



Bedrijfstakonderzoek
BTO 2024.011 | Februari 2024

Zeer Zorgwekkende Stoffen (deel 2) - Zuivering

Bedrijfstakonderzoek

KWR

Bridging Science to Practice

BTO
40

Colofon



Zeer Zorgwekkende Stoffen (deel 2) - Zuivering

BTO 2024.011 | Februari 2024

Dit onderzoek is onderdeel van het collectieve Bedrijfstakonderzoek van KWR, de waterbedrijven en Vewin.

Opdrachtnummer

402045-233

Projectmanager

P.S. Bauerlein

Opdrachtgever

BTO - Thematisch onderzoek - Zuivering

Auteur(s)

B.A. Wols, W. Siegers, D. Vries

Kwaliteitsborger(s)

E.R. Cornelissen

Verzonden naar

Dit rapport is verspreid onder BTO-participanten.

Een jaar na publicatie is het openbaar.

Keywords

ZZS, Actieve koolfiltratie

Jaar van publicatie
2024

Meer informatie
Dr. Ir. Bas Wols

T +31 30 606 9604
E Bas.Wols@kwrwater.nl

PO Box 1072
3430 BB Nieuwegein
The Netherlands

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

KWR

Februari 2024 ©

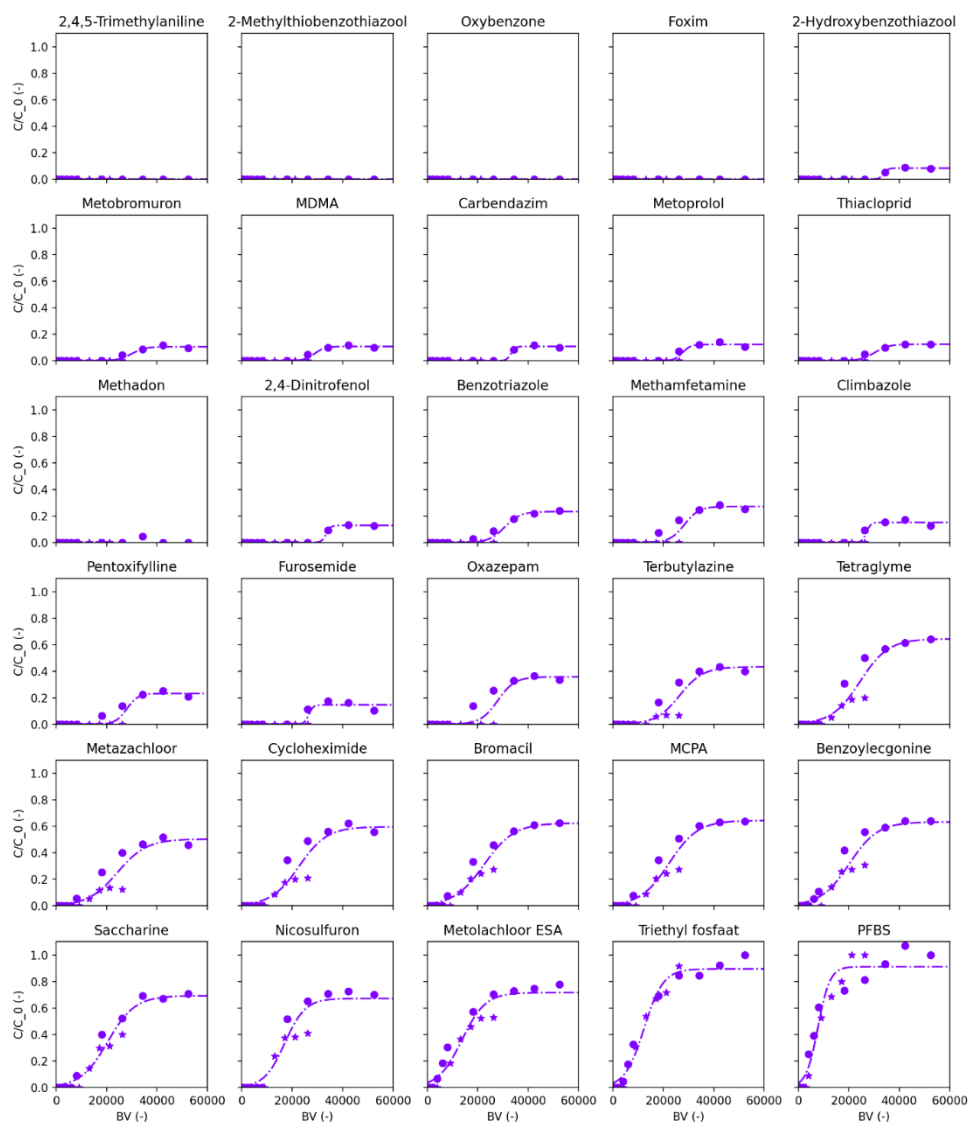
Alle rechten voorbehouden aan KWR. Niets uit deze uitgave mag - zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van KWR - worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen,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

Managementsamenvatting

Zeer Zorgwekkende Stoffen (deel 2) - Zuivering

Auteur(s) B.A. Wols, W. Siegers, D. Vries

Dit rapport beschrijft het onderzoek naar Zeer Zorgwekkende Stoffen (ZZS) in de drinkwaterzuivering. Er zijn 32 ZZS onderzocht in een monstercampagne in een aantal full-scale waterzuiveringen en in een pilot voor actieve koolfiltratie. De meeste stoffen worden goed verwijderd in het zuiveringsproces, maar enkele stoffen, zoals metolachloor ESA, PFBS en triethyl-fosfaat zijn moeilijker te verwijderen. Actieve koolfiltratie (AKF) blijkt effectief voor de meeste stoffen.



Doorbraakcurves van ZZS gedurende actieve koolfiltratie (TL830 kool)

Belang: Zuivering van ZZS

Zeer zorgwekkende stoffen zijn stoffen die gevaarlijk zijn voor mens en milieu. De watersector krijgt steeds vaker te maken met ZZS. Om adequaat te kunnen reageren, is kennis en informatie nodig over de chemische eigenschappen van deze stoffen, emissieroutes, (humane) toxiciteit, aanwezigheid in drinkwaterbronnen en verwijderbaarheid tijdens de drinkwaterproductie. Dit onderzoek richtte zich op de verwijdering van ZZS tijdens waterzuivering.

Aanpak: Meetcampagnes, pilot-experimenten en modellen

De verwijdering van ZZS is onderzocht door middel van meetcampagnes, pilot-experimenten en modellering om het gedrag van ZZS tijdens zuiveringsprocessen te onderzoeken. Er zijn 32 ZZS onderzocht in een monstercampagne in de full-scale waterzuivering en in een pilot voor actieve koolfiltratie. Tijdens een meetcampagne zijn ZZS gemeten in monsters uit bronnen, ondergrond en voor en na het zuiveringsproces. Daarnaast zijn doorbraakcurves gemeten door ZZS continu te doseren aan kolommen met actieve kool. Ook zijn adsorptie-isotherm experimenten uitgevoerd om het adsorptiegedrag van ZZS op actieve kool te meten.

Resultaten: Verwijderingsrendementen van ZZS door actieve koolfiltratie

Uit de meetcampagnes blijkt dat een deel van de 32 geanalyseerde ZZS aanwezig is in bronnen van drinkwater, maar dat de concentraties over het algemeen laag zijn. In het reine water worden veel van deze stoffen niet meer aangetroffen, wat wijst op een hoge verwijderingsefficiëntie. De verwijderingspercentages verschillen per stof en per zuiveringslocatie. Actieve koolfiltratie blijkt effectief

te zijn voor de verwijdering van de meeste ZZS, met enkele uitzonderingen: metolachloor ESA, PFBS en triethylfosfaat zijn moeilijker te verwijderen. Het rapport beschrijft ook isotherm-experimenten, waarbij het adsorptiegedrag van de 32 ZZS op actieve kool is gemeten. Deze isothermen zijn gebruikt om nieuwe QSPR's (Quantative Structure Property Relationships) op te stellen die gebruikt worden in modellen om de doorbraak tijdens actieve koolfiltratie te voorspellen.

Toepassing: verwijdering van ZZS inschatten

De bevindingen uit het onderzoek zijn gebruikt om de AquaPriori tool te verbeteren. Met deze tool kan een inschatting worden gemaakt van de verwijdering van een organische microverontreiniging. De resultaten kunnen verder worden gebruikt om zuiveringsprocessen te verbeteren, modellen te verfijnen en de keuze van zuiveringstechnieken te begeleiden. Het rapport biedt waterbedrijven waardevolle inzichten in hoe hun zuivering werkt als barrière tegen ZZS.

Rapport

Dit onderzoek is beschreven in het rapport *Zeet Zorgwekkende Stoffen (deel 2) - Zuivering* (BTO 2024.011). Lees meer over ZZS in de BTO-rapporten:

- Zeer zorgwekkende stoffen (deel 1) – clustering, bemonstering en toxiciteit (BTO 2024.010).
- Zeer zorgwekkende stoffen (deel 3) – literature mining (BTO 2024.012).
- Verslag van veldmetingen en historische meetgegevens over afbraak van organische microverontreinigingen in grondwater (BTO2024.013).

Inhoud

Colofon	2
<i>Managementsamenvatting</i>	3
Inhoud	5
1 Inleiding	6
1.1 Achtergrond, belang ZZS	6
1.2 Doel van het onderzoek	6
1.3 Leeswijzer	6
2 Monsterprogramma zuivering	8
2.1 Opzet monsterprogramma	8
2.2 Resultaten zuivering	8
3 Actieve koolfiltratie experimenten	12
3.1 Opzet experimenten	12
3.2 Resultaten isothermen	14
3.3 Resultaten kolomproeven	16
3.3.1 Dataverwerking	16
3.3.2 TL 830	17
3.3.3 ROW 0,8S	18
3.4 Discussie	20
4 Modelling	23
4.1 AquaPriori tool zuivering	23
4.2 Actieve koolfiltratie	23
4.2.1 Resultaten QSPRs actieve koolfiltratie	23
4.3 Modelling geavanceerde oxidatie	28
4.3.1 Resultaten QSPRs geavanceerde oxidatie	28
4.3.2 Verwachte voorspelling ZZS stoffen	29
5 Conclusies en aanbevelingen	33
6 Referenties	35
I Resultaten flessenexperimenten	37
II Gemeten concentraties Doorbraakcurves	38
III Overige parameters pilotexperimenten	40
IV Gefitte Freundlich isothermen	44
V Freundlich constanten uit de literatuur	45

1 Inleiding

1.1 Achtergrond, belang ZZS

Zeer zorgwekkende stoffen zijn stoffen die gevaarlijk zijn voor mens en milieu. Ze voldoen aan een of meerdere criteria uit de Europese Reach verordening (EC, 2006; de Poorter et al., 2011): kankerverwekkend; mutageen; giftig voor de voortplanting, persistent, bioaccumulerend en giftig (PBT); zeer persistent en zeer bioaccumulerend (vPvB); of gelijkwaardige zorgstoffen (zoals hormoonverstorende stoffen). Het RIVM houdt een lijst bij met ca 1600 zeer zorgwekkende stoffen (ZZS lijst)¹ en 300 potentieel zeer zorgwekkende stoffen (pZZS lijst)².

Een belangrijke vraag hierbij is welke ZZS relevant zijn voor drinkwaterproductie. Daarvoor zijn de volgende aspecten van belang: in welke mate komen deze stoffen voor in de waterbronnen, wat is het gedrag van deze stoffen in de ondergrond en zuivering en wat is de aard van de toxiciteit van deze stoffen? Als eerste activiteit zijn de Zeer Zorgwekkende Stoffen geclusterd in groepen met soortgelijke chemische structuren. Aan de hand van deze clustering is een analysemethode ontwikkeld voor ~32 stoffen. Deze stoffen zijn gemeten aan de hand van een bemonsteringsprogramma in de bronnen, ondergrond en zuivering. Ook is de toxiciteit van ZZS onderzocht aan de hand van voorspellingsmodellen. Dit is beschreven in het rapport “Zeer zorgwekkende stoffen (deel 1) – clustering, bemonstering en toxiciteit” (BTO 2024.010).

Daarnaast is het van belang om het gedrag van ZZS in de zuivering te weten. Dit is zowel modelmatig als experimenteel onderzocht. Hier is de focus gelegd op actieve koolfiltratie, omdat deze zuiveringstechniek bij veel waterbedrijven gebruikt wordt. Voor de modellering wordt gebruikt gemaakt van QSPRs (quantitative structure property relationships). Hier wordt het gedrag van een stof in de zuivering met een statistisch model geschat op basis van moleculaire eigenschappen (Wols & Vries, 2012). In eerder onderzoek zijn deze QSPRs reeds opgesteld voor RO membraanfiltratie, actieve koolfiltratie en oxidatie. Voor de laatste twee processen zijn verbeteringen nodig van de QSPRs, wat onderzocht is in voorliggend rapport. Voor het experimentele onderzoek kan een eerste indruk van de werking van de zuivering uit het (full-scale) bemonsteringsprogramma gehaald worden. Maar voor een beter beeld is gebruik gemaakt van pilotexperimenten waarin gedurende een halfjaar de 32 ZZS (uit de clustering) zijn toegevoegd aan actieve koolfiltratiekolommen. Hiermee kan de doorbraak van deze stoffen tijdens actieve koolfiltratie inzichtelijk gemaakt worden.

1.2 Doel van het onderzoek

Het doel van dit project was om het gedrag van ZZS in de zuivering te onderzoeken. Hiervoor wordt gebruik gemaakt van meetcampagnes, pilotexperimenten en modellen.

1.3 Leeswijzer

Dit rapport is uitgevoerd in het kader van het BTO project ‘Zeer Zorgwekkende Stoffen’. Dit is een overkoepelend thematisch BTO project van de thema’s Bronnen & Omgeving, Chemische Veiligheid, Zuivering en Hydroinformatics. Er zijn een aantal rapporten verschenen over het onderzoek naar Zeer Zorgwekkende Stoffen (ZZS). Het eerste deelrapport beschrijft de clustering, monsterprogramma en toxiciteit van ZZS (BTO 2024.010). Daarnaast is een onderdeel literatuur mining beschreven in BTO 2024.012. Hierin zijn artificial intelligence (AI) technieken gebruikt om snel gegevens uit de literatuur te halen. Deze gegevens zijn ook gebruikt om de modellen

¹ <https://rvszoeksysteem.rivm.nl/ZZSlijst/index>

² <https://rvszoeksysteem.rivm.nl/ZZSlijst/PotentieleZZSlijst>

voor de zuivering te verbeteren. En er is een deelrapport verschenen over het gedrag van ZZS in de ondergrond (BTO 2024.013). In het voorliggend rapport zijn de waterzuiveringsaspecten van ZZS beschreven. Het gedeelte van het monsterprogramma waar de zuivering doorgemeten is, is opgetekend in Hoofdstuk 2. Een meetprogramma op proefinstallatieschaal, waarin ZZS zijn toegevoegd aan het voedingswater is beschreven in Hoofdstuk 3. De modellering is beschreven in Hoofdstuk 4.

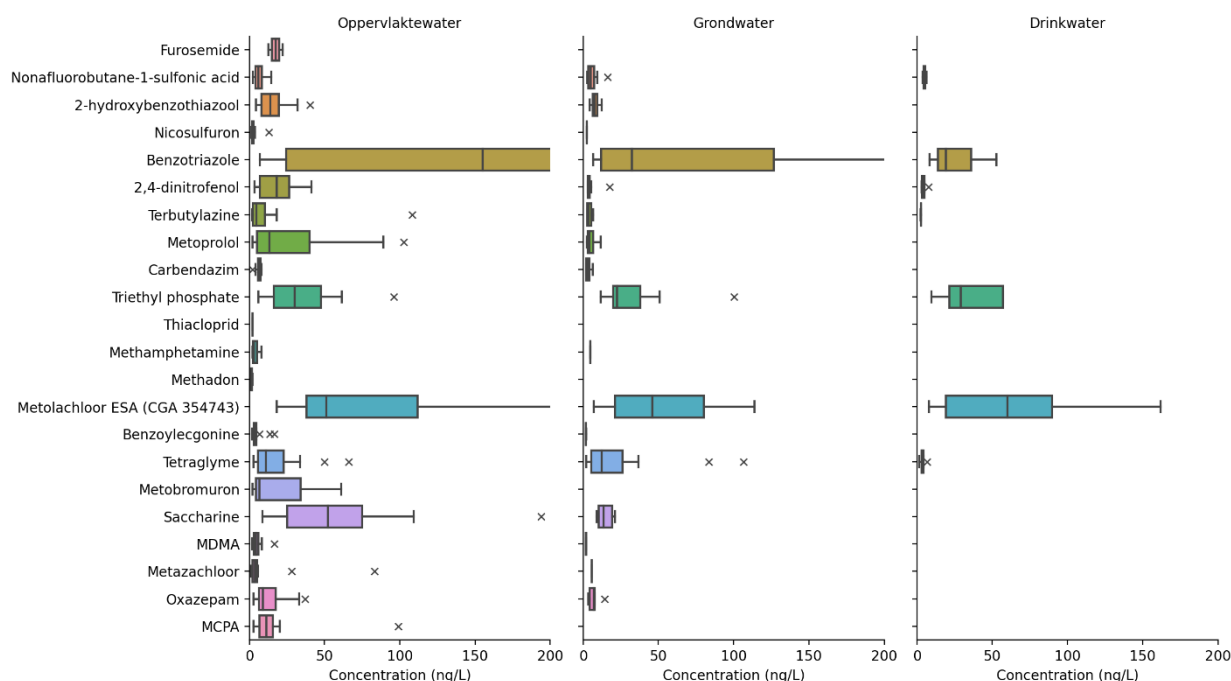
2 Monsterprogramma zuivering

2.1 Opzet monsterprogramma

In BTO 2024.010 is het monsterprogramma beschreven. Op basis van clustering van ZZS is per cluster een stof uitgekozen waarvoor een analysemethode is ontwikkeld. In een meetcampagne bij de waterbedrijven zijn deze stoffen gemeten in de bronnen, ondergrond en tijdens de zuivering. De resultaten van de metingen in de bronnen, ondergrond en het reine water zijn beschreven in BTO 2024.010. In het voorliggende rapport zijn de resultaten van de meetcampagne gedurende de drinkwaterzuivering beschreven. De meetcampagne is gehouden op verschillende momenten in 2021 en begin 2022, iedere locatie is op dezelfde dag bemonsterd.

2.2 Resultaten zuivering

Van de 32 ZZS die geanalyseerd zijn, wordt een gedeelte teruggevonden in de bronnen van het drinkwater (Figuur 2-1). In veel gevallen zijn de concentraties laag, met uitzondering van benzotriazole, metolachloor ESA en saccharine,



Figuur 2-1 Gemeten concentraties in oppervlaktewater, grondwater en drinkwater tijdens de meetcampagne van ZZS. De boxplot geeft de variatie aan over de verschillende monsterlocaties.

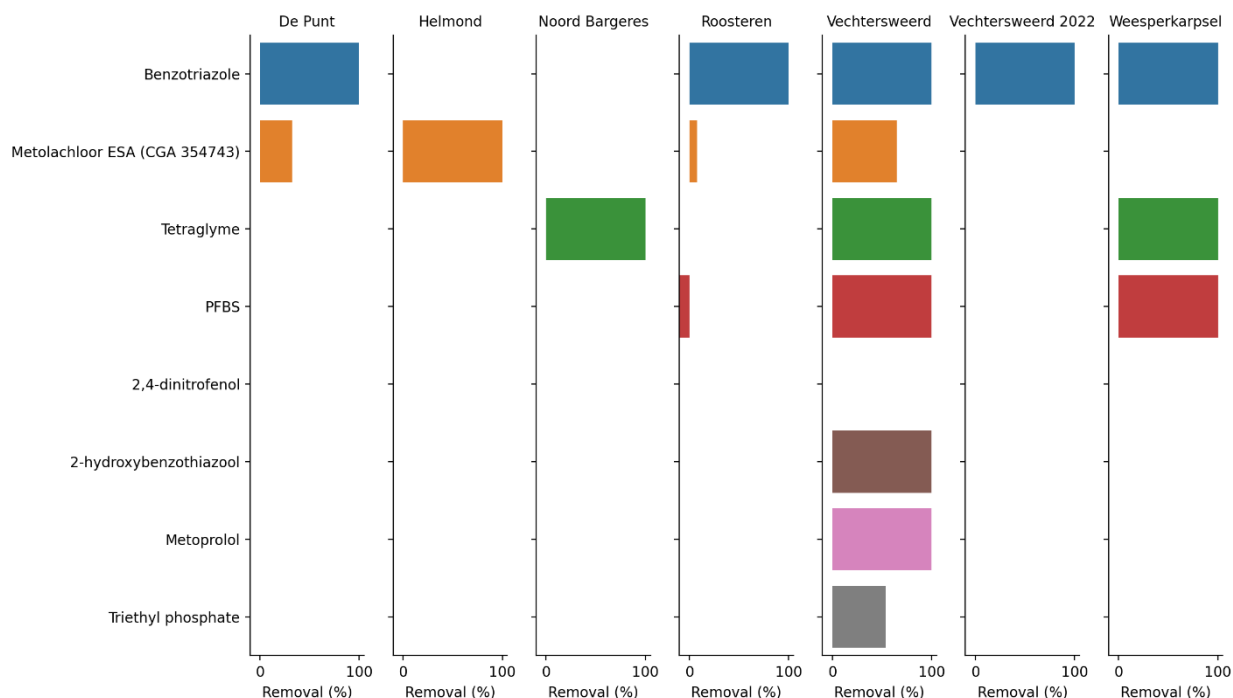
Op de locaties waar gemeten is in het ruwe en reine water zijn de verwijderingspercentages per stof weergegeven in Figuur 2-2. Op deze locaties is in de meeste gevallen een barrière van actieve koolfiltratie, membraanfiltratie of geavanceerde oxidatie aanwezig (of een combinatie hiervan). Voor veel stoffen wordt er in het reine water niets meer aangetroffen (lager dan de onderste analysegrens), en is aangenomen dat de concentratie hier 0 is. Dit betekent dat de verwijdering dan 100% is. In werkelijkheid kan de verwijdering minder zijn en vaak ook niet nauwkeurig bepaald worden, omdat de concentraties in het ruwe water voor veel stoffen al laag zijn (in de buurt van de onderste analysegrens). Voor een aantal stoffen (bijvoorbeeld tetraglyme, triethyl phosphate, PFBS =

nonafluorobutane-1-sulfonic acid, 2-4-dinitrofenol, benzotriazole, metolachloor ESA) is de aangetoonde verwijdering niet volledig, of omdat de stof in hogere concentraties in het ruwe water aanwezig was, of omdat het een heel lastig te verwijderen stof is (zoals PFBS). Over het algemeen valt op te maken dat de meeste stoffen goed verwijderd worden. De zuivering is niet hetzelfde per locatie, daarom is voor een aantal zuiveringen het effect van actieve koolfiltratie (Figuur 2-3) en geavanceerde oxidatie en membraanfiltratie (Figuur 2-4) onderzocht. Het aantal stoffen is hier kleiner, omdat minder stoffen in het influent van de actieve koolfiltratie aanwezig zijn (boven de analysegrens). Van de stoffen die in voldoende concentratie in het influent worden aangetroffen, geldt dat met name metolachloor ESA, triethyl phosphate en PFBS lastig te verwijderen zijn met actieve koolfiltratie. De overige 10 stoffen worden beter verwijderd door actieve koolfiltratie. Metolachloor ESA wordt wel verwijderd door UV/H₂O₂ of RO, PFBS alleen door RO, en triethyl phosphate door ozon of RO.

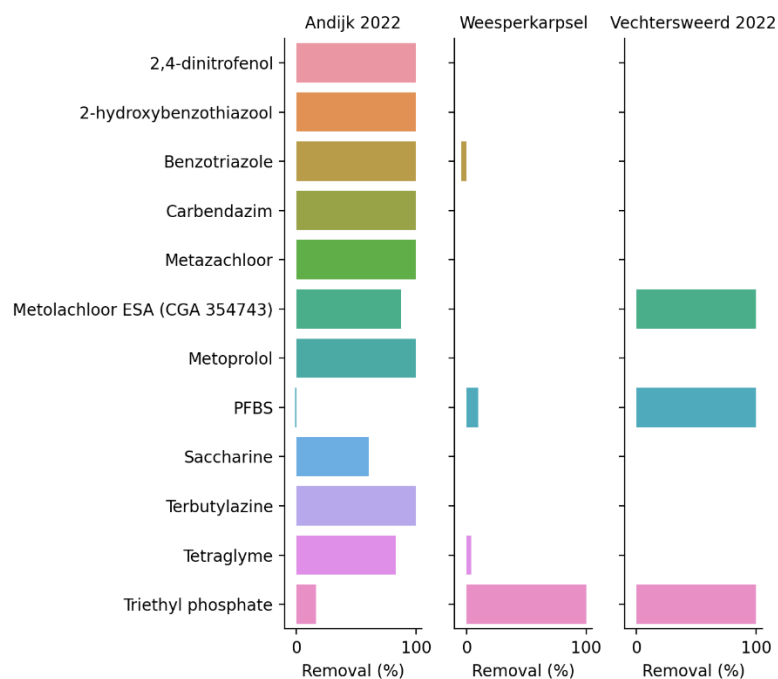
Uiteindelijk kan uit de full-scale meetcampagne maar voor een beperkt aantal stoffen betrouwbare verwijderingsrendementen bepaald worden. Bovendien is dit een momentopname en kan bij actieve koolfiltratie de verwijdering afhangen van de standtijd van de kool. Daarom is op pilotschaal een experiment uitgevoerd, waarin ZZS zijn gespiked gedurende een langere periode waardoor er in het influent de ZZS in voldoende concentratie aanwezig waren om nauwkeurige verwijderingspercentages te bepalen. Dit is beschreven in het volgende hoofdstuk.



Figuur 2-2 Verwijderingspercentage van stoffen over de gehele zuivering (verschil tussen ruw en rein) op verschillende locaties. Als concentraties in het reine water onder de analysegrens zijn, is uitgegaan van volledige verwijdering (100%). Als er geen staaf aanwezig is is de stof niet aangetroffen in het ruwe water.



Figuur 2-3 Verwijderingspercentages van stoffen voor en na actieve koolfiltratie. Als er geen staaf zichtbaar is bij een stof, is deze niet aangetroffen in het ingaande water en kan geen verwijderingspercentage bepaald worden.



Figuur 2-4 Verwijderingspercentages van UV/H₂O₂ (Andijk), ozon (Weesperkarspel) en RO (Vechtersweerd). Als er geen staaf zichtbaar is bij een stof, is deze niet aangetroffen in het ingaande water en kan geen verwijderingspercentage bepaald worden.

3 Actieve koolfiltratie experimenten

3.1 Opzet experimenten

De metingen die in het monsterprogramma op de praktijklocaties zijn gedaan geven een onvolledig beeld van de werking van AKF voor de ZZS, omdat 1) in de praktijk niet alle stoffen voorkomen in het water, 2) de concentraties in het influent in veel gevallen te laag zijn om een goede verwijdering te bepalen, en 3) dit een momentopname is. Het is daarom beter om de werking van AKF als barrière tegen OMV's te meten aan de hand van doorbraakcurves waarbij OMV's worden gedoseerd. Deze doorbraakcurves laten de adsorptie van een OMV door AKF over de tijd zien. Een recent meetprogramma bij Evides laat zien dat continue dosering van OMV's nodig is om tot goede doorbraakcurves te komen.

In dit onderzoek werden daarom doorbraakcurves gemeten waarbij de groep van 32 ZZS continu werd gedoseerd gedurende 6 maanden aan verse TL830 (Chemviron) en verse ROW 0,8 Supra (Cabot) granulaire actieve kool (GAC). Hiervoor werd een kleine pilotinstallatie (Diagnose tool) gebruikt met een contacttijd van 5 en 10 min en een flow van 18 L/h (kolomhoogte 77 cm, interne diameter 5,0 cm). Hiermee werden de praktijkcondities goed nagebootst qua filtratiesnelheid (onderzoek bij Evides laat zien dat de Diagnosetool de praktijk goed nabootst), waarbij wel in dit onderzoek een kortere contacttijd is gekozen om tot een snellere doorbraak te komen.



Figuur 3-1: Foto van de Diagnosetool pilot die is gebruikt voor de kolomexperimenten op Kralingen (Evides)

Na de kolommen is een grotere AKF kolom geïnstalleerd om doorgebroken OMV's af te vangen (inhoud ca 10 L), gevolgd door een extra polishing koolfilter (blauwe ton in Figuur 3-1) voor het afvangen van doorgebroken PFAS componenten. De inhoud van dit filter werd elke 2 weken vervangen door verse kool.

Na 2, 7, 14, 21, 28, 63, 91, 119, 147 en 182 dagen zijn monsters genomen en geanalyseerd op de 32 ZZS (details over de analysemethode zijn te vinden in BTO 2024.010). Op ieder tijdstip zijn 6 monsters genomen, voor beide kooltypes voor de kolom, na de eerste kolom (5 min. contacttijd) en na de tweede kolom (10 min. contacttijd). Hiermee wordt de doorbraak gemeten t/m ~52k bedvolumes bij 5 min. contacttijd en ~26 k bedvolumes bij 10 min. contacttijd. Bij KWR is een stockoplossing gemaakt van 20L waarin de stoffen zijn opgelost met concentraties van rond de 1-10 mg/L, zie Tabel 1. Een verdunning hiervan werd gedurende 6 maanden iedere 2 weken 40 L met een speciaal transport naar Evides gebracht.

De experimenten zijn uitgevoerd op een locatie bij Evides (nabij de aanvoerleiding naar de AKF filters op productielocatie Kralingen), omdat er per kolom continu 18 L per uur praktijkwater van Evides moest worden aangevoerd. Dit is hetzelfde water dat in de praktijk gebruikt wordt om zo goed mogelijk de full-scale zuivering na te kunnen bootsen. De 32 stoffen zijn continu gedoseerd uit een doseervat van 50L door middel van een doseerpomp (0.06 L/h). Hiermee werden de stoffen verdund met de hoofdstroom tot het gewenste doseerniveau (zie Tabel 1). Dit zijn concentraties waarop veel microverontreinigingen voorkomen in het ruwe water. Het kolomonderzoek werd gecombineerd met een Evides onderzoek waarbij een reeks PFAS componenten, microcystine, geosmine en 2-MIB werden gedoseerd (Evides, 2023).

Aanvullend zijn adsorptie isotherm proeven in flessen uitgevoerd om het adsorptiegedrag van de 32 ZZS te meten (met poederkool (PAC)). Chemviron TL830, verkregen via Evides, werd vooraf gedroogd bij 105 °C en droog gemalen tot PAC met een blender en vervolgens gezeefd (< 180 µm); hierna werd een slurry bereid van 1 en 10 g/l in Milli-Q water. Het water werd vooraf opgehaald op productielocatie Kralingen met een 20 liter jerrycan en gekoeld bewaard tot de experimenten. Hieraan werd de cocktail van stoffen gedoseerd zodanig dat een concentratie van 2.000 maal lager dan de stockoplossing (zie Tabel 1) werd verkregen (voor climbazole wordt dit dan bijvoorbeeld 0,5 µg/L). Na doseren van de PAC aan 1 L water (respectievelijk 0, 0,5, 1, 2, 4, 8, 15, 30, 60, 120 en 240 mg/L) werden de flessen gedurende 1 week geroerd bij 20 °C in een koelbroedstoof. Hierna werd het water gefiltreerd door middel van vacuümfiltratie over een 0,45 µm nitrocellulose membraanfilter. De gefiltreerde watermonsters voor de OMV analyses zijn overgebracht in voorgespoelde PE-monsterflessen en zijn ingevroren bij -25 °C om gelijktijdige analyse mogelijk te maken. De experimenten zijn ingezet op 16/2/23 en duurden t/m 23/2/23.

In Tabel 1 is de concentratie per stof in de ZZS doseeroplossing vermeld.

Tabel 1: Stoffen en concentraties in de doseeroplossing

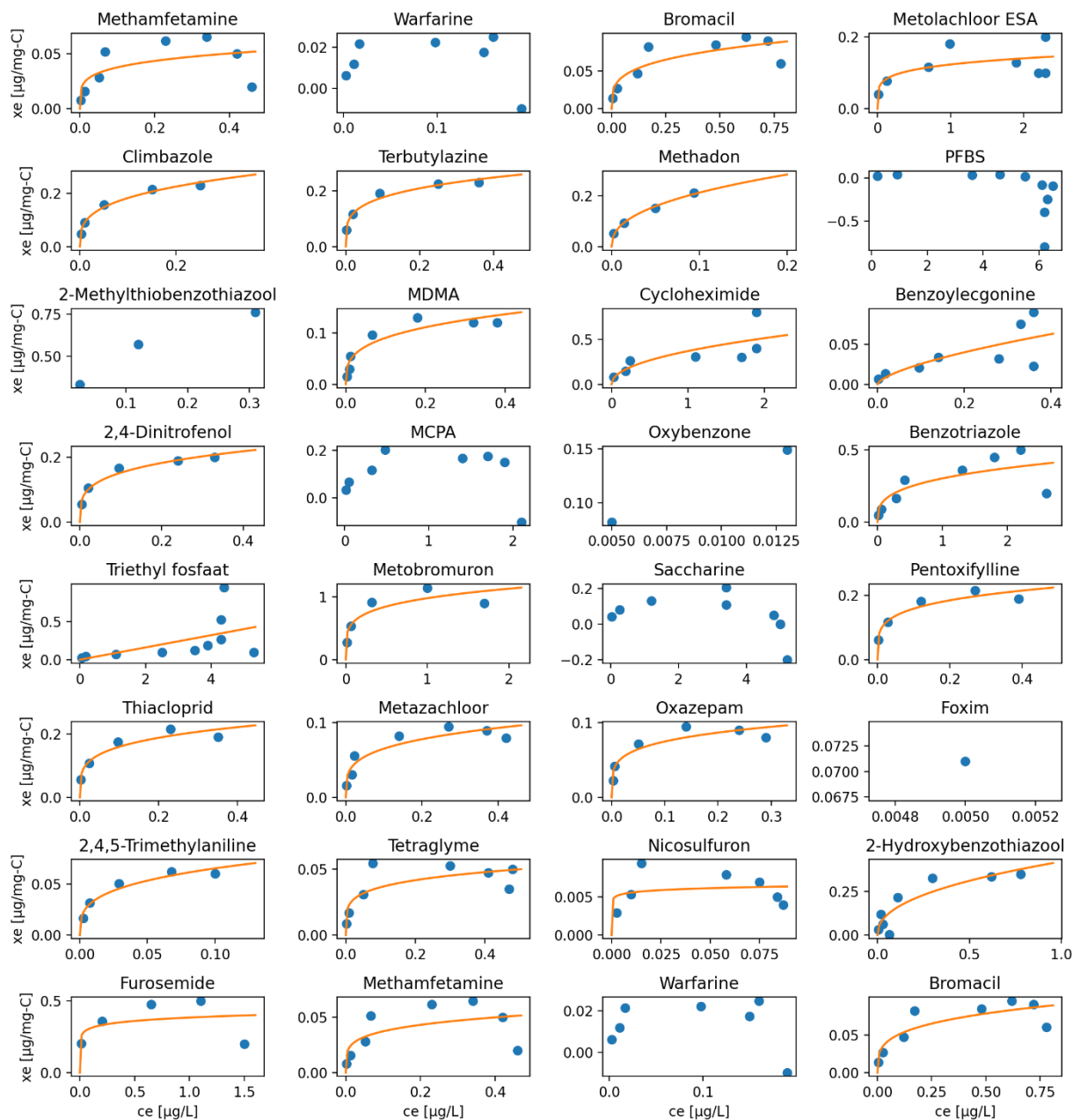
Stofnaam	concentratie doseeroplossing (mg/L)
2,4,5-trimethylaniline	0,99
2,4-dinitrofenol	2,01
2-hydroxybenzothiazool	2,01
2-methylthiobenzothiazool	10,05
Benzotriazole	5,02
Benzoylcegonine	1,02
Bromacil	2
Carbendazim	0,99

Climbazole	1
Cycloheximide	10,06
Drometriszole	10,07
Furosemide	5,01
MCPA	4,99
MDMA	1
Metazachloor	1,01
Methadon	1
Methamphetamine	0,98
Metobromuron	5,02
Metolachloor ESA (CGA 354743)	5,18
Metoprolol	0,98
Nicosulfuron	1
Oxazepam	1,02
Oxybenzone	1,99
PFBS	10,12
Pentoxifylline	1,02
Phoxim	2,06
Saccharine	10,07
Terbutylazine	1
Tetraglyme	1,02
Thiacloprid	1,01
Triethyl phosphate	10,06
Warfarin	1,02

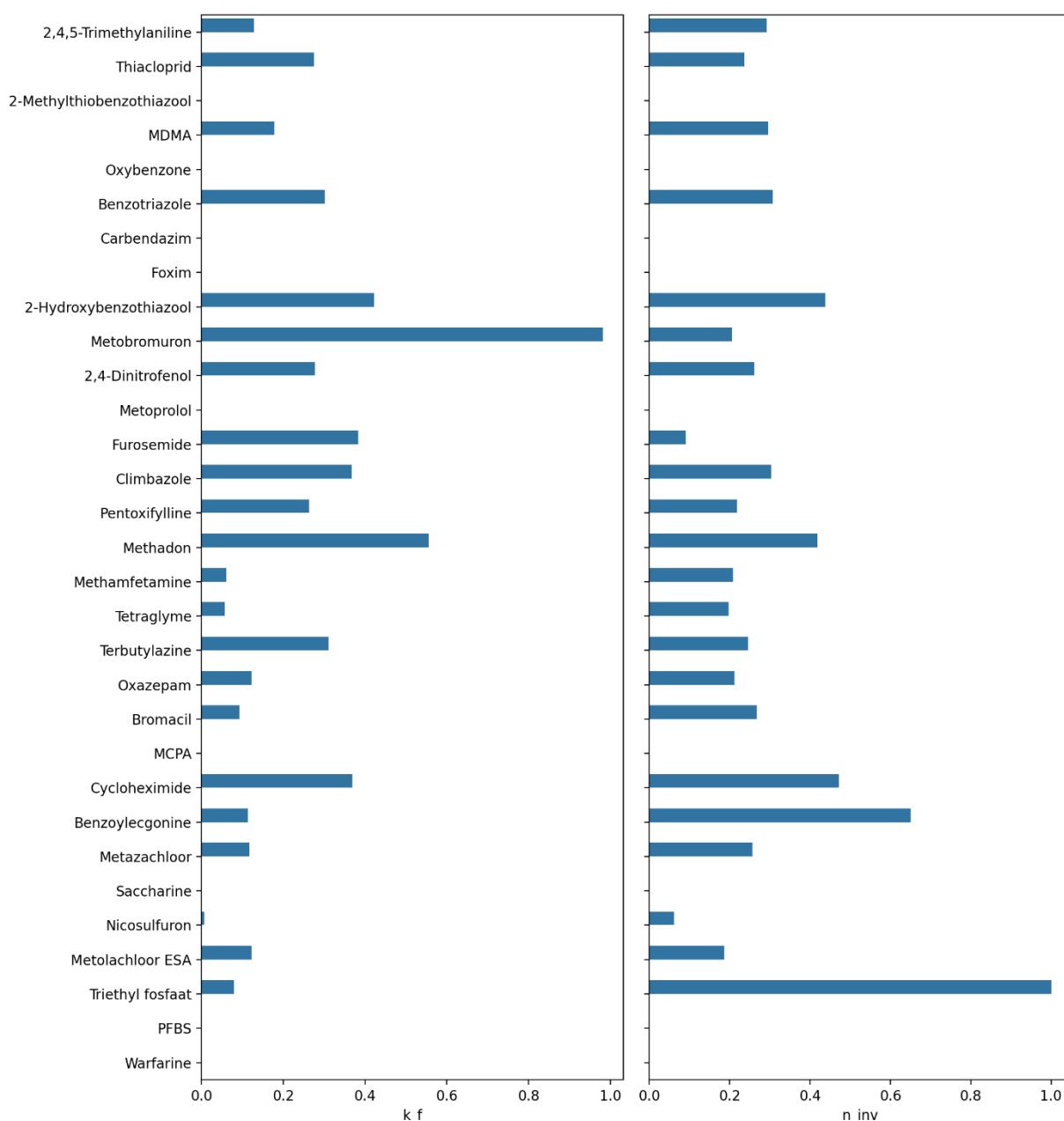
3.2 Resultaten isothermen

In Bijlage I zijn de resultaten weergegeven van de isotherm experimenten met de TL830 PAC. De gemeten evenwichtsconcentraties in de fles als functie van de hoeveelheid kool in de fles zijn weergegeven in Figuur 3-2. Uit de gemeten concentraties en beladingen zijn Freundlich isothermen gefit ($q_e = k_f C_e^{1/n}$). De belading (q_e) is berekend als het verschil tussen de evenwichtsconcentratie bij een bepaalde koolbelading en de initiële concentratie, gedeeld door de specifieke koolbelading in de fles. De datapunten en gefitte isothermen zijn weergegeven in Figuur 3-2. Voor een aantal stoffen kon geen isotherm gevonden worden, omdat er geen goede fit mogelijk was of omdat het aantal datapunten te laag was (omdat de evenwichtsconcentratie in het water niet nauwkeurig gemeten kon worden, omdat of alle stof was geadsorbeerd aan de kool of geen stof was geadsorbeerd aan de kool).

De gefitte k_f en $1/n$ (weergegeven als n_{inv}) zijn weergegeven voor de ZZS in Figuur 3-3. Hier zijn de verschillen tussen de stoffen goed te zien, stoffen met een hoge k_f adsorberen gemakkelijker aan de verse kool (bijv. methadon, metobromuron) en een aantal stoffen moeilijk (bijv. tetraglyme, methamphetamine).



Figuur 3-2 Koolbelading (TL830) als functie van de evenwichtsconcentratie van het water (Kralingen) in de fles.



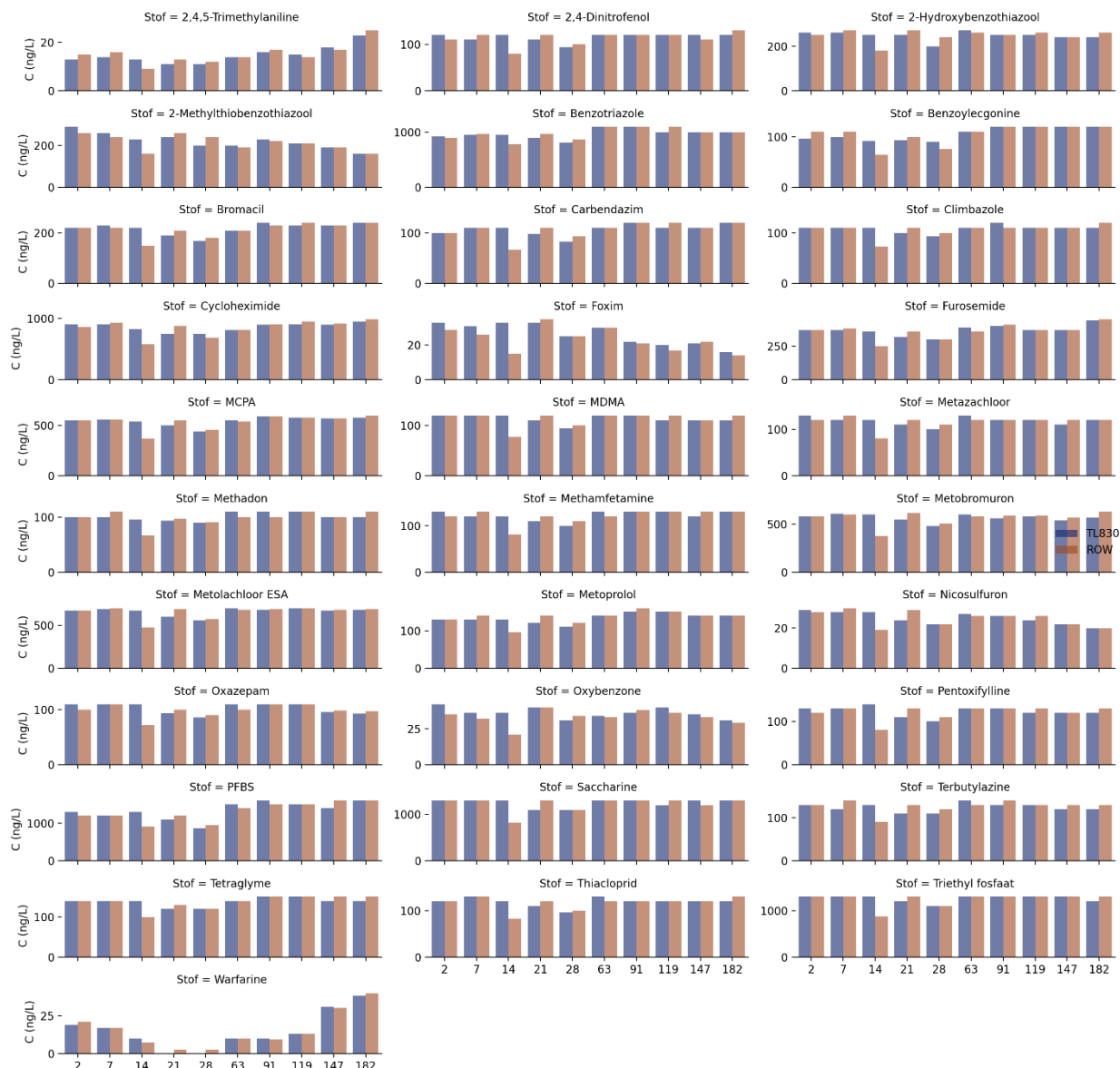
Figuur 3-3: Gefitte isothermen voor de flessenexperimenten met gemalen kool (TL830). De eenheid van k_f is $(\text{mg/g})/(\text{ug/L})^{(n_{inv})}$.

3.3 Resultaten kolomproeven

3.3.1 Dataverwerking

De gemeten concentraties (C) na de eerste kolom (5 min) en na de tweede kolom (10 min) zijn genormaliseerd met de ingaande concentraties (C_0) (dit betekent dat de ingaande concentratie op 1 wordt gezet). De ingaande concentraties zijn voor alle stoffen over het algemeen stabiel, behalve voor Warfarin (Figuur 3-4). Bij Warfarin zit een fluctuatie (eerst een afname en daarna een toename) in de ingaande concentratie en dit leidt tot onlogische doorbraakcurves. Warfarin is daarom niet meegenomen in de verwerking van de resultaten. Daarnaast lijkt de dosering op dag 14, 21 en 28 iets lager te zijn geweest. Voor de doorbraakcurves is op ieder tijdstip de gemeten concentratie na de koolkolommen gedeeld op de ingaande concentratie. Als de concentraties lager zijn dan de

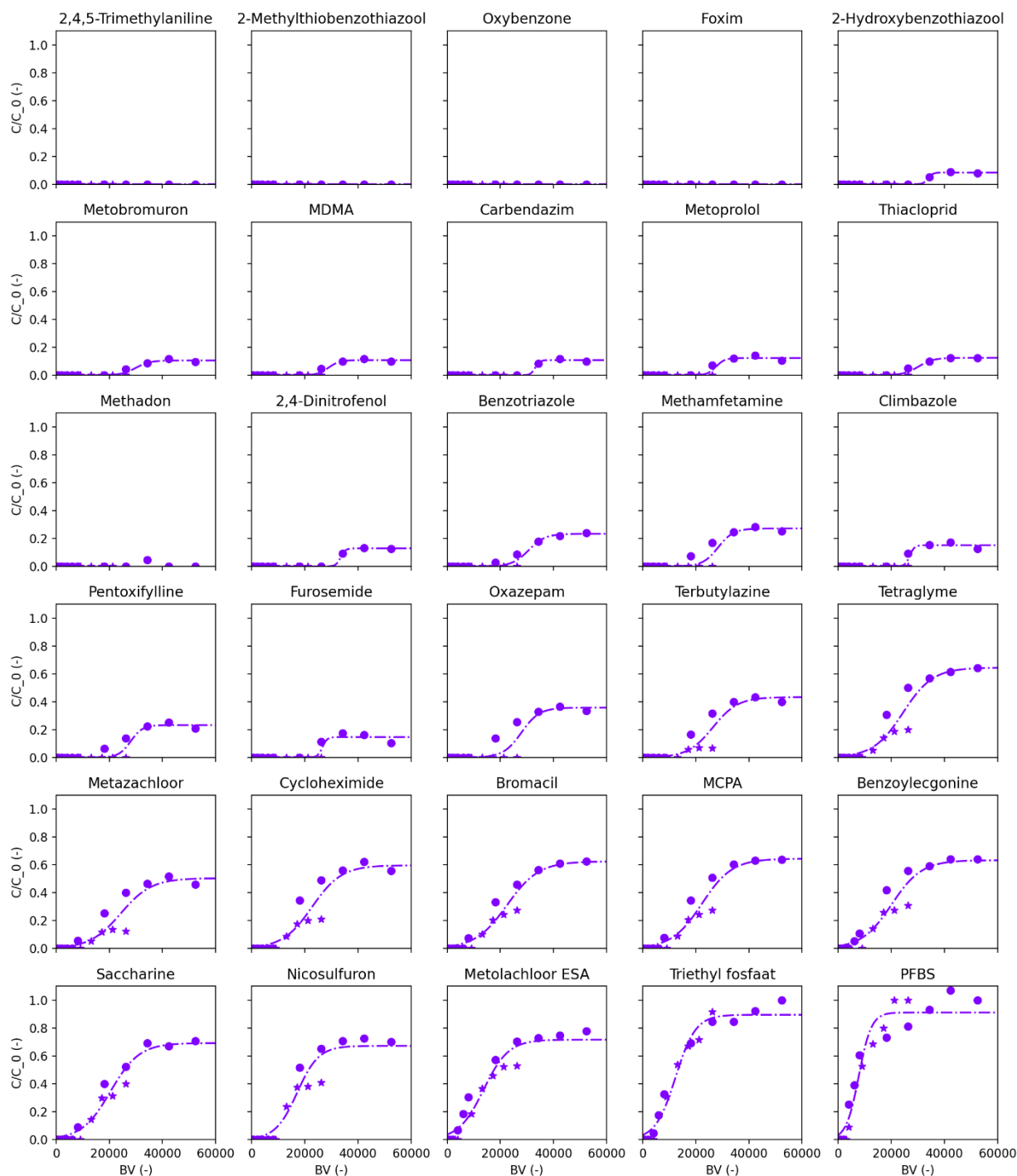
onderste analysegrens is gekozen voor een concentratie van 0, zodat de doorbraakcurves voor alle stoffen bij nul beginnen.



Figuur 3-4 Influent concentraties voor beide kolommen (TL830 en ROW kool, respectievelijk de blauwe en oranje balken).

3.3.2 TL 830

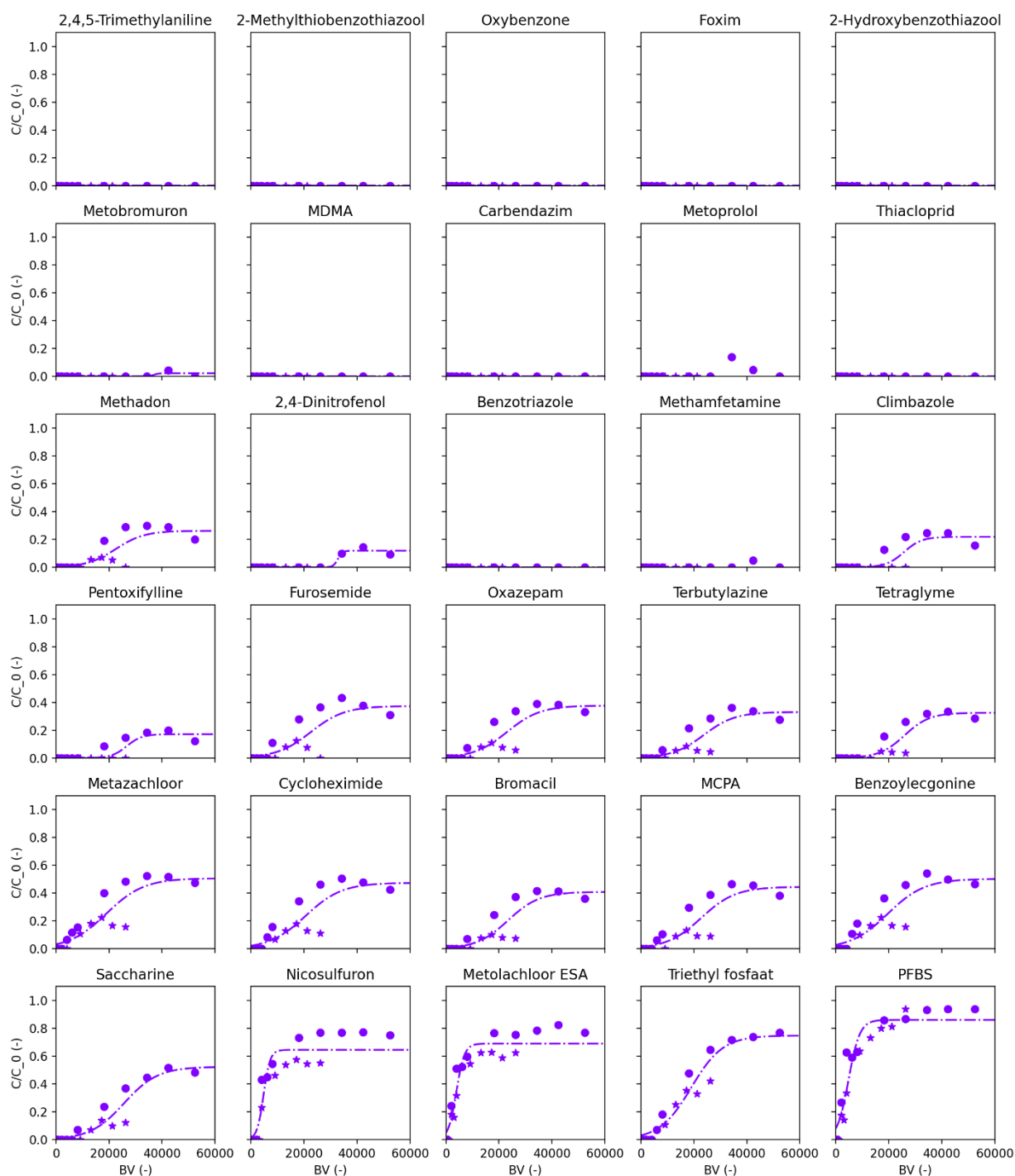
In Figuur 3-5 zijn respectievelijk de doorbraakcurves na 5 en 10 min weergegeven van de kolomexperimenten met de TL830 GAC uitgevoerd op Kralingen (Evides). De doorbraakcurves zijn weergegeven als functie van bedvolumina (BV), welke zijn berekend op basis van de looptijd, contacttijd (5 min of 10 min) en debiet. De bedvolumina van de 10 min kolom (sterren in de grafiek) zijn daarom allemaal een factor 2 kleiner dan de 5 min kolom (cirkels in de grafiek). Voor veel stoffen geldt dat er nog geen doorbraak plaatsvindt of dat ze doorbreken op een veel lager niveau dan de ingaande concentratie. Hierdoor vormt actieve koolfiltratie voor 2/3 van de geteste ZZS een goede barrière. De stoffen die het snelst volledig doorbreken zijn PFBS, triethyl fosfaat, nicosulfuron en metolachloor ESA. In de full-scale campagne werden deze stoffen met uitzondering van nicosulfuron (die in zeer lage concentraties aanwezig was in het ingaande water) ook slecht verwijderd door actieve koolfiltratie.



Figuur 3-5 Doorbraakcurves van gemeten ZZS in kolomproeven op Kralingen na 5 min (cirkels) en na 10 min (sterren) voor TL830 kool. De lijn geeft een gefitte curve weer op basis van beide doorbraakcurves.

3.3.3 ROW 0,8S

In Figuur 3-6 zijn respectievelijk de doorbraakcurves na 5 en 10 min weergegeven van de kolomexperimenten met de ROW 0,8S GAC uitgevoerd op Kralingen (Evides). De doorbraakcurves op de ROW 0,8S kool laten een vergelijkbaar beeld zien als bij de TL830 kool: veel breken niet door of op een veel lager niveau dan de ingaande concentratie. Ook hier zijn de stoffen die het snelst volledig doorbreken: PFBS, triethyl fosfaat, nicosulfuron en metolachloor ESA.



Figuur 3-6 Doorbraakcrives van gemeten ZZS in kolomproeven op Kralingen na 5 min (cirkels) en na 10 min (sterren) voor ROW kool. De lijn geeft een gefitte curve weer.

3.4 Discussie

Voor een klein aantal stoffen (PFBS, Triethyl fosfaat) vindt vrij snel volledige doorbraak plaats (concentratie na de kool is op hetzelfde niveau als vóór de kool). Voor de meeste stoffen is de doorbraak nog niet gestart na 60 000 BV of is de doorbraak maar beperkt (bijvoorbeeld bij Oxazepam en Terbutylazine vindt de doorbraak plaats tot een niveau van 0.4 maal de ingaande concentratie). Voor een aantal stoffen (bijvoorbeeld Oxazepam, Terbutylazine, Tetraglyme, en andere) lijkt de doorbraak na 10 min. ook langzamer te zijn of wordt een lager plateau bereikt. Hierin speelt ook een effect van de contacttijd (ondanks dat dit verrekend is in het aantal bedvolumina). De experimenten hebben gelopen van november t/m mei, waarbij continu ZZS zijn gedoseerd. Dit is dus grotendeels gebeurd in de winter, waar minder biologische effecten te verwachten zijn dan in de zomer. Watertemperaturen lagen in november – maart rond de 9-10 graden. Uit aanvullende metingen die Evides heeft gedaan (celtellingen, koloniegetallen, drukopbouw, zie Bijlage III) valt biologische afbraak echter niet uit te sluiten, maar ook niet te bevestigen. Om biologische afbraak en adsorptie te onderscheiden zouden experimenten gedaan moeten worden waarbij koude en steriele controles meegenomen worden, zoals gedaan is in Piai et al., 2020 met actief kool, alhoewel onderscheid maken tussen beide processen moeilijk blijft.

Bij de laatste meetpunten (april, mei) valt ook op dat de uitgaande concentraties voor veel stoffen iets afnemen. Dit kan mogelijk verklaard worden door het effect van de toenemende temperatuur op adsorptie, het effect van de seizoensverandering van de waterkwaliteit op adsorptie, of door een toename van biologische afbraak van OMV's bij hogere temperatuur. Zo is de DOC concentratie ook iets afgenomen in april en mei (zie Bijlage III), waardoor er mogelijk minder effect is van competitie met DOC. Een aantal van deze stoffen waarbij dit gebeurt zijn biologisch afbreekbaar, maar dat wil niet zeggen dat dit ook het geval is bij de specifieke omstandigheden van deze experimenten, en met een contacttijd van 5 minuten.

De verschillen tussen een contacttijd van 5 min. en 10 min. (beide geschaald naar bedvolumina) voor een aantal stoffen bevestigt ook het effect van het seizoen. Het plateau van de doorbraak loopt minder ver op bij 10 min. contacttijd dan bij 5 min. contacttijd. Het intreden van de lente gebeurt bij de lange contacttijd (10min) al bij 20 kBV's, terwijl dit bij de 5min contacttijd pas bij 40 kBV's gebeurt, met als gevolg dat bij de 10 min. contacttijd eerder (bij lagere BV) hogere temperaturen worden bereikt, resulterend in mogelijk betere adsorptie of meer biologische afbraak.

Door de doorbraakcurves is een logistische functie gefit:

$$f(x) = \frac{L}{1 + \exp(-k(x - x_0))}$$

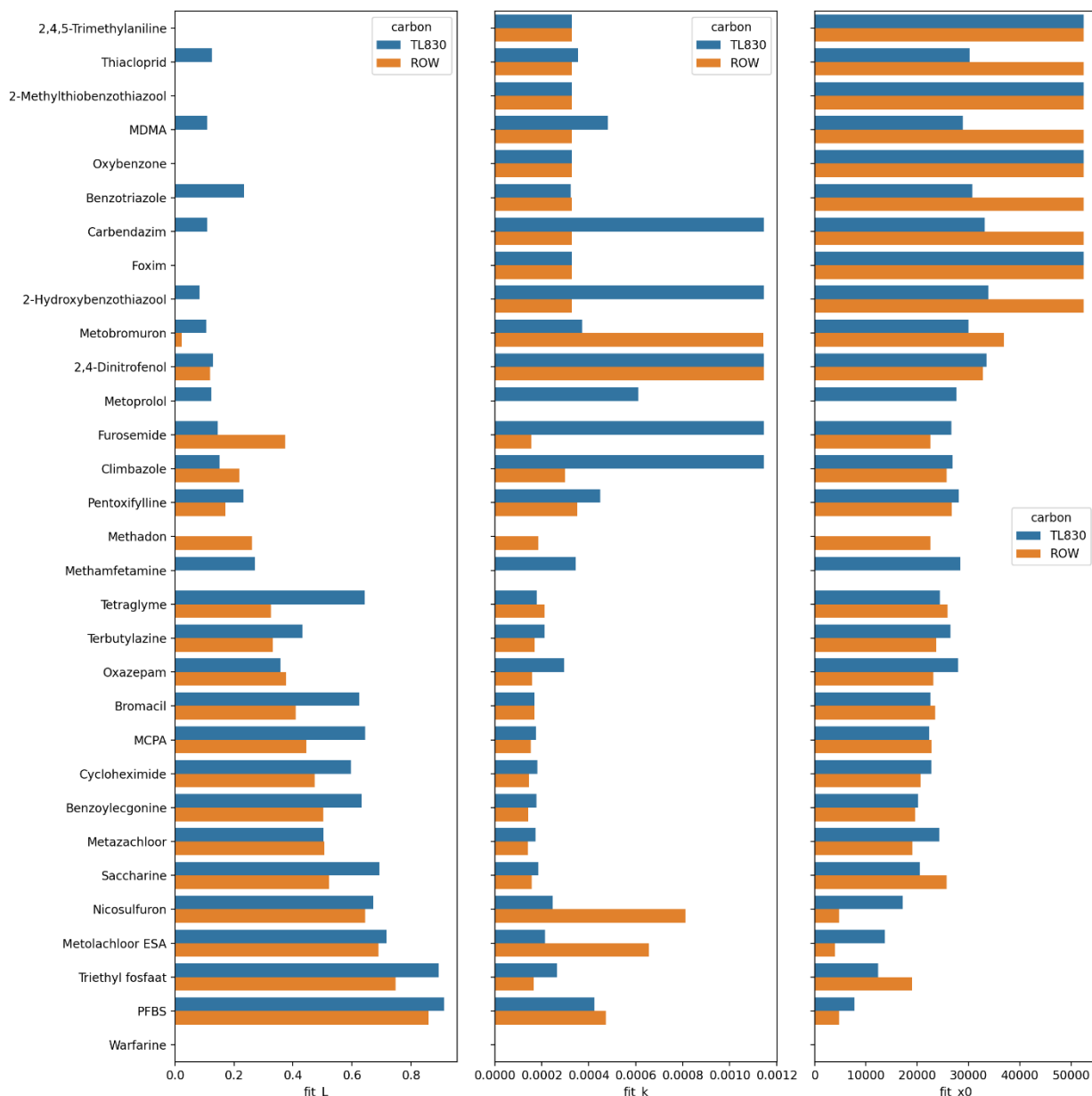
Deze logistische functie heeft drie onbekenden:

- De waarde L geeft het plateau aan van de doorbraak.
- De waarde k geeft de steilheid aan op het moment dat doorbraak plaatsvindt.
- De waarde x_0 geeft het moment van doorbraak aan (in bedvolumina).

De logistische functie is gefit voor de gecombineerde punten na 5 en 10 minuten. In Figuur 3-5 en Figuur 3-6 is duidelijk te zien dat over het algemeen een goede fit te maken is. Voor een aantal stoffen is het op basis van de metingen t/m 60 000 BV moeilijk te zeggen of er nog geen doorbraak plaatsvindt of dat het plateau al bereikt is.

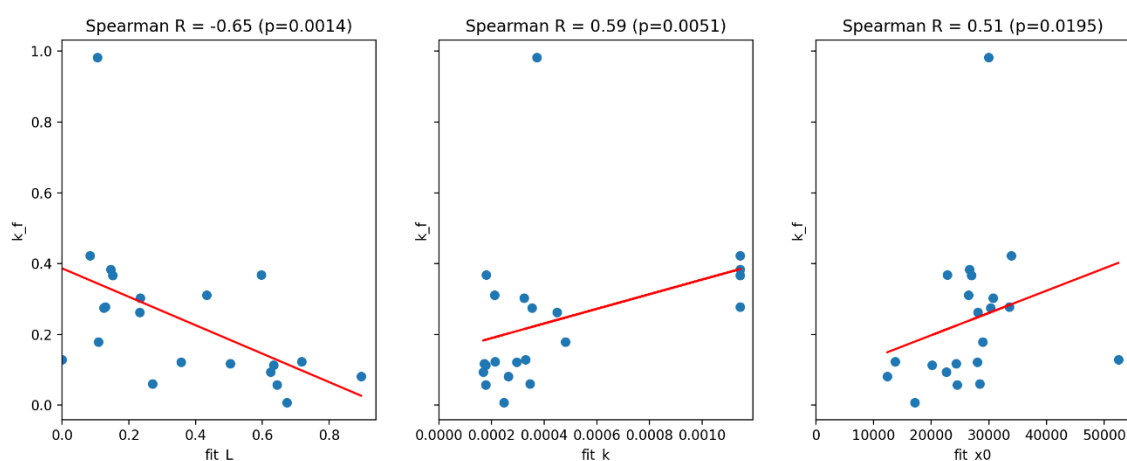
De gefitte parameters zijn per stof en koolsoort weergegeven in Figuur 3-7. Hieruit zijn kleine verschillen tussen de koolsoorten zichtbaar. De TL830 kool geeft bij doorbraak iets hogere concentraties dan de ROW kool (zichtbaar in de parameter L). Het moment van doorbraak (x_0) is omgekeerd evenredig met de waarde van het plateau (L). Dit

komt deels omdat sommige stoffen nog niet doorgebroken zijn na 60 000 BV (en dus ook geen betrouwbare waarde van het plateau berekend kan worden), maar het lijkt ook dat de stoffen die snel doorbreken ook de hoogste doorbraakconcentratie geven. Daarnaast zijn er een aantal kleine verschillen tussen de koolsoorten: een aantal stoffen bij de TL830 kool geven al wel een doorbraak (die nog steeds klein is ten opzichte van de ingaande concentratie, zo'n 20-25% bij bijvoorbeeld Thiachloprid, MDMA, Benzotriazole en Carbendazim), terwijl de ROW kool helemaal geen doorbraak geeft. Voor een aantal stoffen zien we het omgekeerde (bijvoorbeeld PFBS, Metolachloor ESA, Nicosulfuron): daar vindt doorbraak bij de ROW kool eerder plaats dan bij de TL830. In de PFAS metingen die Evides parallel aan dit onderzoek uitvoerde is te zien dat TL830 beter werkte dan ROW (zie Evides 2023).



Figuur 3-7 Gefitte waarden van logistische functie voor de gemeten doorbraakcurves. Parameter L geeft het plateau aan (ten opzichte van de initiële concentratie), k de steilheid van de doorbraakcurve en x_0 het moment waarop de doorbraak begint.

De gefitte parameters uit de doorbraakcurves zijn (enigszins) gecorreleerd aan de Freundlich isothermen uit de flessenexperimenten (zie Figuur 3-8 voor k_f). De correlatie is significant (p -waarde < 0.05). Als de k_f toeneemt adsorbeert een stof beter aan de kool en de correlaties laten zien dat de parameter L dan afneemt (dus een lager plateau van de doorbraak of geen doorbraak) en dat x_0 toeneemt (doorbraak op een later moment). De correlatie is niet heel sterk, dit wordt mogelijk veroorzaakt doordat de kool in de flessen gemalen is, waardoor hier minder porieblokkering verwacht wordt. Verder kan er biologische afbraak in de kolommen plaatsvinden, wat bij de flessenexperimenten, vanwege hun kortere duur, niet te verwachten is.



Figuur 3-8 Correlatie tussen doorbraakcurves en Freundlich isothermen (k_f in $(\text{mg/g})/(\text{ug/L})^{(n_{\text{inv}})}$) uit flessenexperimenten.

4 Modellering

4.1 AquaPiori tool zuivering

Om de verwijdering in te schatten van een ZZS kan gebruik gemaakt worden van de AquaPiori tool. Dit is een webtool waarin voor de zuiveringsprocessen membraanfiltratie (omgekeerde osmose), actieve koolfiltratie en geavanceerde oxidatie een inschatting gemaakt kan worden van de verwijdering van een organische microverontreiniging. Naast zuiveringsefficiëntie is afbraak in de ondergrond en toxiciteit van stoffen ook toegevoegd aan de AquaPiori tool (zie BTO 2024.010, BTO 2024.013). Voor het bepalen van het zuiveringsrendement wordt een procesmodel gecombineerd met een statistisch model. Het procesmodel bevat de fundamentele kennis van het zuiveringsproces, waarin stofafhankelijke parameters zitten die het gedrag van een stof in het proces beschrijven. Hiervoor is een QSPR opgesteld. QSPR staat voor quantitative structure property relationship, en beschrijft een statistisch verband tussen een stofparameter, die niet zo eenvoudig te bepalen is, en moleculaire eigenschappen van de stof, die met moleculaire software te bepalen zijn aan de hand van de structuurformule van de stof. Om dit statistisch verband op te stellen zijn eerdere meetgegevens van de stoffen nodig, zodat er voldoende stoffen beschikbaar zijn om een goede relatie te vinden. Deze gegevens kunnen uit de literatuur gehaald worden of uit zelf uitgevoerde experimenten.

Voor actieve koolfiltratie en geavanceerde oxidatie is onderzoek gedaan om de modellen te verbeteren.

4.2 Actieve koolfiltratie

De eerste versie van het actieve koolmodel is beschreven in BTO 2021.050. Dit model berekent de doorbraak van stoffen in actieve koolfiltratie kolommen op basis van convectie, porie diffusie en adsorptie. Het model maakt gebruik van een competitie model (IAST, ideal adsorbed solution theory) waarin organisch materiaal (DOC) in competitie is met een stof. Hiervoor wordt voor een bepaalde watermatrix een isotherm voor de equivalent background compound (EBC) gebruikt en de isotherm van de te beschouwen stof. De isotherm van de te beschouwen stof wordt berekend met de QSPR, terwijl de EBC van de water matrix onafhankelijk is van de stof. Twee belangrijke aandachtspunten van het actieve-koolmodel zijn:

- Recente inzichten laten zien dat de EBC wel degelijk afhankelijk is van de stof. Hier wordt uitgebreid op ingegaan in BTO 2024.014.
- In vorige onderzoeken was de QSPR voor de Freundlich isothermen opgesteld aan de hand van literatuurbedata van met name bestrijdingsmiddelen en industriële organische verbindingen bij hogere concentraties (zie Bijlage V). Daarom is het nodig om ook data van zelf gemeten isothermen van bijvoorbeeld bestrijdingsmiddelen en geneesmiddelen in lagere concentraties mee te nemen in de QSPR. Dit is beschreven in 4.2.1.

4.2.1 Resultaten QSPRs actieve koolfiltratie

De QSPR voor de Freundlich isothermen van actieve kool is in feite een verzameling van QSPRs berekend op een aantal steunpunten van de isotherm, met andere woorden: voor een aantal (evenwichts)concentraties van de organische verbindingen c^* is een belading van de kool q^* berekend met de Freundlich-vergelijking en met deze q^* wordt één QSPR getraind voor een reeks stoffen. Voor het construeren van één isotherm wordt een verzameling van 5 QSPR-modellen gebruikt bij de 5 concentraties: 1 µg/L, 10 µg/L, 100 µg/L, 1 mg/L en 10 mg/L. Om het brede bereik van beladingen goed te vangen in de regressie waarbij kleine concentraties net zo belangrijk zijn als de hoge, is de logaritme van q gebruikt voor het trainen van de QSPR-modellen. De berekende beladingen op de steunpunten worden in de rest van het rapport als volgt genoteerd:

$$q_1 = K_f c_1^{1/n}, q_{10} = K_f c_{10}^{1/n}, \dots \quad \text{met } c_1 = 1 \mu\text{g/L}, c_{10} = 10 \mu\text{g/L}, \text{ etc.}$$

Voor het opnieuw trainen van de QSPR-modellen zijn een aantal stappen verricht:

- 1) Samenvoegen van Freundlich constanten uit literatuur en uit de door KWR uitgevoerde isothermexperimenten in het kader van verscheidene onderzoeksprojecten (BTO 2018.087, BTO 2021.050, BTO 2024.014). Uit de literatuur worden alleen Freundlich constanten geselecteerd waarbij de pH in het bereik 5,5 tot en met 7,5 valt, en waarbij de K_f -waarde groter is dan nul (de aanname is dat er bij een berekende nul-waarde mogelijk wel sorptie optreedt, maar dan bij concentraties die onder de detectielimiet van de gehanteerde laboratoriumanalysetechnieken ligt). Voor de bij KWR uitgevoerde flessenexperimenten worden Freundlich-isothermen gefit die uitgevoerd zijn in MilliQ.
- 2) Het berekenen van de $\log(q)$ voor 5 concentraties. Dit vormt de trainingset voor 5 QSPRs.
- 3) Het trainen van de QSPRs. Met een statistische bewerking worden afwijkende beladingen als uitschieter gelabeld. De beladingen die door de QSPR te ver af liggen van de gefitte waarde (3 standaarddeviaties verwijderd) worden als uitschieter gelabeld. Ook worden de stoffen gelabeld die een onbetrouwbare voorspelling hebben, met een zogenaamde hoge 'leverage'. De kritieke waarde voor de *leverage* is bij elke belading (QSPR) bepaald. Meer informatie over de methodiek van het bepalen van uitschieters staat in Eriksson et al. (2003), Gramatica (2007) en Wols & Vries (2012).

De resultaten van stap 1 en 3 worden in het volgende getoond.

Stap 1) Resultaten gefitte Freundlich-isothermen

Tabel 2: gefitte Freundlich-parameters

Organische stof	K_f (mg/g)/($\mu\text{g/L}$) ^{1/n}	1/n
Furosemide	0.21	0.26
Benzotriazole	0.60	0.18
Pentoxifylline	0.20	0.31
Thiacloprid	2.38	0.31
Propranolol	0.14	0.00
Bezafibrate	16.96	0.60
Tetrabutylammonium	0.17	0.18
Fosthiazate	1.05	0.21
Phenazone	0.47	0.43
Carbamazepine	0.80	0.25
Amidotrizoic acid	3.91	0.13
Gabapentine	0.31	0.47
Melamine	0.27	0.67
Bezafibrate	0.15	0.22
Salbutamol	0.07	0.15
Paracetamol	0.25	0.37
Diclofenac	0.27	0.33
Clenbuterol	0.11	0.26
Diatrizoic acid	0.20	0.44
Sulfamethoxazole	0.17	0.26

Organische stof	K_f (mg/g)/($\mu\text{g/L}$) ^{1/n}	1/n
Trimethoprim	0.08	0.24
Sulfachloropyridazine	0.26	0.42
Naproxen	0.19	0.33
Ifosfamide	0.13	0.37
Metoprolol	0.12	0.29
Metronidazole	0.21	0.37
Clindamycin	0.06	0.07
Terbutaline	0.16	0.47
Venlafaxine	0.06	0.27
Sulfaquinoxaline	0.12	0.32
Lincomycin	0.11	0.29
Cortisol	0.45	0.34
Atenolol	0.10	0.28
Ketoprofen	0.20	0.38
Sotalol	0.08	0.27
Gemfibrozil	0.09	0.17

De gefitte waarden voor de Freundlich-isothermen zijn weergegeven in Tabel 2. De fits zijn weergegeven in Bijlage IV.

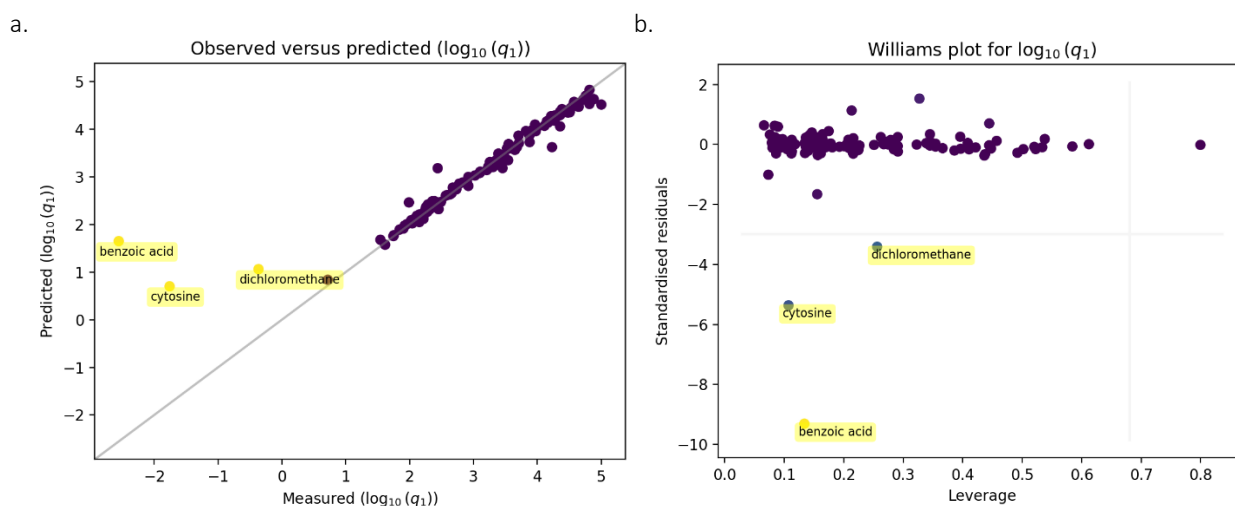
Stap 3) Resultaten QSPR-modellen

Voor het trainen van de QSPR-modellen is gebruik gemaakt van kruisvalidatie, en per validatie-subset van de data wordt een R^2_{cv} berekend waarbij de laagste waarde wordt opgeslagen. Ook wordt de R^2_{train} van de gehele dataset berekend. Daarnaast wordt de wortel van de gekwadeerde som van de fouten (tussen voorspellingen en bekende waarden), de $RMSE$, bepaald. Gezamenlijk geven ze een indicatie van hoe accuraat de QSPR is.

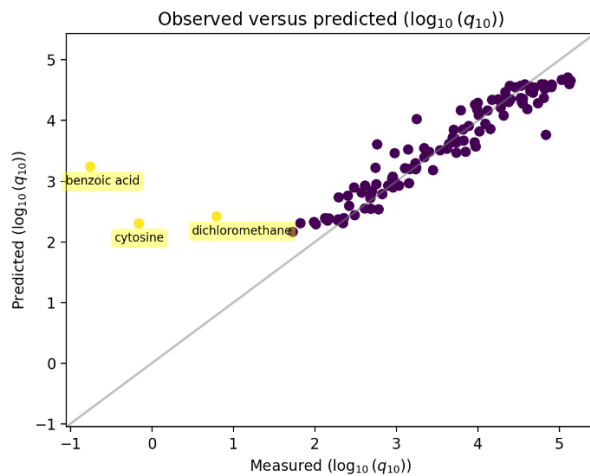
Tabel 3: determinatiecoëfficiënten en $RMSE$ van de QSPR-modellen voor de verschillende beladingen.

	R^2_{cv}	R^2_{train}	$RMSE_{train}$
$\log(q_1)$	0.41	0.98	0.14
$\log(q_{10})$	0.44	0.91	0.28
$\log(q_{100})$	0.57	0.94	0.21
$\log(q_{1000})$	0.64	0.98	0.12
$\log(q_{10000})$	0.57	0.98	0.11

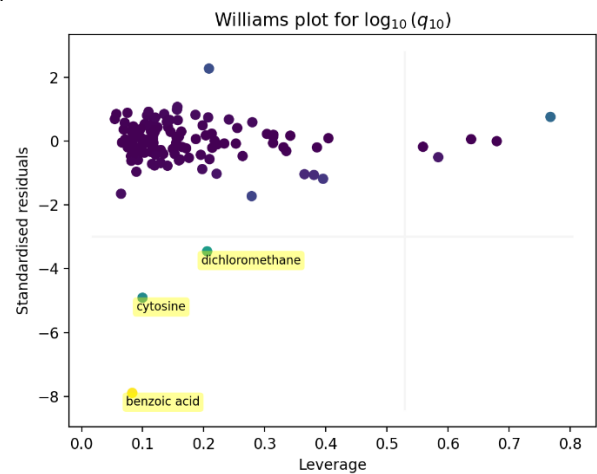
Voor elke QSPR wordt de voorspelling vergeleken met de berekende belading (Figuur 4-1). De beladingen die door de QSPR te ver af liggen van de gefitte waarde (3 standaarddeviaties verwijderd) worden apart gelabeld. Ook worden de stoffen gelabeld die een onbetrouwbare voorspelling hebben, met een zogenaamde hoge 'leverage'. De kritieke waarde voor de *leverage* is bij elke belading (QSPR) bepaald.



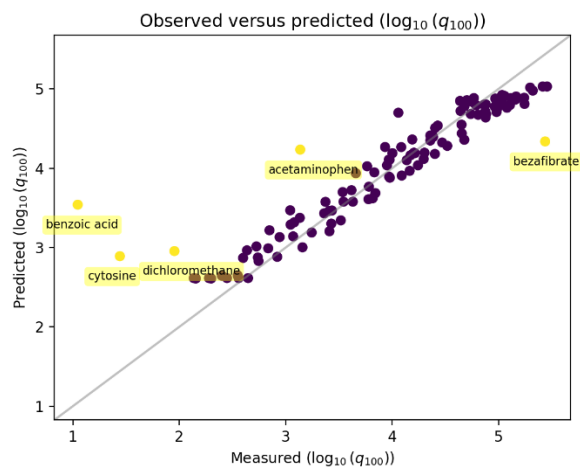
c.



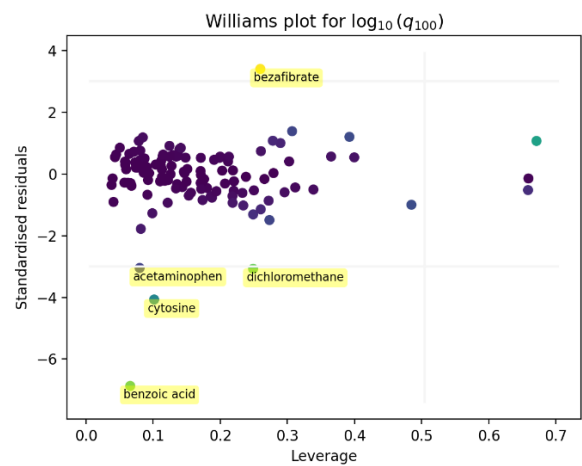
d.



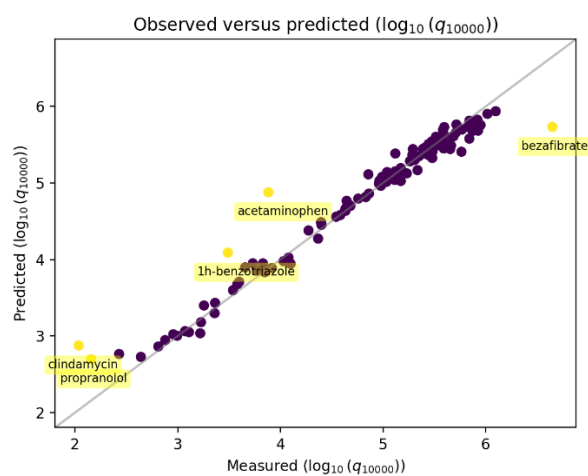
e.



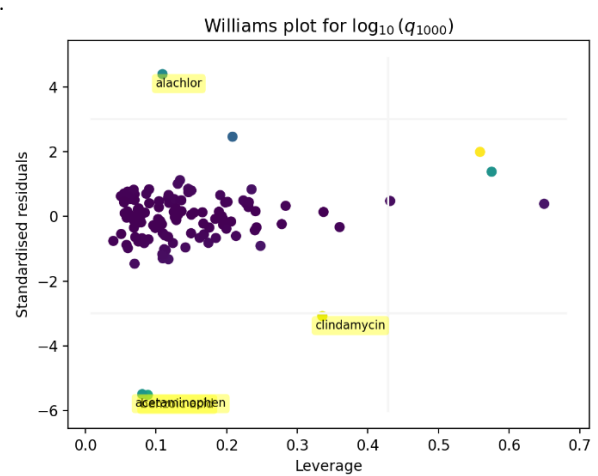
f.

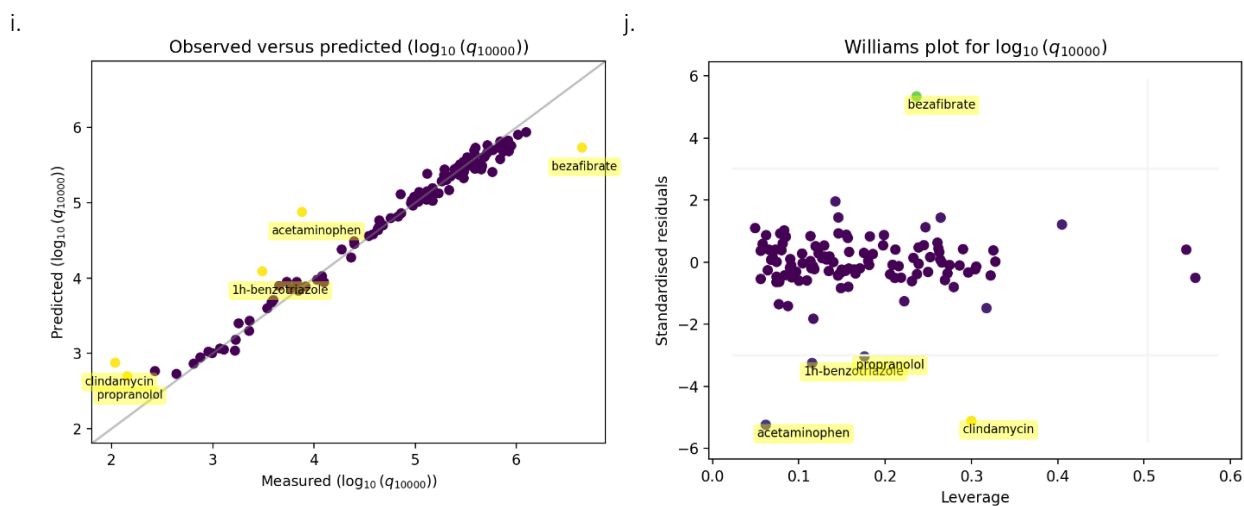


g.



h.





Figuur 4-1 Resultaten van de QSPRs voor de vijf verschillende beladingen (q_1 t/m q_{10000}). De figuren links laten de gemeten en voorspelde waarde van de evenwichtsbelading van de kool zien bij een evenwichtsconcentratie van 1 t/m 10000 $\mu\text{g/L}$. De figuren rechts laten het bereik zien van de stoffen (x-as) en de stoffen die een grote afwijking van de voorspelde waarde hebben (y-as).

4.3 Modellerings geavanceerde oxidatie

Oxidatiemodellen zijn ontwikkeld voor UV, O₃, UV/H₂O₂, O₃/H₂O₂ en UV/O₃ (BTO 2020.063, BTO 2024.014). In deze oxidatiemodellen zijn stofafhankelijke parameters nodig. Dit zijn:

- Reactieconstante van een stof met een OH radicaal
- Reactieconstante van een stof met O₃
- Reactieconstanten voor directe fotolyse: molaire extinctie en quantum yield. De molaire extinctie geeft aan hoeveel fotonen door een molecuul geabsorbeerd kunnen worden en de quantum yield geeft aan hoeveel van de geabsorbeerde moleculen leiden tot afbraak van het molecuul.

Voor bovengenoemde parameters zijn QSPRs ontwikkeld (zie BTO 2020.063). Op basis van eigenschappen van een molecuul wordt een statistisch verband gelegd tussen de stoffeigenschappen en de reactieconstanten voor de stof. Hiermee kan voor een nieuwe stof (waarvan de reactieconstanten niet bekend zijn, maar wel eenvoudig via de moleculaire eigenschappen bepaald kunnen worden) een voorspelling van de reactieconstanten gemaakt worden.

Voor de directe fotolyse reactieconstanten zijn de eerder ontwikkelde QSPRs nog niet heel goed, omdat deze constanten voor een beperkt aantal stoffen bekend is (~100). Daarom is in het ZZS project gebruik gemaakt van literature mining (zie BTO 2024.012) om deze constanten automatisch uit de literatuur te halen. Hiermee zijn het aantal stoffen om de QSPRs te trainen vergroot en zijn nieuwe QSPRs ontwikkeld voor de fotolyse constanten en de reactieconstante van een stof met ozon.

4.3.1 Resultaten QSPRs geavanceerde oxidatie

Voor het trainen van een QSPR zijn de stofafhankelijke parameters uit de literatuur gerangschikt per stof. Indien er meerdere parameters per stof gevonden zijn, zijn deze gemiddeld over de stof (bij soortgelijke omstandigheden voor zover bekend). Vervolgens is het pakket Mordred gebruikt om moleculaire eigenschappen (descriptor) van iedere stof te berekenen (<https://jcheminf.biomedcentral.com/articles/10.1186/s13321-018-0258-y>). Hiermee kunnen ruim 1000 moleculaire eigenschappen worden bepaald, die met een statistisch model gekoppeld worden aan de stofafhankelijke parameter. Hiervoor is gebruik gemaakt van non-lineaire regressiemodellen (*gradient boosting regression*) uit het python pakket 'scikit-learn'. Het statistisch model wordt geëvalueerd aan de hand van kruisvalidatie, hier wordt een aantal keer het statistisch model getest op een deel van de data dat niet gebruikt is om het model te trainen. Hoe dichter de kruisvalidatie R² bij 1 is, hoe beter de voorspelling. In veel gevallen geeft een kruisvalidatie R² >0.5 redelijk tot goede voorspellingen. Meer details over het bepalen van QSPRs zijn te vinden in BTO 2020.063.

Tabel 4 Vergelijking tussen oude QSPR (uit BTO 2020.063) nieuwe opgestelde QSPR

Te voorspellen parameter	# stoffen (oude QSPR)	Kruisvalidatie R ² (oude QSPR)	# stoffen (nieuwe QSPR)	Kruisvalidatie R ² (nieuwe QSPR)
Reactieconstante met ozon (k _{O3})	154	0.50	382	0.44
Quantum yield (254 nm)	112	0.18	168	0.39
Molar absorptie (254 nm)	116	0.25	149	0.33
Reactieconstante met OH radicalen (k _{OH})	596	0.55	n.v.t	n.v.t

Na het toevoegen van de stoffen aan de hand van literature mining (BTO 2024.012) is het aantal stoffen voor de reactieconstante met ozon meer dan verdubbeld, en voor quantum yield (254nm) en molaire absorptie (254 nm) is

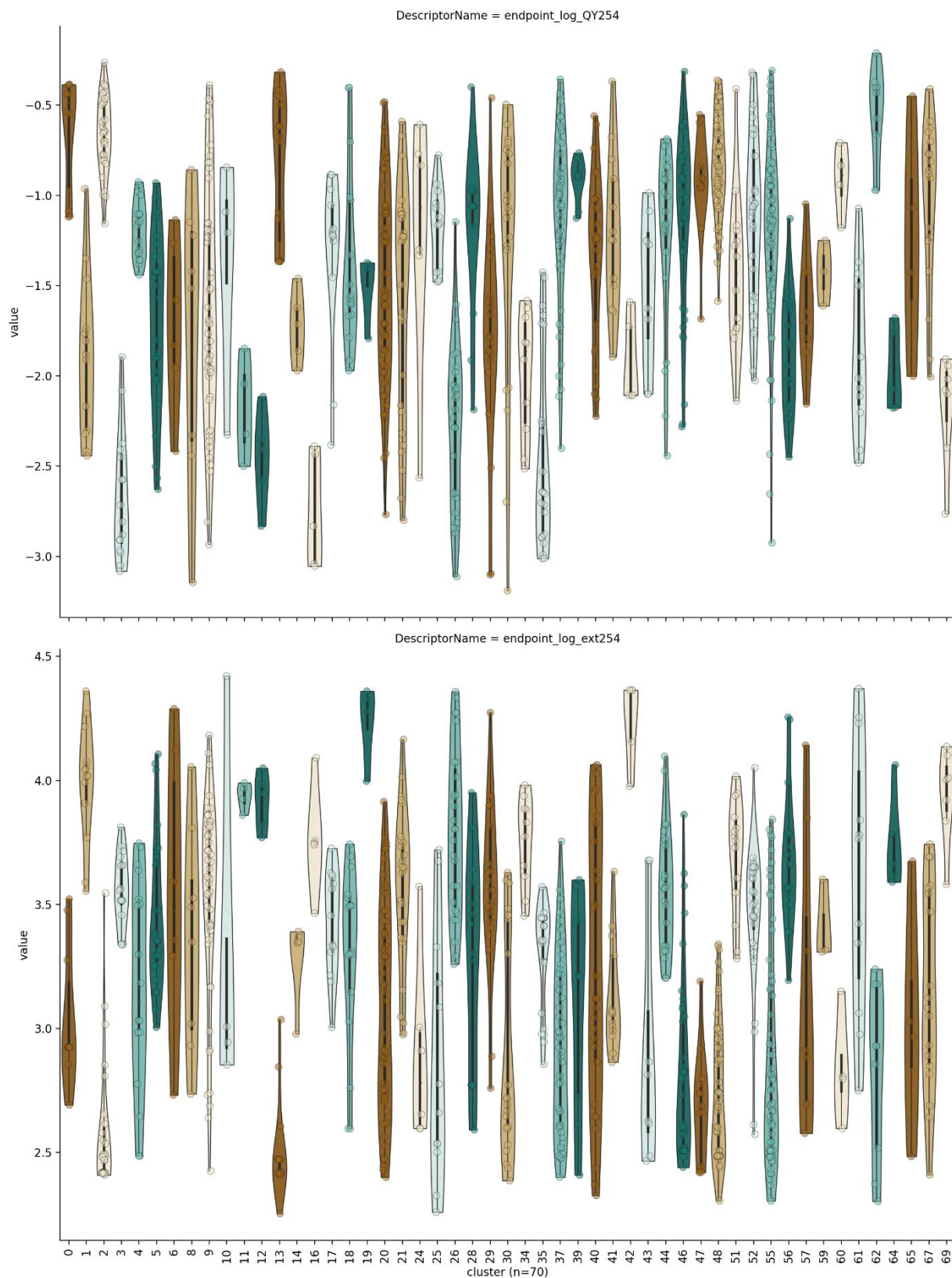
er ongeveer een kwart aan extra stoffen bijgekomen. Voor fotolyse (quantum yield en molaire absorptie) zijn de prestaties van de QSPR verbeterd door het toevoegen van de nieuwe stoffen, maar nog wel aan de lage kant (tussen 0.3 en 0.4). De nieuwe QSPR voor de O_3 reactieconstante is niet verbeterd na het toevoegen van de stoffen.

In BTO 2024.014 zijn de nieuwe QSPRs gebruikt in een validatie waarin voorspelling van de afbraak door het geavanceerde oxidatiemodel met de nieuwe QSPR vergeleken is met gemeten afbraak. Dit is gedaan voor het UV (254 nm), UV (254 nm)/ H_2O_2 , O_3 , O_3/H_2O_2 en UV (254 nm)/ O_3 proces. Met uitzondering van UV (254 nm) alleen, was de voorspelde afbraak als verwijderingspercentage gemiddeld tussen de 8-14% (absoluut) van het gemeten verwijderingspercentage. Voor UV (254 nm) alleen was de afwijking groter (rond de 23% absoluut). Dit is wel verbeterd met de nieuwe QSPR, maar nog steeds aan de hoge kant.

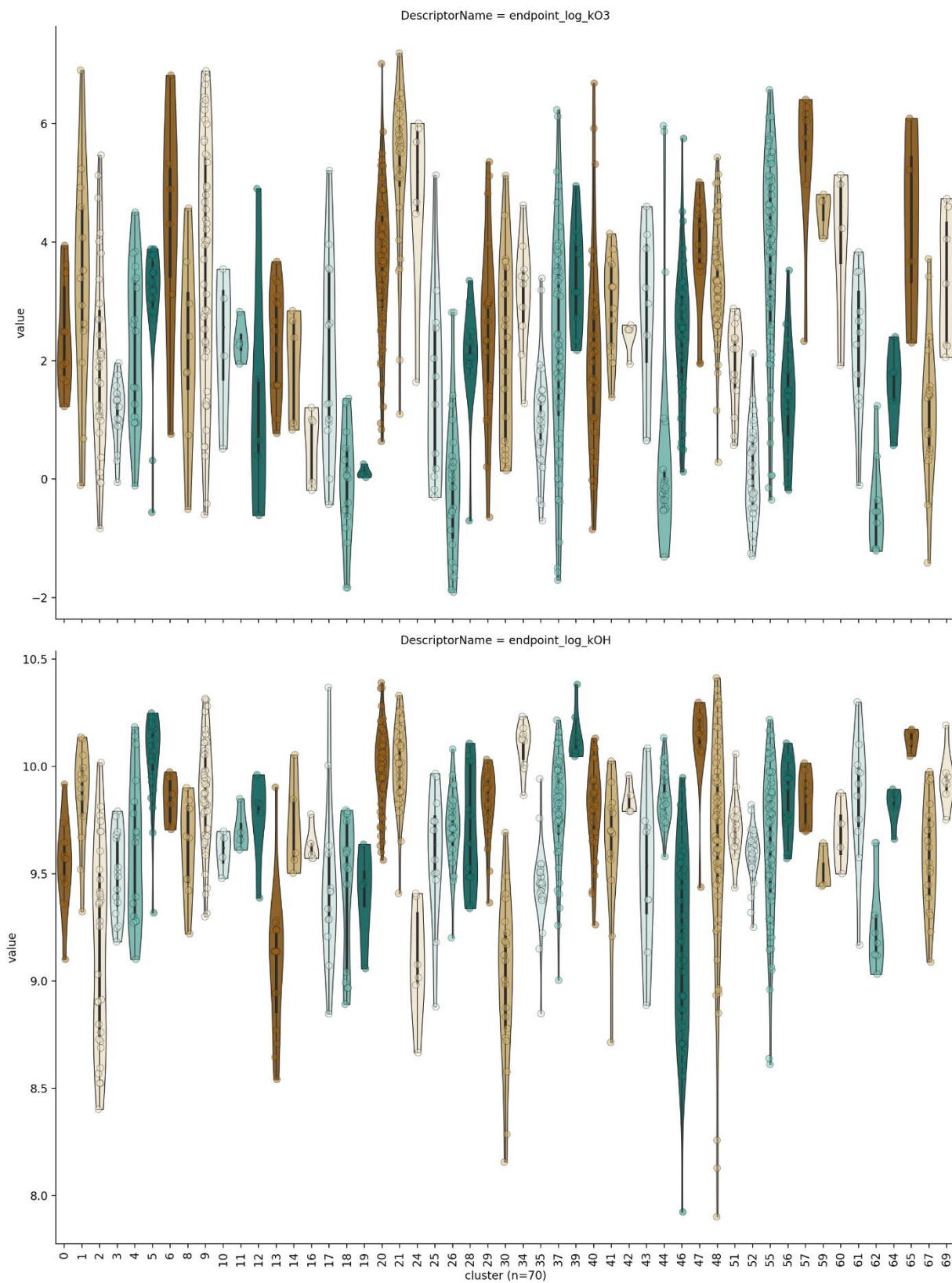
4.3.2 Verwachte voorspelling ZZS stoffen

Voor de ruim 900 ZZS, die verdeeld zijn over 70 clusters (zie BTO 2024.010) zijn de voor de zuivering relevante procesparameters berekend op basis van de opgestelde QSPR (Figuur 4-2, Figuur 4-3 en Figuur 4-4). Hierin is per cluster te zien hoe de waarden van de parameters die relevant zijn voor het zuiveringsproces variëren. In Figuur 4-2 zijn de waarden van de molaire extinctie en quantum yield weergegeven; dit geeft aan hoe efficiënt ZZS zijn om te zetten door directe fotolyse op 254 nm (UV lagedruk lamp). In Figuur 4-3 zijn de waarden voor de reactie van ZZS met ozon en OH radicalen weergegeven, dit geeft aan hoe efficiënt de (geavanceerde) oxidatie met ozon en UV/ H_2O_2 (of O_3/H_2O_2) kan werken. In Figuur 4-4 zijn de waarden voor de belading van de kool weergegeven bij een evenwichtsconcentratie van 1 en 100 $\mu\text{g/L}$, hoe hoger de belading op de kool van een stof is, hoe beter de adsorptie is.

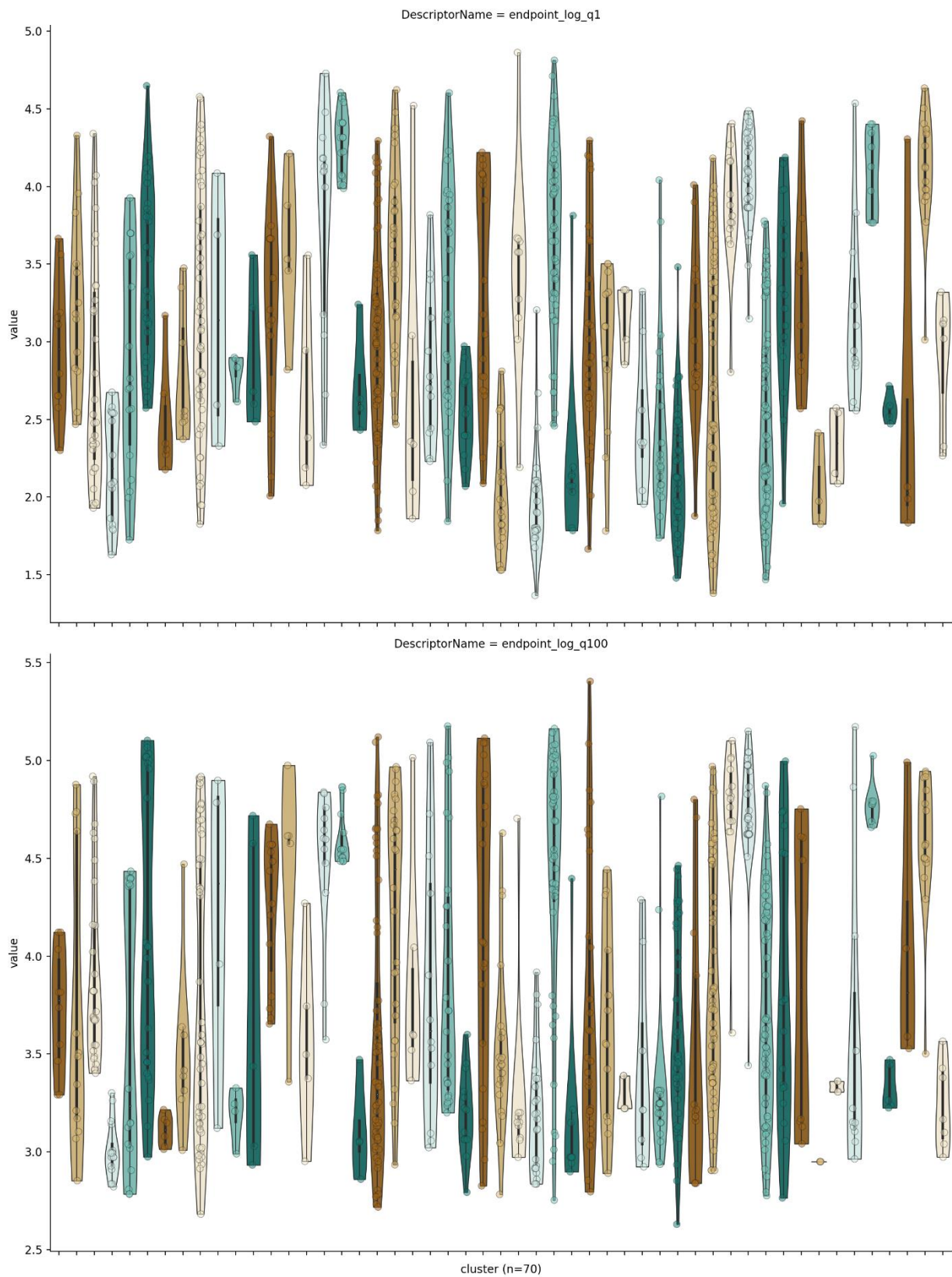
Kijkend naar alle ZZS in alle clusters, dan is er veel variabiliteit in de parameters, quantum yields variëren tussen 0.001 en 1, molaire extincties variëren tussen 100 en 30000, reactie met ozon varieert tussen 0.01 en 10^7 en reactie met OH radicalen tussen $1 \cdot 10^8$ en $2 \cdot 10^{10}$. Kijkend binnen elk cluster, valt op dat voor een aantal clusters de waarden van de parameters dicht bij elkaar liggen en zich onderscheiden van andere clusters. Van deze clusters kan gezegd worden dat een stof in dat cluster wat betreft deze zuiveringsprocessen representatief is voor andere clusters. Voor andere clusters is er meer variabiliteit en dan is dat niet goed te zeggen. Dit komt waarschijnlijk omdat in bepaalde clusters meer verschillende ZZS zitten (de keuze om de ruim 900 ZZS in te delen in 70 clusters is een compromis, een uitgebreide toelichting over de keuzes van het aantal clusters is te vinden in BTO 2024.010).



Figuur 4-2 De waarden en de verdeling van de molaire extinctiecoëfficiënt op 254 nm ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$, boven) en quantum yield op 254 nm (mol.Einstein^{-1} , onder) voor de ZZS in de clusters. Op de x-as staan de clusters en op de y-as de waarde van de parameter. Per cluster geeft de breedte van de staaf aan hoe de waarden van de stoffen verdeeld zijn.



Figuur 4-3 De waarden en de verdeling van de reactieconstante met ozon (M-1.s-1, boven) en OH radicalen (M-1.s-1, onder) voor de ZZS in de clusters. Op de x-as staan de clusters en op de y-as de waarde van de parameter. Per cluster geeft de breedte van de staaf aan hoe de waarden van de stoffen verdeeld zijn.



Figuur 4-4 De waarden en de verdeling van de koolbelading (logaritmisch) bij een evenwichtconcentratie van 1 µg/L (onder) en 100 µg/L (boven) voor de ZZS in de clusters. Op de x-as staan de clusters en op de y-as de waarde van de parameter. Per cluster geeft de breedte van de staaf aan hoe de waarden van de stoffen verdeeld zijn.

5 Conclusies en aanbevelingen

Uit een meetcampagne van een selectie van ruim 30 uiteenlopende ZZS blijkt dat van de 20 ZZS die aangetroffen worden in de bronnen voor drinkwater de meeste ook verwijderd worden uit het water gedurende de zuivering (actieve koolfiltratie, membraanfiltratie of geavanceerde oxidatie of een combinatie hiervan). Nauwkeurige verwijderingspercentages zijn echter lastig uit full-scale data te halen, daarom is ook een pilot met kolommen voor actieve koolfiltratie uitgevoerd, waarin de ZZS zijn toegevoegd aan het water. Hieruit blijkt dat 2/3 van de ZZS na 50.000 bedvolumina niet of beperkt doorbreken. Een aantal stoffen breekt wel snel door, wat ook al gezien was in de full-scale meetcampagne (dit gaat om de ZZS: PFBS, triethyl fosfaat, en metolachloor ESA).

Om de zuivering in te schatten van een ZZS kan gebruik gemaakt worden van de AquaPiori tool. Dit is een webtool waarin voor de zuiveringsprocessen membraanfiltratie (omgekeerde osmose), actieve koolfiltratie en geavanceerde oxidatie een voorspelling gemaakt kan worden van de verwijdering van een organische microverontreiniging. De onderliggende modellen bestaan uit een procesmodel voor RO, AKF en AOP en een QSPR (statistisch model dat een verband legt tussen de moleculaire eigenschappen en een stofafhankelijke parameter in het procesmodel). Verdere ontwikkeling van de procesmodellen is beschreven in BTO 2024.014. Verbeteringen in de nauwkeurigheid van de QSPR zijn doorgevoerd voor de fotochemische constanten in het oxidatiemodel aan de hand van extra data verkregen door literatuur 'mining' (BTO 2024.012), en voor de Freundlich constanten in het AKF model door eigen data van Freundlich isothermen toe te voegen aan literatuurdatabank.

De volgende aanbevelingen voor vervolgonderzoek worden gedaan:

- Voor de doorbraakcurves met actieve koolfiltratie zijn continu ZZS gedoseerd gedurende een halfjaar. De experimenten zijn gestart in de winter. Aanbevolen wordt om gedurende een langere tijd en dus alle seizoenen (bijv. 1 jaar) stoffen te doseren, om te zien of de lage plateau's van de doorbraak laag blijven, en om een betere inschatting te maken van het effect van biologische omzetting (bijv. door ATP metingen mee te nemen).
- Indien er nieuwe meetdata of nieuwe data uit de literatuur beschikbaar komt kan die ingezet worden om de QSPRs verder te verbeteren. Dit kan zowel gaan om de nauwkeurigheid van de voorspelling als het chemisch bereik van de voorspelling (om een breder palet aan stoffen nauwkeurig te kunnen voorspellen).
- Voor de modellering geldt dat modellering van actieve koolfiltratie een uitdaging blijft (zie BTO 2024.014). Dit is gebaseerd op fysisch-chemische processen, maar naast de invloed van DOC en temperatuur spelen biologische processen ook een rol in actieve koolfiltratie. Aanbevolen wordt om te onderzoeken of en hoe dit gemodelleerd kan worden.

6 Referenties

EC (2006), Reach verordening, <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/NL/TXT/PDF/?uri=CELEX:02006R1907-20221217&from=EN>

Eriksson, L., Jaworska, J., Worth, A. P., Cronin, M. T. D., McDowell, R. M. & Gramatica, P. (2003). Methods for reliability and uncertainty assessment and for applicability evaluations of classification- and regression-based QSARs. *Environmental Health Perspectives* 111(10), 1361–1375

Evides (2023), de Ridder, Vergelijking adsorptieprestaties van TL830 en ROW actief kool voor de verwijdering van 2-MIB, Geosmine en PFAS, intern rapport.

Gramatica, P. (2007). Principles of QSAR models validation: internal and external. *QSAR and Combinatorial Science* 26(5), 694–701.

Hofman-Caris, C. H. M. and B. A. Wols (2020). Voorspelling en validatie van de verwijdering van organische microverontreinigingen uit water; deel 2: oxidatieve processen, BTO 2020.063, KWR Water Research Institute, Nieuwegein, The Netherlands.

Hofman-Caris, C. H. M., B. A. Wols, D. Vries, M. Korevaar and W. Siegers (2021). Voorspelling en validatie van de verwijdering van organische microverontreinigingen uit water; deel 4: filtratie over actieve kool, BTO 2021.050, KWR Water Research Institute, Nieuwegein, The Netherlands.

Hofman-Caris, C.H.M., M. Korevaar, W. Siegers, D. Vries, B.A. Wols (2018), Doorbraakcurves voor het vaststellen van reactivatiecriteria voor actieve kool, BTO 2018.087, KWR Water Research Institute, Nieuwegein, The Netherlands.

Piaj, L., Blokland, M., van der Wal, A., Langenhoff, A. (2020), Biodegradation and adsorption of micropollutants by biological activated carbon from a drinking water production plant, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 388, 122028, ISSN 0304-3894, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122028>.

de Poorter, L.R.M., E. A. Hogendoorn R.J. Luit (2011), Criteria voor Zeer Zorgwekkende Stoffen, RIVM Briefrapport 601357004/2011.

Post, V., B. van der Grift, M. van der Schans (2024), Verslag van veldmetingen en historische meetgegevens over afbraak van organische microverontreinigingen in grondwater, BTO 2024.013, KWR Water Research Institute, Nieuwegein, The Netherlands.

Tian, X., S. Seshan, B.A. Wols (2024),), Zeer Zorgwekkende Stoffen (deel 3) – literature mining, BTO 2024.012, KWR Water Research Institute, Nieuwegein, The Netherlands.

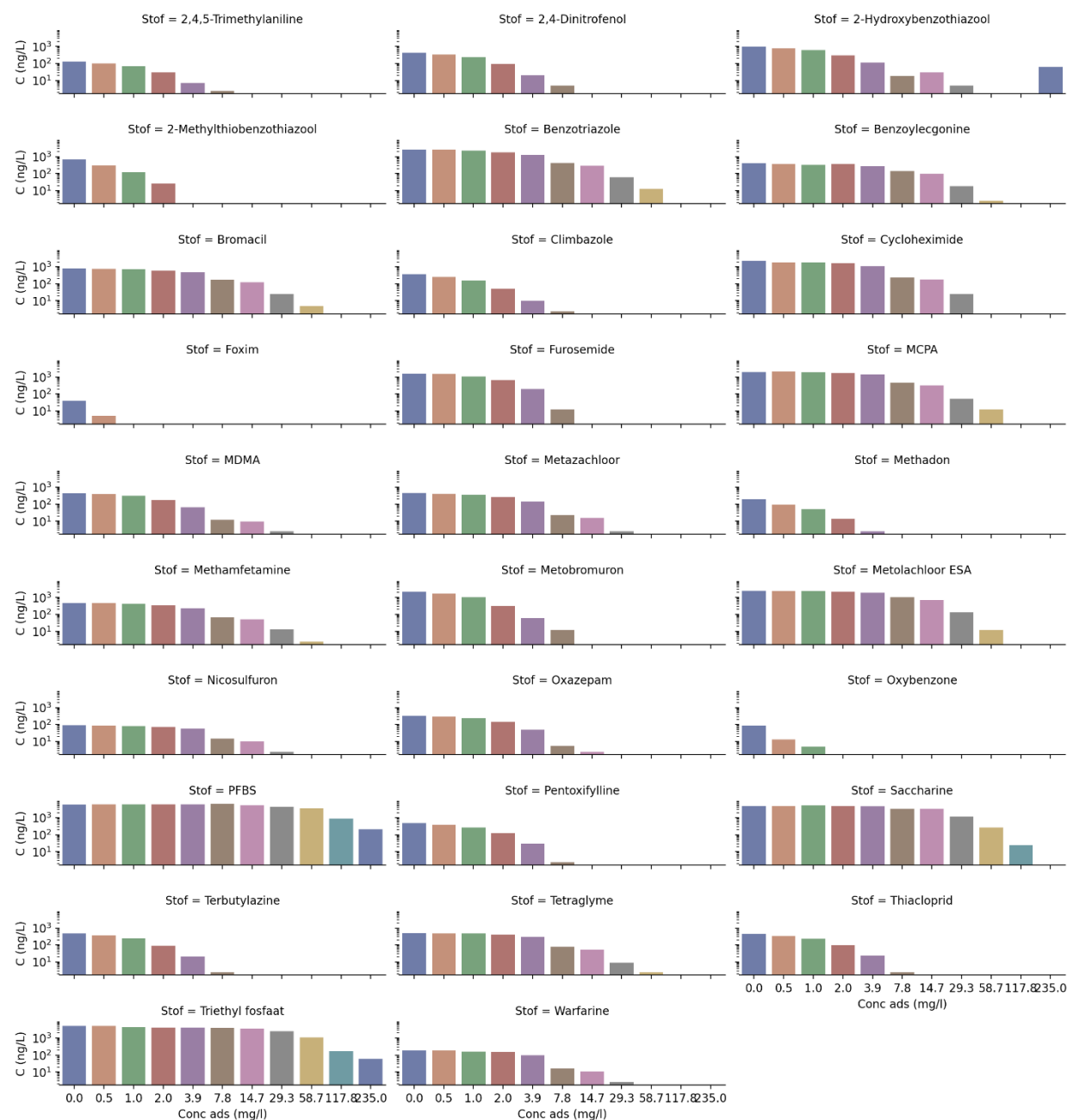
Wols, B.A., R.P.J. Hoondert, P.S. Bauerlein (2024), Zeer Zorgwekkende Stoffen (deel 1) – clustering, bemonstering en toxiciteit, BTO 2024.010, KWR Water Research Institute, Nieuwegein, The Netherlands.

Wols, B.A., J. Immink, C.H.M. Hofman-Caris (2024), Voorspellingsmodellen voor de verwijdering van OMV's, BTO 2024.014, KWR Water Research Institute, Nieuwegein, The Netherlands.

Wols, B. A., & Vries, D. (2012). On a QSAR approach for the prediction of priority compound degradation by water treatment processes. *Water science and technology*, 66(7), 1446-1453.

I Resultaten flessenexperimenten

Onderstaand figuur geeft de resultaten van de gemeten ZZS concentraties (y-as) in het water van de fles bij verschillende koolbeladingen (x-as) van TL830 kool in het water van Kralingen (Evides).



II Gemeten concentraties Doorbraakcurves

TL 830

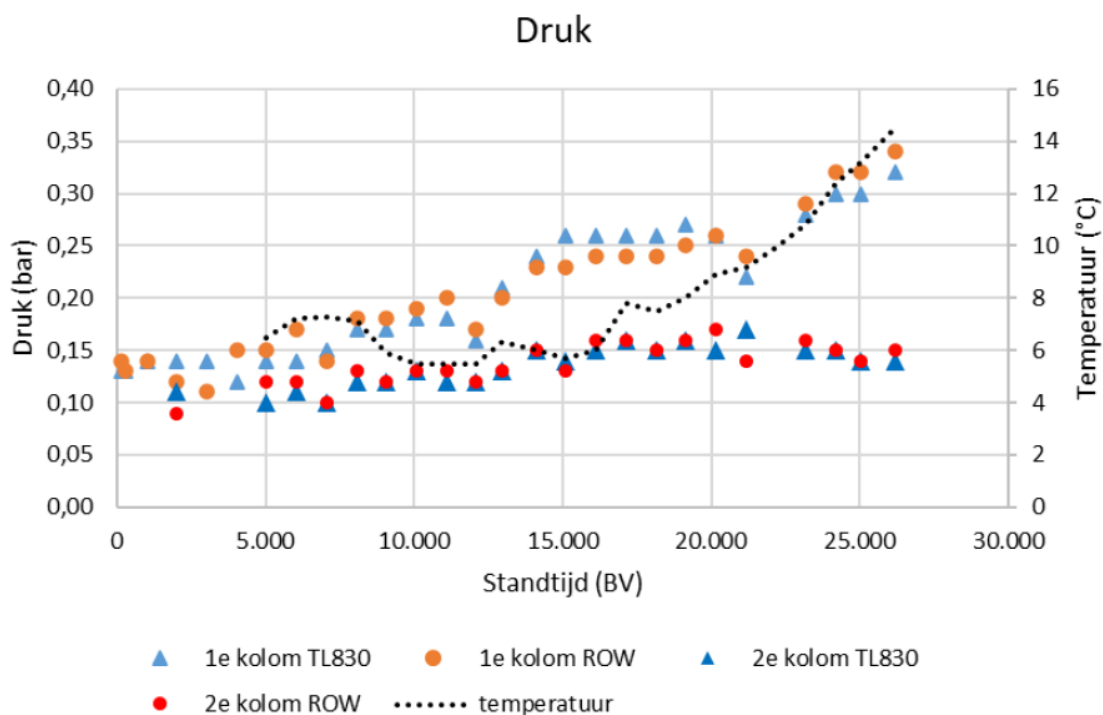
In onderstaand figuur zijn de concentraties van de voeding en na 5 en 10 min contacttijd weergegeven op de bemonsterde dagen (vanaf de start van het experiment) van de kolomexperimenten met de TL830 kool uitgevoerd op Kralingen (Evides).



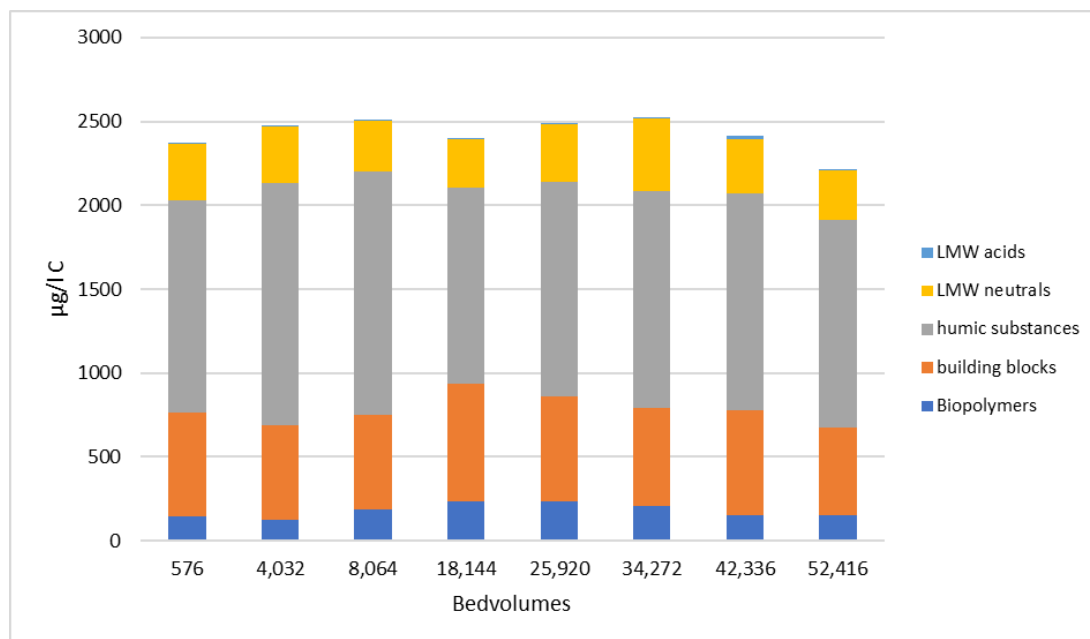
III Overige parameters pilotexperimenten

Naast ZZS zijn er andere parameters gemeten. Operationele parameters, DOC, LC-OCD, celtellingen en koloniegetallen zijn weergegeven in deze Bijlage, dit is overgenomen uit de Evides rapportage (Evides, 2023).

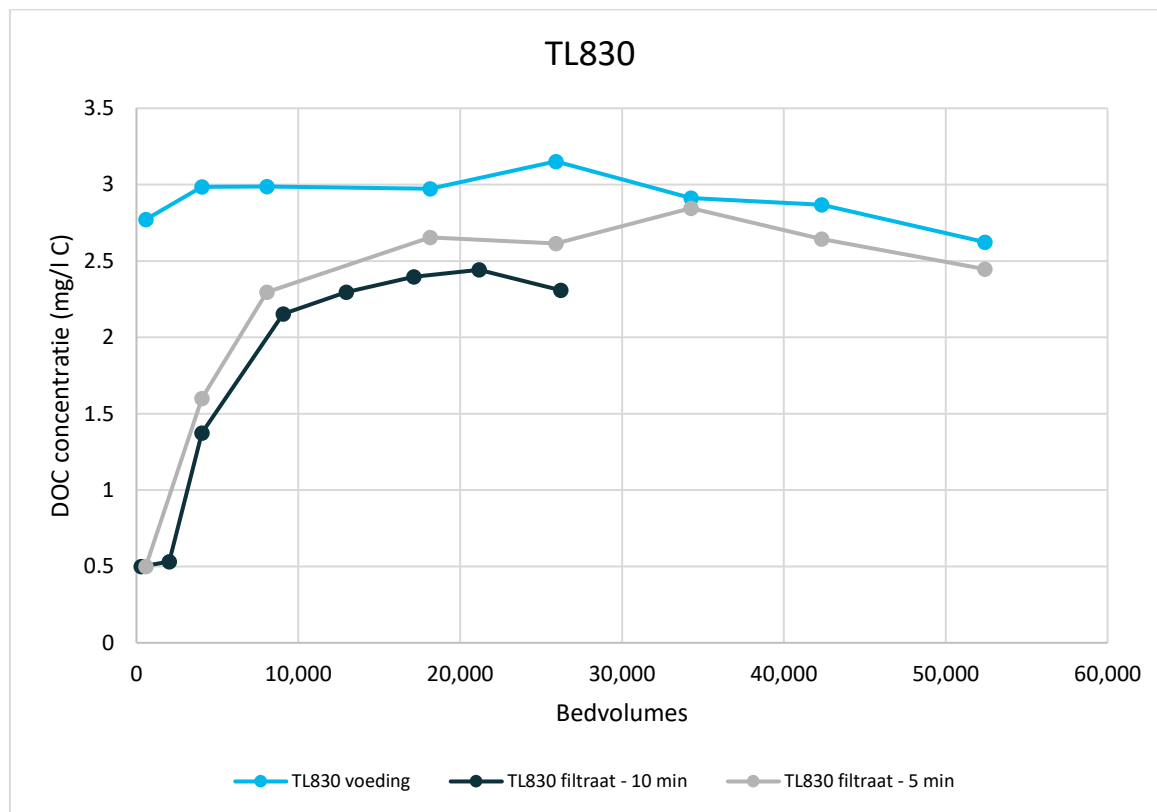
Drukopbouw en temperatuur



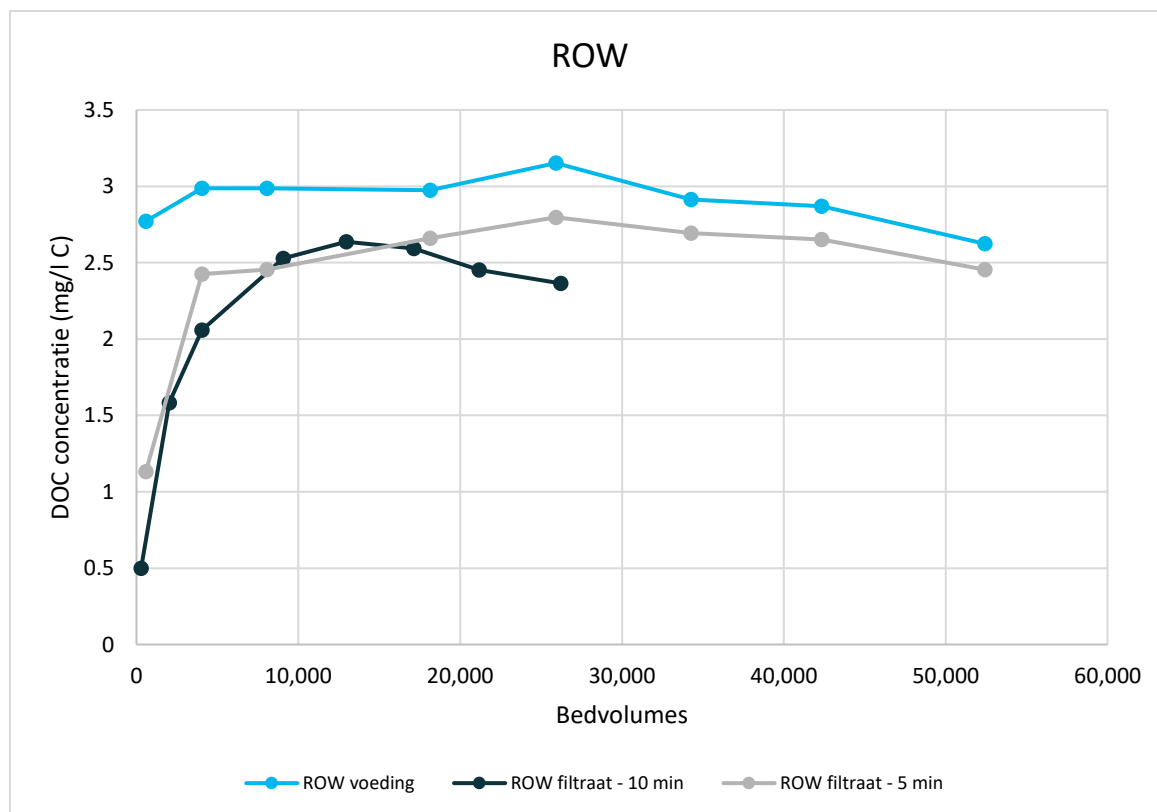
LC-OCD



DOC doorbraak (TL830)

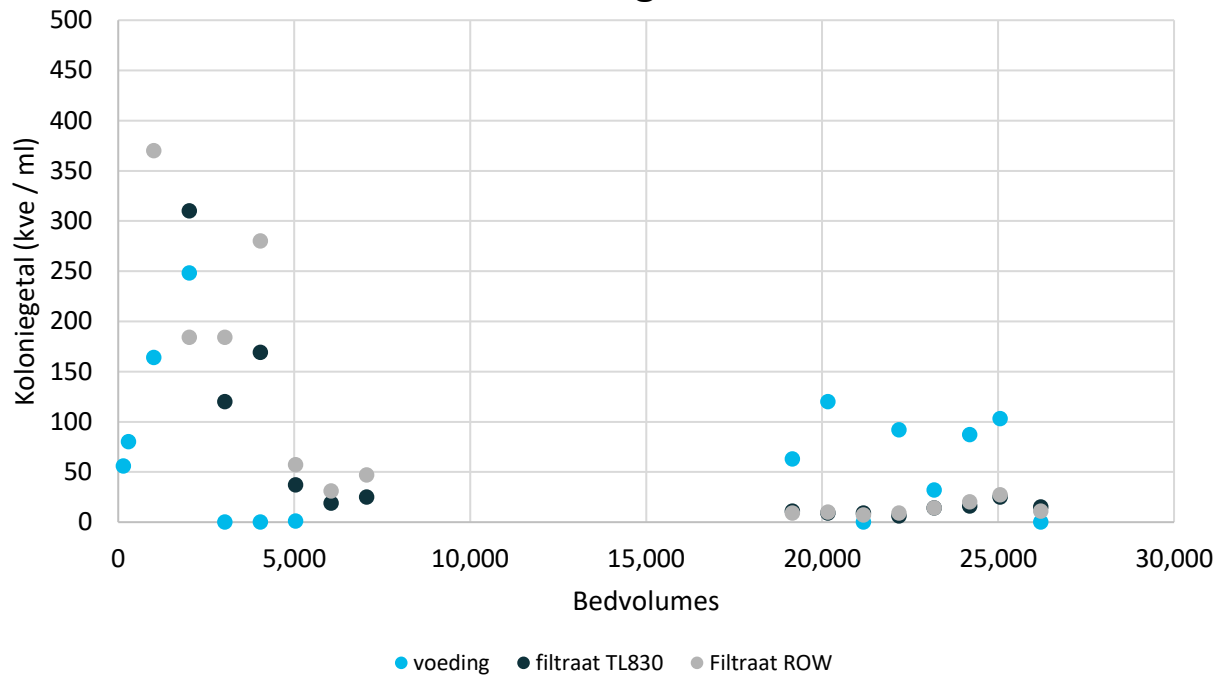


DOC doorbraak (ROW 0,8S)

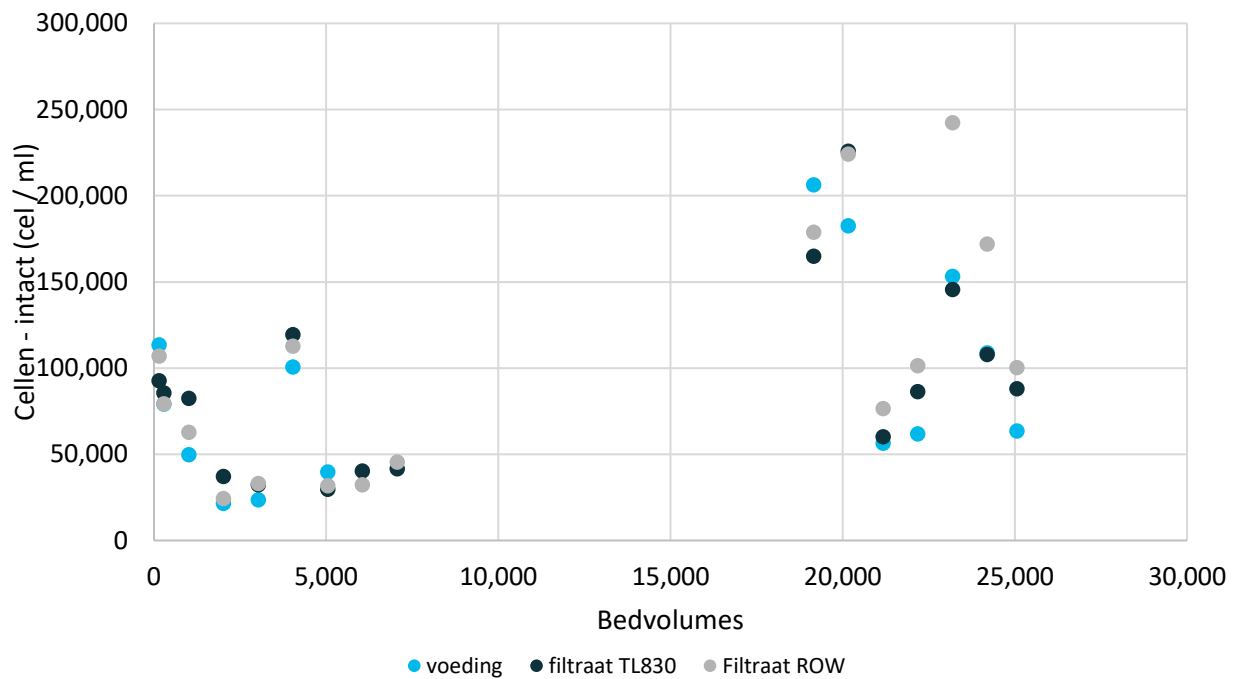


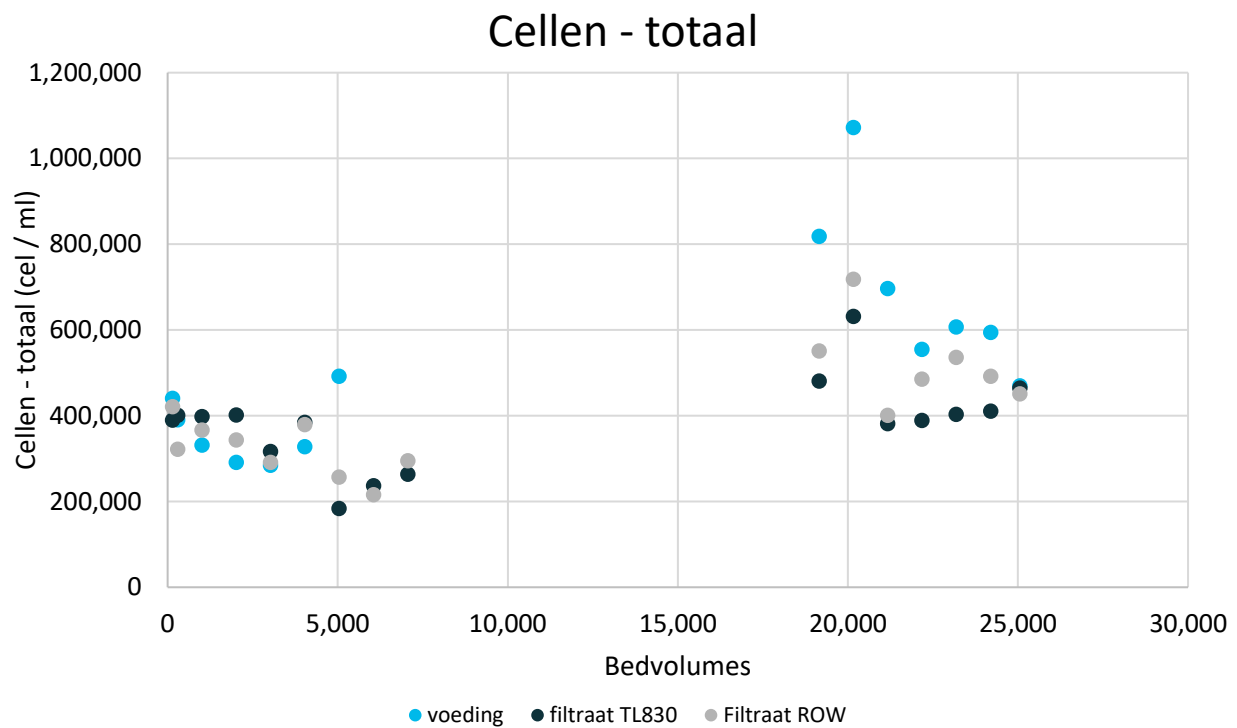
Koloniegetal en cellen

Koloniegetal



Cellen - intact





IV Gefitte Freundlich isothermen



V Freundlich constanten uit de literatuur

Naam	pH	1/n	K _f (mg/g)/(g/m ³) ^{^(n)}	Temperatuur K	C (min.) mg/L	C (max.) mg/L	Referentie
Acetophenone	7	0.44	74	293.15	0.300	10.000	Dobbs et al., 1980
3,6-Acridinediamine	7	0.29	180	293.15	0.010	8.000	Dobbs et al., 1980
2,7-Dimethylproflavine	7	0.12	230	293.15	0.100	9.000	Dobbs et al., 1980
Diphenylamine	7	0.31	120	293.15	0.040	9.000	Dobbs et al., 1980
Triethanolamine	7	0	0	293.15			Dobbs et al., 1980
N-Nitrosodiphenyl-amine	7	0.37	220	293.15	0.010	7.000	Dobbs et al., 1980
2-Methoxy-aniline	7	0.34	50	293.15	0.600	10.000	Dobbs et al., 1980
4-Nitroaniline	7	0.27	140	293.15	0.010	9.000	Dobbs et al., 1980
4-Dimethylamino-azobenzene	7	0.24	249	293.15	0.003	0.200	Dobbs et al., 1980
Chlorobenzen	7.4	0.99	91	293.15	1.000	20.000	Dobbs et al., 1980
1-Chloro-2-nitro-benzene	7	0.47	130	293.15	0.070	8.000	Dobbs et al., 1980
1,2-Dichlorobenzene	5.5	0.43	129	293.15	0.000	30.000	Dobbs et al., 1980
1,4-Dimethylbenzene	7.3	0.19	85	293.15	1.000	11.000	Dobbs et al., 1980
Ethylbenzene	7.4	0.79	53	293.15	2.000	30.000	Dobbs et al., 1980
Anethole	7	0.42	300	293.15	0.050	8.000	Dobbs et al., 1980
Nitrobenzene	7.5	0.43	68	293.15	0.001	0.200	Dobbs et al., 1980
Benzo(b)fluoranthene	7	0.37	57	293.15	0.000	0.001	Dobbs et al., 1980
Benzo(k)fluoranthene	7.1	0.57	181	293.15	0.000	0.000	Dobbs et al., 1980
Benzoic acid	7	1.8	0.7	293.15	6.000	10.000	Dobbs et al., 1980
Benzo(ghi)perylene	7	0.37	10.7	293.15	0.000	0.000	Dobbs et al., 1980
Benzo(a)pyrene	7.1	0.44	33.6	293.15	0.000	0.000	Dobbs et al., 1980
Benzothiazole	7	0.27	120	293.15	0.030	9.000	Dobbs et al., 1980
4-Amino-biphenyl	7.2	0.26	200	293.15	0.010	9.000	Dobbs et al., 1980
Benzidine dihydrochloride	7	0.37	220	293.15	0.030	8.000	Dobbs et al., 1980
4,4-Diamino-3,3-dichloro-biphenyl	7.2	0.2	300	293.15	0.005	2.000	Dobbs et al., 1980
4-Nitro-biphenyl	7	0.27	370	293.15	0.020	1.000	Dobbs et al., 1980
1-Aminobutane	7	0	0	293.15			Dobbs et al., 1980
Choline chloride	7	0	0	293.15			Dobbs et al., 1980
Amino-cyclohexane	7	0	0	293.15			Dobbs et al., 1980
Cyclohexane	7.3	0.75	6.2	293.15	1.000	7.000	Dobbs et al., 1980
Cytosine	7	1.6	1.1	293.15	6.000	10.000	Dobbs et al., 1980
Dibenz(a,h)anthracene	7.1	0.75	69.3	293.15	0.000	0.000	Dobbs et al., 1980
Diethyleneglycol	7	0	0	293.15			Dobbs et al., 1980
1,2-trans-Dichloro-ethene	6.7	0.51	3.1	293.15	0.004	0.600	Dobbs et al., 1980
Guanine	7	0.4	120	293.15	0.200	9.000	Dobbs et al., 1980
1,6-Diamino-hexane	7	0	0	293.15			Dobbs et al., 1980
1,1-diphenylhydrazine	7.5	0.16	135	293.15	0.300	10.000	Dobbs et al., 1980
Dichloro-methane	5.8	1.16	1.3	293.15	0.100	0.600	Dobbs et al., 1980
bisamine	7.5	0.64	190	293.15	0.050	1.000	Dobbs et al., 1980
Morpholine	7	0	0	293.15			Dobbs et al., 1980
1-Naphthylamine	7	0.34	160	293.15	0.040	8.000	Dobbs et al., 1980

2-Naphthylamine	7.5	0.3	150	293.15	0.080	1.000	Dobbs et al., 1980
1-Hydroxy-naphthalene	7	0.32	180	293.15	1.000	10.000	Dobbs et al., 1980
2-Hydroxy-naphthalene	7	0.26	200	293.15	0.900	9.000	Dobbs et al., 1980
N,N-dimethylnitrosamine	7.5	0	0	293.15			Dobbs et al., 1980
Phenol	7	0.54	21	293.15	2.000	10.000	Dobbs et al., 1980
2-Chlorophenol	5.8	0.41	51	293.15	0.500	20.000	Dobbs et al., 1980
2,4-Dimethyl-phenol	5.8	0.44	70	293.15	0.100	20.000	Dobbs et al., 1980
2,4-Dinitro-phenol	7	0.4	38.9	293.15	1.000	10.000	Dobbs et al., 1980
2-Nitrophenol	5.5	0.34	99	293.15	0.100	20.000	Dobbs et al., 1980
4-Nonylphenol	7	0.37	250	293.15	0.020	2.000	Dobbs et al., 1980
Pentachlorophenol	7	0.42	150	293.15	0.200	9.000	Dobbs et al., 1980
2,4,6-Trichlorophenol	6	0.4	155.1	293.15	0.600	20.000	Dobbs et al., 1980
Phenylmercurio acetate	7	0.44	270	293.15	0.020	5.000	Dobbs et al., 1980
Phthalic acid-dimethylester	7	0.41	97	293.15	0.100	9.000	Dobbs et al., 1980
2-Phenyl-2-propanol	7	0.34	210	293.15	0.020	8.000	Dobbs et al., 1980
Propionitrile	5.8	0.51	1.4	293.15	3.000	40.000	Dobbs et al., 1980
6-Amino-purine	7	0.38	71	293.15	0.300	10.000	Dobbs et al., 1980
Styrene	7	0.56	120	293.15	0.070	4.000	Dobbs et al., 1980
Tetraline	7.4	0.81	74	293.15	0.500	8.000	Dobbs et al., 1980
Toluene	5.6	0.44	26.1	293.15	1.000	20.000	Dobbs et al., 1980
2-Chloro-5-hydroxy-toluene	5.5	0.16	124	293.15	0.300	20.000	Dobbs et al., 1980
Uracil	7	0.63	11	293.15	4.000	10.000	Dobbs et al., 1980
5-Bromo-uracil	7	0.47	44	293.15	0.700	9.000	Dobbs et al., 1980
5-Chloro-uracil	7	0.58	25	293.15	2.000	9.000	Dobbs et al., 1980
5-Fluoro-uracil	7	1.01	5.6	293.15	4.100	10.000	Dobbs et al., 1980
cis-1,2-Dichloroethene	6	0.6441	0.18	283.15			Crittenden, Luft and Hand, 1985 (Water Research)
Trichloroethylene	6	0.3944	2.85	283.15			Crittenden, Luft and Hand, 1985 (Water Research)
Tetrachloroethene	6	0.5017	7.52	283.15			Crittenden, Luft and Hand, 1985 (Water Research)
cis-1,2-Dichloroethene	6	0.7045	0.151	283.15			Crittenden, Luft and Hand, 1985 (Water Research)
Trichloroethylene	6	0.4163	3.39	283.15			Crittenden, Luft and Hand, 1985 (Water Research)
Tetrachloroethene	6	0.4579	10.4	283.15			Crittenden, Luft and Hand, 1985 (Water Research)
Bromoform	6	0.5629	1.8	283.15			Crittenden, Luft and Hand, 1985 (Water Research)
Chloroform	6	0.5325	0.284	283.15			Crittenden, Luft and Hand, 1985 (Water Research)
1, 2-Dibromoethane	6	0.4808	1.79	283.15			Crittenden, Luft and Hand, 1985 (Water Research)
Chlorodibromomethane	6	0.517	1.27	283.15			Crittenden, Luft and Hand, 1985 (Water Research)
Atrazine	7.1	0.18	182		0.001	0.300	Haist, 1988
1,2-Dichlorobenzene	7.1	0.4	242.2		0.100	1.300	Haist, 1988

1,4-Dichlorobenzene	7.1	0.48	229.4	0.100	1.000	Haist, 1988
1,2,4-Trichlorobenzene	7.1	0.3	519.9	0.005	1.000	Haist, 1988
Trichloro-methane	7.1	0.47	15	0.010	1.000	Haist, 1988
1,1,1-Trichloro-ethane	7.1	0.6	23.2	2.000	800.000	Zimmer, 1988
Tetrachloro-ethene	7.1	0.42	218.2	0.100	0.050	Zimmer, 1988
2,4-Dinitro-phenol	7.1	0.15	180.3	800.000	20000.000	Zimmer, 1988
3,4-Dinitro-toluene	7.1	0.17	270.5	200.000	10000.000	Zimmer, 1988
Dichloromethane		1.05	0.0032	293.15		Cabot, 2016 (personal correspondence)
1,2-Dichloroethane		0.66	0.11	293.15		Cabot, 2016 (personal correspondence)
Chloroform		0.64	0.12	293.15		Cabot, 2016 (personal correspondence)
Dibromomethane		0.63	0.13	303.15		Cabot, 2016 (personal correspondence)
1,1-Dichloroethylene		0.67	0.19	293.15		Cabot, 2016 (personal correspondence)
trans-1,2-Dichloroethylene		0.6	0.27	293.15		Cabot, 2016 (personal correspondence)
1,1,1-Trichloroethane		0.61	0.28	293.15		Cabot, 2016 (personal correspondence)
Tetrachloromethane		0.6	0.43	293.15		Cabot, 2016 (personal correspondence)
1,2-Dichloropropane		0.61	0.54	293.15		Cabot, 2016 (personal correspondence)
1,1,2-Trichloroethane		0.57	0.68	293.15		Cabot, 2016 (personal correspondence)
1,3-Dichloropropane		0.53	0.83	293.15		Cabot, 2016 (personal correspondence)
Bromoform		0.6	1.34	293.15		Cabot, 2016 (personal correspondence)
1,2-Dibromoethane		0.53	1.39	293.15		Cabot, 2016 (personal correspondence)
1,1,2,2-Tetrachloroethane		0.46	1.93	298.15		Cabot, 2016 (personal correspondence)
Benzene		0.43	2.02	293.15		Cabot, 2016 (personal correspondence)
1,2,3-Trichloropropane		0.48	2.21	298.15		Cabot, 2016 (personal correspondence)
Trichloroethylene		0.5	2.47	293.15		Cabot, 2016 (personal correspondence)
Aldicarb		0.35	4.56	293.15		Cabot, 2016 (personal correspondence)
1,2-Dibromo, 3-Chloropropane		0.42	7.78	293.15		Cabot, 2016 (personal correspondence)
Toluene		0.35	8.56	293.15		Cabot, 2016 (personal correspondence)

Tetrachloroethylene	0.46	9.14	293.15			Cabot, 2016 (personal correspondence)
Diuron	0.37	9.19	293.15			Cabot, 2016 (personal correspondence)
Chlorobenzene	0.4	10.51	293.15			Cabot, 2016 (personal correspondence)
Ethylbenzene	0.36	14.3	293.15			Cabot, 2016 (personal correspondence)
O-Xylene	0.36	14.61	293.15			Cabot, 2016 (personal correspondence)
1,3-Dichlorobenzene	0.34	22.59	298.15			Cabot, 2016 (personal correspondence)
Propylbenzene	0.38	22.71	293.15			Cabot, 2016 (personal correspondence)
1,2-Dichlorobenzene	0.39	25.07	293.15			Cabot, 2016 (personal correspondence)
Isoproturon	0.34	30.2	293.15			Cabot, 2016 (personal correspondence)
2-Chlorotoluene	0.3	32.21	298.15			Cabot, 2016 (personal correspondence)
Alachlor	0.34	36.73	293.15			Cabot, 2016 (personal correspondence)
Mecoprop	0.21	37.57	293.15			Cabot, 2016 (personal correspondence)
Atrazine	0.33	39.51	293.15			Cabot, 2016 (personal correspondence)
Naphtalene	0.26	44.26	293.15			Cabot, 2016 (personal correspondence)
1,2,4-Trichlorobenzene	0.34	46.77	298.15			Cabot, 2016 (personal correspondence)
2,4-Dinitrotoluene	0.22	76.38	293.15			Cabot, 2016 (personal correspondence)
Benzene	0.51	14.3		0.020	0.200	Sontheimer et al., 1988
Benzene	0.4	16.6		0.010	2.000	Sontheimer et al., 1988
Benzene	0.37	44.6		8.000	100.000	Sontheimer et al., 1988
Phenylacetic acid	0.5	142.4		0.040	0.040	Sontheimer et al., 1988
1,2-Dichlorobenzene	0.41	116		0.000	0.005	Sontheimer et al., 1988
1,4-Dichlorobenzene	0.45	167.9		0.000	0.005	Sontheimer et al., 1988
Phenylacetic acid	0.35	86.6		0.040	0.400	Sontheimer et al., 1988
Aldicarb	0.4	132		0.001	0.300	Sontheimer et al., 1988
Phenylacetic acid	0.3	83.6		0.400	3.000	Sontheimer et al., 1988
1,2-Dichlorobenzene	0.4	226		0.007	1.000	Sontheimer et al., 1988
Phenylacetic acid	0.26	87.3		3.000	56.000	Sontheimer et al., 1988

Phenylacetic acid		0.21	106.7	56.000	1360.000	Sontheimer et al., 1988
Atrazine		0.29	288.9	0.004	0.300	Sontheimer et al., 1988
Alachlor		0.26	482.2	0.001	0.500	Sontheimer et al., 1988
Benzoic acid	7	1.8	0.7	6.000	10.000	Sontheimer et al., 1988
Cytosine	7	1.6	1.1	6.000	10.000	Sontheimer et al., 1988
Dichloro-methane	5.8	1.16	1.3	0.100	0.600	Sontheimer et al., 1988
5-Fluoro-uracil	7	1.01	5.6	4.100	10.000	Sontheimer et al., 1988
Cyclohexane	7.3	0.75	6.2	1.000	7.000	Sontheimer et al., 1988
Propenic acid nitril	5.8	0.51	1.4	3.000	40.000	Sontheimer et al., 1988
1,2-trans-Dichloro-ethene	6.7	0.51	3.1	0.004	0.600	Sontheimer et al., 1988
Uracil	7	0.63	11	4.000	10.000	Sontheimer et al., 1988
Ethylbenzene	7.4	0.79	53	2.000	30.000	Sontheimer et al., 1988
Tetraline	7.4	0.81	74	0.500	8.000	Sontheimer et al., 1988
1,1,1-Trichloro-ethan	7.1	0.6	23.2	0.002	0.800	Sontheimer et al., 1988
Dibenzo(a,h)anthrazene	7.1	0.75	69.3	0.000	0.000	Sontheimer et al., 1988
5-Chloro-uracil	7	0.58	25	2.000	9.000	Sontheimer et al., 1988
Phenol	7	0.54	21	2.000	10.000	Sontheimer et al., 1988
Trichloro-methane	7.1	0.47	15	0.010	1.000	Sontheimer et al., 1988
Benzo(ghi)perylene	7	0.37	10.7	0.000	0.000	Sontheimer et al., 1988
Toluene	5.6	0.44	26.1	1.000	20.000	Sontheimer et al., 1988
Benzo(a)pyrene	7.1	0.44	33.6	0.000	0.000	Sontheimer et al., 1988
5-Bromo-uracil	7	0.47	44	0.700	9.000	Sontheimer et al., 1988
3,3-Dichloro-4,4-diamino-diphenyl-methane	7.5	0.64	190	0.050	1.000	Sontheimer et al., 1988
2,4-Dinitro-phenol	7	0.4	38.9	1.000	10.000	Sontheimer et al., 1988
Styrene	7	0.56	120	0.070	4.000	Sontheimer et al., 1988
2-Chlorophenol	5.8	0.41	51	0.500	20.000	Sontheimer et al., 1988
2,4-Dimethyl-phenol	5.8	0.44	70	0.100	20.000	Sontheimer et al., 1988
Nitrobenzene	7.5	0.43	68	0.001	0.200	Sontheimer et al., 1988
Benzo(k)fluoranthene	7.1	0.57	181	0.000	0.000	Sontheimer et al., 1988
Benzo(b)fluoranthene	7	0.37	57	0.000	0.001	Sontheimer et al., 1988
6-Amino-purine	7	0.38	71	0.300	10.000	Sontheimer et al., 1988
Phthalic acid-dimethylester	7	0.41	97	0.100	9.000	Sontheimer et al., 1988
Guanine	7	0.4	120	0.200	9.000	Sontheimer et al., 1988
Pentachlorophenol	7	0.42	150	0.200	9.000	Sontheimer et al., 1988
2-Nitrophenol	5.5	0.34	99	0.100	20.000	Sontheimer et al., 1988

2,4,6-Trichlorophenol	6	0.4	155.1	0.600	20.000	Sontheimer et al., 1988
Tetrachloro-ethene	7.1	0.42	218.2	0.000	0.000	Sontheimer et al., 1988
Phenylmercury acetate	7	0.44	270	0.020	5.000	Sontheimer et al., 1988
1-Amino-naphtalene	7	0.34	160	0.040	8.000	Sontheimer et al., 1988
1-Methoxy-4-propenyl-benzene	7	0.42	300	0.050	8.000	Sontheimer et al., 1988
Diamino-biphenyl-dihydro-chloride	7	0.37	220	0.030	8.000	Sontheimer et al., 1988
Benzothiazole	7	0.27	120	0.030	9.000	Sontheimer et al., 1988
2-Amino-naphtalene	7.5	0.3	150	0.080	1.000	Sontheimer et al., 1988
4-Nonylphenol	7	0.37	250	0.020	2.000	Sontheimer et al., 1988
1-Hydroxy-naphtalene	7	0.32	180	1.000	10.000	Sontheimer et al., 1988
2-Phenyl-2-propanol	7	0.34	210	0.020	8.000	Sontheimer et al., 1988
1,4-Dimethylbenzene	7.3	0.19	85	1.000	11.000	Sontheimer et al., 1988
4-Amino-biphenyl	7.2	0.26	200	0.010	9.000	Sontheimer et al., 1988
2-Chloro-5-hydroxy-toluene	5.5	0.16	124	0.300	20.000	Sontheimer et al., 1988
1,1-Diphenyl-hydrazine	7.5	0.16	135	0.300	10.000	Sontheimer et al., 1988
4-Nitro-biphenyl	7	0.27	370	0.020	1.000	Sontheimer et al., 1988
2,4-Dinitro-phenol	7.1	0.15	180.3	0.800	20.000	Sontheimer et al., 1988
1,2,4-Trichlorobenzene	7.1	0.3	519.9	0.005	1.000	Sontheimer et al., 1988
1,3,5-Trichlorobenzene		0.32	598.2	0.007	0.900	Sontheimer et al., 1988
4,4-Diamino-3,3-dichloro-biphenyl	7.2	0.2	300	0.005	2.000	Sontheimer et al., 1988
3,4-Dinitro-toluene	7.1	0.17	270.5	0.200	10.000	Sontheimer et al., 1988