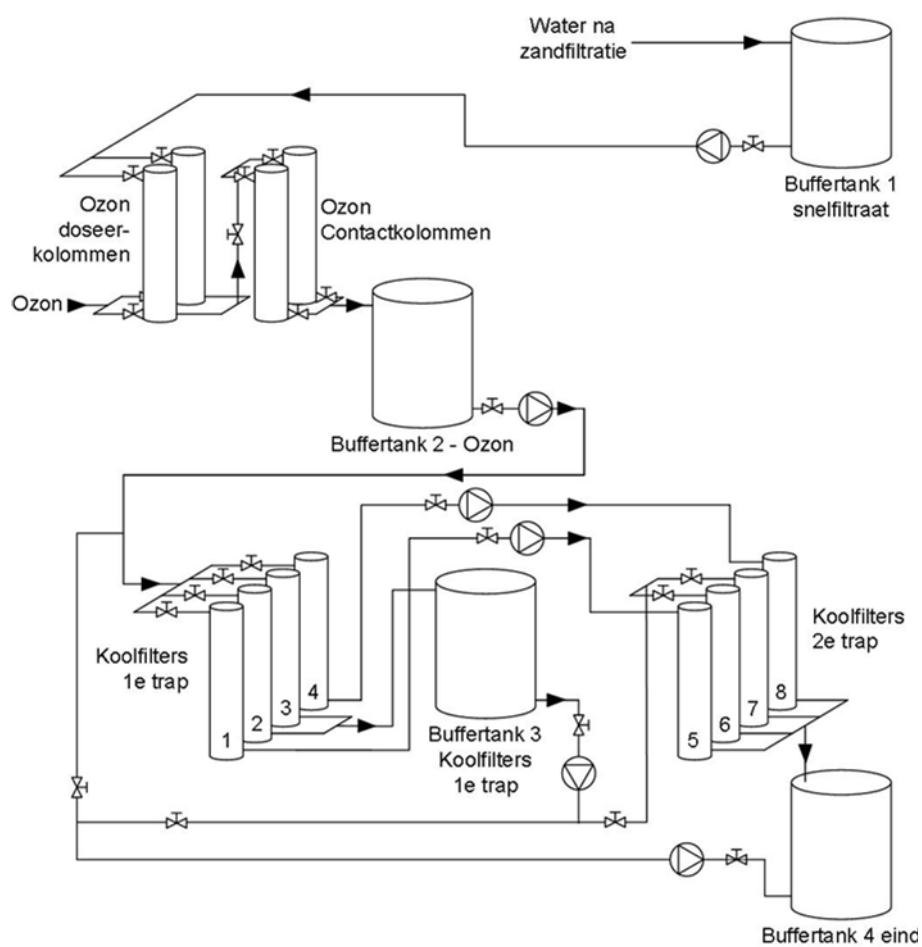
Monstercode	Omschrijving
UF-RO	
PWN-RO-INF-DOS-1	Influent RO gedoseerd
PWN-RO-EFFL-1	Effluent RO
PWN-RO-INF-DOS-2	Influent RO gedoseerd
PWN-RO-EFFL-2	Effluent RO
UV/H₂O₂-BAKF	3 en 4 Oktober 2017
PWN-UV-INF-GD-3	Influent ongedoseerd
PWN-UV-INF-DOS-2	Influent UV/H ₂ O ₂ gedoseerd
PWN-UV-EFFL-2	Effluent UV/H ₂ O ₂
PWN-UV-INF-GAC-2	Influent BAKF
PWN-UV-EFFL-GAC-2	Effluent BAKF
	4 en 5 Oktober 2017
PWN-UV-INF-GD-4	Influent ongedoseerd
PWN-UV-INF-DOS-3	Influent UV/H ₂ O ₂ gedoseerd
PWN-UV-EFFL-3	Effluent UV/H ₂ O ₂
PWN-UV-INF-GAC-3	Influent BAKF
PWN-UV-EFFL-GAC-3	Effluent BAKF

VII.3 Waternet

Op 6 November 2018 zijn de doseerproeven bij Waternet uitgevoerd. Voor een schematisch weergave van de proefinstallatie zie Figuur VI.2.

Het influent voor de proefinstallatie wordt onttrokken uit het full-scale proces van Leiduin na de snelfiltratie stap en voor ozonisatie. Het debiet van de ozon is 5 m³/uur. Er worden vijf punten in de installatie bemonsterd: (1) influent, (2) na ozonisatie, (3) na eerste koolfilter, (4) na tweede koolfilter en (5) na de nabehandeling. Voor een overzicht van de gebruikte monstercodes voor de doseerproeven, zie Tabel VI-5.

Monsters worden geanalyseerd op de OMP cocktail alsook een aantal reguliere parameters (zie Tabel VI.6).



FIGUUR VI-2 SCHEMATISCHE WEERGAVE PROEFINSTALLATIE LEIDUIN

Monstername:

- Duur van één test is 5,5 uur
- Duplo testen op één dag
- Bij iedere test wordt een nieuwe doseeroplossing gebruikt
- Bij ieder monsterpunt wordt 10 Liter bemonsterd in een melkbus
- Danny Harmsen is aanwezig bij de opstart van de eerste test (start dosering)

TABEL VI-5 MONSTERCODERINGEN DOSEERPROEVEN WATERNET UITGEVOERD OP 6 NOVEMBER 2018

Monstercoderingen KWR	Monstercoderingen Waternet	Tijdstip [hh:mm]	Toelichting
Start dosering eerste test		8:57	
WNET-ROB-INFL-1	PLD-PI-ODK-3000	9:08	Influent pilot met OMPs gedoseerd test 1
WNET-ROB-OZON-1	PLD-PI-KF-6000	12:26	Na ozonisatie test 1
WNET-ROB-AKF3-1	PLD-PI-KF3 6390	13:04	Na eerste koolfilter test 1
WNET-ROB-AKF4-1	PLD-PI-KF4 6490	14:32	Na tweede koolfilter test 1
Start dosering tweede test		15:23	
WNET-ROB-INFL-2	PLD-PI-ODK-3000	15:34	Influent pilot met OMPs gedoseerd test 2
WNET-ROB-OZON-2	PLD-PI-KF-6000	18:51	Na ozonisatie test 2
WNET-ROB-AKF3-2	PLD-PI-KF3 6390	19:28	Na eerste koolfilter test 2
WNET-ROB-AKF4-2	PLD-PI-KF4 6490	20:57	Na tweede koolfilter test 2
WNET-ROB-NABEH-1	-	-	Na nabehandeling met actief-koolfiltratie

TABEL VI-6 REGULIERE PARAMETERS GEANALYSEERD TIJDENS DOSEERPROEVEN

Parameter	Eenheid	Influent na dosering	Na Ozon	Na Koolfilter 3	Na Koolfilter 4	Kool uit koolfilter KF3	Kool uit koolfilter KF4	Ozon gas aanvoer	Ozon gas afvoer
Temperatuur	°C	11,5							
pH	-	7,8	7,9	7,8	7,8				
UV ext, 254	Ext/m	5,9	3,8	3,2	2,6				
DOC	mg/L	2,00	2,32	1,62	1,50				
O ₂	mg/L	7,6	11,0	9,7	9,4				
Joodgetal	mg/gr					<250	340		
O ₃ in gas	g/Nm ³							36,6-41,1	0,05
Flow	m ³ /u	4,90		1,95	1,85				
Zoutconcentratie	EC waarde, S/m	0,0624							

Maandag 5 November 2018: monstervaten + doseeroplossing aangeleverd

Dinsdag 6 November 2018: 8:00 uur Start eerste test DPWE Robuustheid

15:00 uur Start tweede test DPWE Robuustheid

Woensdag 7 November 2018: monsters richting KWR koerier 13.30 uur

VII.4 Evides

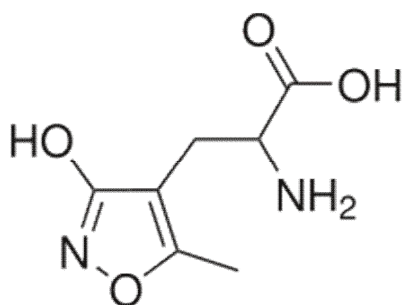
Tabel VI-7 geeft een overzicht van de monstercodes en bijbehorende omschrijvingen.

TABEL VI-7 MONSTERCODES EN BIJBEHORENDE OMSCHRIJVINGEN VAN DOSEERPROEVEN EVIDES

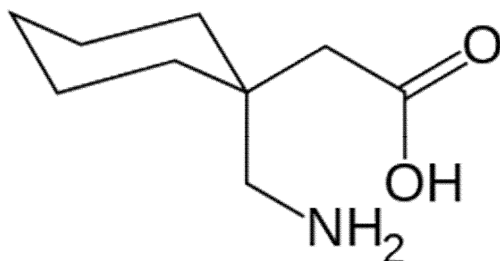
Monstercode	Omschrijving
Verse kool - Test 1	
EV-ROB-INF-AKF-1	Influent gedoseerd
EV-ROB-EFFL-AKF1-1	Na 20 minuten contacttijd
Verse kool - Test 2	
EV-ROB-INF-AKF-2	Influent gedoseerd
EV-ROB-EFFL-AKF1-2	Na 20 minuten contacttijd
Voorbeladen kool - Test 1	
EV-ROB-INF-AKF-1	Influent gedoseerd
EV-ROB-EFFL-AKF3-1	Na 10 minuten contacttijd
EV-ROB-EFFL-AKF2-1	Na 20 minuten contacttijd
Voorbeladen kool - Test 2	
EV-ROB-INF-AKF-2	Influent gedoseerd
EV-ROB-EFFL-AKF3-2	Na 10 minuten contacttijd
EV-ROB-EFFL-AKF2-2	Na 20 minuten contacttijd

Bijlage VIII Molecuulstructuren van OMVs die hinder ondervinden van het voorbeladen van kool

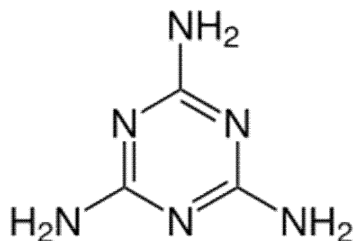
Onderstaande molecuulstructuren zijn verkregen van wikipedia.org en uit het rapport KWR 2017.060 Verwijdering van GenX met behulp van filtratie over actieve kool.



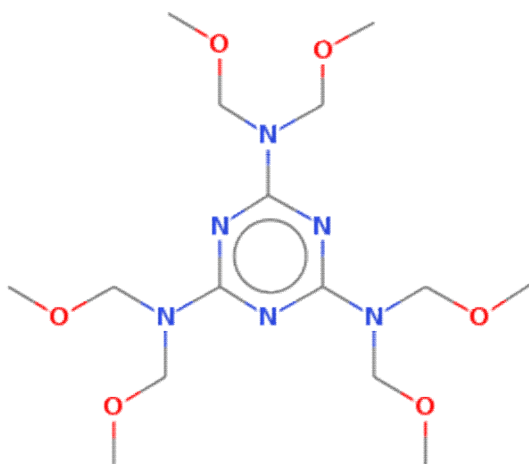
AMPA is te polair en geladen om te adsorberen, daarnaast zijn er weinig koolstofatomen beschikbaar in deze structuur om interactie te krijgen met de kool.



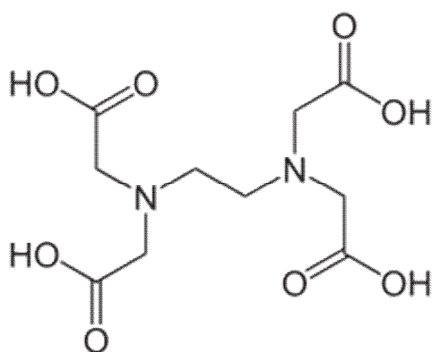
Gabapentine is een polair molecuul (veel ladingen) daarom weinig interactie mogelijk met kool



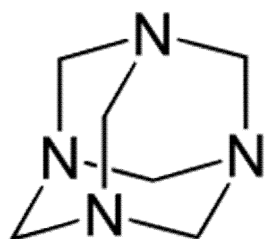
Melamine is een polair molecuul waarbij weinig koolstof aanwezig is voor koolstof-koolstof interactiemogelijkheden met de kool



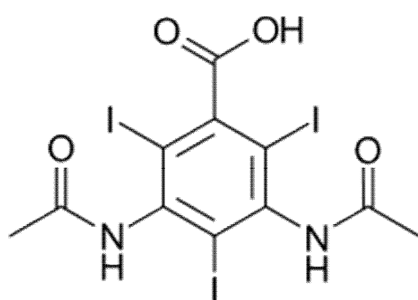
HMMM is net als melamine polair en ook hier zijn weinig mogelijkheden tot interactie met de koolstof uit de kool



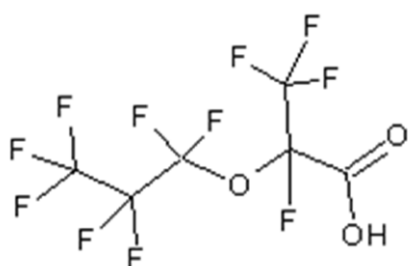
EDTA is heel erg polair en bevat nauwelijik koolstofatomen om interactie te geven met het kool



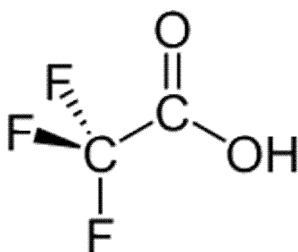
Urotropine is polair en interactie met koolstof uit kool is haast niet mogelijk



Diatrizoic acid wordt gekenmerkt door aantal jood atomen die erg polair maar ook groot zijn. Er zijn ook voor deze structuur weinig mogelijkheden tot koolstof-koolstof interactie



GenX (FRD-903) is omringd met fluor atomen (polair) en hierdoor kan er maar moeilijk interactie plaatsvinden tussen koolstofatomen uit dit molecuul en die uit de kool



TFA wordt gekenmerkt door een COOH groep aan de ene kant en fluor atomen aan de andere kant. De COOH groep kan een H verliezen waardoor deze geladen wordt en hierdoor wordt het lastig te interacteren met koolstofatomen aanwezig in het kool. De fluor atomen zorgen ervoor dat dit molecuul erg polair is en hierdoor ook niet of moeilijk aan het kool wil adsorberen.

Bijlage IX Informatie compound discovery

Search name: DPWE_v20180803_supectScreening

Search description: Untargeted environmental research workflow without statistics: Find and identify unknown compounds.

- Performs retention time alignment, unknown compound detection, and compound grouping across all samples. Predicts elemental compositions for all compounds, and hides chemical background (using Blank samples). Identifies compounds using mzCloud (ddMS2), ChemSpider (exact mass or formula) and local database searches against Mass Lists (exact mass and RT) and mzVault spectral libraries. Performs similarity search for all compounds with ddMS2 data using mzCloud. And applies mzLogic to rank order structures from ChemSpider and mass list search results.

Search date: 03/08/2018 09:51:04

Created with Discoverer version: 3.0.0.287

[Input Files (0)]

-->Select Spectra (38)

[Select Spectra (38)]

-->Detect Compounds (24)

[Detect Compounds (24)]

-->Group Compounds (25)

-->Merge Features (14)

[Group Compounds (25)]

-->Search mzCloud (27)

-->Assign Compound Annotations (40)

-->Search ChemSpider (22)

-->Predict Compositions (37)

-->Search Mass Lists (39)

-->Fill Gaps (46)

-->Mark Background Compounds (43)

[Search mzCloud (27)]

[Assign Compound Annotations (40)]

[Search ChemSpider (22)]

[Predict Compositions (37)]

[Search Mass Lists (39)]

[Fill Gaps (46)]

[Mark Background Compounds (43)]

[Merge Features (14)]

[Descriptive Statistics (44)]

[Differential Analysis (45)]

Processing node 0: Input Files

Input Data:

- File Name(s) (Hidden):

D:\Data\2018\DPWE_NTS_20180424\pos\DPWE20180424pos-06.raw

D:\Data\2018\DPWE_NTS_20180424\pos\DPWE20180424pos-07.raw

D:\Data\2018\DPWE_NTS_20180424\pos\DPWE20180424pos-08.raw

D:\Data\2018\DPWE_NTS_20180424\pos\DPWE20180424pos-12.raw

D:\Data\2018\DPWE_NTS_20180424\pos\DPWE20180424pos-13.raw

D:\Data\2018\DPWE_NTS_20180424\pos\DPWE20180424pos-14.raw

D:\Data\2018\DPWE_NTS_20180424\pos\DPWE20180424pos-15.raw

D:\Data\2018\DPWE_NTS_20180424\pos\DPWE20180424pos-16.raw

D:\Data\2018\DPWE_NTS_20180424\pos\DPWE20180424pos-17.raw

D:\Data\2018\DPWE_NTS_20180424\pos\DPWE20180424pos-19.raw
D:\Data\2018\DPWE_NTS_20180424\pos\DPWE20180424pos-20.raw
D:\Data\2018\DPWE_NTS_20180424\pos\DPWE20180424pos-21.raw
D:\Data\2018\DPWE_NTS_20180424\pos\DPWE20180424pos-22.raw
D:\Data\2018\DPWE_NTS_20180424\pos\DPWE20180424pos-23.raw
D:\Data\2018\DPWE_NTS_20180424\pos\DPWE20180424pos-24.raw
D:\Data\2018\DPWE_NTS_20180424\pos\DPWE20180424pos-26.raw
D:\Data\2018\DPWE_NTS_20180424\pos\DPWE20180424pos-27.raw
D:\Data\2018\DPWE_NTS_20180424\pos\DPWE20180424pos-28.raw
D:\Data\2018\DPWE_NTS_20180424\pos\DPWE20180424pos-29.raw
D:\Data\2018\DPWE_NTS_20180424\pos\DPWE20180424pos-30.raw
D:\Data\2018\DPWE_NTS_20180424\pos\DPWE20180424pos-31.raw
D:\Data\2018\DPWE_NTS_20180424\pos\DPWE20180424pos-33.raw
D:\Data\2018\DPWE_NTS_20180424\pos\DPWE20180424pos-34.raw
D:\Data\2018\DPWE_NTS_20180424\pos\DPWE20180424pos-35.raw
D:\Data\2018\DPWE_NTS_20180424\pos\DPWE20180424pos-37.raw
D:\Data\2018\DPWE_NTS_20180424\pos\DPWE20180424pos-38.raw
D:\Data\2018\DPWE_NTS_20180424\pos\DPWE20180424pos-39.raw
D:\Data\2018\DPWE_NTS_20180424\pos\DPWE20180424pos-40.raw
D:\Data\2018\DPWE_NTS_20180424\pos\DPWE20180424pos-41.raw
D:\Data\2018\DPWE_NTS_20180424\pos\DPWE20180424pos-42.raw
D:\Data\2018\DPWE_NTS_20180424\pos\DPWE20180424pos-44.raw
D:\Data\2018\DPWE_NTS_20180424\pos\DPWE20180424pos-45.raw
D:\Data\2018\DPWE_NTS_20180424\pos\DPWE20180424pos-46.raw
D:\Data\2018\DPWE_NTS_20180424\pos\DPWE20180424pos-47.raw
D:\Data\2018\DPWE_NTS_20180424\pos\DPWE20180424pos-48.raw

D:\Data\2018\DPWE_NTS_20180424\pos\DPWE20180424pos-49.raw

D:\Data\2018\DPWE_NTS_20180424\pos\DPWE20180424pos-51.raw

D:\Data\2018\DPWE_NTS_20180424\pos\DPWE20180424pos-52.raw

D:\Data\2018\DPWE_NTS_20180424\pos\DPWE20180424pos-53.raw

Processing node 38: Select Spectra

1. General Settings:

- Precursor Selection: Use MS(n - 1) Precursor
- Use Isotope Pattern in Precursor Reevaluation: True
- Provide Profile Spectra: Automatic
- Store Chromatograms: False

2. Spectrum Properties Filter:

- Lower RT Limit: 0
- Upper RT Limit: 0
- First Scan: 0
- Last Scan: 0
- Ignore Specified Scans: (not specified)
- Lowest Charge State: 0
- Highest Charge State: 0
- Min. Precursor Mass: 100 Da
- Max. Precursor Mass: 5000 Da
- Total Intensity Threshold: 0
- Minimum Peak Count: 1

3. Scan Event Filters:

- Mass Analyzer: (not specified)
- MS Order: Any
- Activation Type: (not specified)
- Min. Collision Energy: 0
- Max. Collision Energy: 1000
- Scan Type: Any
- Polarity Mode: (not specified)

4. Peak Filters:

- S/N Threshold (FT-only): 1.5

5. Replacements for Unrecognized Properties:

- Unrecognized Charge Replacements: 1
- Unrecognized Mass Analyzer Replacements: ITMS
- Unrecognized MS Order Replacements: MS2
- Unrecognized Activation Type Replacements: CID
- Unrecognized Polarity Replacements: +
- Unrecognized MS Resolution@200 Replacements: 60000
- Unrecognized MSn Resolution@200 Replacements: 30000

Processing node 24: Detect Compounds

1. General Settings:

- Mass Tolerance [ppm]: 5 ppm

- Intensity Tolerance [%]: 30

- S/N Threshold: 3

- Min. Peak Intensity: 100000

- Ions:

[2M+ACN+H]⁺1

[2M+ACN+Na]⁺1

[2M+FA-H]⁻1

[2M+H]⁺1

[2M+K]⁺1

[2M+Na]⁺1

[2M+NH₄]⁺1

[2M-H]⁻1

[2M-H+HAc]⁻1

[M+2H]⁺2

[M+3H]⁺3

[M+ACN+2H]⁺2

[M+ACN+H]⁺1

[M+ACN+Na]⁺1

[M+Cl]⁻1

[M+DMSO+H]⁺1

[M+FA-H]⁻1

[M+H]⁺1

[M+H+K]⁺2

[M+H+MeOH]⁺1

[M+H+Na]⁺2

$[M+H+NH_4]^+2$

$[M+H-H_2O]^+1$

$[M+H-NH_3]^+1$

$[M+K]^+1$

$[M+Na]^+1$

$[M+NH_4]^+1$

$[M-2H]^-2$

$[M-2H+K]^-1$

$[M-H]^-1$

$[M-H+HAc]^-1$

$[M-H+TFA]^-1$

$[M-H-H_2O]^-1$

- Base Ions: $[M+H]^+1$; $[M-H]^-1$

- Min. Element Counts: C H

- Max. Element Counts: C90 H190 Br3 Cl4 F6 K2 N10 Na2 O18 P3 S5

2. Peak Detection:

- Filter Peaks: True

- Max. Peak Width [min]: 0.8

- Remove Singlets: False

- Min. # Scans per Peak: 3

- Min. # Isotopes: 1

Processing node 25: Group Compounds

1. Compound Consolidation:

- Mass Tolerance: 5 ppm
- RT Tolerance [min]: 0.1

2. Fragment Data Selection:

- Preferred Ions: [M+H]⁺+1; [M-H]⁻-1

Processing node 27: Search mzCloud

1. Search Settings:

- Compound Classes: All
- Match Ion Activation Type: True
- Match Ion Activation Energy: Match with Tolerance
- Ion Activation Energy Tolerance: 20
- Apply Intensity Threshold: True
- Precursor Mass Tolerance: 10 ppm
- FT Fragment Mass Tolerance: 10 ppm
- IT Fragment Mass Tolerance: 0.4 Da
- Identity Search: Cosine
- Similarity Search: Similarity Forward
- Library: Reference
- Post Processing: Recalibrated
- Match Factor Threshold: 50
- Max. # Results: 20

Processing node 40: Assign Compound Annotations

1. General Settings:

- Mass Tolerance: 5 ppm

2. Data Sources:

- Data Source #1: mzCloud Search
- Data Source #2: MassList Search
- Data Source #3: Predicted Compositions
- Data Source #4: ChemSpider Search
- Data Source #5: (not specified)

Processing node 22: Search ChemSpider

1. Search Settings:

- Database(s):

ACToR: Aggregated Computational Toxicology Resource

DrugBank

EAWAG Biocatalysis/Biodegradation Database

EPA DSSTox

EPA Toxcast

FDA UNII - NLM

- Search Mode: By Formula or Mass

- Mass Tolerance: 5 ppm

- Max. # of results per compound: 20
- Max. # of Predicted Compositions to be searched per Compound: 3
- Result Order (for Max. # of results per compound): Order By Reference Count (DESC)

2. Predicted Composition Annotation:

- Check All Predicted Compositions: True

Processing node 37: Predict Compositions

1. Prediction Settings:

- Mass Tolerance: 5 ppm
- Min. Element Counts: C H
- Max. Element Counts: C40 H60 Cl5 N10 O18 P3 S5
- Min. RDBE: 0
- Max. RDBE: 40
- Min. H/C: 0.1
- Max. H/C: 3.5
- Max. # Candidates: 10
- Max. # Internal Candidates: 500

2. Pattern Matching:

- Intensity Tolerance [%]: 30
- Intensity Threshold [%]: 0.1
- S/N Threshold: 3
- Min. Spectral Fit [%]: 30

- Min. Pattern Cov. [%]: 80
- Use Dynamic Recalibration: True

3. Fragments Matching:

- Use Fragments Matching: True
- Mass Tolerance: 5 ppm
- S/N Threshold: 3

Processing node 39: Search Mass Lists

1. Search Settings:

- Mass Lists:
ExpectedCompounds20180731.massList|suspects_allcombined_NO_SMILES.massList
- Mass Tolerance: 5 ppm
- Use Retention Time: False
- RT Tolerance [min]: 0.5

Processing node 46: Fill Gaps

1. General Settings:

- Mass Tolerance: 5 ppm
 - S/N Threshold: 1.5
 - Use Real Peak Detection: True
-

Processing node 43: Mark Background Compounds

1. General Settings:

- Max. Sample/Blank: 5
 - Max. Blank/Sample: 0
 - Hide Background: True
-

Processing node 14: Merge Features

1. Peak Consolidation:

- Mass Tolerance: 5 ppm
 - RT Tolerance [min]: 0.1
-

Processing node 44: Descriptive Statistics

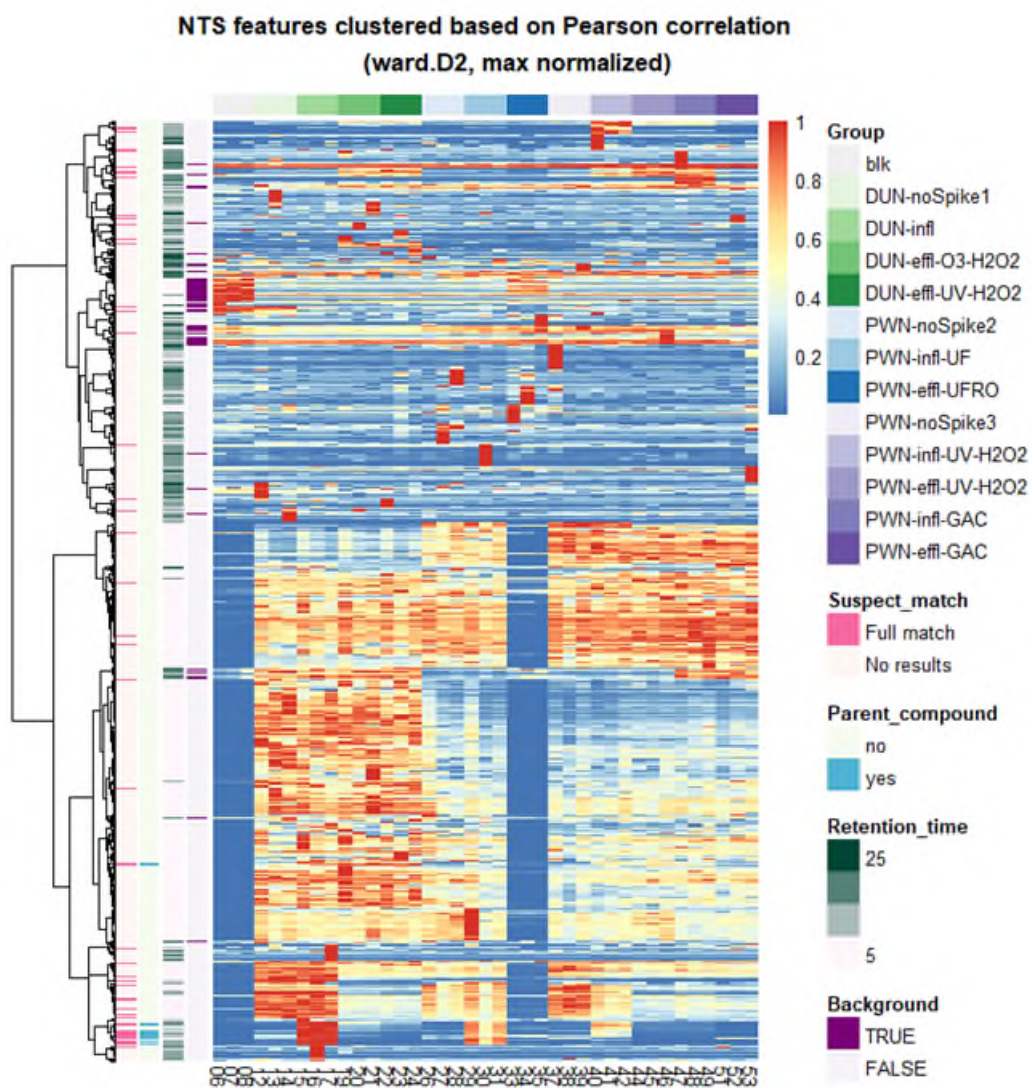
No parameters

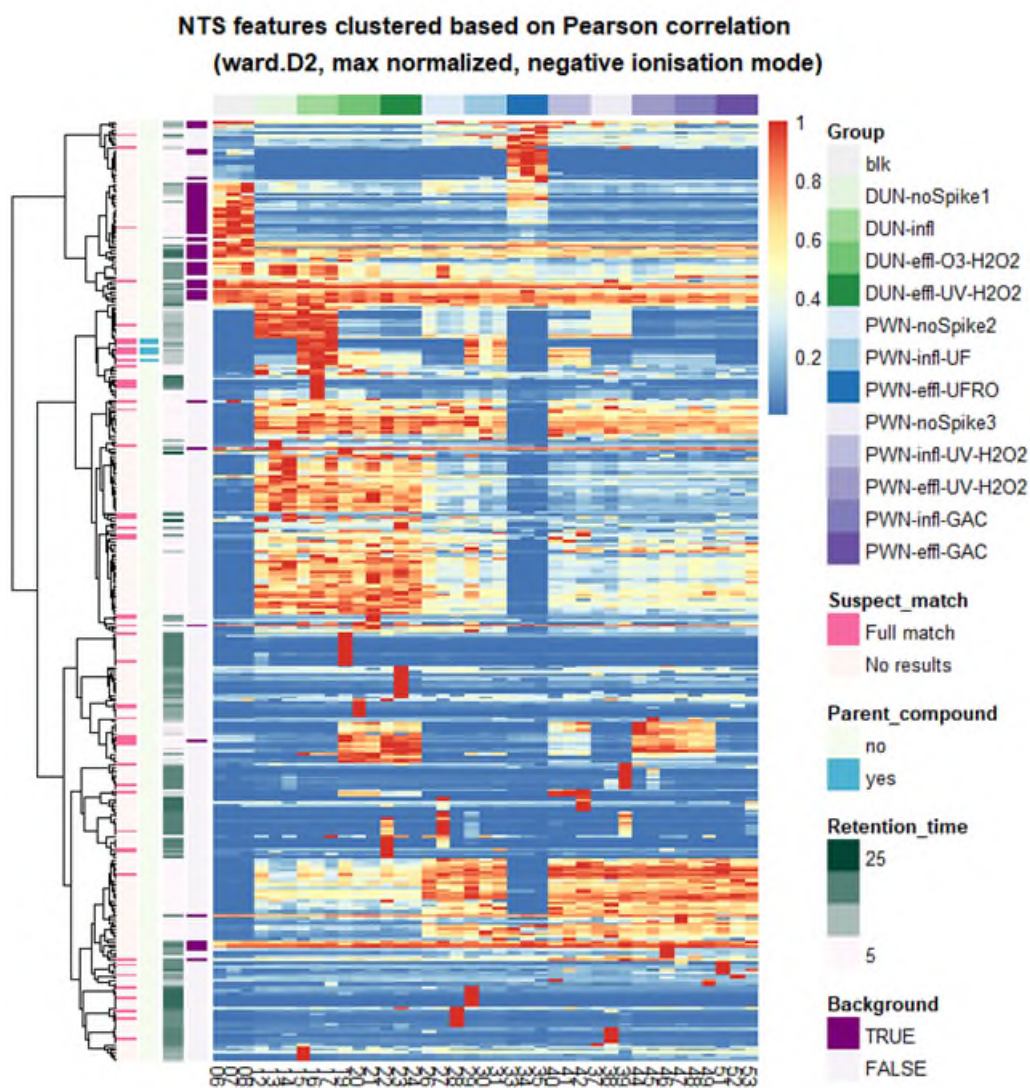
Processing node 45: Differential Analysis

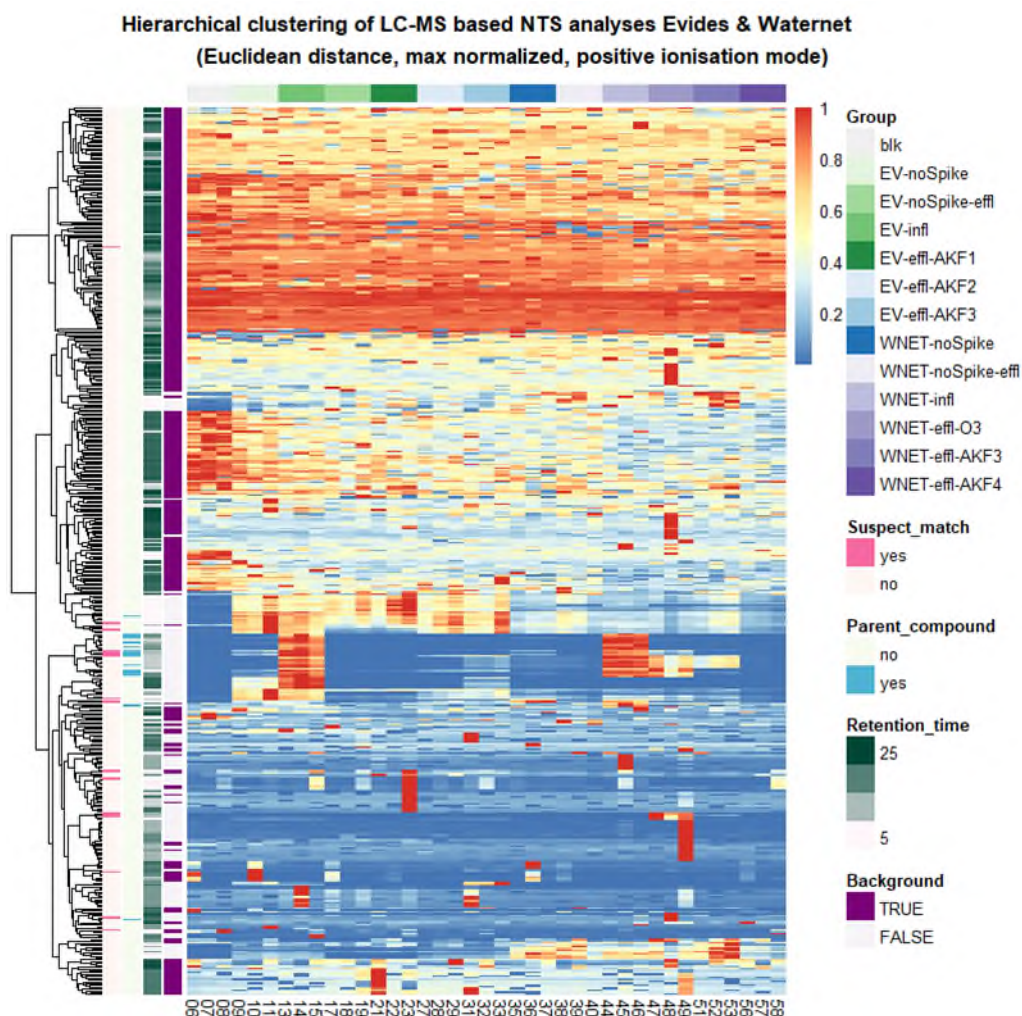
1. General Settings:

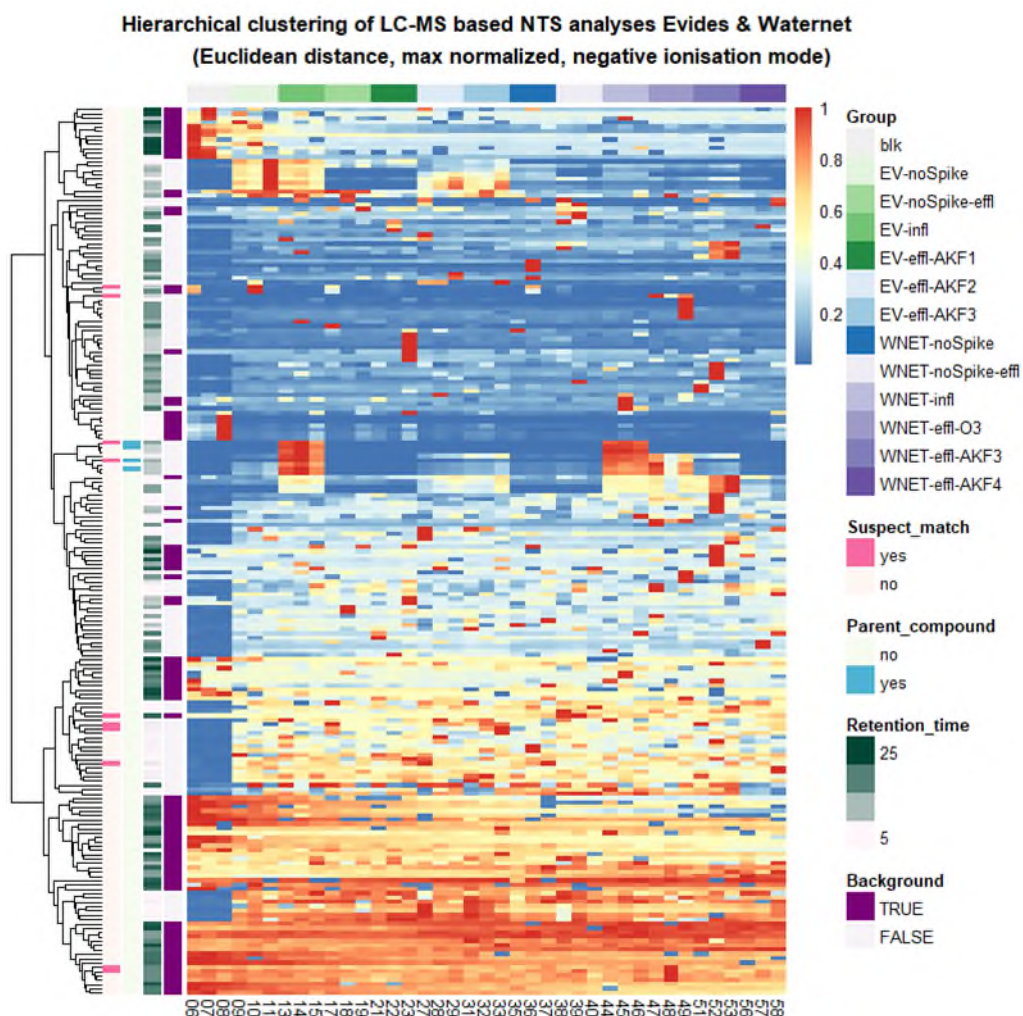
- Log10 Transform Values: True

Bijlage X Hiërarchische clustering NTS analyses

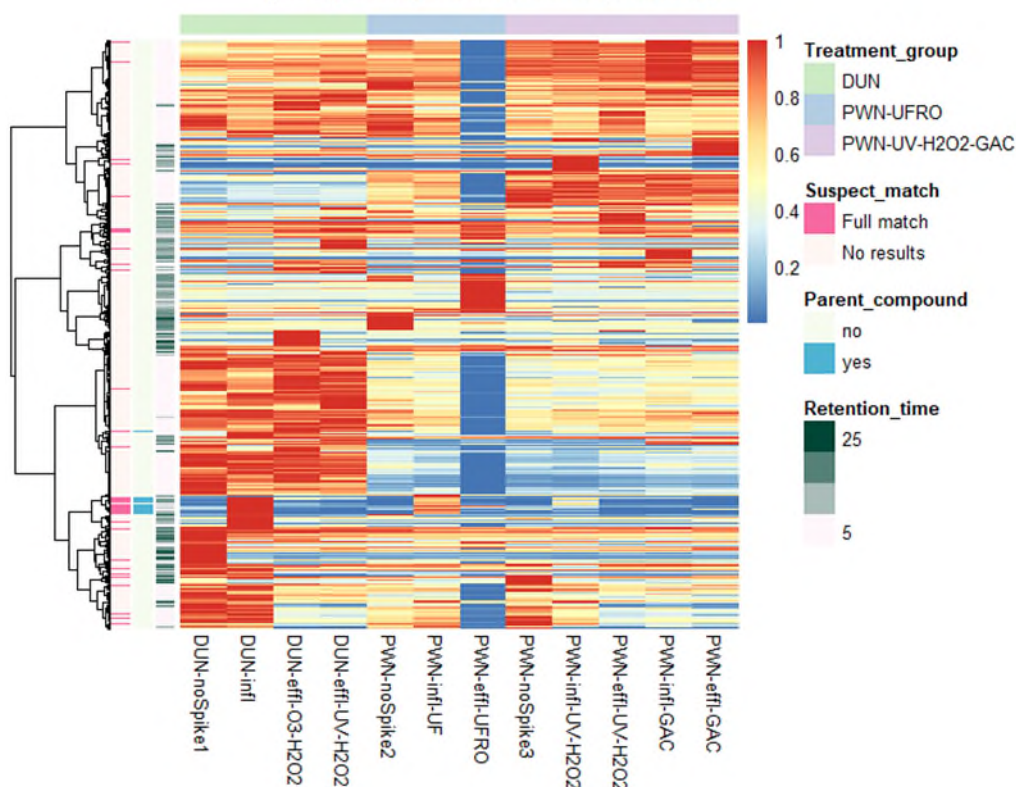




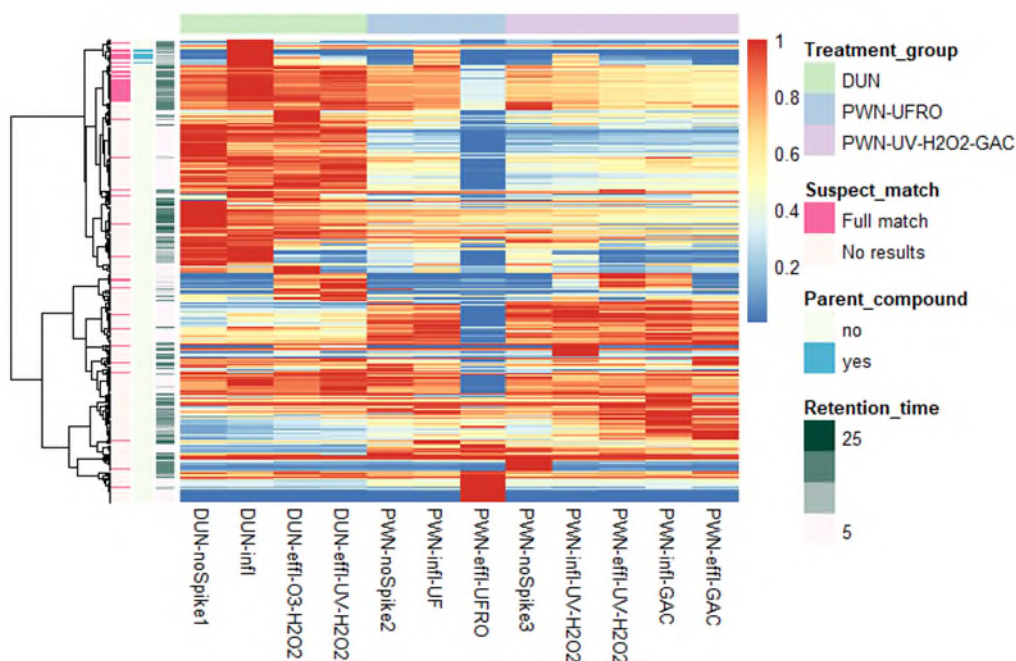




NTS features clustered based on Pearson correlation
(Group areas, max normalized, ward.D2)



NTS features clustered based on Pearson correlation
(Group areas, max normalized, ward.D2, negative ionisation mode)



Bijlage XI Handleiding “Hoe lees ik een heatmap?”

Om alle informatie uit de non-target screening data te gebruiken en om de waterkwaliteit tijdens de verschillende behandelingsstappen beter te kunnen beoordelen, ook zonder identificatie van onbekende functies, kunnen data science methoden worden toegepast. Hiërarchische clustering (HC) is een strategie die op basis van hun gelijkenis monsters en features kan groeperen en zo trendprofielen van features kan onthullen, d.w.z. clusters van features die persistent zijn, gevormd worden of niet veranderen tussen de behandelingsstappen.

De hiërarchische clustering is op de maximum waardes genormaliseerde data toegepast. De gebruikte algoritmen zijn:

1) Euclidean distances en de complete methode om zowel monsters als ook features te groeperen. Dit geeft een overzicht van welke monsters op elkaar lijken.

2) Pearson correlaties als afstandsmatrices en de Ward.D2 methode om features te groeperen. Daardoor worden trends in de features herkenbaar, i.e. clusters van features die in intensiteit afnemen, toenemen of gelijk blijven. De cluster van features die afnemen zouden moederstoffen, en de cluster van features die toenemen transformatieproducten kunnen representeren. Om dit dieper te onderzoeken wordt de theoretische aantal van clusters X per behandelingstrein berekend waar

$$X = 3^{(n-1)}$$

$n \dots$ aantal monster(groep)

Gebaseerd op de hiërarchische clustering met Pearson correlaties als afstandsmatrices kan X gebruikt worden om het dendrogram te snijden, wat resulteert in een tabel van clusters en bijhorende features.

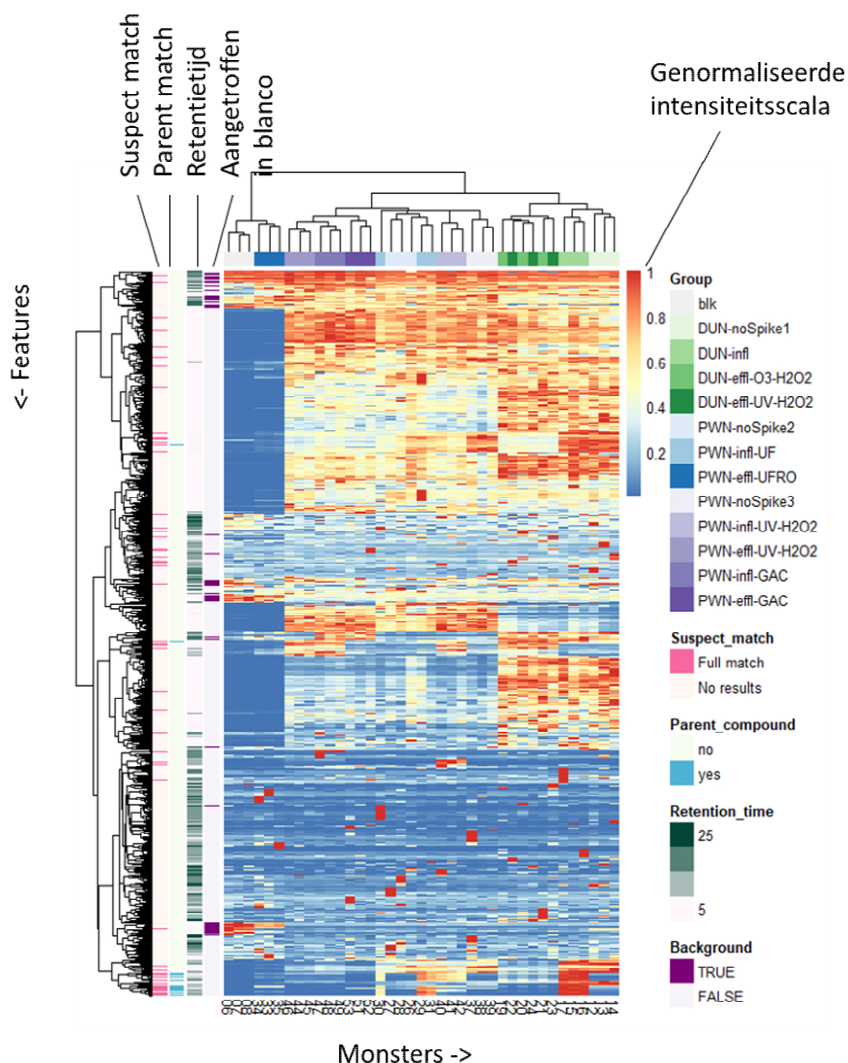
De clusteringoutput is voor 1 en 2 een heat map.

XI.1 HC gebaseerd op Euclidean distances (complete method)

Dit leidt tot het clusteren van zowel monsters als ook features en geeft een beeld van welke monsters samen groeperen, vergelijkbaar met de PCA. De visualisatie door middel van een heat map zie Figuur 8-1 toont aan in welke monsters (horizontaal) welke features (verticaal) met welke intensiteit voorkomen. De intensiteit uitgedrukt in de peak area van een feature bepaalt de kleur van deze feature in de heat map; de schaal gaat van meest intens in rood tot minst intens in blauw. Bovendien is in de kolommen aan de linkerkant weergegeven:

- of het feature een suspect match heeft (meest linke kolom). Een suspect match is aangegeven door een streepje in roze.
- of het feature een moederstof representeert (tweede linkste kolom). Een match met een moederstof is aangegeven door een streepje in turkoois

- de retentietijd van het feature (derde kolom). Streepjes in licht grijs betekenen dat het feature vroeg elueert (lage retentietijd) en dus een polaire stof representeert, streepjes in donker grijs dat het laat elueert (hoge retentietijd) en dus een hydrofobe stof representeert.
- of het feature in de achtergrond aanwezig is (meest rechte kolom). Als het feature in de MQ blanco is aangetroffen is er een streepje in paars.



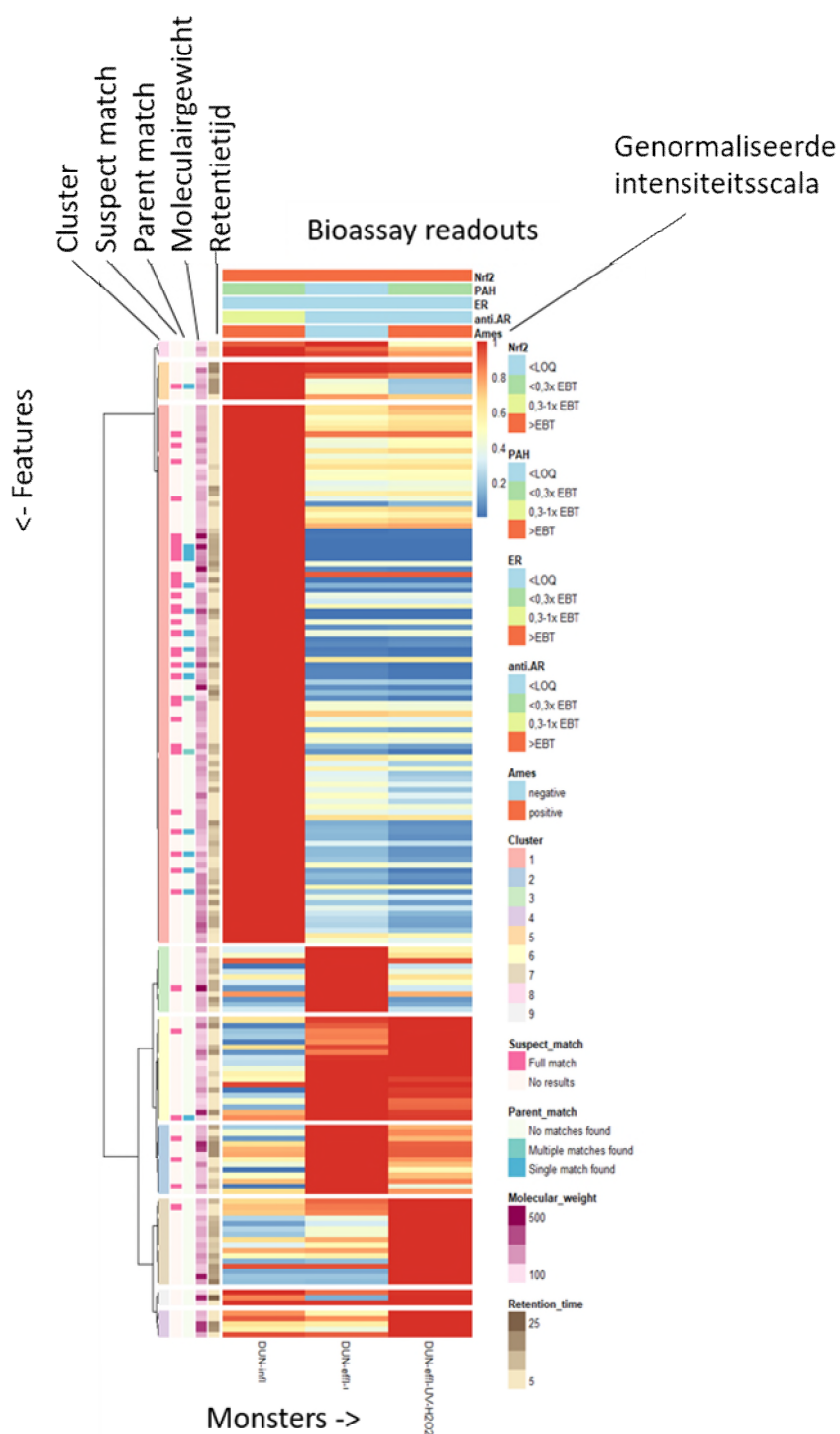
FIGUUR 8-1 HC GEBASEERD OP EUCLIDEAN DISTANCES (COMPLETE METHOD).

XI.2 HC gebaseerd op Pearson correlatie (Ward.D2 method)

Dit is afzonderlijk voor de NTS features per behandelingstrein uitgevoerd en maakt trends tussen de behandelingsstappen zichtbaar. In de resulterende heat map (zie Figuur 8-2) is aangetoond in welke monsters (horizontaal) welke features (verticaal) met welke intensiteit voorkomen. De intensiteit uitgedrukt in de peak area van een feature bepaalt de kleur van deze feature in de heat map; de schaal gaat van meest intens in rood tot minst intens in blauw. Bovendien is aan de linkerkant weergegeven:

- in welke cluster het feature zit (eerste kolom). In het voorbeeld zijn er 9 clusters 1-9 met bijhorende kleur uit legende

- wat de retentietijd van het feature is (vroeg licht grijs tot laat donker grijs) en het moleculairgewicht (paars).
- of het feature een suspect match heeft (tweede kolom). Een suspect match is aangegeven door een streepje in roze.
- of het feature een moederstof representeert (derde kolom). Een match met een moederstof is aangegeven door een streepje in turkoois
- het moleculairgewicht van het feature (vierde kolom). Streepjes in licht paars staan voor lage moleculairgewichten, streepjes in donkerpaars voor hoge moleculairgewichten.
- de retentietijd van het feature (vijfde kolom). Streepjes in lichtbruin betekenen dat het feature vroeg elueert (lage retentietijd) en dus een polaire stof representeert, streepjes in donkerbruin dat het laat elueert (hoge retentietijd) en dus een hydrofobe stof representeert.



FIGUUR 8-2 HC GEBASEERD OP PEARSON CORRELATION (WARD.D2 METHODE).

Bijlage XII Memo “toekomst robuustheid”

Van

Bas Wols

Onderwerp

Toekomst robuustheid zuivering

Datum

6 september 2019

Bestemd voor

DPWE

Kopie / afschrift**Pagina**

187/219

Inleiding

Sinds 2005 wordt er binnen DPW(E) onderzoek gedaan naar de robuustheid van de zuivering als barrière voor organische microverontreinigingen. Deze verontreinigingen zijn sterk in de aandacht op publiek en politiek vlak. Zo komen ze met enige regelmaat in het nieuws (bijvoorbeeld pyrazool, melamine, fenol), en vanuit het voorzorgsprincipe willen de drinkwaterbedrijven graag weten hoe goed dit soort stoffen verwijderd worden. Dit gebeurt in een vijfjarige cyclus: in de eerste fase worden de te doseren stoffen, analysemethoden en proefopstellingen voor de zuivering bepaald. Vervolgens worden de stoffen gedoseerd aan de proefinstallaties en geanalyseerd. Naast chemische doelstofanalyses, is er in een aantal gevallen ook gebruik gemaakt van non-target screenings (nta) en bio-assays.

Tot nu toe zijn er 3 cycli binnen DPW(E) verband geweest en rijst de vraag in hoeverre DPWE op de huidige manier wil doorgaan. In deze memo wordt een overzicht gegeven van de robuustheidsproeven van de afgelopen 3 cycli en een beeld geschetst van toekomstige ontwikkelingen voor het DPWE robuustheidsonderzoek.

Doel

Het doel van de robuustheidsproeven is aantonen in hoeverre de huidige voor DPWE representatieve zuiveringsprocessen voldoende robuust is als barrière voor organische microverontreinigingen die nu en in de toekomst in de ruwwaterbronnen verwacht (kunnen) worden. Dit wordt uitgevoerd middels doseerproeven in de proefinstallaties van de DPWE bedrijven.

Geschiedenis

In de afgelopen 14 jaar zijn er 3 cycli geweest, waarbij een groot aantal zuiveringsprocessen is getest en diverse meetmethoden zijn toegepast (zie Bijlage XII-1). Vanaf de 3^e cyclus is Evides betrokken bij het robuustheidsonderzoek. Dunea is vanwege de nieuwe zuivering op Bergambacht in de 3^e cyclus gewisseld van poederkool / snelfiltratie naar oxidatie met O₃-H₂O₂ gevolgd door UV-H₂O₂. De toegepaste meetmethode zijn doelstofanalyses, bio-assays en in de laatste cyclus ook non-target analyses. Naast de experimenten in de proefinstallaties, zijn er ook een aantal doelstofanalyses en bio-assays uitgevoerd op monsters uit de full-scale installaties. Hierbij zijn er geen stoffen gedoseerd. Na de eerste cyclus is de aanpak en het resultaat ook beoordeeld door internationale experts op het gebied van verschillende zuiveringstechnologieën.

Resultaten

Er zijn in de drie cycli in totaal 81 individuele stoffen doorgemeten (uitgebreide resultaten zijn weergegeven in Bijlage XII-1, overzicht van alle stoffen in Bijlage XII-2). Hierin valt op dat de meeste bij de DPWE bedrijven aanwezige zuiveringsprocessen (membraanfiltratie, geavanceerde oxidatie, ozonisatie gevolgd door adsorptie, adsorptie) een hoge verwijdering laten zien voor de meeste stoffen. Alleen ozonisatie (zonder adsorptie) en poederkool met snelfiltratie is minder robuust voor deze stoffen, een van de redenen waarom Dunea een deel van de zuivering heeft omgebouwd naar geavanceerde oxidatie. Een beperkt aantal stoffen is moeilijk te verwijderen, er is maar één stofje (van de 81) gevonden dat door alle geteste zuiveringsprocessen slecht verwijderd werd: TBA. Geen enkel zuiveringsproces is in staat om alle gedoseerde stoffen te verwijderen, hiervoor zal een combinatie van zuiveringstechnieken nodig zijn.

Uit de full-scale monsternamen in 2013-2014 bleek dat er in het ruwe water bio-assay responses werden waargenomen, welke echter verdwenen zijn na de zuivering. Dit was niet altijd overeenkomstig de gemeten stoffen, omdat bijvoorbeeld niet alle stoffen biologisch actief zijn en daarmee leiden tot een respons in de bio-assay (bijv. zoetstoffen). Ook na duinpassage in de eerste DPWE cyclus zijn er geen responses boven de door het RIVM gestelde triggerwaarde gemeten met de ER-CALUX bio-assay.

Het combineren van de drie analysetechnieken in de laatste cyclus laat een meerwaarde zien: de non-target screening data levert informatie op, die bij een doelstofanalyse of bioassay ontbreekt en vice versa. Niet alleen de verwijdering van doelstoffen kan daardoor worden gemonitord, maar ook het opkomen/afnemen van transformatieproducten of biologische activiteit specifiek voor een behandelingsstap. Daardoor wordt een uitgebreider en completer beeld van de verandering van de chemische waterkwaliteit tijdens de drinkwaterbehandeling verkregen.

Toekomst robuustheid

Voor alle bedrijven wordt het robuustheidsonderzoek als zeer waardevol ervaren. Verschillende disciplines ((bio)chemische analyses, zuiveringstechnologie, proefinstallatie-onderzoek) van KWR worden in dit onderzoek gecombineerd. Het is wereldwijd een uniek onderzoek vanwege de (1) vergelijkbaarheid in uitvoering en dus resultaten, (2) omvang in stoffen, (3) schaal en diversiteit waarop de verschillende zuiveringsprocessen getest worden, (4) mogelijkheden om methoden te vergelijken en (5) mogelijkheid tot gebruik van de dataset in modelontwikkeling in (internationale) samenwerkingsprojecten bij KWR en partners. Tevens draagt het bij aan het consumentenvertrouwen, omdat de waterbedrijven op deze manier kunnen bewaken hoe robuust de barrière is tegen (nieuwe) organische microverontreinigingen. Bijvoorbeeld Waternet heeft recentelijk raadvragen gekregen en kon verwijzen naar het robuustheidsonderzoek.

Ook legt het robuustheidsonderzoek eventuele zwaktes bloot in de zuivering, zo heeft Dunea onder meer vanwege de robuustheidsresultaten de zuivering in Bergambacht aangepast (aanbeveling uit KWR 09.074).

De DPWE bedrijven vinden het belangrijk om in de toekomst door te blijven gaan met de (periodieke) robuustheidstesten. De continuïteit is ook van belang voor het kennisbehoud, inwerken en opleiden van zuiveringstechnologen. De frequentie zoals die nu is (om de 5 jaar) is

goed, een frequentie van om de 10 jaar zou te laag zijn. Er valt mogelijk wel efficiëntie te halen. De stofselectie zal iedere keer opnieuw gedaan moeten worden, maar kan wel meteen gecombineerd worden met het opstellen van de proefopzet. Er hoeven niet iedere keer 30 stoffen doorgemeten te worden, het kan ook een kleinere set zijn (afhankelijk van de stofselectie). In het jaar waarin de robuustheidstesten gaan lopen, kan in het begin van het jaar gestart worden met methode-ontwikkeling (indien het kostenefficiënter is om alle stoffen in een nieuw te ontwikkelen methode te plaatsen). Naast stoffen zijn andere technieken, zoals bio-assays en non-target screenings ook interessant om mee te blijven nemen. Het heeft wel de voorkeur dat de technieken al redelijk doorontwikkeld zijn (geen ontwikkeling van technieken binnen DPWE). De volgende cyclus (stofselectie en proefopzet) zal ingepland worden in 2021.

De in robuustheid gegenereerde dataset is ook goed bruikbaar voor verdere modelontwikkeling en –validatie. Modelontwikkeling zelf is geen onderdeel van robuustheid. Het monitoren op mogelijke samenwerking en synergie met andere projecten m.b.t. modelontwikkeling waarin KWR en KWR partners betrokken zijn, is wél een integraal onderdeel van robuustheid. Een aantal bedrijven heeft ook behoefte om zuiveringsprocessen te testen, die nu nog niet operationeel zijn, maar mogelijk in de toekomst geïmplementeerd gaan worden. Hierover is nog wel discussie in de groep, dit zal bij de volgende ronde afgestemd moeten worden.

Daarnaast zijn er mogelijkheden om binnen het robuustheidsonderzoek de volgende zaken op te pakken:

- Biologische zuiveringsprocessen, zoals bijvoorbeeld langzame zandfiltratie en duinfiltratie
- Onderzoek naar het gedrag van zéér polaire stoffen in de zuiveringsprocessen
- Welke bijdrage kan PAC (poederkool) nog hebben voor de verwijdering van organische microverontreinigingen.
- Naast organische microverontreinigingen ook de robuustheid voor bijvoorbeeld microplastics onderzoeken.
- Meer vergelijking met wetenschappelijke literatuur, zowel qua resultaten als methoden.

Referenties (verschenen rapporten over het robuustheidsonderzoek op volgorde van datum)

Ijpelaar, G., Heringa, M., van den Broeke, J., Puijker, L. (2005). Robuustheid huidige zuiveringen DPW-bedrijven tegen ongewenste stoffen. Wat komt er allemaal op ons af? KWR 05.050.

van Rooyen, N. (2006). Gedrag van ‘vergeten stoffen’ tijdens bodempassage na duinfiltratie. KWR 06.015

Beerendonk, E., Siegers, W. (2006). Robuustheid zuiveringen DPW bedrijven. Fase 2: doseerexperimenten op proefinstallatieschaal. KWR 06.120.

Segers, W.C.J. (2007). Vóórkomen en gedrag van emerging substances na duinfiltratie. KWR 07.063.

Ijpelaar, G., Beerendonk, E., Heijman, B. (2008). Robuustheid zuiveringen DPW bedrijven. Fase 3: evaluatie van de resultaten van proefinstallatieonderzoek 2006. KWR 08.039.

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

Hofs, B. (2009). Overzicht resultaten robuustheidstesten zuiveringen DPW-bedrijven. KWR 09.074.

Puijker, L. M., C. M. de Jongh, E. R. Cornelissen, R. Hofman-Caris and B. Hofs (2011). Robuustheid zuiveringen DPW 2010: overzicht en selectie van prioritaire stoffen. KWR 2010.109.

Hofs, B., P. Speksnijder, M. Schriks, M. Heringa and E. B. Beerendonk (2012). Robuustheid 2011: proefopzet doseerexperimenten 2012/2013. KWR 2012.007.

Hofs, B., P. Baggelaar, D. Harmsen and W. Siegers (2014). Robuustheid zuiveringen DPW 2012-2013; zomer en winter. KWR 2014.022.

Hofs, B. (2014). Overzicht DPW robuustheid 2010- 013 – de verwijdering van een selectie van organische microverontreinigingen in zomer en winter. KWR 2014.072.

Bertelkamp, C., L. Puijker, K. Baken, M. Schriks, E. Cornelissen and C. H. M. Hofman-Caris (2016). Robuustheid zuiveringen DPWE bedrijven: Inventarisatie nieuwe stoffen en selectie voor experimenteel onderzoek. KWR 2016.005.

Schriks, M., T. Murk, B. Hofs and B. Wols (2016). DPWE Robuustheid: toepassen van bio-assays. KWR 2016.018.

Bertelkamp, C., A. Kolkman, M. Schriks and B. A. Wols (2016). DPWE Robuustheid 2016 - Opzet OMV doseerproeven in DPWE proefinstallaties. KWR 2016.082.

Bertelkamp, C., Brunner, A.M., Dingemans, M.M.L., Kolkman, A., Siegers, W.G., Arondeus, K., Harmsen, D., Wols, B. (2019). DPWE Robuustheid uitvoering doseerproeven 2017/2018 – Resultaten van doelstofanalyses, non-target screening en bioassays. KWR 2019.040.

Bijlage XII-1

Geschiedenis

De eerste cyclus is uitgevoerd in 2005 t/m 2009 en omvatte de volgende elementen:

- Inventarisatie en selectie stoffen (KWR 05.050)
- Experimenten proefinstallaties (KWR 06.120)
- Verwijdering van stoffen door duinpassage (KWR 06.015, KWR 07.063)
- Beoordeling door (internationale) experts (KWR 08.039)
- Aanvullende labexperimenten (KWR 09.024)
- Modelleren met Stimela (KWR 09.024)
- Samenvatting (KWR 09.074)

De tweede cyclus is uitgevoerd in 2010 t/m 2014:

- Selectie stoffen (KWR 2010.109)
- Keuze proefopzet en statistische verantwoording (KWR 2012.007, KWR 2014.022)
- Experimenten proefinstallaties zomer en winter (KWR 2014.022)
- Analyse resultaten en rapportage (KWR 2014.022, KWR 2014.072)
- Samenvatting (KWR 2014.072)
- Bio-assays op full-scale installaties in 2013-2014 (geen doseringen) (KWR 2016.018)

De derde cyclus is uitgevoerd in 2015 t/m 2019:

- Selectie stoffen en meetmethoden (non-taget en bio-assays) (KWR 2016.005)
- Keuze proefopzet (KWR 2016.082)
- Experimenten proefinstallaties (KWR 2019.040)
- Analyse resultaten en rapportage (KWR 2019.040)

Een overzicht van alle zuiveringsprocessen en meetmethoden is weergegeven in Tabel 8-1. Vanaf de 3^e cyclus is Evides betrokken bij het robuustheidsonderzoek. Dunea is vanwege de nieuwe zuivering op Bergambacht in de 3^e cyclus gewisseld van poederkool / snelfiltratie naar oxidatie met O₃-H₂O₂ gevolgd door UV-H₂O₂. Naast de experimenten in de proefinstallaties, zijn er ook een aantal doelstofanalyses en bio-assays uitgevoerd op monsters uit de full-scale installaties. Hierbij zijn er geen stoffen gedoseerd.

TABEL 8-1 OVERZICHT VAN DE ZUIVERINGSPROCESSEN EN MEETMETHODEN PER CYCLUS.

Zuiveringsprocessen	Bedrijf	1 ^e Cyclus		2 ^e Cyclus		3 ^e Cyclus	
		2006	2008	2012-2013	2014	2017	2018
Proefinstallatie		stoffen	NTA	stoffen	bio-ass stoffen	stoffen, NTA, bio-ass	stoffen, NTA, bio-ass
PAC / SF	Dunea	v		v			
O ₃ -H ₂ O ₂ / UV-H ₂ O ₂	Dunea				v	v	
UF / RO	PWN	v	v	v		v	
UV-H ₂ O ₂	PWN	v				v	
UV-H ₂ O ₂ / BAKF	PWN		v	v		v	
O ₃ / BAKF	Waternet	v	v	v			v
BAKF (3x)	Evides						v
Full-scale ruw + drinkwater							
Lek, Leiduin	Waternet				v		

Toevoerkanaal Bethunepolder, Weesperkarspel	Waternet					v		
IJsselmeer, Andijk	PWN					v		
Afgedamde Maas, Scheveningen	Dunea					v		
Maas - Keizersveer, Beerenplaat	Evides					v		
Meetraai infiltratiegebied Castricum	PWN	v						
Meetraai infiltratiegebied Leiduin	Waternet	v						
Meetraai infiltratiegebied Scheveningen	Dunea	v						

Voor de selectie van stoffen wordt in eerste instantie een longlist gemaakt met stoffen die relevant zijn op basis van aanwezigheid in de bronnen. Vervolgens wordt een selectie van stoffen gemaakt aan de hand van verwacht zuiveringsrendement, toxiciteit en praktische zaken (veilig kunnen doseren, oplosbaarheid, etc.). Voor de stoffen op deze selectielijst wordt een analysemethode gemaakt, zodat zoveel mogelijk stoffen met dezelfde methode doorgemeten kunnen worden. In dit proces kan een aantal stoffen afvallen. In de tussentijd worden er ook weer stoffen toegevoegd, omdat deze actueel zijn geworden voor de DPWE bedrijven. Daarnaast wordt een aantal stoffen geselecteerd die in een eerdere cyclus al is meegenomen.

In totaal zijn er 118 verschillende stoffen op de longlist terecht gekomen, waarvan er voor 93 de verwachte toxiciteit en verwachte zuiveringsrendement is bepaald. Hiervan zijn er in totaal 58 stoffen geselecteerd om te doseren. Uiteindelijk zijn er 81 verschillende stoffen gedoseerd en gemeten over de drie cycli. Hiervan zijn er 2 gedurende alle cycli gemeten (carbamazepine, diclofenac) en 13 stoffen zijn gedurende twee cycli gemeten (4,4'-sulfonyldifenol, 4-Methyl-1H-benzotriazool, 5-Methyl-1H-benzotriazool, acesulfaam-K, amidotrizoïnezuur, atrazine, carbendazim, dimethenamide, metformine, metoprolol, PFOA, PFOS, sotalol). Alle onderzochte stoffen zijn weergegeven in de bijlage.

Resultaten

De resultaten van de verwijdering of omzetting van stoffen voor de drie robuustheidscycli zijn weergegeven in Figuur 8-3 t/m Figuur 8-5. Hierin valt op dat de meeste bij de DPWE bedrijven aanwezige zuiveringsprocessen (membraanfiltratie, geavanceerde oxidatie, ozonisatie gevolgd door adsorptie, adsorptie) een hoge verwijdering laten zien voor de meeste stoffen. Alleen ozonisatie (zonder adsorptie) en poederkool met snelfiltratie is minder robuust voor deze stoffen, een van de redenen waarom Dunea een deel van de zuivering heeft omgebouwd naar geavanceerde oxidatie. Een beperkt aantal stoffen is moeilijk te verwijderen, er is maar één stofje (van de 81) gevonden dat door alle geteste zuiveringsprocessen slecht verwijderd werd: TBA. Geen enkel zuiveringsproces is in staat om alle gedoseerde stoffen te verwijderen, hiervoor zal een combinatie van zuiveringstechnieken nodig zijn.

Voor de duinpassage zijn er geen stoffen gedoseerd, maar is er voor en na het duin gezocht naar 63 stoffen. Van deze stoffen is 2/3 niet gevonden. Van de stoffen die wel gevonden zijn, is over 1/3 niets te zeggen vanwege een beperkt aantal detecties, wordt ruwweg 1/3 goed verwijderd, en ruwweg 1/3 slecht verwijderd (zie KWR 09.074).

Het effect van zomer of winter, zoals gemeten in de tweede cyclus, laat zien dat RO in de zomer voor een aantal stoffen een slechtere verwijdering geeft vanwege de hogere temperaturen.

UV/H₂O₂ laat voor een aantal stoffen in de winter juist een slechtere verwijdering zien. Ozon en actieve kool laat voor een aantal stoffen in de winter een beperkte verslechtering zien in

verwijdering. Oorzaken voor de verschillen tussen zomer en winter zijn onder meer: temperatuur, andere waterkwaliteit (UV-transmissie, nitraat), andere voorbelading van kool.

	(Anhydro-)erythromycin	1,4-Dioxaan	Amitotizolinezuur	Atrazin	Benzeen	bis(2-Methoxyethyl)ether (Dglyme)	Bisphenol A	Carbamazepine	Carbendazim	Dibutylftalaat (DBP)	Diclofenac	Diethylftalaat (DEP)	Dimethanamide	Ethyl-t-butylether (ETBE)	Ibuprofen	Iopamidol	Methyl-t-butylether (MTBE)	Metoprolol	N-Nitrosodimethylamine (NDMA)	N-Nitrosomorpholine (NMOR)	Oestron	p,p-Sulfonyldiphenol (Bisphenol S)	Perfluorocarbon zuur (PFOA)	Perfluorooctanosulfonaat (PFOS)	Sotalol	Sulfamethoxazol	T-butylalcohol (TBA)	Tri(ethyleen glycol)dimethylether (triglyme)	Tris(chloroethyl)phosphaat (TCEP)	Bertazon	DNOC	MCPA	MCPP	Metamitron	Metribuzin	Pirimicarb		
RO																																						
UV-H ₂ O ₂																																						
PAC / SF (1 dag)																																						
PAC / SF (4 dagen)																																						
PAC / SF (7 dagen)																																						
O ₃																																						
O ₃ / BAKF-20min																																						
O ₃ / BAKF-40min																																						

verwijdering/omzetting

= slecht (0-40%)

= matig (40-60%)

= redelijk (60-80%)

= goed (80-99.9%)

FIGUUR 8-3 RESULTATEN DOELSTOFANALYSES 1^e CYCLUS

	2,4-D	4,4-dihydroxydifenylsulfon (Bisphenol S)	4-methyl-1H-benzotriazol	5-methyl-1H-benzotriazol	acesulfame-K	atrazine	carbamazepine	chlorotoluron	chloridazon	diclofenac	diuron	guanylureum	isoproturon	metformine	metoprolol	nicosulfuron	pentoxifyline	S-metolachlor	sotalol	PFBS	PFHS	PFOS	PFBA	PFHA	PFOA	PFNA	NTA	naftaleen-1,5-disulfonaat	naftaleen1,3,6-trisulfonaat
RO zomer																													
RO winter																													
O ₃ zomer																													
O ₃ winter																													
O ₃ / BAKF zomer																													
O ₃ / BAKF winter																													
UV-H ₂ O ₂ zomer																													
UV-H ₂ O ₂ winter																													
UV-H ₂ O ₂ / BAKF zomer																													
UV-H ₂ O ₂ / BAKF winter																													
PAC / SF (7 dagen) zomer																													
PAC / SF (7 dagen) winter																													

verwijdering/omzetting = slecht (0-40%) = matig (40-60%) = redelijk (60-80%) = goed (80-99.9%)

FIGUUR 8-4 RESULTATEN DOELSTOFANALYSES 2^e CYCLUS

	1H-Benzotriazol	4-Methyl-1H-benzotriazol	5-Methyl-1H-benzotriazol	Acesulfam-K	Aminomethylofosforzuur (AMPA)	Aniline	Barbital	Carbamazepine	Carbendazim	Diazotric acid	Diclofenac	Dimethenamid	Dimethomorf	EDTA	Fenobarbital	Furosemide	Galapentine	Glyfosaat	HFPO-DA (GenX)	HMMM	Hydrochlorothiazide	m/p Xyleen	Melamine	Metformine	Propranolol	Pyrazool	Sucralose	Terbutylazoline	Tetraglycine	Tiamuline	TPPO	Tramadol	Trifluoroacetic acid (TFA)	Urotropine
RO	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
UV-H ₂ O ₂ / BACF	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
O ₃ -H ₂ O ₂ / UV-H ₂ O ₂	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
O ₃	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
O ₃ / BAKF1	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
O ₃ / AKF2	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
AKF vers (EBCT 20min)	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
AKF voorbeladen (EBCT 10min)	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
AKF voorbeladen (EBCT 20min)	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■

verwijdering/omzetting

■

= slecht (0-40%)

■

= matig (40-60%)

■

= redelijk (60-80%)

■

= goed (80-99.9%)

FIGUUR 8-5 RESULTATEN DOELSTOFANALYSES 3^e CYCLUS

De resultaten van de stoffen die in twee of drie cycli zijn gemeten, zijn weergegeven in Figuur 8-6 gerangschikt naar proces. De resultaten van deze stoffen zijn consistent over de verschillende cycli.

			4,4'-sulfonyldifenol (Bisphenol S)	4-methyl-1H-benzotriazol	5-methyl-1H-benzotriazol	acesulfam-K	amidothiozinezuur (diatzoic acid)	atrazine	carbamazepine	carbendazim	diclofenac	dimethenamide	metformine	metoprolol	PFOA	PPOS	Sotalol
2006	RO		97.1%				99.2%	99.1%	97.8%	81.6%	98.0%	99.7%		94.9%	99.3%	99.5%	95.3%
2012-2013	RO	Zomer	99.3%	1.8%	9.1%	99.9%		99.6%	99.3%		93.3%		84.5%	94.2%	99.5%	99.6%	96.7%
2012-2013	RO	Winter	99.2%	64.7%	43.8%	99.9%		99.6%	99.9%		94.0%		86.5%	97.3%	99.6%	99.6%	98.1%
2018-2019	RO			42.8%	30.0%	98.3%	99.1%		97.6%	78.3%	88.7%	98.7%	79.8%				
2006	UV/H ₂ O ₂		76.6%				93.9%	69.7%	84.2%	65.7%	99.2%	93.6%		86.7%	10.9%	9.4%	97.2%
2012-2013	UV/H ₂ O ₂	Zomer	93.6%	86.9%	94.5%	96.6%		80.4%	86.6%		99.8%		38.0%	87.7%	4.9%	0.8%	98.7%
2012-2013	UV/H ₂ O ₂	Winter	83.4%	84.1%	94.6%	88.6%		61.1%	69.5%		99.7%		22.3%	71.9%	1.7%	5.6%	92.6%
2012-2013	UV-H ₂ O ₂ / BAKF	Zomer	99.7%	99.6%	99.9%	96.5%		99.7%	99.8%		99.6%		96.5%	99.5%	98.3%	99.6%	99.9%
2012-2013	UV-H ₂ O ₂ / BAKF	Winter	99.7%	99.9%	99.9%	88.6%		99.7%	99.8%		99.7%		91.8%	99.6%	96.6%	99.7%	99.9%
2018-2019	UV-H ₂ O ₂ / BAKF			98.8%	99.2%	99.0%	96.3%		99.0%	96.7%	88.9%	98.9%	97.4%				
2018-2019	O ₃ -H ₂ O ₂ / UV-H ₂ O ₂			96.0%	97.6%	96.5%	81.5%		99.2%	95.3%	91.3%	99.2%	40.3%				
2006	O ₃		99.1%				2.9%	17.1%	99.4%	98.8%	98.9%	99.6%		99.0%		31.1%	99.1%
2012-2013	O ₃	Zomer	99.7%	78.5%	75.4%	43.2%		30.1%	99.8%		99.2%		16.1%	87.4%	2.4%	2.2%	99.9%
2012-2013	O ₃	Winter	99.6%	78.9%	73.8%	39.0%		25.1%	99.8%		99.0%		13.8%	84.5%	1.5%	20.7%	99.9%
2018-2019	O ₃			86.1%	79.5%	28.0%	0.0%		99.5%	98.5%	97.1%	99.2%	13.3%				
2006	O ₃ / BAKF (20min)		99.1%				34.3%	99.7%	99.4%	98.8%	98.9%	99.6%		99.0%		94.8%	99.1%
2006	O ₃ / BAKF (40min)		99.1%				79.9%	99.7%	99.4%	98.8%	98.9%	99.6%		99.0%		96.8%	99.1%
2012-2013	O ₃ / BAKF	Zomer	99.7%	99.9%	99.9%	78.8%		99.6%	99.8%		99.2%		99.8%	99.5%	96.4%	99.9%	99.9%
2012-2013	O ₃ / BAKF	Winter	99.6%	99.9%	99.9%	91.7%		99.6%	99.8%		99.0%		99.8%	99.5%	90.3%	98.4%	99.9%
2018-2019	O ₃ / AKF1			99.4%	99.5%	68.9%	8.3%		99.5%	99.2%	97.1%	99.2%	99.0%				
2018-2019	O ₃ / AKF 2			99.4%	99.5%	97.8%	51.8%		99.5%	99.2%	97.1%	99.2%	99.3%				
2006	PAC / SF (1 dag)		67.4%				72.6%	94.8%	98.4%	76.8%	97.7%	96.2%		97.9%	73.8%	57.5%	97.4%
2006	PAC / SF (4 dagen)		86.8%				16.7%	96.5%	99.4%	99.1%	93.9%	89.2%		93.8%	13.6%	44.3%	94.1%
2006	PAC / SF (7 dagen)		98.5%				5.6%	67.9%	82.5%	98.9%	78.4%	52.2%		98.6%	14.0%	25.0%	80.1%
2012-2013	PAC / SF (7 dagen)	Zomer	85.8%	50.0%	60.6%	4.4%		40.6%	56.2%		46.3%		5.8%	84.5%	4.3%	11.2%	58.9%
2012-2013	PAC / SF (7 dagen)	Winter	19.9%	36.6%	43.2%	7.0%		22.5%	33.2%		16.3%		0.6%	65.2%	0.9%	0.1%	40.2%
2018-2019	AKF vers (20min)			99.5%	99.6%	99.4%	99.4%		99.5%	99.3%	97.1%	99.3%	98.7%				
2018-2019	Evides AKF voorbeladen (10min)			98.0%	99.6%	54.5%	24.0%		99.5%	99.3%	97.1%	99.3%	84.2%				
2018-2019	Evides AKF voorbeladen (20min)			99.0%	99.6%	79.8%	46.0%		99.5%	99.3%	97.1%	99.3%	90.5%				

FIGUUR 8-6 OVERZICHT VERWIJDERING STOFFEN DIE MEEGENOMEN ZIJN IN MEERDERE CYCLI VAN DE ROBUUSTHEIDSPROEVEN.

Non-target en bio-assay

Uit de full-scale monsternamen in 2013-2014 bleek dat er in het ruwe water bio-assay responses werden waargenomen, welke echter verdwenen zijn na de zuivering. Dit was niet altijd overeenkomstig de gemeten stoffen, omdat bijvoorbeeld niet alle stoffen biologisch actief zijn en daarmee leiden tot een respons in de bio-assay (bijv. zoetstoffen). Ook na duinpassage in de eerste DPWE cyclus zijn er geen responses boven de door het RIVM gestelde triggerwaarde gemeten met de ER-CALUX bio-assay.

Het combineren van de drie analysetechnieken in de laatste cyclus laat een meerwaarde zien: de non-target screening data levert informatie op, die bij een doelstofanalyse of bioassay ontbreekt en vice versa. Niet alleen de verwijdering van doelstoffen kan daardoor worden gemonitord, maar ook het opkomen/afnemen van transformatieproducten of biologische activiteit specifiek voor een behandelingsstap. Daardoor wordt een uitgebreider en completer beeld van de verandering van de chemische waterkwaliteit tijdens de drinkwaterbehandeling verkregen.

Bijlage XII-2: lijst met onderzochte stoffen in drie cycli van het robuustheidsonderzoek (longlist)

	# longlist	# zuivering	# toxiciteit	# selecties	# gemeten
1,4-dioxaan	2	1	1	1	1
1H-Benzotriazool	2	1	1	0	1
17beta-oestradiol	1	1	0	0	0
17alfa-ethinyloestradiol	1	1	1	0	0
2,3-dichloorfenol	1	1	1	0	0
2,4-D	2	1	1	1	1
4,4'-sulfonyldifenol	2	1	2	2	2
4-Methyl-1H-benzotriazool	2	1	1	1	2
5-Methyl-1H-benzotriazool	2	1	1	1	2
acesulfaam-K	2	1	1	1	2
aceton	1	1	1	0	0
acetylsalicylzuur	2	1	1	0	0
acrylamide	2	0	0	0	0
AHTN	0	0	0	0	1
amidotrizoïnezuur	3	2	2	1	2
amidomethylfosfonzuur	1	0	0	0	0
amitrol	1	1	0	0	0
ammonium	1	1	1	1	0
AMPA	2	1	1	0	0
aniline	1	1	1	1	1
atrazine	0	0	0	0	2
barbital	1	1	1	1	1
benzeen	2	2	2	1	1
bentazon	0	0	0	0	1
benzoylecgonine	1	1	1	1	0
bisphenol A	1	1	1	1	1
broomdichloormethaan	1	0	0	0	0
bromaat	0	0	0	0	1
Br-PFOS	1	1	0	0	0
cafeïne	1	0	0	0	0
carbamazepine	3	2	2	2	3
carbendazim	3	2	2	1	2
chloortoluron	1	1	1	1	1
chloridazon	1	1	1	0	1
chloride	1	0	0	0	0
cocaine	1	1	1	1	0
codeïne	1	1	1	1	0
cyclohexanon	1	1	1	0	0
DEET	2	1	1	0	0
desfenylchloridazon	2	1	1	1	0

di(2-ethylhexyl)ftalaat	2	0	1	1	0
di(2-methylpropylftalaat	2	0	0	0	0
dibutylftalaat (DBPH)	1	0	1	1	1
diclofenac	3	2	2	2	3
diethylftalaat (DEPH)	0	0	1	1	1
diglyme	3	2	2	1	1
dimethenamide	2	0	1	1	2
dimethomorf	0	0	0	0	1
dipe	2	1	1	0	0
diuron	2	2	2	1	1
etridiazool	2	0	1	0	0
DMSA	1	1	0	0	0
DTPA	2	1	1	0	0
EDTA	2	1	1	0	0
ETBE	2	1	1	0	1
fenazon	2	1	0	0	0
fenol	1	1	1	0	0
furosemide	1	1	1	1	1
gabapentine	1	1	1	1	1
gen-X	1	0	0	0	1
glyfosaat	2	1	1	0	0
guanylurea	1	0	0	0	1
hexa(methoxymethyl)melamine	2	1	1	0	1
hydrochloorthiazide	1	1	1	1	1
ibuprofen	2	1	1	1	1
iminostilbeen	1	1	0	0	0
isoproturon	2	1	1	1	1
johexol	3	1	1	0	0
jomeprol	3	1	1	0	0
jopamidol	3	1	2	1	1
jopromide	3	2	2	0	0
joxitalaminezuur	2	0	0	0	0
MCPA	1	1	1	0	1
MCPP	1	1	1	0	1
m-cresol	1	0	0	0	0
MDMA	1	1	1	1	0
melamine	0	0	0	0	1
metazachloorC-metaboliet	1	1	1	0	0
metazachloorS-metaboliet	1	1	1	0	0
metformine	2	1	1	2	2
metolachloorC-metaboliet	1	0	1	0	0
metolachloorS-metaboliet	2	1	2	1	1
metoprolol	1	1	0	0	2
MTBE	3	2	2	2	1
N,N-dimethylsulfamide	2	1	0	1	0
naphtalene-2,6-disulfonic acid	1	1	0	1	1

naphtalene-1,3,6-trisulfonic acid	1	1	0	1	1
NDMA	2	1	1	1	1
nicosulfuron	2	1	1	1	1
NTA	2	1	1	1	1
N-Nitrosomorpholine (NMOR)	0	0	0	0	1
oestron	1	1	0	1	1
oxazepam	1	1	1	1	0
p-cresol	1	0	0	0	0
pentoxifyline	1	1	1	0	1
perchloraat	2	0	1	0	0
PFBA	1	1	1	1	1
PFBS	2	1	1	1	1
PFHA	0	0	0	0	1
PFHS	0	0	0	0	1
PFNA	0	0	0	0	1
PFOA	3	1	2	2	2
PFOS	3	1	2	2	2
phenobarbital	1	1	1	1	1
propranolol	1	1	1	1	1
pyrazool	1	1	1	1	1
simazine	1	1	1	0	0
sotalol	2	1	1	0	2
squaleen	1	1	1	0	0
styreen	1	0	1	0	0
sucralose	1	1	1	1	1
sulfaat	1	0	0	0	0
sulfamethoxazool	0	0	0	0	1
surfynol	1	1	1	0	0
terbutylazine	1	1	1	1	1
tetraglyme	1	1	1	1	1
tetrachlooretheen	1	0	1	0	0
tiamuline	1	1	1	1	1
tolclofos-methyl	2	0	1	0	0
tolueen	3	2	2	0	0
TPPO	1	1	1	1	1
tramadol	0	0	0	0	1
tri(2-chloorethyl)fosfaat (TCEP)	1	1	1	1	1
tribroommethaan	1	0	0	0	0
trichloorazijnzuur	1	0	0	0	0
trichlooretheen	2	0	1	0	0
trichloormethaan	1	0	0	0	0
triglyme	2	1	1	0	1
tris-(2-chloorisopropyl)fosfaat	2	1	1	0	0
urotropine	1	1	1	1	1
xyleen	3	2	2	0	0
trifluorazijnzuur	0	0	0	0	1

T-butylalcohol (TBA)	0	0	0	0	1
DNOC	0	0	0	0	1
MCPA	0	0	0	0	1
MCPP	0	0	0	0	1
Metamitron	0	0	0	0	1
Metribuzin	0	0	0	0	1
Pirimicarb	0	0	0	0	1

Bijlage XIII Memo “Effect van concentraties op adsorptie van OMV's op actieve kool”

Bestemd voor: Rinnert Schurer (Evides)
Betreft: Effect van concentraties op adsorptie van OMV's op actieve kool
Kopie / afschrift: Sander Nugteren (Evides), Bas Wols, Dirk Vries (KWR)
Van: Roberta Hofman-Caris
Datum: 23 augustus 2018

1. Inleiding

Evides gaat een groot pilotonderzoek doen naar de adsorptie van organische microverontreinigingen (OMV's) op (biologisch actieve) granulaire actieve kool (BACF). Hierbij doen zich enkele vragen voor:

1. Wat is de invloed van de influentconcentratie van OMV's op het adsorptiegedrag? Is het (momentane) verwijderingspercentage afhankelijk van de influentconcentratie OMV? Indien dat namelijk het geval zou zijn, zouden de resultaten niet vertaalbaar zijn naar andere concentraties.
2. Wat is de invloed van de aanwezigheid van organisch materiaal op de adsorptie van OMV's?
3. Kun je voor de experimenten OMV's af en toe doseren in plaats van continu? Wat betekent deze experimentele procedure indien andere OMV-concentraties worden toegepast, en bij langere tijdsduren van het experiment, waarbij meer belading van de kolom met OMV en NOM optreedt?

In dit memo wordt een antwoord gegeven op deze vragen op basis van een korte scan van relevante literatuur.

2. Invloed van de influentconcentraties van OMV's

Bij veel experimenten met actieve kool in de literatuur zijn adsorptie-isothermen bepaald. Hieruit blijkt dat de verlaging van de concentratie van een stof uit de vloeistoffase c.q. de belading van de actieve kool afhankelijk is van de evenwichtsconcentratie die wordt bereikt, totdat het kooloppervlak verzadigd raakt. Dit zou erop kunnen wijzen dat de verwijdering van een organische microverontreiniging (OMV) met behulp van actieve kool afhankelijk is van de influentconcentratie van de kool. In de drinkwaterpraktijk zou dit kunnen betekenen dat resultaten die bij een bepaalde concentratie OMV worden behaald niet representatief zijn voor andere influentconcentraties.

Een verschil met bovengenoemde experimenten voor de bepaling van adsorptie-isothermen is wel dat in batch-experimenten zich een evenwichtssituatie instelt, wat bij kolomexperimenten (dus bij gebruik van granulaire kool in kolommen) niet het geval is. Wel kan een kolom worden beschouwd als bestaande uit verschillende zones, waarin zich min of meer een evenwichtssituatie voordoet, die gedurende de looptijd van de kolom wel verandert (de zone met de meeste belading “loopt” steeds verder door de kolom).

Volgens Knappe, Matsui, Snoeyink, Roche, Prados and Bourbigot is de capaciteit van poederkool (PAC) voor microverontreinigingen in oplossingen met meerdere componenten direct evenredig met de beginconcentratie bij een bepaalde dosis adsorbens. Dit komt overeen met de bevindingen van Haist-Gulde, et al., die ook vaststelt dat de adsorptiecapaciteit van actieve kool hoger is als de influentconcentratie OMV's hoger is. Zij geeft ook aan dat co-adsorptie-isothermen op een dubbel logaritmische schaal vaak geen rechte lijnen zijn, afhankelijk van de adsorbeerbaarheid van de OMV's en andere stoffen die kunnen adsorberen, zoals NOM. Dit wordt veroorzaakt doordat er competitieve adsorptie optreedt op het oppervlak. In de literatuur wordt het effect van NOM vaak beschreven door aan te nemen dat NOM bestaat uit één hypothetische component (de “equivalent background compound”: EBC). Modelleren van de adsorptie van atrazine in aanwezigheid van NOM (in de vorm van EBC) door Knappe et al. (1998) laat zien dat de adsorptiecurves (belading versus concentratie in de waterfase) niet lineair zijn bij atrazineconcentraties tussen 10 en 50 µg/L en PAC-doses tussen 3 en 8 mg/L. Adsorptie-isothermen worden daarom vaak beschreven met behulp van het model van Freundlich. De Freundlich isotherm kan worden uitgedrukt met vergelijking (1):

$$q = KC^{1/n} \quad (1)$$

waarin $1/n \leq 1$, wat leidt tot een asymptotisch afvlakkende curve van q vs. C. Dit betekent dat de verwijdering afhankelijk is van de concentratie.

Dit leidt voor een systeem met één microverontreiniging en NOM in de vorm van EBC tot vergelijking (2) en (3):

$$C_{1,0} - q_1 C_c - \frac{q_1}{q_1 + q_2} \left(\frac{n_1 q_1 + n_2 q_2}{n_1 K_1} \right)^{n_1} = 0 \quad (2)$$

$$C_{2,0} - q_2 C_c - \frac{q_2}{q_1 + q_2} \left(\frac{n_1 q_1 + n_2 q_2}{n_2 K_2} \right)^{n_1} = 0 \quad (3)$$

Hierbij verwijst subscript 1 naar de microverontreiniging en 2 naar NOM.

$C_{1,0}$ = beginconcentratie OMV

q_1 = evenwichtsconcentratie OMV op adsorbens

C_c = PAC dosis

K = Freundlich constant, die de belading van het adsorbens bij $c=1$ weergeeft.

$1/n$ = Freundlich exponent, die de helling van de rechte lijn weergeeft, indien $\log q$ wordt uitgezet als functie van $\log C$.

Voor niet-lineaire isothermen is de evenredigheid tussen de adsorptiecapaciteit van PAC en de influentconcentratie van een OMV bij elke PAC dosis in overeenstemming met de "ideal adsorbed solution theory" indien aan twee voorwaarden wordt voldaan:

1. De EBC belading van de actieve kool (q_2) is veel hoger dan de belading met de OMV.
2. De Freundlich exponenten $1/n_1$ en $1/n_2$ zijn vergelijkbaar (dat wil zeggen tussen 0,1 en 1).

Dit leidt tot de volgende formule (vergelijking (4)):

$$q_1 = \frac{C_{1,0}}{C_c + \frac{1}{q_2} \left(\frac{n_2 q_2}{n_1 K_1} \right)^{n_1}} \quad (4)$$

Uit het onderzoek van Knappe et al. bleek dat de EBC-belading bij een bepaalde PAC dosis onafhankelijk was van de beginconcentratie van een OMV. Dit betekent ook dat het percentage verwijdering van de OMV bij een bepaalde PAC-dosis onafhankelijk is van de beginconcentratie van die component. Dit blijkt wanneer de massabalans voor de microverontreiniging (vergelijking (5), waarbij C_d):

$$C_{1,0} = C_{1,eq} + q_1 C_c \quad (5)$$

wordt ingevuld in vergelijking (4), wat leidt tot vergelijking (6):

$$\frac{C_{1,eq}}{C_{1,0}} = \frac{\frac{1}{q_2} \left(\frac{n_2 q_2}{n_1 K_1} \right)^{n_1}}{C_c + \frac{1}{q_2} \left(\frac{n_2 q_2}{n_1 K_1} \right)^{n_1}} \quad (6)$$

De evenwichtsconcentratie EBC in de vloeibare fase is verwaarloosbaar bij hoge PAC-doses, waardoor de belading kan worden benaderd met:

$$q_2 \approx \frac{C_{2,0}}{C_c} \quad (7)$$

En combinatie van (6) en (7) leidt tot vergelijking (8):

$$\frac{C_{1,eq}}{C_{1,0}} = \frac{\frac{1}{C_{2,0}} \left(\frac{n_2 C_{2,0}}{n_1 K_1} \right)^{n_1}}{C_c^{n_1}} \quad (8)$$

De auteurs hebben deze theoretische verbanding in de praktijk getoetst door middel van experimenten met PAC op lab-schaal. Dit resulteerde in een lineair verband tussen $\log C_{eq}/C_0$ en $\log C_c$ bij PAC-doses groter dan ongeveer 10 mg/L, ongeacht de beginconcentratie atrazine (die varieerde tussen 36,0 en 8,3 μ g/L, en tussen 26,4 en 212,2 μ g/L in de literatuur). De conclusie van dit onderzoek was dan ook dat in de aanwezigheid van NOM, dat concurreert voor adsorptieplekken, het verwijderingspercentage van een OMV bij een bepaalde PAC-dosis onafhankelijk is van de beginconcentratie van de OMV, mits die OMV in lage concentraties aanwezig is. Dit geldt zowel voor sterk als voor zwak adsorberende stoffen als respectievelijk atrazine en MIB. Om in termen van een Freundlich isotherm te blijven: de waarde van K is afhankelijk van de NOM-concentratie, dus de adsorptiecurve verschuift, maar het percentage verwijdering blijft gelijk.

De verwijdering van MIB werd ook door bestudeerd in laboratorium kolomexperimenten met GAC, bij twee influentconcentraties met drie verschillende EBCTs ("empty bed contact times") en een vaste totaal organisch koolstof (TOC)-concentratie in het influent. Verlenging van de EBCT van 5 naar 20 min. leidde ertoe dat doorbraak, in dit geval gedefinieerd als een effluentconcentratie MIB van 20 ng/L, pas na langere tijd werd bereikt. Bij een lagere influentconcentratie MIB werd doorbraak ook later bereikt dan bij een hogere MIB-concentratie. Maar indien de resultaten werden uitgezet als C/C_0 , dus in feite het verwijderingspercentage werd weergegeven, dan bleek dat 10% doorbraak in beide gevallen na 150 dagen werd bereikt. Inderdaad blijkt de influentconcentratie van een OMV niet van invloed te zijn op het verwijderingspercentage van een OMV, wat in overeenstemming is met de bevindingen van Knappe et al.

Een vergelijkbaar resultaat, onafhankelijkheid van C_0 bij concentraties tussen 50 en 200 ng/L, werd gevonden bij andere EBCTs en met andere types water. Dit is ook in overeenstemming met het werk van Graham, et al. Deze laatste auteurs vonden bij batch-experimenten op lab-schaal met PAC dat de verwijdering van geosmine en MIB met behulp van PAC in natuurlijk water, dus in aanwezigheid van NOM, onafhankelijk was van de beginconcentraties, als de evenwichtsconcentratie werd berekend als percentage van de beginconcentratie (die varieerde van 40 tot 180 ng/L). Zij toonden aan dat de verwijdering van een microverontreiniging alleen afhankelijk is van de stoffen die de adsorptie domineren, dus in de meeste gevallen van NOM.

Deze resultaten zijn weer in overeenstemming met de resultaten die rapporteerden voor MIB (in lab-kolomexperimenten met GAC), maar ook voor andere OMV's worden vergelijkbare bevindingen gerapporteerd. Matsui et al. (2002) bestudeerden de verwijdering van simazine en asulam met behulp van GAC in water met NOM op pilotschaal gedurende drie jaar. Zij stelden vast dat ongeacht voorbeladingstijd en bedhoogte het verwijderingspercentage van deze microverontreinigingen gelijk bleef. Deze observaties werden vervolgens met behulp van een model (gebaseerd op de "ideal adsorbed solution theory" en een "pore surface diffusion model") onderbouwd. Vergelijkbare resultaten worden gerapporteerd door Corwin and Summers (2012) voor 17 organische microverontreinigingen in RSSCT-experimenten. Hierbij wordt een kleinschalig model van een GAC-kolom toegepast, gevuld met gemalen GAC. Deze experimenten vragen veel minder materiaal en leiden sneller tot doorbraak dan experimenten met echte GAC-kolommen (vandaar de naam: "Rapid small scale column tests", RSSCT), maar de resultaten zijn niet altijd één op één vertaalbaar naar een echte GAC-kolom.

Voor onderlinge vergelijkingen zijn ze echter wel geschikt. Inderdaad bleek ook hier voor alle stoffen de relatieve verwijdering onafhankelijk van de beginconcentraties. Een hogere NOM-concentratie leidt tot eerdere doorbraak van een GAC-kolom, en ook bij hogere influentconcentraties treedt eerder doorbraak op, indien de doorbraak wordt weergegeven op massabasis. Maar indien de gegevens genormaliseerd worden, en dus naar het percentage verwijdering van de micro's wordt gekeken, wordt geen invloed van de beginconcentratie gevonden.

Chowdhury et al. (2013) concluderen over doorbraakcurves van mengsels van organische microverontreinigingen in water dat NOM bevat: "Samenvattend, als veel organische microverontreinigingen aanwezig zijn in erg lage concentraties in vergelijking met het achtergrond organisch materiaal, wordt de adsorptie van elke microverontreiniging bepaald door zijn concurrentie met het achtergrond organisch materiaal en niet door de aanwezigheid van andere organische microverontreinigingen. Als deze omstandigheden zich voordoen, kunnen doorbraakcurves als geldig worden beschouwd onder alle condities, aangezien ze niet afhangen van de concentratie van andere micro-overontreinigingen in de watermatrix."

De Ridder et al. (2009) hebben quantitative structure activity relationships (QSARs) bepaald voor de verwijdering van OMV's in water met behulp van GAC. Deze batch-experimenten werden uitgevoerd op lab-schaal met verse kool en beladen kool uit het full-scale filter van Weesperkarspel (Waternet). Hierbij vonden ze dat C_e/C_0 afhankelijk is van $\log D$ (een pH-afhankelijke octanol-water verdelingscoëfficiënt, K_{ow}), de lading en de $\log$ GAC-concentratie, maar dus niet van de influentconcentraties van de OMV's, wat in overeenstemming is met bovenstaande bevindingen.

Kennedy et al. (2015) hebben pilot- en full scale-experimenten uitgevoerd met behulp van GAC-kolommen. Zij presenteren hun doorbraakcurves op basis van verwijderingspercentages, indien de concentraties OMV's voldoende laag zijn. Dit betekent volgens deze auteurs in de ordegrootte van ng/L tot het lage $\mu\text{g/L}$ gebied bij een NOM-concentratie van circa 2-4 mg/L. Dit komt overeen met het onderzoek van Zietzschmann, et al. (2016). Het is wel belangrijk dat de OMV-concentraties onder een bepaalde grenswaarde blijven, om het relatieve doorbraakgedrag niet te beïnvloeden. Deze auteurs stelden vast dat als C/C_0 wordt uitgezet tegen mg LMW (laag molecuulair) organisch materiaal/g GAC de doorbraakcurves in drinkwater en RWZI effluent over elkaar vallen. Dit betekent dat als de influent concentraties OMV en LMW NOM bekend zijn de doorbraakcurves en adsorptiecapaciteiten in elk type water kunnen worden voorspeld op basis van bekende gegevens van een bepaald water.

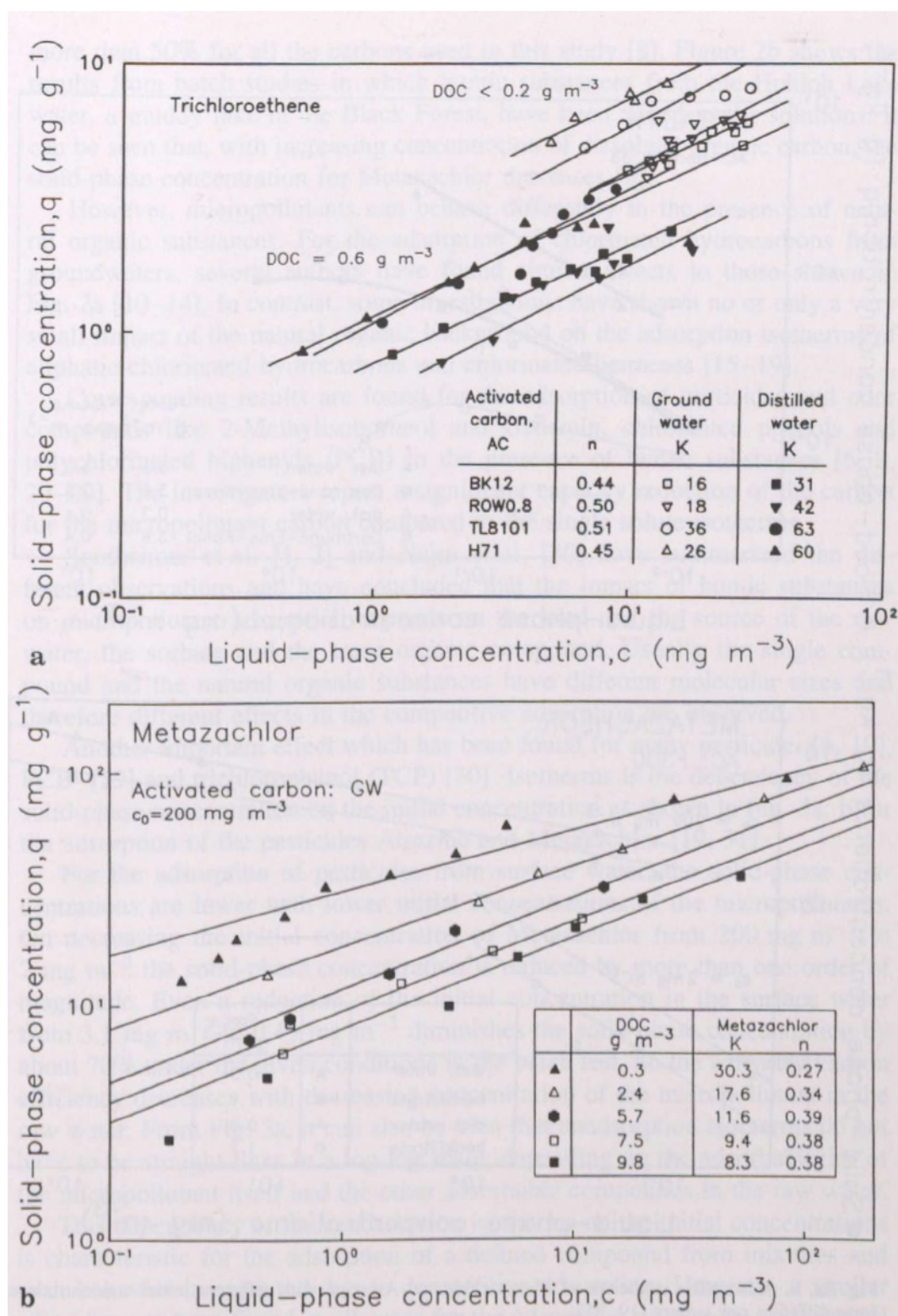
Voor carbamazepine werd 20% doorbraak in dit onderzoek bereikt bij 20.000 bedvolumes, onafhankelijk van de influentconcentratie. Voor primidone werd 50% doorbraak bereikt bij 20.000 bedvolumes bij lage (1 $\mu\text{g/L}$) en gemiddelde (10 $\mu\text{g/L}$) concentraties, maar bleek bij dit aantal bedvolumes de doorbraak 60% te bedragen als werd uitgegaan van hogere influentconcentraties (40-50 $\mu\text{g/L}$). Bij de lage en gemiddelde concentraties vallen de relatieve doorbraakcurves in drinkwater inderdaad over elkaar. Bij de hoogste influentconcentraties wordt echter eerder doorbraak bereikt. Hieruit wordt geconcludeerd dat bij concentraties $\leq 10 \mu\text{g/L}$ in drinkwater, met een NOM-gehalte van 5 mg/L, de influent OMV-concentraties geen invloed hebben op de relatieve doorbraakcurves. In RWZI effluent werd voor carbamazepine 50% doorbraak gemeten bij 20.000 bedvolumes en wordt deze doorbraak voor primidon bereikt bij 10.000 bedvolumes. Ook hier werd geen invloed van de influentconcentraties waargenomen. In het geval van RWZI effluent, met een NOM-gehalte van circa 11 mg/L, geldt dit tot concentraties van ongeveer 50 $\mu\text{g/L}$. Beide grenswaarden,

10 en 50 $\mu\text{g/L}$, geven echter meer een ordegrootte dan een echte grenswaarde aan. Het verschil wordt waarschijnlijk veroorzaakt door het aanwezige organische materiaal. De capaciteit van het gebruikte GAC is wel afhankelijk van de influentconcentraties. Bij hogere concentraties concurreren de OMV's meer met het aanwezige organische materiaal, waardoor de adsorptiecapaciteit voor de OMV's toeneemt.

3. Invloed van NOM

De invloed van NOM is in voorgaande paragraaf al een paar keer ter sprake gekomen. bestudeerden de adsorptie van verschillende fracties NOM op actieve kool in twee pilot-kolommen met GAC bij Zurich Water Works. Zijn stelden vast dat in eerste instantie humuszuren, bouwstenen en laag molecuair organisch materiaal (zowel zuren als neutrale componenten) goed en irreversibel werden geadsorbeerd op de kool. Wel namen de concentraties van deze stoffen in het effluent langzaam toe, totdat een soort pseudo-steady state concentratie werd bereikt. De fractie biopolymeren werd echter slecht verwijderd, waarschijnlijk doordat ze te groot zijn om in de poriën te kunnen doordringen. Dit is in overeenstemming met bevindingen van Evides (informatie van Evides).

Uit onderzoek blijkt ook telkens dat de aanwezigheid van NOM wel een negatieve invloed heeft op de adsorptiecapaciteit van GAC voor OMV's. De adsorptiecapaciteit van GAC voor OMV's is evenredig met de influentconcentraties OMV in het water (Haist-Gulde et al. 1995, Kennedy et al. 2015), maar neemt af met toenemende NOM-gehalten. Verschillen tussen doorbraakcurves in drinkwater en RWZI effluent kunnen dus worden toegeschreven aan de concentraties laag molecuair organisch materiaal in het water (zowel zuren als neutrale verbindingen), die concurreren met de OMV's. Directe competitie tussen OMV's en laag molecuair NOM is een belangrijke factor, waarschijnlijk belangrijker dan porieblokkering (al hangt dit natuurlijk ook af van de grootte van de poriën). Dit is weer in overeenstemming met de resultaten die Jarvie et al. (2005) rapporteren. Deze auteurs hebben een model opgesteld dat ze hebben getoetst aan de gegevens van elf studies op pilot- en full- scale uit de literatuur. Zij stelden vast dat indien GAC is voorbeladen met NOM nog steeds wel het Freundlich adsorptiemodel kan worden toegepast, maar dat de K-waarde voor de OMV dan lager is dan in het geval de kool niet was voorbeladen. Een voorbeeld hiervan is gegeven in Figuur 8-7.



FIGUUR 8-7: Q ALS FUNCTIE VAN C: EFFECT VAN DE AANWEZIGHEID VAN NOM OP DE K-WAARDE BIJ DE ADSORPTIE VAN VERSCHILLENDE OMV'S (HAIST-GULDE ET AL. 1995).

De aanwezigheid van andere OMV's blijkt geen invloed te hebben op de K-waardes, doordat hun concentraties zoveel lager zijn.

Matsui et al. (2002) constateerden bij hun onderzoek naar de verwijdering van asulam en simazine met behulp van GAC dat de zone waarin stoftransport van de NOM-fractie die met asulam concurreerde sneller door de kool bewoog dan de zone waarin de NOM-fractie die met simazine concurreerde erdoor liep. Asulam adsorbeert minder sterk aan de kool dan simazine. Daardoor ondervindt asulam dus niet alleen concurrentie van de sterk adsorberende NOM-fracties maar ook van de NOM-fracties die minder sterk adsorberen (Matsui et al. 2002). Doordat niet alleen de concentratie maar dus zeker ook de samenstelling van het NOM (met name het gehalte LMW componenten) van belang is voor de uiteindelijke verwijdering van OMV's is het belangrijk voor een voorspelling van full-scale GAC-adsorptie experimenten uit te voeren met de watermatrix die ook in de full scale installatie wordt gebruikt.

Bij toepassing van GAC in full scale installaties is in het algemeen de NOM-concentratie veel (zeker een factor 1000) hoger dan de OMV-concentraties. Dit betekent dat de kool voornamelijk beladen wordt door NOM, en dat adsorptie van NOM op de kool in feite de standtijd grotendeels bepaalt. Naarmate de belading met NOM toeneemt, neemt de verwijdering van OMVs af (zie hierboven). Dat NOM neemt niet alleen adsorptieplekken in, die daardoor niet meer beschikbaar zijn voor de OMV, maar kan poriën ook blokkeren, waardoor het adsorptieoppervlak niet meer bereikbaar is. Daardoor neemt de verwijdering van OMV's uit water af met toenemende belading van de kool. Ook het percentage verwijdering van OMVs neemt bij toenemende belading van de kool af (de K-waarde wordt kleiner), maar blijft wel onafhankelijk van de beginconcentratie OMV. De adsorptie van een OMV wordt, vanwege de lage concentraties, in het algemeen niet beïnvloed door de aanwezigheid van die OMV op het kooloppervlak, want de bezetting van het oppervlak hiermee is verwaarloosbaar ten opzichte van de bezetting met NOM. Zo lang de influentconcentratie OMV veel lager blijft dan het NOM-gehalte van het water is het verwijderingspercentage van de OMV, ongeacht de beladingsgraad van de kool, onafhankelijk van de beginconcentratie OMV. In het onderzoek van Zietzschmann, Stützer and Jekel [16] wordt een grens van ongeveer 10 $\mu\text{g/L}$ aangehouden voor OMV's bij een NOM-gehalte van circa 5 mg/L (eigenlijk hebben ze vastgesteld dat bij 10 $\mu\text{g/L}$ het verwijderingspercentage onafhankelijk was van de influentconcentratie OMV, en dat bij een concentratie van 40-50 $\mu\text{g/L}$ wel een (klein) effect werd waargenomen: de verwijdering bedroeg na 20.000 bedvolumes geen 50 maar 40%). Bij een NOM-gehalte van ongeveer 11 mg/L werd een grootte-orde van ongeveer 50 $\mu\text{g/L}$ voor de OMV-concentratie aangegeven, als een waarde waaronder het verwijderingspercentage onafhankelijk is van de influentconcentratie. Deze grenzen zijn richtwaarden en geen harde grenzen, want zo nauwkeurig zijn ze niet vastgesteld. Bovendien zal de werkelijke "grenswaarde" ook afhankelijk kunnen zijn van de samenstelling van het NOM en de structuur van de OMV.

4. Desorptie van geadsorbeerde verbindingen

Naast adsorptie van OMP's kan ook desorptie optreden. Adsorptieprocessen zijn namelijk in de regel reversibel, en er is altijd sprake van de instelling van een evenwicht. Dit zou kunnen betekenen dat bij experimenten waarbij OMP's gedoseerd worden, terwijl tussendoor water zonder die OMP's door de kool stroomt, de OMP's die eerder werden geadsorbeerd later weer kunnen worden weggespoeld. Volgens Corwin et al. (2011) gebeurt dit trager dan zou worden voorspeld met behulp van porie- of oppervlaktediffusie modellen.

Aschermann et al. (2018) voerden hun onderzoek uit met drie commerciële types GAC, die werden gemalen voor de batch-experimenten op labschaal. Volgens deze auteurs is de adsorptie van OMP's op actieve kool in puur water vooral reversibel vanuit meso- en macroporiën. De aanwezigheid van DOM kan op twee manieren desorptie van het GAC-

oppervlak beïnvloeden: het kan desorptie verhinderen doordat het de poriën blokkeert, of het kan desorptie bevorderen, doordat het de OMP's van het oppervlak verdringt. Poriënblokkering treedt vooral op bij micro- en mesoporiën, waardoor dit desorptie vertraagt. Bij macroporiën kunnen OMP's niet alleen desorberen, maar ook verdrongen worden door NOM. De kans dat NOM macroporiën blokkeert is klein, waardoor desorptie hier niet voorkomen wordt. Daarom adviseren de auteurs dan ook om bij fluctuerende influentconcentraties vooral gebruik te maken van actieve kool met micro- en mesoporiën. In principe zijn de OMP-concentraties echter zo laag dat niet verwacht wordt dat spiken en eventuele desorptie van eerder geadsorbeerde OMP's de uiteindelijke resultaten zullen beïnvloeden.

5. Betekenis van experimenten met intermitterende korte-duur OMV dosering

Om het effect van filtratie over een kolom gevuld met GAC op de verwijdering van OMP's te kunnen vaststellen, is het plan om af en toe gedurende een korte tijd deze OMPs aan het water dat door de kolom stroomt te doseren. Continue dosering zou dit experiment erg kostbaar maken, en daarom is voor deze aanpak gekozen. Dit kan worden beschouwd als het eerste moment van een doorbraak-kolomproef, die vervolgens wordt afgebroken voor wat betreft de OMPs. Met de korte-duur dosering wordt dus de momentane OMP verwijdering bepaald. Dit experiment wordt nog een aantal keren herhaald, waarbij de beladingsgraad van de kolom met NOM is toegenomen. Dit laatste zal zeker op den duur van invloed zijn op de verwijdering van de OMPs, maar hiervoor is het niet van belang of in de tussentijd deze OMPs wel of niet aanwezig waren. Hun concentraties zijn, in vergelijking met die van het NOM, dusdanig laag, dat de bezetting met OMPs niet van significante invloed is op de verwijdering van OMPs door de kool: die wordt in feite alleen bepaald door de hoeveelheid adsorptieplekken die het NOM heeft ingenomen, dan wel afgesloten in het geval porieblokkering optreedt. Indien de concentratie OMP $\ll$ NOM0-concentratie is het gevonden momentane percentage verwijdering wél representatief voor andere OMP concentraties dan de experimenteel aangelegde (zie alle voorgaande paragrafen).

Indien alleen periodiek OMP's worden toegediend is het mogelijk dat tussendoor een geadsorbeerde OMP gedesorbeerd wordt. Aangezien het aantal adsorptieplekken dat door de OMP wordt ingenomen in verhouding tot het aantal plekken waarop NOM geadsorbeerd is heel klein is, doordat er veel meer NOM aanwezig is dan OMP, maakt het voor het aantal beschikbare plekken geen verschil of een eerder geadsorbeerd OMP-molecuul wel of niet meer aanwezig is. In de regel zullen er geen of nauwelijks specifieke adsorptieplekken voor de OMP zijn, en het maakt dan ook niet uit voor de adsorptie of er NOM of een OMP is geadsorbeerd. Het verwijderingspercentage dat gemeten wordt op een bepaald moment zegt alleen iets over de concurrentiepositie van de OMP ten opzichte van die van NOM voor de op dat moment nog beschikbare adsorptieplekken, ongeacht waardoor die op dat moment bezet zijn. Dat de OMP-verwijdering op den duur minder goed verloopt wordt veroorzaakt doordat het aantal beschikbare adsorptieplekken afneemt (wat vrijwel volledig door het NOM wordt veroorzaakt, omdat daar veel meer van aanwezig is), waardoor de OMP tijdens zijn reis door de actieve kool minder kans heeft een adsorptieplek te vinden. Dit betekent dat dus ook door af en toe te spiken een "doorbraakcurve" te verkrijgen is. Dit heeft immers niet te maken met de maximale hoeveelheid OMP die op het oppervlak geadsorbeerd kan worden, maar met de kans dat een OMP een adsorptieplek vindt op de beladen kool, in concurrentie met het aanwezige NOM. De belading van de kool wordt voor het overgrote deel veroorzaakt door adsorptie van NOM-componenten, en de aanwezigheid van OMPs speelt daarin een eigenlijk verwaarloosbare rol. Dit alles geldt ook voor OMP's die heel slecht of niet of de actieve kool adsorberen: kun concurrentiepositie ten opzichte van de NOM is zodanig dat ze vrijwel ongehinderd de actieve kool passeren.

Bij een korte-duur dosering is de kans kleiner dat er biologische afbraak van de OMP optreedt, omdat de tijdsduur te kort is voor adaptatie van de biomassa (tenzij de aanwezige biomassa toevallig, op basis van de aanwezigheid van andere componenten, wel in staat is deze OMP af te breken). In die zin is een korte-duur proef dus conservatief, omdat zeer waarschijnlijk de verwijdering alleen berust op adsorptie, en minder op biodegradatie.

Er is een ander fenomeen dat kan optreden bij verdere belading van de kool, dat hierboven nog niet belicht is. Adsorptie is een actief proces, waarbij naast adsorptie ook continu desorptie plaatsvindt. Over het geheel genomen maakt dat niet uit voor de influent- en effluentconcentraties, maar een geadsorbeerd individueel molecuul kan best vervangen worden door een ander molecuul. Bij stoffen die minder sterk op het kooloppervlak adsorberen kan dat op den duur wel van belang zijn, doordat ze dan vervangen kunnen worden door verbindingen die wel meer affiniteit tot het kooloppervlak hebben. Indien een molecuul dat bijvoorbeeld één interactiepunt heeft met het kooloppervlak in dit proces wordt vervangen door een groter molecuul met meerdere interactiepunten zal het duidelijk zijn dat dat laatste molecuul vervolgens veel lastiger weer opnieuw te vervangen is door het kleinere molecuul. Dit verklaart waarom bepaalde, veelal relatief kleine, stoffen op den duur van de kool verdreven kunnen worden, en de effluentconcentraties daardoor zelfs in sommige gevallen hoger kunnen zijn dan de influentconcentraties. Omdat NOM-moleculen vaak groter zijn dan OMP's komt dit fenomeen in water dat NOM bevat regelmatig voor.

6. Conclusies

Uit dit beknopte literatuuronderzoek blijkt dat indien de OMV-concentraties in het influent niet te hoog zijn (dat betekent ongeveer $\leq 10 \mu\text{g/L}$ voor drinkwater (bij 5 mg NOM/L) en ongeveer $\leq 50 \mu\text{g/L}$ voor RWZI-effluent met 11 mg NOM/L) C/C₀ onafhankelijk is van C₀, ofwel dat verwijderingspercentages OMV's niet worden beïnvloed door de influentconcentraties. De hier aangegeven grenzen zijn overigens te beschouwen als richtlijnen en niet als absolute grenswaarden, want die zijn in de literatuur (nog) niet vastgesteld.

Wel hangt de verwijdering af van de concentratie en samenstelling van het matrix-NOM. De beschouwde literatuur is hier éénduidig in: er zijn geen voorbeelden gevonden die hiermee in tegenspraak zijn.

Dit kan ook, in combinatie met de poriestructuur van de actieve kool, de eventuele desorptie van OMV's beïnvloeden. Gezien de concentraties wordt echter niet verwacht dat dit van invloed zal zijn op de resultaten van het pilotonderzoek.

7. Literatuur

Aschermann, G., F. Zietzschmann and M. Jekel (2018). "Influence of dissolved organic matter and activated carbon pore characteristics on organic micropollutant desorption." *Water Research* 133: 123-131.

Budinova, T.; Ekinci, E.; Yardim, F.; Grimm, A.; Björnbo, E.; Minkova, V.; Goranova, M. Characterization and application of activated carbon produced by H₂O₂ and water vapor activation. *Fuel Processing Technology* 2006, 87, 899-905, doi:10.1016/j.fuproc.2006.06.005.

Chowdhury, Z. K., R. S. Summers, G. P. Westerhoff, B. J. Leto, K. O. Nowack and C. J. Corwin (2013). *Activated carbon; solutions for improving water quality*. Denver, USA, American Water Works Association.

Corwin, C. J. and R. S. Summers (2011). "Adsorption and desorption of trace organic contaminants from granular activated carbon adsorbers after intermittent loading and throughout backwash cycles." *Water Research* 45(2): 417-426.

Corwin, C. J. and R. S. Summers (2012). "Controlling trace organic contaminants with GAC adsorption." *Journal - American Water Works Association* 104(1): 43-44.

De Ridder, D. J., M. McConville, A. R. D. Verliefde, L. T. J. Van Der Aa, S. G. J. Heijman, J. Q. J. C. Verberk, L. C. Rietveld and J. C. Van Dijk (2009). "Development of a predictive model to determine micropollutant removal using granular activated carbon." *Drinking Water Engineering and Science* 2(2): 57-62.

Deng, H.; Yang, L.; Tao, G.; Dai, J. Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted chemical activation-Application in methylene blue adsorption from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 2009, 166, 1514-1521, doi:10.1016/j.jhazmat.2008.12.080.

Demiral, H.; Demiral, T.; Karabacakoglu, B.; Tümssek, F. Production of activated carbon from olive bagasse by physical activation. *Chem Eng Res Des* 2011, 89, 206-213, doi:10.1016/j.cherd.2010.05.005.

Gillogly, T. E. T., V. L. Snoeyink, J. C. Vogel, C. M. Wilson and E. P. Royal (1999). "Determining GAC bed life." *Journal / American Water Works Association* 91(8): 98-110.

Graham, M. R., R. S. Summers, M. R. Simpson and B. W. MacLeod (2000). "Modeling equilibrium adsorption of 2-methylisoborneol and geosmin in natural waters." *Water Research* 34(8): 2291-2300.

Graham, M.R.; Summers, R.S.; Simpson, M.R.; MacLeod, B.W. Modeling equilibrium adsorption of 2-methylisoborneol and geosmin in natural waters. *Water Res.* 2000, 34, 2291-2300, doi:10.1016/S0043-1354(99)00390-5.

Haist-Gulde, B., G. Baldauf and H. J. Brauch (1995). Removal of Organic Micropollutants by Activated Carbon. *Handbook of Environmental Chemistry*. 5: 103-128.

Jarvie, M. E., D. W. Hand, S. Bhuvendralingam, J. C. Crittenden and D. R. Hokanson (2005). "Simulating the performance of fixed-bed granular activated carbon adsorbers: Removal of synthetic organic chemicals in the presence of background organic matter." *Water Research* 39(11): 2407-2421.

Kennedy, A. M., A. M. Reinert, D. R. U. Knappe, I. Ferrer and R. Summers (2015). "Full- and pilot-scale GAC adsorption of organic micropollutants." *Water Research* 68: 238-248.

Knappe, D. R. U., Y. Matsui, V. L. Snoeyink, P. Roche, M. J. Prados and M. M. Bourbigot (1998). "Predicting the capacity of powdered activated carbon for trace organic compounds in natural waters." *Environmental Science and Technology* 32(11): 1694-1698.

Prakash Kumar, B.G.; Shivakamy, K.; Miranda, L.R.; Velan, M. Preparation of steam activated carbon from rubberwood sawdust (*Hevea brasiliensis*) and its adsorption kinetics. *J. Hazard. Mater.* 2006, 136, 922-929, doi:10.1016/j.jhazmat.2006.01.037.

Li, W.H.; Yue, Q.Y.; Gao, B.Y.; Ma, Z.H.; Li, Y.J.; Zhao, H.X. Preparation and utilization of sludge-based activated carbon for the adsorption of dyes from aqueous solutions. *Chem. Eng. J.* 2011, 171, 320-327, doi:10.1016/j.cej.2011.04.012.

Matsui, Y., D. R. U. Knappe, K. Iwaki and H. Ohira (2002). "Pesticide adsorption by granular activated carbon adsorbers. 2. Effects of pesticide and natural organic matter characteristics on pesticide breakthrough curves." *Environmental Science and Technology* 36(15): 3432-3438.

Matsui, Y., D. R. U. Knappe and R. Takagi (2002). "Pesticide adsorption by granular activated carbon adsorbers. 1. Effect of natural organic matter preloading on removal rates and model simplification." *Environmental Science and Technology* 36(15): 3426-3431.

Myers, A.L.; Prausnitz, J.M. Thermodynamics of mixed - gas adsorption. *AIChE J* 1965, 11, 121-127, doi:10.1002/aic.690110125.

Qi, S.; Schideman, L.; Mariñas, B.J.; Snoeyink, V.L.; Campos, C. Simplification of the IAST for activated carbon adsorption of trace organic compounds from natural water. *Water Res.* 2007, 41, 440-448, doi:10.1016/j.watres.2006.10.018.

Sterk, G.R. Bestrijdingsmiddelenadsorptie aan actieve kool; voorspellen van doorbraakcurven door middel van flessenexperimenten; KIWA N.V.: Nieuwegein, June 1998, 1998.

Sontheimer, H., Crittenden, J.C., Scott Summers, R. Activated carbon for water treatment, 2 ed.; DVGW-Forschungsstelle, Engler-Bunte-Institut, Universitat Karlsruhe (TH): 1988.

Summers, R. S., S. M. Kim, K. Shimabuku, S. H. Chae and C. J. Corwin (2013). "Granular activated carbon adsorption of MIB in the presence of dissolved organic matter." *Water Research* 47(10): 3507-3513.

Velten, S., D. R. U. Knappe, J. Traber, H. P. Kaiser, U. von Gunten, M. Boller and S. Meylan (2011). "Characterization of natural organic matter adsorption in granular activated carbon adsorbers." *Water Research* 45(13): 3951-3959.

Vries, D.; Wols, B.A.; Korevaar, M.; Vonk, E. AquaPriori: a priori het verwijderingsrendement bepalen; KWR Watercycle Research Institute: Nieuwegein, June 2017, 2017.

Zietzschmann, F., C. Stützer and M. Jekel (2016). "Granular activated carbon adsorption of organic micro-pollutants in drinking water and treated wastewater - Aligning breakthrough curves and capacities." *Water Research* 92: 180-187.

Bijlage XIV Ruwe data OMV verwijdering

XIV.1 Dunea

Monster-ID	Oorsprong	Matrix	Monster-Datum
DUN-INF-GD-1	11 DWPE Robuustheid Danny Harmsen KWR	Oppervlaktewater (behandeld)	05-10-2017
DUN-INF-DOS-1	12 DWPE Robuustheid Danny Harmsen KWR	Oppervlaktewater (behandeld)	05-10-2017
DUN-EFFL-OZ-1	13 DWPE Robuustheid Danny Harmsen KWR	Oppervlaktewater (behandeld)	05-10-2017
DUM-EFFL-UV-1	14 DWPE Robuustheid Danny Harmsen KWR	Oppervlaktewater (behandeld)	05-10-2017
DUN-INF-GD-2	27 DWPE Robuustheid Danny Harmsen KWR	Oppervlaktewater (behandeld)	12-10-2017
DUN-INF-DOS-2	28 DWPE Robuustheid Danny Harmsen KWR	Oppervlaktewater (behandeld)	12-10-2017
DUN-EFFL-OZ-2	29 DWPE Robuustheid Danny Harmsen KWR	Oppervlaktewater (behandeld)	12-10-2017
DUN-EFFL-UV-2	30 DWPE Robuustheid Danny Harmsen KWR	Oppervlaktewater (behandeld)	12-10-2017

			05-10-2017	05-10-2017	05-10-2017	05-10-2017	12-10-2017	12-10-2017	12-10-2017	12-10-2017
			DUN-INF-GD-1	DUN-INF-DOS-1	DUN-EFFL-OZ-1	DUM-EFFL-UV-1	DUN-INF-GD-2	DUN-INF-DOS-2	DUN-EFFL-OZ-2	DUN-EFFL-UV-2
Pyrazool	Pyrazool	µg/l	<0.50	11	2.2	0.8	<0.50	13	2.6	1.0
Specials	Melamine	µg/l	3.6	9.1	9.5	9.7	3.5	9.3	9.7	9.5
	Metformine	µg/l	0.38	5.9	4.1	3.5	0.36	5.5	4.2	3.3
	Urotropine	µg/l	0.82	2.9	0.71	0.63	0.9	3.0	0.66	0.54
HFPO-DA	HFPO-DA	µg/l	< 0,20	13	12	12	< 0,20	13	14	13
C18 methode	Diatrizoic acid	µg/l	0.19	5.1	4.4	0.92	0.16	4.9	4.4	0.93
C18 methode	Aniline	µg/l	<0.01	1.1	<0.01	<0.01	<0.01	0.98	<0.01	<0.01
C18 methode	Acesulfaam-K	µg/l	0.67	13	3.9	0.46	0.72	14	4.6	0.48
C18 methode	Gabapentine	µg/l	0.33	1.6	0.49	0.25	0.30	1.6	0.49	0.24
C18 methode	Carbendazim	µg/l	0.02	0.41	0.05	0.02	0.07	0.45	0.05	0.02
C18 methode	Hydrochloorthiazide	µg/l	<0.05	5.2	0.39	0.09	<0.05	5.8	0.44	0.14
C18 methode	Tetraglyme	µg/l	0.04	4.0	0.89	0.35	0.05	4.0	0.87	0.37
C18 methode	Barbital	µg/l	<1.0	11	8.1	2.9	<1.0	12	9.9	3.1
C18 methode	1H-Benzotriazool	µg/l	0.71	1.9	0.32	0.07	0.76	1.9	0.31	0.06
C18 methode	Sucralose	µg/l	2.5	13	7.8	6.1	1.7	13	9.6	5.9
C18 methode	Tramadol	µg/l	0.05	1.3	0.05	0.02	0.05	1.2	0.05	0.02
C18 methode	4-Methyl-1H-benzotriazool	µg/l	0.36	1.2	0.16	0.05	0.37	1.3	0.16	0.05
C18 methode	5-Methyl-1H-benzotriazool	µg/l	0.17	1.7	0.22	0.04	0.18	1.7	0.22	0.04
C18 methode	Fenobarbital	µg/l	<0.50	11	2.9	0.99	<0.50	11	3.4	1.1
C18 methode	Propranolol	µg/l	<0.01	2.0	<0.01	<0.01	<0.01	2.0	<0.01	<0.01
C18 methode	HMMM	µg/l	0.25	0.27	0.08	0.04	0.26	0.26	0.07	0.03
C18 methode	Carbamazepine	µg/l	0.09	1.2	<0.01	<0.01	0.08	1.2	<0.01	<0.01
C18 methode	Furosemide	µg/l	<0.03	1.7	<0.03	<0.03	<0.03	1.6	<0.03	<0.03
C18 methode	Tiamuline	µg/l	<0.01	2.4	<0.01	<0.01	<0.01	1.5	<0.01	<0.01
C18 methode	TPPO	µg/l	0.02	1.3	0.19	0.07	0.02	1.3	0.19	0.06
C18 methode	Dimethomorf	µg/l	0.07	1.1	0.06	0.02	0.05	1.1	0.06	0.02
C18 methode	Terbutylazine	µg/l	0.03	0.57	0.31	0.15	0.02	0.58	0.32	0.15
C18 methode	Dimethenamid	µg/l	<0.01	1.2	0.06	<0.01	<0.01	1.2	0.05	<0.01
C18 methode	Diclofenac	µg/l	<0.01	0.11	<0.01	<0.01	<0.01	0.12	<0.01	<0.01
Bromaat	Bromaat	mg BrO3/L		<0.2	<0.2	<0.2		<0.2	<0.2	<0.2
TZW	Trifluoracetic acid (TFA)	µg/l		6.5	6.4	6.4		6.3	6.3	6.2

XIV.2 PWN

Monster-ID	Oorsprong	Matrix	Monster-Datum
PWN-UV-INF-GD-2	1 DPWE Robuustheid 21-09-2017 WS KWR	Oppervlaktewater	19-04-2017
PWN-UV-INF-DOS-1	2 DPWE Robuustheid 19-09-2017 WS KWR	Oppervlaktewater	19-04-2017
PWN-UV-EFFL-1	3 DPWE Robuustheid 19-09-2017 WS KWR	Oppervlaktewater	19-04-2017
PWN-UV-GAC-INF	4 DPWE Robuustheid 20-09-2017 WS KWR	Oppervlaktewater	19-04-2017
PWN-UV-GAC-1	5 DPWE Robuustheid 20-09-2017 WS KWR	Oppervlaktewater	19-04-2017
PWN-RO-INF-DOS-1	7 DPWE Robuustheid 21-09-2017 WS KWR	Oppervlaktewater	19-04-2017
PWN-RO-INF-DOS-2	8 DPWE Robuustheid 22-09-2017 WS KWR	Oppervlaktewater	19-04-2017
PWN-RO-EFFL-1	9 DPWE Robuustheid 21-09-2017 WS KWR	Oppervlaktewater	19-04-2017
PWN-RO-EFFL-2	10 DPWE Robuustheid 22-09-2017 WS KWR	Oppervlaktewater	19-04-2017
PWN-UV-INF-GD-3	15 DPWE Robuustheid 03-10-2017 WS KWR	Oppervlaktewater (behandeld)	03-10-2017
PWN-UV-INF-GD-4	16 DPWE Robuustheid 04-10-2017 WS KWR	Oppervlaktewater (behandeld)	04-10-2017
PWN-UV-INF-DOS-2	17 DPWE Robuustheid 03-10-2017 WS KWR	Oppervlaktewater (behandeld)	03-10-2017
PWN-UV-INF-DOS-3	18 DPWE Robuustheid 04-10-2017 WS KWR	Oppervlaktewater (behandeld)	04-10-2017
PWN-UV-INF-GAC-2	19 DPWE Robuustheid 04-10-2017 WS KWR	Oppervlaktewater (behandeld)	04-10-2017
PWN-UV-INF-GAC-3	20 DPWE Robuustheid 05-10-2017 WS KWR	Oppervlaktewater (behandeld)	05-10-2017
PWN-UV-EFFL-2	21 DPWE Robuustheid 03-10-2017 WS KWR	Oppervlaktewater (behandeld)	03-10-2017
PWN-UV-EFFL-3	22 DPWE Robuustheid 04-10-2017 WS KWR	Oppervlaktewater (behandeld)	04-10-2017
PWN-UV-EFFL-GAC-2	23 DPWE Robuustheid 04-10-2017 WS KWR	Oppervlaktewater (behandeld)	04-10-2017
PWN-UV-EFFL-GAC-3	24 DPWE Robuustheid 05-10-2017 WS KWR	Oppervlaktewater (behandeld)	05-10-2017
PWN-UV-TANK-2	25 DPWE Robuustheid 03-10-2017 WS KWR	Oppervlaktewater (behandeld)	03-10-2017
PWN-UV-TANK-3	26 DPWE Robuustheid 04-10-2017 WS KWR	Oppervlaktewater (behandeld)	04-10-2017
PWN-UV- Tank I	6 DPWE Robuustheid 19-09-2017 WS KWR	Oppervlaktewater (behandeld)	29-09-2017

			19-04-2017	19-04-2017	19-04-2017	19-04-2017	19-04-2017	19-04-2017	19-04-2017	19-04-2017	19-04-2017	19-04-2017	19-04-2017	03-10-2017	04-10-2017
			PWN-UV-INF-GD-2	PWN-UV-INF-DOS-1	PWN-UV-EFFL-1	PWN-UV-GAC-INF	PWN-UV-GAC-1	PWN-RO-INF-DOS-1	PWN-RO-INF-DOS-2	PWN-RO-EFFL-1	PWN-RO-EFFL-2	PWN-RO-EFFL-2	PWN-UV-INF-GD-3	PWN-UV-INF-GD-3	PWN-UV-INF-GD-4
Pyrazool	Pyrazool	µg/l	1.10	10.00	0.67	0.51	<0.50	11.00	6.80	6.90	6.20	0.81	0.91		
Specials	Melamine	µg/l	1.00	5.90	6.00	5.30	2.60	6.00	3.80	1.80	1.70	0.94	1.00		
	Metformine	µg/l	0.20	4.20	2.20	1.90	0.12	4.90	2.90	0.73	0.74	0.20	0.20		
	Urotropine	µg/l	1.00	2.80	1.90	1.60	1.30	2.80	0.69	<0.05	<0.05	1.10	1.10		
HFPO-DA	HFPO-DA	µg/l	<0.20	12.00	11.00	8.50	7.10	12.00	6.90	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20		
C18 methode	Diatrizoic acid	µg/l	0.09	3.80	0.52	0.41	0.17	4.10	2.70	<0.03	<0.03	0.11	0.14		
C18 methode	Aniline	µg/l	<0.01	0.84	0.01	0.01	<0.01	0.91	0.40	0.48	0.12	<0.01	<0.01		
C18 methode	Acesulfaam-K	µg/l	0.66	10.00	0.30	0.23	<0.10	11.00	7.30	0.16	0.14	0.63	0.60		
C18 methode	Gabapentine	µg/l	0.20	1.20	0.15	0.14	0.06	1.30	0.68	0.02	0.01	0.20	0.20		
C18 methode	Carbendazim	µg/l	0.01	0.33	0.02	0.02	0.14	0.38	0.24	0.07	0.06	0.01	0.01		
C18 methode	Hydrochlorothiazide	µg/l	<0.05	4.60	0.13	0.14	<0.05	4.60	2.50	0.16	0.18	<0.05	<0.05		
C18 methode	Tetraglyme	µg/l	0.10	3.20	0.27	0.24	<0.03	3.70	2.30	0.42	0.34	0.13	0.12		
C18 methode	Barbital	µg/l	<1.0	8.50	1.50	<1.0	<1.0	8.80	6.00	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0		
C18 methode	1H-Benzotriazool	µg/l	0.40	1.20	0.02	0.03	<0.01	1.30	0.98	0.94	0.90	0.42	0.41		
C18 methode	Sucralose	µg/l	<1.0	8.80	3.40	3.30	<1.0	9.30	6.20	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0		
C18 methode	Tramadol	µg/l	0.01	0.94	0.03	0.02	<0.01	1.10	0.66	0.02	0.02	0.01	0.02		
C18 methode	4-Methyl-1H-benzotriazool	µg/l	0.16	0.83	0.03	0.04	<0.01	0.94	0.64	0.43	0.44	0.16	0.16		
C18 methode	5-Methyl-1H-benzotriazool	µg/l	0.07	1.30	0.01	0.01	<0.01	1.40	0.84	0.76	0.72	0.07	0.07		
C18 methode	Fenobarbital	µg/l	<0.50	8.30	0.63	0.56	<0.50	9.10	6.20	<0.50	<0.50	<0.50	<0.50		
C18 methode	Propranolol	µg/l	<0.01	2.10	0.02	0.02	<0.01	2.40	1.30	0.16	0.18	<0.01	<0.01		
C18 methode	HMMM	µg/l	0.22	0.20	<0.03	0.04	<0.03	0.22	0.24	<0.03	<0.03	0.21	0.22		
C18 methode	Carbamazepine	µg/l	0.04	0.91	0.04	0.04	<0.01	1.10	0.68	0.02	0.02	0.04	0.04		
C18 methode	Furosemide	µg/l	<0.03	1.30	<0.03	<0.03	<0.03	1.80	1.00	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03		
C18 methode	Tiamuline	µg/l	<0.01	0.94	0.04	0.03	<0.01	1.90	0.90	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01		
C18 methode	TPPO	µg/l	0.08	1.00	0.04	0.04	<0.01	1.20	0.76	0.01	<0.01	0.07	0.07		
C18 methode	Dimethomorf	µg/l	<0.01	0.82	0.04	0.03	<0.01	1.00	0.60	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01		
C18 methode	Terbutylazine	µg/l	<0.01	0.46	0.06	0.05	<0.01	0.51	0.33	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01		
C18 methode	Dimethenamid	µg/l	<0.01	0.95	0.01	0.01	<0.01	1.00	0.64	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01		
C18 methode	Didofenac	µg/l	<0.01	0.10	<0.01	<0.01	<0.01	0.12	0.07	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01		
TZW	Trifluoroacetic acid (TFA)	µg/l		7.5	7.6	6.7	6.7	5.2	7.3	0.14	0.13				
			03-10-2017	04-10-2017	04-10-2017	05-10-2017	03-10-2017	04-10-2017	04-10-2017	05-10-2017	03-10-2017	04-10-2017	04-10-2017	29-09-2017	
			PWN-UV-INF-DOS-2	PWN-UV-INF-DOS-3	PWN-UV-INF-GAC	PWN-UV-INF-GAC	PWN-UV-EFFL-2	PWN-UV-EFFL-3	PWN-UV-EFFL-GAC-2	PWN-UV-EFFL-GAC	PWN-UV-TANK-2	PWN-UV-TANK-3	PWN-UV-Tank 1		
Pyrazool	Pyrazool	µg/l	8.90	9.20	0.54	0.53	0.66	0.54	<0.50	<0.50	9.70	9.60	9.80		
Specials	Melamine	µg/l	5.40	5.40	5.00	5.00	6.10	5.90	2.60	2.60	5.40	5.40	6.30		
	Metformine	µg/l	4.80	4.60	2.00	1.80	2.40	2.20	0.10	0.14	4.60	4.40	4.70		
	Urotropine	µg/l	2.80	2.70	1.80	1.70	1.90	1.90	1.30	1.30	2.80	2.80	2.90		
HFPO-DA	HFPO-DA	µg/l	9.60	10.00	8.00	7.80	11.00	10.00	5.40	6.00	10.00	10.00	11.00		
C18 methode	Diatrizoic acid	µg/l	4.00	3.90	0.43	0.37	0.52	0.49	0.13	0.16	4.00	4.10	4.10		
C18 methode	Aniline	µg/l	0.81	0.80	0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.83	0.82	0.81		
C18 methode	Acesulfaam-K	µg/l	11.00	10.00	0.25	0.22	0.33	0.24	<0.10	<0.10	10.00	11.00	10.00		
C18 methode	Gabapentine	µg/l	1.20	1.20	0.16	0.14	0.17	0.14	0.03	0.04	1.30	1.20	1.30		
C18 methode	Carbendazim	µg/l	0.29	0.32	0.02	0.02	0.02	0.02	<0.01	<0.01	0.29	0.32	0.34		
C18 methode	Hydrochlorothiazide	µg/l	4.00	3.90	0.08	0.08	0.12	0.10	<0.05	<0.05	3.90	4.00	4.10		
C18 methode	Tetraglyme	µg/l	3.30	3.20	0.24	0.22	0.29	0.24	<0.03	<0.03	3.30	3.20	3.20		
C18 methode	Barbital	µg/l	8.30	9.30	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	9.30	9.00	8.00		
C18 methode	1H-Benzotriazool	µg/l	1.40	1.30	0.06	0.04	0.03	0.02	<0.01	<0.01	1.30	1.30	1.30		
C18 methode	Sucralose	µg/l	8.20	8.40	2.70	3.20	3.20	3.40	<1.0	<1.0	8.00	7.90	9.90		
C18 methode	Tramadol	µg/l	0.93	0.89	0.02	0.02	0.03	0.02	<0.01	<0.01	0.91	0.91	0.93		
C18 methode	4-Methyl-1H-benzotriazool	µg/l	0.86	0.83	0.04	0.04	0.04	0.03	<0.01	<0.01	0.83	0.84	0.86		
C18 methode	5-Methyl-1H-benzotriazool	µg/l	1.20	1.30	0.02	0.01	0.02	0.01	<0.01	<0.01	1.30	1.30	1.30		
C18 methode	Fenobarbital	µg/l	7.50	8.60	0.56	<0.50	0.65	0.53	<0.50	<0.50	8.70	7.80	7.50		
C18 methode	Propranolol	µg/l	1.40	1.50	0.03	0.01	0.04	0.01	<0.01	<0.01	1.40	1.50	1.60		
C18 methode	HMMM	µg/l	0.23	0.22	0.04	0.04	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	0.21	0.21	0.21		
C18 methode	Carbamazepine	µg/l	0.95	0.96	0.04	0.04	0.05	0.04	<0.01	<0.01	0.95	0.94	0.97		
C18 methode	Furosemide	µg/l	0.92	0.97	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	0.83	1.00	1.40		
C18 methode	Tiamuline	µg/l	0.68	0.65	0.01	0.01	0.01	0.02	<0.01	<0.01	0.60	0.58	1.20		
C18 methode	TPPO	µg/l	1.00	0.99	0.04	0.04	0.05	0.04	<0.01	<0.01	1.00	1.10	1.10		
C18 methode	Dimethomorf	µg/l	0.79	0.78	0.03	0.02	0.04	0.03	<0.01	<0.01	0.80	0.80	0.82		
C18 methode	Terbutylazine	µg/l	0.46	0.44	0.04	0.04	0.06	0.05	<0.01	<0.01	0.46	0.46	0.48		
C18 methode	Dimethenamid	µg/l	0.93	0.94	0.01	<0.01	0.02	0.01	<0.01	<0.01	0.95	0.93	0.95		
C18 methode	Didofenac	µg/l	0.09	0.09	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.09	0.10	0.10		
TZW	Trifluoroacetic acid (TFA)	µg/l	6	5.9	5.1	5.0	6.0	6.0	5.0	5.0					

XIV.3 Evides

<i>Monster-ID</i>	<i>Oorsprong</i>	<i>Matrix</i>	<i>Monster-Datum</i>
EV-ROB-INF-AKF -1	Evides	Oppervlaktewater	18-10-2018
EV-ROB-EFFL-AKF1 -1	Evides	Oppervlaktewater	18-10-2018
EV-ROB-EFFL-AKF-2 -1	Evides	Oppervlaktewater	18-10-2018
EV-ROB-EFFL-AKF3 -1	Evides	Oppervlaktewater	18-10-2018
EV-ROB-INF-AKF -2	Evides	Oppervlaktewater	19-10-2018
EV-ROB-EFFL-AKF1 -2	Evides	Oppervlaktewater	19-10-2018
EV-ROB-EFFL-AKF-2 -2	Evides	Oppervlaktewater	19-10-2018
EV-ROB-EFFL-AKF3 -2	Evides	Oppervlaktewater	19-10-2018

- = analyse niet gevraagd.		63092	63094	63095	63096	63098	63100	63101	63102
		LMC-63104-OW	LMC-63106-OW	LMC-63107-OW	LMC-63108-OW	LMC-63110-OW	LMC-63112-OW	LMC-63113-OW	LMC-63114-OW
		18-10-2018	18-10-2018	18-10-2018	18-10-2018	19-10-2018	19-10-2018	19-10-2018	19-10-2018
		EV-ROB-INF-AKF -1	EV-ROB-EFFL-AKF1 -1	EV-ROB-EFFL-AKF-2 -1	EV-ROB-EFFL-AKF3 -1	EV-ROB-INF-AKF -2	EV-ROB-EFFL-AKF1 -2	EV-ROB-EFFL-AKF-2 -2	EV-ROB-EFFL-AKF3 -2
Pyrazool	Pyrazool	µg/l	7.6	<0,50	<0,50	7.3	<0,50	0.53	1.6
Specials	Melamine	µg/l	6.9	<0,05	1.6	2.0	<0,05	1.7	2.2
	Metformine	µg/l	4.2	0.05	0.36	0.61	3.8	0.05	0.40
	Urotropine	µg/l	1.1	0.36	0.82	0.99	1.1	0.34	0.75
HFPO-DA	HFPO-DA	µg/l	9.5	<0,20	6.5	8.3	9.7	<0,20	6.2
C18 methode	Diatrizoic acid	µg/l	2.5	<0,03	1.3	1.9	2.5	<0,03	1.4
C18 methode	Aniline	µg/l	0.55	<0,01	<0,01	<0,01	0.52	<0,01	<0,01
C18 methode	Acesulfaam-K	µg/l	9.0	<0,10	1.7	3.9	8.8	<0,10	1.9
C18 methode	Gabapentine	µg/l	0.97	<0,01	0.23	0.50	0.95	<0,01	0.23
C18 methode	Carbendazim	µg/l	0.75	<0,01	<0,01	<0,01	0.73	<0,01	<0,01
C18 methode	Hydrochloorthiazide	µg/l	4.5	<0,05	<0,05	<0,05	4.7	<0,05	<0,05
C18 methode	Tetraglyme	µg/l	3.0	<0,03	<0,03	0.37	3.0	<0,03	0.04
C18 methode	Barbital	µg/l	8.5	<1,0	1.6	4.1	8.2	<1,0	1.8
C18 methode	1H-Benzotriazool	µg/l	1.3	<0,01	0.02	0.05	1.3	<0,01	0.02
C18 methode	Sucralose	µg/l	11	<1,0	1.0	2.1	12	<1,0	1.3
C18 methode	Tramadol	µg/l	1.2	<0,01	<0,01	<0,01	1.2	<0,01	<0,01
C18 methode	4-Methyl-1H-benzotriazool	µg/l	1.0	<0,01	0.01	0.02	0.98	<0,01	0.01
C18 methode	5-Methyl-1H-benzotriazool	µg/l	1.2	<0,01	<0,01	<0,01	1.1	<0,01	<0,01
C18 methode	Fenobarbital	µg/l	7.3	<0,50	<0,50	0.53	7.2	<0,50	0.74
C18 methode	Propranolol	µg/l	1.8	<0,01	<0,01	<0,01	1.8	<0,01	<0,01
C18 methode	HMMM	µg/l	0.14	<0,03	0.05	0.07	0.13	<0,03	0.05
C18 methode	Carbamazepine	µg/l	0.97	<0,01	<0,01	<0,01	0.96	<0,01	<0,01
C18 methode	Furosemide	µg/l	1.5	<0,03	<0,03	<0,03	1.6	<0,03	<0,03
C18 methode	Tiamuline	µg/l	1.6	<0,01	<0,01	<0,01	1.6	<0,01	<0,01
C18 methode	TPPO	µg/l	0.93	<0,01	<0,01	<0,01	0.93	<0,01	<0,01
C18 methode	Dimethomorf	µg/l	0.81	<0,01	<0,01	<0,01	0.79	<0,01	<0,01
C18 methode	Terbutylazine	µg/l	0.38	<0,01	<0,01	<0,01	0.38	<0,01	<0,01
C18 methode	Dimethenamid	µg/l	0.71	<0,01	<0,01	<0,01	0.72	<0,01	<0,01
C18 methode	Diclofenac	µg/l	0.18	<0,01	<0,01	<0,01	0.17	<0,01	<0,01
TZW	Trifluoroacetic acid (TFA)	µg/l	5.4	1.3	5.2	5.7	5.7	1.6	5.0
Aqualab Zuid	DTPA	µg/l	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Aqualab Zuid	EDTA	µg/l	13	6.6	12	12	12	7.2	11
Aqualab Zuid	NTA	µg/l	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Aqualab Zuid	Som complexvormers	µg/l	14	7.6	13	13	13	8.2	12
Aqualab Zuid	Aminomethylfosfonzuur (AMPA)	µg/l	2.0	0.35	0.78	1.4	2.0	0.49	0.86
Aqualab Zuid	Glufosinaat-ammonium	µg/l	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Aqualab Zuid	Glyfosaat	µg/l	4.3	0.043	0.57	1.6	4.3	0.11	0.64

XIV.4 Waternet

Monster-ID	Oorsprong	Matrix	Monster-Datum
WNET-ROB-INFL-1	DPWE 2018 - Dunea Waternet Leiduin	Oppervlaktewater (behandeld)	06-11-2018
WNET-ROB-INFL-2	DPWE 2018 - Dunea Waternet Leiduin	Oppervlaktewater (behandeld)	06-11-2018
WNET-ROB-OZON-1	DPWE 2018 - Dunea Waternet Leiduin	Oppervlaktewater (behandeld)	06-11-2018
WNET-ROB-OZON-2	DPWE 2018 - Dunea Waternet Leiduin	Oppervlaktewater (behandeld)	06-11-2018
WNET-ROB-AKF3-1	DPWE 2018 - Dunea Waternet Leiduin	Oppervlaktewater (behandeld)	06-11-2018
WNET-ROB-AKF3-2	DPWE 2018 - Dunea Waternet Leiduin	Oppervlaktewater (behandeld)	06-11-2018
WNET-ROB-AKF4-1	DPWE 2018 - Dunea Waternet Leiduin	Oppervlaktewater (behandeld)	06-11-2018
WNET-ROB-AKF4-2	DPWE 2018 - Dunea Waternet Leiduin	Oppervlaktewater (behandeld)	06-11-2018

			06-11-2018	06-11-2018	06-11-2018	06-11-2018	06-11-2018	06-11-2018	06-11-2018	06-11-2018
			WNET-ROB-INFL-1	WNET-ROB-INFL-2	WNET-ROB-OZON-1	WNET-ROB-OZON-2	WNET-ROB-AKF3-1	WNET-ROB-AKF3-2	WNET-ROB-AKF4-1	WNET-ROB-AKF4-2
Pyrazool	Pyrazool	µg/l	8.9	8.7	5.7	5.8	<0,50	1.2	<0,50	<0,50
Specials	Melamine	µg/l	5.0	5.0	5.3	5.3	0.58	0.62	0.56	0.61
Specials	Metformine	µg/l	3.7	3.9	3.1	3.5	<0,05	0.06	<0,05	<0,05
Specials	Urotropine	µg/l	1.5	1.4	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
HFPO-DA	HFPO-DA	µg/l	8.6	9.0	7.7	9.4	8.9	9.5	7.0	8.6
C18 methode	Diatrizoic acid	µg/l	2.4	2.5	2.4	2.5	2.1	2.4	0.87	1.6
C18 methode	Aniline	µg/l	0.50	0.51	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
C18 methode	Acesulfaam-K	µg/l	8.0	8.4	6.0	5.8	1.8	3.6	0.17	0.19
C18 methode	Gabapentine	µg/l	0.85	0.87	0.59	0.63	0.18	0.37	0.01	0.09
C18 methode	Carbendazim	µg/l	0.65	0.66	0.01	0.01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
C18 methode	Hydrochloorthiazide	µg/l	4.3	4.4	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
C18 methode	Tetraglyme	µg/l	2.7	2.8	1.8	1.7	0.82	1.2	0.06	0.07
C18 methode	Barbital	µg/l	8.3	9.2	8.6	8.3	6.0	8.1	<1,0	3.8
C18 methode	1H-Benzotriazool	µg/l	1.0	1.1	0.56	0.56	0.03	0.03	<0,01	<0,01
C18 methode	Sucralose	µg/l	10	11	9.0	9.2	1.0	2.3	<1,0	<1,0
C18 methode	Tramadol	µg/l	1.1	1.2	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
C18 methode	4-Methyl-1H-benzotriazool	µg/l	0.78	0.80	0.11	0.11	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
C18 methode	5-Methyl-1H-benzotriazool	µg/l	1.0	1.1	0.21	0.22	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
C18 methode	Fenobarbital	µg/l	7.3	7.6	6.1	5.4	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
C18 methode	Propranolol	µg/l	1.7	1.8	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
C18 methode	HMMM	µg/l	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
C18 methode	Carbamazepine	µg/l	0.93	0.95	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
C18 methode	Furosemide	µg/l	1.5	1.5	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
C18 methode	Tiamuline	µg/l	1.6	1.8	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
C18 methode	TPPO	µg/l	0.92	0.94	0.56	0.57	0.04	0.05	0.01	0.01
C18 methode	Dimethomorf	µg/l	0.79	0.78	0.02	0.02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
C18 methode	Terbuthylazine	µg/l	0.30	0.31	0.24	0.25	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
C18 methode	Dimethenamid	µg/l	0.66	0.67	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
C18 methode	Diclofenac	µg/l	0.17	0.18	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Aqualab Zuid	Bromaat	µg BrO3/L	<0,2	<0,2	4.0	4.1	3.9	4.0	3.8	4.0
TZW	Trifluoroacetic acid (TFA)	µg/l	5.8	5.9	6.4	6.4	6.2	5.8	6.2	6.3
Vluchtige verbindingen	m/p Xyleen	µg/l	5.1	5.4	2.5	2.4	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05