

## Hoe robuust zijn duin/oppervlaktewaterzuiveringen voor organische microverontreinigingen?

*Bas Wols, Astrid Reus, Wolter Siegers, Danny Harmsen, Martijn van Veggel (KWR Water Research Institute)*

**De duin/oppervlaktewaterbedrijven (Dunea, PWN, Waternet en Evides) onderzoeken de robuustheid van huidige en toekomstige zuiveringsprocessen voor de verwijdering van organische microverontreinigingen (OMV). In de meest recente cyclus zijn 30 microverontreinigingen getest in proefinstallaties van langzame zandfiltratie, actiefkoolfiltratie, membraanfiltratie, ozonisatie en geavanceerde oxidatie. Zowel doelstofanalyses als bioassays laten zien dat deze zuiveringsprocessen weliswaar een robuuste, maar geen totale barrière vormen. Voor alle geteste stoffen is een verwijderingsproces beschikbaar, maar geen enkel proces verwijdert alle stoffen volledig. Daarom is er een combinatie van zuiveringstechnieken nodig (een 'multibarrière-aanpak'), om aan de wettelijke drinkwaterkwaliteitseisen te kunnen voldoen.**

Er worden continu nieuwe antropogene stoffen (bestrijdingsmiddelen, medicijnen, industriële stoffen) ontwikkeld die uiteindelijk in de bronnen van drinkwater terecht kunnen komen. Ook kunnen steeds meer (nieuwe) stoffen in lagere concentraties worden gemeten. Stoffen die in het milieu worden aangetroffen, komen dan ook regelmatig in het nieuws. Aangezien zulke organische verontreinigingen vaak in concentraties van honderdste grammen tot enkele microgrammen per liter voorkomen in de bron, worden ze 'organische microverontreinigingen' (OMV) genoemd. Omdat de kwaliteit van de bronnen verslechtert, willen de duin/oppervlaktewaterbedrijven Dunea, PWN, Waternet en Evides (ook wel de 'DPWE-bedrijven' genoemd) uit voorzorg weten of en in welke mate de zuiveringen dergelijke nieuwe stoffen tegenhouden. Binnen het DPWE-onderzoeksprogramma is daarom zo'n twintig jaar geleden het robuustheidsonderzoek zuiveringen opgezet. Dit onderzoek omvat een vijfjarige cyclus waarin in proefinstallaties getest wordt hoe goed de zuivering allerlei nieuwe stoffen tegenhoudt. In de eerste fase van zo'n cyclus wordt een selectie gemaakt van (nieuwe) prioritaire stoffen, analysetechnieken en te testen zuiveringsprocessen. In de tweede fase wordt proefinstallatieonderzoek uitgevoerd op locatie bij de DPWE-bedrijven om te meten welke invloed zuiveringsprocessen hebben op de gedoseerde concentraties.

Over de jaren is de verwijderingscapaciteit van meer dan honderd OMV onderzocht in een groot aantal proefzuiveringsinstallaties [1], [2], [3]: granulaire actiefkoolfiltratie, poederkool gevolgd door snelfiltratie, ozonisatie, geavanceerde oxidatie door UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en ozon/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, membraanfiltratie door omgekeerde osmose (RO) en nanofiltratie (NF), en bodempassage in de duinen. Deze zuiveringsprocessen zijn in bedrijf of in ontwikkeling bij de DPWE-bedrijven. Het onderzoek is gericht op de verwijdering van OMV uit het water. Reststroombehandeling is er geen onderdeel van. In eerdere cycli zijn er seizoenseffecten bestudeerd in het proefinstallatieonderzoek en zijn naast doelstofanalyses ook non-target analyses en bioassays toegevoegd [4]. Recent is de vierde robuustheidscyclus afgerond [5].

## Stoffen

In het robuustheidsonderzoek wordt een mengsel van OMV gedoseerd aan het ingaande water van de proefinstallatie om een goede inschatting te kunnen maken van de verwijdering door een of meerdere zuiveringsprocessen achter elkaar (zuiveringstrein). Bovendien kunnen de verschillende zuiveringstechnieken met elkaar vergeleken worden, omdat hetzelfde mengsel gedoseerd wordt bij alle proefinstallaties. Daarvoor wordt eerst een selectie gemaakt van stoffen die relevant zijn voor de drinkwaterbereiding uit oppervlaktewater. De DPWE-bedrijven en de vereniging van rivierwaterbedrijven (RIWA) dragen stoffen aan die zij de afgelopen jaren hebben zien opkomen in hun drinkwaterbronnen. KWR maakt vervolgens een globale inschatting van de relevantie van deze stoffen voor de gezondheid en het te verwachten zuiveringsrendement. Ook wordt gekeken in welke mate de geselecteerde stoffen te meten zijn (bij voorkeur zoveel mogelijk met dezelfde chemische analysemethode), en of de stoffen goed aan een doseeroplossing toegevoegd kunnen worden.

Op basis hiervan zijn 20 tot 25 nieuwe stoffen geselecteerd en deze selectie is aangevuld met een aantal stoffen uit eerdere robuustheidsrondes. Hierdoor kunnen eerdere resultaten vergeleken worden met de nieuwe resultaten. Omdat een breed scala aan stoffen met verschillende stoffeigenschappen wordt gedoseerd, ontstaat een set aan OMV die representatief is voor OMV die (nog) niet getest zijn. De geselecteerde stoffen staan in Tabel 1. Het doseerniveau is gelijkgesteld aan 100 maal de rapportagegrens van de chemische analyse, met een maximum van 5 µg/L. Op deze manier is het verloop van de concentraties goed te volgen.

Tabel 1. Onderzochte OMV in de vierde cyclus

**PFAS:** perfluorbutaanzuur (PFBA), perfluorbutaansulfonzuur (PFBS), perfluorpentaansulfonzuur (PFPeS), 6:2-fluorotelomeersulfonzuur (6:2 FTS), perfluoroctaanzuur (PFOA), perfluoroctaansulfonzuur (PFOS), perfluorononzuur (PFNA), perfluordecaanzuur (PFDA)

**Azijnzuren:** monobroomazijnzuur, dibroomazijnzuur, monochloorazijnzuur, dichloorazijnzuur, broomchloorazijnzuur

**Bestrijdingsmiddelen, geneesmiddelen en industriële stoffen:** 2,4-dinitrofenol, 4-formylaminoantipyrine, atrazine, carbamazepine, diclofenac, gabapentin-lactam, hordenine, lamotrigine, methocarbamol, nicotinamide, oxipurinol, saccharine, tolyltriazool, tributylfosfaat (TBP), cotinine, metformin, bisfenol A, sulfaminezuur

## Selectie bioassays

Effectgericht testen met bioassays geeft inzicht in de aanwezigheid van biologisch actieve stoffen in een watermonster. Bioassays zijn methodes die met organismen, cellen en bacteriën het gezamenlijke effect van stoffen op een mengsel meten, zonder dat bekend hoeft te zijn welke stoffen aanwezig zijn en in welke concentratie. Bioassays zijn complementair aan chemische (doelstof)analyses. In het robuustheidsonderzoek geven bioassays een beeld van de gezamenlijke effecten van het mengsel van stoffen in het monster (inclusief aanwezige stoffen in de (voorgezuiverde) bron) en de eventuele vorming van transformatieproducten tijdens het zuiveringsproces. De selectie bioassays is vermeld in tabel 2 en is gebaseerd op de

basisset bioassays in de Sleutelfactor Toxiciteit 2.0 [6], eerdere gemeten activiteit in bronnen/zuiveringsprocessen, het voorgaande robuustheidsonderzoek [3] of ander waterzuiveringsonderzoek. Voor het UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-proces gevolgd door actieve koolfiltratie zijn als onderdeel van een ander project aanvullende bioassaytests uitgevoerd voor het biologisch effect 'DNA-schade' [7].

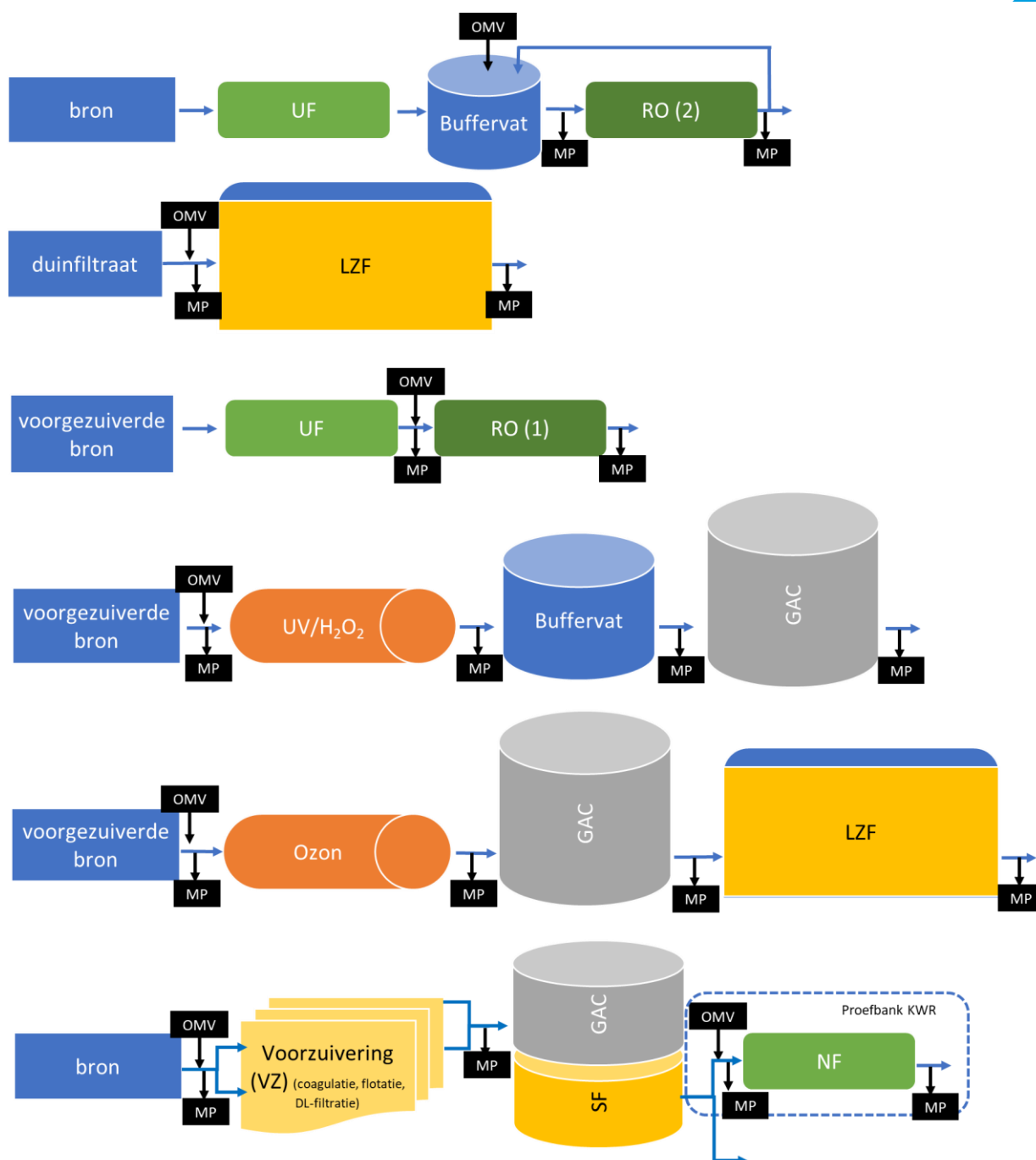
Tabel 2. De toegepaste bioassays

| Bioassay            | Onderzocht biologisch effect                                       |
|---------------------|--------------------------------------------------------------------|
| Ames-fluctuatietest | DNA-schade (genmutaties)                                           |
| Cytotox-CALUX       | Celtoxiciteit                                                      |
| PAH-CALUX           | Omzetting van polyaromatische koolwaterstoffen (PAKs)              |
| Nrf2-CALUX          | Oxidatieve stress                                                  |
| Anti-AR-CALUX       | Anti-androgene activiteit                                          |
| PXR-CALUX           | Omzetting brede groep lichaamsvreemde stoffen, waaronder steroiden |

*CALUX: Chemical-activated luciferase gene expression, PAH: poly-aromatic hydrocarbons, Nrf2: nucleaire factor erytroïde 2-gerelateerde factor 2, AR: androgeen receptor (mannelijk geslachtshormoon), PXR: pregnane X receptor*

### Zuiveringsinstallaties

Bij de vier DPWE-bedrijven zijn diverse zuiveringsprocessen onderzocht met proefinstallatieonderzoek op de locatie van het drinkwaterbedrijf. In de huidige cyclus zijn (combinaties van) de in afbeelding 1 genoemde zuiveringsprocessen onderzocht. Voor het eerst zijn ook de voorzuivering, langzame zandfiltratie en NF-processen meegenomen in het robuustheidsonderzoek. Alle proeven zijn uitgevoerd in tweevoud. Het mengsel met OMV (tabel 1) werd gedoseerd aan het ingaande water van de zuiveringstrein en er zijn vóór, tijdens en na de zuiveringsprocessen monsters genomen. Voor de testen met voorzuivering en actieve koolfiltratie (onderste trein in Afbeelding 1) zijn geen PFAS toegevoegd, maar is de verwijdering van PFAS die al in de waterbron aanwezig waren onderzocht. Daarnaast zijn monsters genomen voor de bioassays. Alle experimenten duurden maximaal één week.



Afbeelding 1. De zuiveringsprocessen die getest zijn in het proefinstallatieonderzoek bij de 4 DPWE-bedrijven (UF=ultrafiltratie, RO=omgekeerde osmose, GAC=granulaire actiefkoolfiltratie, LZF=langzame zandfiltratie, SF=snelle zandfiltratie, DL-filtratie=dubbellaagsfiltratie, NF=nanofiltratie, MP=monsterpunt)

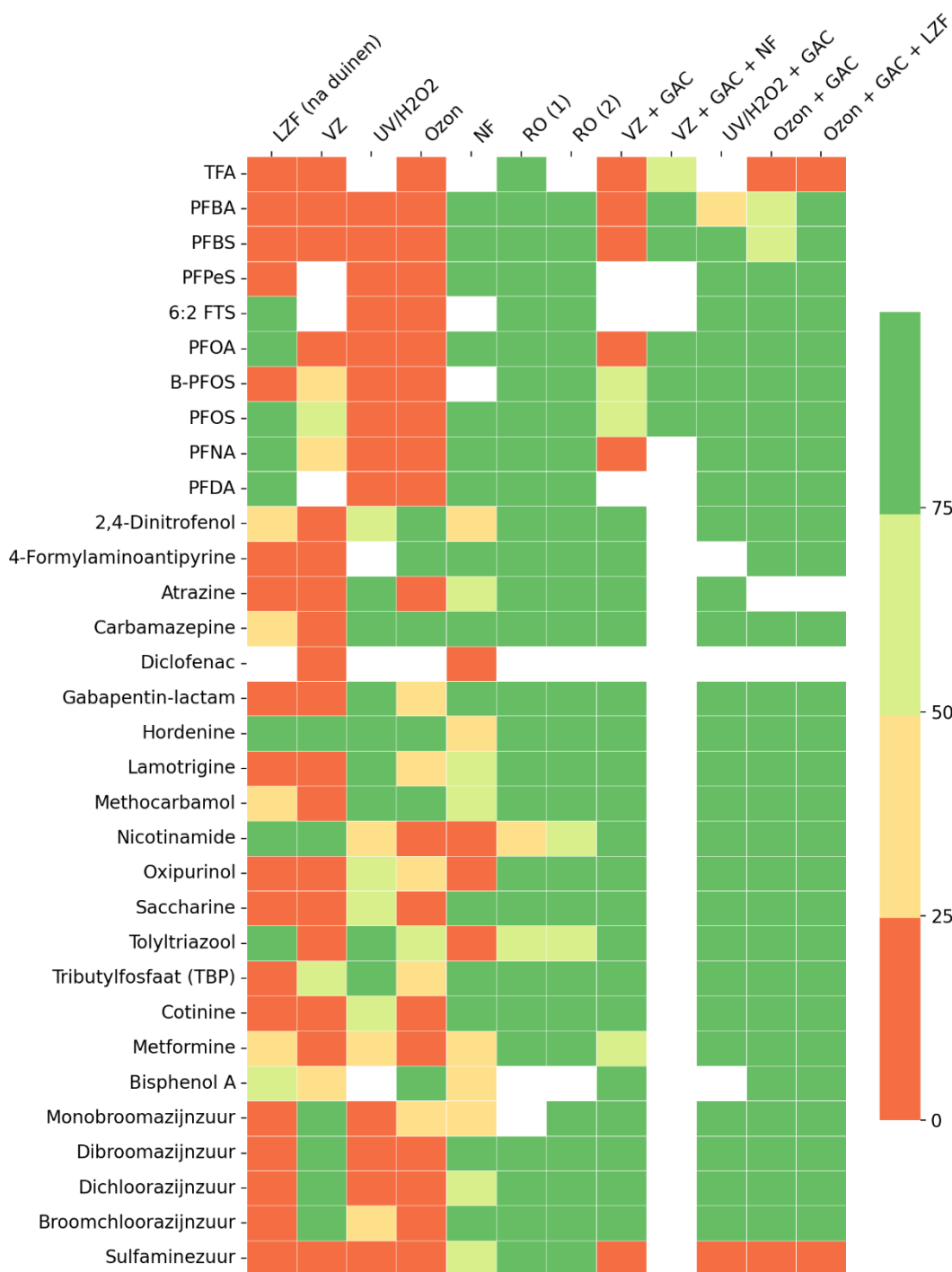
## Resultaten zuiveringsprocessen

Een overzicht van alle verwijderingspercentages voor de verschillende zuiveringsprocessen en OMV is weergegeven in Afbeelding 2. Uit de resultaten blijkt dat er voor elke geteste OMV wel een zuiveringsproces is dat deze stof kan verwijderen. De gebruikte combinaties van zuiveringsprocessen werken op een paar uitzonderingen na goed tegen bijna alle OMV. TFA (kleine PFAS) en sulfaminezuur (industriële stof) zijn de lastigste stoffen in deze selectie, die alleen goed met RO en ten dele met NF zijn te verwijderen. RO (voor beide geteste systemen) kan daarentegen moeilijker nicotinamide (geneesmiddel) en tolyltriaazool (industriële stof)

verwijderen, omdat dit kleine stoffen zijn. NF verwijdt tolyltriazoal niet, bij nicotinamide kon dit niet aangetoond worden. Nicotinamide wordt in oxidatieve processen niet omgezet, maar wordt wel goed verwijderd in de voorzuivering (coagulatie, flotatie, flocculatie en dubbellaagsfiltratie), langzame zandfiltratie en actiefkoolfiltratie. Tolyltriazoal wordt goed verwijderd door oxidatieve processen (het beste met UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), en in zuiveringscombinaties met actiefkoolfiltratie. Opvallend is dat langzame zandfiltratie stoffen die lastig met RO te verwijderen zijn, wel gedeeltelijk verwijderd.

PFAS zijn niet te oxideren. Kleinere PFAS (TFA, PFBA, PFBS) adsorberen slecht op actieve kool, maar de andere PFAS worden wel verwijderd door actiefkoolfiltratie. Omdat de concentratie van PFAS gedurende de doseerproeven korte tijd hoger was dan wat er in de achtergrond aanwezig is, geeft dit een wat optimistischer beeld van de PFAS-verwijdering. In de praktijkfilters of bij langdurige pilottesten zal de PFAS op een gegeven moment niet meer worden tegengehouden zolang de kool niet wordt gereactiveerd [8]. Dit geldt overigens ook voor andere OMV, alleen bij PFAS gebeurt dit sneller (ze leiden daarom tot een kortere reactivatiecyclus en daarmee tot een hoger energieverbruik). Dit blijkt ook uit de pilottesten met voorzuivering en actiefkoolfiltratie, waar geen PFAS gedoseerd zijn en de in de bronnen aanwezige PFAS niet verwijderd worden door de combinatie van actiefkoolfiltratie en snelle zandfiltratie. Hier moet wel opgemerkt worden dat de standtijd van de in de pilot gebruikte actieve kool lang is (~2 jaar) en de kool reeds verzadigd is met PFAS en natuurlijke organische stof (NOM). De voorzuivering (coagulatie, flotatie, flocculatie en dubbellaagsfiltratie) laat voor een aantal grotere PFAS wel een verwijdering zien (tot 50%). De PFAS worden goed verwijderd door RO en NF. Bij de langzame zandfiltratie-experimenten was er geen verwijdering van kleine PFAS waarneembaar, maar wel van grotere PFAS (met acht koolstofatomen of meer). In de praktijk en in de wetenschappelijke literatuur wordt er overigens geen verwijdering van korte of lange PFAS in langzame zandfiltratie waargenomen. Dit verschil is waarschijnlijk te verklaren door de korte duur van de proeven, waarbij tijdelijk een adsorptie plaatsvindt die snel verdwijnt omdat het zand dan verzadigd raakt.

De broom/chloorazijnzuren vertonen vergelijkbaar gedrag in de zuiveringsprocessen: ze worden goed verwijderd met beide RO-systemen en combinaties met actiefkoolfiltratie, net als in de voorzuivering. In langzame zandfiltratie of oxidatieve processen worden de azijnzuren niet omgezet. NF verwijdt de azijnzuren redelijk tot goed (>70%). Sulfaminezuur (reinigingsmiddel), de enige stof die niet organisch is, wordt alleen redelijk verwijderd met NF en goed met beide RO-systemen.



Afbeelding 2. Verwijderingspercentages van de geteste stoffen voor de diverse zuiveringsinstallaties. Rood: < 25% verwijdering, geel/lichtgroen: 25-75%, groen: > 75%. (RO=omgekeerde osmose, NF=nanofiltratie, GAC=granulaire actieve koolfiltratie, LZF=langzame zandfiltratie, VZ=voorzuivering)

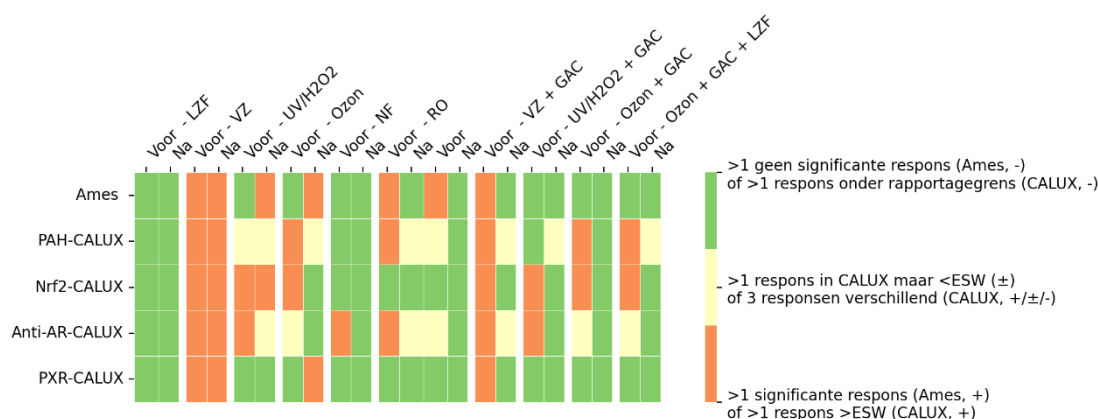
## Resultaten bioassays

In afbeelding 3 is een overzicht van alle bioassayresultaten weergegeven. De doseeroplossing op zichzelf gaf geen respons in de onderzochte bioassays, waaruit kan worden afgeleid dat de gemeten activiteit in de bioassays afkomstig was van stoffen in de bron. Dit wordt bevestigd doordat ook het ongedoseerde monster een respons voor het inkomende water gaf in een aantal bioassays. De waargenomen respons in het ingenomen water verdween na RO. RO verwijdert de gedoseerde OMV goed en de bioassays lijken aan te geven dat ook andere stoffen hiermee verwijderd worden. Hetzelfde geldt voor het NF-proces, waar na de NF geen bioassayrespons meer zichtbaar is. Hierbij dient wel opgemerkt te worden dat het ingaande water reeds voorbehandeld was met de voorzuivering en actieve koolfiltratie. Dat er slechts een enkele respons op de bioassays (alleen anti-androgene effecten) is gevonden, laat zien dat de eerdere stappen in het zuiveringsproces concentraties van eventuele in de bron aanwezige stoffen al verlaagd hebben. Dit is in overeenstemming met de OMV-resultaten, waar de voorzuivering gevolgd door actieve koolfiltratie al een goede verwijdering liet zien voor het grootste gedeelte van de toegevoegde OMV. Voor de zuiveringstrein met voorzuivering (coagulatie gevolgd door snelfiltratie) geldt dat de meeste onderzochte OMV niet goed worden verwijderd na voorzuivering, wat ook te zien is aan de vergelijkbare bioassayresponsen vóór en na de voorzuivering.

Bij de langzame zandfiltratie is de verwijdering van de toegevoegde OMV beperkt en waren de responsen in de Ames-fluctuatietest vóór en na filtratie vergelijkbaar. Op de andere locatie met langzame zandfiltratie werden er in de Ames-fluctuatietest en PAH-CALUX responsen waargenomen die vóór de zandfiltratie niet aanwezig waren. Dit kan mogelijk komen door vorming van transformatieproducten als gevolg van de biologische processen in het filter. Hierbij moet worden opgemerkt dat deze responsen maar in één van de drie monsters werden gevonden. Het testen van meer monsters voor deze zuiveringsstap kan helpen om de interpretatie van deze resultaten te verbeteren.

Voor de oxidatieve processen is er vóór en na de UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> een respons zichtbaar in de Ames-fluctuatietest. Dit komt mogelijk door stoffen die al aanwezig zijn in de (voorgezuiverde) bron en niet goed verwijderd worden door UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, of stoffen die tijdens dit proces gevormd worden uit stoffen die al aanwezig waren of gedoseerd zijn. Deze uitkomst is bekend uit eerdere robuustheidsrondes [3], [9]. Na actiefkoolfiltratie zijn de responsen verminderd of verdwenen, wat ook in overeenstemming is met de verwijdering van de stoffen na UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-actiefkoolfiltratie.

Na de ozonisatie zijn er in de Ames-fluctuatietest responsen zichtbaar die al in de bron aanwezig waren. Uit de doelstofanalyses van de toegevoegde OMV bleek dat deze beperkt worden verwijderd door ozonisatie, maar het is niet uit te sluiten dat er zowel stoffen worden verwijderd als gevormd of omgezet. Daarnaast zijn de responsen bij anti-AR-CALUX, PAH-CALUX en twee van de drie monsters van de Nrf2-CALUX na de ozonisatie verminderd of verdwenen, terwijl in PXR-CALUX en één van de drie monsters van de Nrf2-CALUX na de ozonstap juist responsen zijn verhoogd of bij gekomen. Dit kan te maken hebben met stoffen die tijdens de ozonisatie gevormd of omgezet worden. Na de actiefkoolfiltratie zijn de bioassayresponsen wel verdwenen, wat goed in overeenstemming is met de hoge verwijdering van OMV en eventuele reactieproducten na ozon-actiefkoolfiltratie.



Afbeelding 3. Toegepaste bioassays voor de diverse zuiveringsinstallaties bij de DPWE-bedrijven

## Conclusies

Deze vierde cyclus van het robuustheidsonderzoek laat zien dat diverse zuiveringsprocessen een breed spectrum aan OMV verwijderen. Zowel de doelstofanalyses als de bioassays laten zien dat de diverse zuiveringstreinen bij de DPWE-bedrijven (oxidatie gevolgd door actiefkoolfiltratie, voorzuivering gevolgd door actiefkoolfiltratie, membraanfiltratie) een robuuste barrière vormen voor OMV, maar geen totale barrière. De doelstofanalyses laten zien dat voor alle geteste stoffen een proces beschikbaar is om de stof te verwijderen. Daarentegen is er geen enkel proces dat alle stoffen volledig verwijdert. De lastigst te verwijderen stoffen in de gebruikte selectie zijn trifluorazijnzuur (TFA) en sulfaminezuur, die alleen goed met RO en deels met NF zijn te verwijderen. De RO kan daarentegen moeilijker nicotinamide en tolyltriaazool verwijderen, en heeft als nadeel dat er meer water moet worden ingenomen en er een reststroom ontstaat. De voorzuivering en langzame zandfiltratie verwijderen een beperkt aantal stoffen, en de NF verwijdert een deel van de OMV. Dit waren vaak stoffen die lastiger te verwijderen zijn in andere zuiveringsprocessen, waarbij de voorzuivering en zandfiltratie de andere zuiveringsprocessen kunnen aanvullen. Tijdens de oxidatieve processen (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ozon) worden soms stoffen gevormd en/of niet volledig verwijderd, wat effecten geeft in de onderzochte bioassays. Na de actiefkoolfiltratiestap na oxidatie zijn deze echter verdwenen. Dit is ook bekend uit voorgaande robuustheidsonderzoeken.

Het robuustheidsonderzoek is wereldwijd een uniek onderzoek vanwege de (1) vergelijkbaarheid in uitvoering en dus tussen resultaten van verschillende jaren en zuiveringslocaties, (2) omvang in stoffen, (3) schaal en diversiteit waarop de verschillende zuiveringsprocessen getest worden, (4) combinaties van analysemethoden die toegepast worden en (5) mogelijkheid tot gebruik van de dataset in modelontwikkeling. Het draagt bij aan de betrouwbaarheid van het drinkwater, omdat het eventuele zwakke punten in de drinkwaterbehandeling blootlegt. Dit levert de DPWE-bedrijven informatie op waarmee ze kunnen anticiperen op toekomstige bedreigingen van de waterkwaliteit.



## Dankwoord

Dit onderzoek is gefinancierd uit het gezamenlijke onderzoeksprogramma van de drinkwaterbedrijven Dunea, PWN, Waternet en Evides (DPWE). Daarnaast hebben de DPWE-bedrijven bijgedragen met het beschikbaar stellen van pilots en inhoudelijke begeleiding van het onderzoek.

## Referenties

1. Beerendonk, E., Siegers, W.G. (2006). *Robuustheid zuiveringen DPW bedrijven. Fase 2: doseerexperimenten op proefinstallatieschaal*. KWR 06.120.
2. Hofs, B., Baggelaar, P., Harmsen, D., Siegers, W.G. (2014). *Robuustheid zuiveringen DPW 2012-2013; zomer en winter*. KWR 2014.022.
3. Bertelkamp, C. et al. (2020). *DPWE Robuustheid uitvoering doseerproeven 2017/2018 – Resultaten van doelstof-analyses, non-target screening en bioassays*. KWR 2019.040.
4. Brunner, A.M. et al. (2020). 'Integration of target analyses, non-target screening and effect-based monitoring to assess OMP related water quality changes in drinking water treatment'. *Science of The Total Environment*, *Volume 705*, 25 February 2020, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135779>.
5. Wols, B.A., Harmsen, D.J.H., Siegers, W.G., Reus, A. (2024). *DPWE robuustheid zuiveringen: uitvoering doseerproeven 2022/2023*. KWR 2024.117.
6. De Baat, M., Van den Berg, S., Pronk, T. (2022). *Het toepassen van bioassays binnen Nederland*. <https://www.stowa.nl/deltafacts/waterkwaliteit/kennisimpuls-waterkwaliteit/het-toepassen-van-bioassays-binnen-nederland>, geraadpleegd op 2 februari 2025
7. Reus, A, Van Oorschot, Y, Penders, E, Kuckelkorn, J., Houtman, C. (2024). 'Genotoxische activiteit in bronnen en zuivering van drinkwater meten met bioassays'. *H2O-online*, 16 september 2024. <https://www.h2owaternetwerk.nl/vakartikelen/genotoxische-activiteit-in-bronnen-en-zuivering-van-drinkwater-meten-met-bioassays>
8. Hofman-Caris, R., Wols, B., Cornelissen, E, Van Veggel, I.M., De Waal, L. (2024). 'Ontwikkelingen rond verwijdering van PFAS uit de waterketen'. *H2O-online*, 20 december 2024. <https://www.h2owaternetwerk.nl/vakartikelen/ontwikkelingen-rond-verwijdering-van-pfas-uit-de-waterketen>
9. Heringa, M.B. et al. (2011), 'Formation and removal of genotoxic activity during UV/H(2)O(2)-GAC treatment of drinking water'. *Water Res.* 2011 Jan;45(1):366-74.