



Water in the Circular Economy
WiCE 2025.001 | December 2025

WiCE Kansen voor Geconcentreerde Reststromen: gebruik je brijn als je circulair wilt zijn

Experimenteel onderzoek naar
superkritisch water vergassing van
organisch materiaal

Colofon

WiCE Kansen voor Geconcentreerde Reststromen: gebruik je brijn als je circulair wilt zijn

Experimenteel onderzoek naar superkritisch water vergassing van organisch materiaal

Dit onderzoek is uitgevoerd in het kader van WiCE, het collectieve onderzoeksprogramma van KWR, de waterbedrijven, Vewin en hun partners in de circulaire economie.

WiCE 2025.001 | December 2025

Projectnummer

403997

Projectmanager

Julian Muñoz Sierra

Opdrachtgever(s)

WiCE, Aquafin, Aquaminerals, Glastuinbouw Nederland / Stichting Kennis in je Kas, Hoogheemraadschap Schieland en Krimpenerwaard, HVC, SCW Systems, Waterschap Rivierenland. *Dit project is mede tot stand gekomen in het kader van het innovatieprogramma 'Glastuinbouw Waterproof' van Glastuinbouw Nederland en mede gefinancierd door de Stichting Kennis in je Kas.*

Auteur(s)

Tessa Vrijhoeven, Luuk de Waal

Kwaliteitsborger(s)

Emile Cornelissen

Verzonden naar

Dit rapport is verspreid onder deelnemers aan het WiCE Kansen voor Concentraat project.

Openbaarheid

Dit rapport is één jaar na publicatie vertrouwelijk en wordt na deze periode openbaar.

Keywords

Organische Microverontreinigingen, PFAS, Superkritisch Water Oxidatie, Superkritisch Water Vergassing

Jaar van publicatie
2025

Meer informatie
Luuk de Waal
T 06-53341973
E luuk.de.waal@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

December 2025 ©

Alle rechten voorbehouden aan de WiCE-deelnemers. Niets uit deze uitgave mag - zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van KWR - worden veeleelvoudigd, 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.

Samenvatting

WiCE Kansen voor Geconcentreerde Reststromen: valorisatie van organische reststromen middels superkritische water vergassing

Auteurs Tessa Vrijhoeven, Luuk de Waal



Innovatief ontwerp waarin superkritische water vergassing ingezet wordt om de afval-, water- en energieketen te verbinden. Zie ook [1].

Aanleiding: Degeneratief valoriseren van geconcentreerde organische reststromen

Bij de productie en verwerking van industriële stoffen ontstaan reststromen met (vaak verhoogde concentraties) organische verontreinigde stoffen. Toepassing van deze industriële stoffen (zoals in brandblussers) kan leiden tot (historisch) verontreiniging van het milieu, zowel lokaal als centraal. Samen met de steeds strenger wordende richtlijnen voor drink- en oppervlaktewaterkwaliteit en de uitdagingen op het gebied van verzilting en een toename in watervraag is er steeds meer behoefte aan het toepassen van robuuste zuiveringstechnieken om waterhergebruik mogelijk te maken. Toepassing van membraanfiltratie-scheidingstechnieken (zoals Reverse Osmosis (RO)) resulteert echter in een omvangrijke geconcentreerde reststroom met organische microverontreinigingen en zouten die tot op heden vaak geloosd wordt. Het lozen van concentraat vanuit diverse sectoren is (naar verwachting) niet toekomstbestendig en vanuit waterkwaliteit en circulariteit ook niet wenselijk. De waardevolle stoffen die de concentraatstroom bevat, worden op deze manier namelijk niet benut en verontreinigingen worden door het lozen teruggebracht in de waterkringloop. Superkritische water vergassing (SKWV) biedt een perspectief op verwijdering van verontreinigingen uit geconcentreerde (industriële) reststromen (waaronder RO-concentraat). Door SKWV toe te passen op (geconcentreerde) organische reststromen uit bijvoorbeeld de afvalwerking en industrie worden de verontreinigingen afgebroken en gevaloriseerd tot syngas¹. In 'Stip op de horizon: Circulair Water 2050' werd SKWV al als geschikte technologie genoemd voor het terugwinnen van waardevolle stoffen. Water wordt superkritisch bij temperaturen boven de 374°C en drukken boven de 22,1 MPa. In deze superkritische toestand heeft water andere eigenschappen dan we gewend zijn

¹ Syngas of synthesesgas is een geproduceerd gasmengsel dat primair uit koolstofmonoxide en waterstofgas bestaat [6].

waardoor het een goed apolair oplosmiddel is, maar ook een krachtige reactant. SKWV maakt gebruik van deze eigenschappen en wordt veelal toegepast op biomassa voor de productie van syngas.

In dit onderzoek wordt de valorisatie van diverse organische reststromen (zoals de organische natte fractie uit de restafvalverwerking) tot syngas door middel van superkritische water vergassing (SKWV) verkend. Naast deze valorisatie wordt ook specifiek gekeken naar de potentie van SKWV als OMV- en PFAS-destructietechniek: kan SKWV OMV's en PFAS vergaand afbreken zonder, dan wel onder beperkte, bijproductformatie?

Aanpak: Batch en continue SKWV experimenten

Met batchexperimenten in de aan- en afwezigheid van zuurstof is de potentie van superkritische water oxidatie (SKWO, met oxidator (zuurstof)) en superkritische water vergassing (SKWV, zonder zuurstof) als verwijderingstechniek voor organische microverontreinigingen (specifieke OMV's, PFAS (C4-C10, TFA en TFMS) en HILIC-componenten) in verschillende matrixen onderzocht: kunnen SKWO en SKWV OMV's inclusief PFAS vergaand (>90%) verwijderen? Voor twee hoog organische reststromen (fijn plastic en de organische natte fractie uit de algemene afvalverwerking) is de valorisatie tot syngas onderzocht aan de hand van de syngassamenstelling. Continue SKWV experimenten (groter volume) zijn uitgevoerd om via verschillende typen analyses meer inzicht te krijgen in de mate van afbraak en bijproductformatie wanneer PFAS-houdend materiaal wordt behandeld met SKWV: is SKWV in staat om PFAS volledig te mineraliseren? Indien SKWV niet alleen resulteert in verwijdering van PFAS maar ook in afbraak, verbreedt dit de potentie van SKWV van enkel verwijderingstechniek tot afbraaktechniek. Ook hier is de syngassamenstelling bepaald om de valorisatiepotentie in kaart te brengen.

Resultaten: Zeer vergaande OMV-, HILIC en PFAS (incl. TFA en TFMS) verwijdering, PFAS-defluorisatie en beperkte bijproductformatie

Zowel batch SKWO als batch SKWV zijn in staat om OMV's, HILIC-componenten (op urotropine na) en PFAS (C4-C10, TFA) vergaand te verwijderen uit verschillende matrices (gemiddelde verwijdering tussen de 57,9% en 99%). Het continue opereren van SKWV resulteert in een hogere verwijdering van PFAS. Met continue SKWV kon >99,7% C4-C10 PFAS verwijderd worden en >99,9% TFA en TFMS terwijl in batch-SKWV $\geq 86,6\%$ C4-C10 PFAS en 99,4% TFA verwijderd werd. Met ionchromatografie kon 64-87% van het aanwezige fluor terug gemeten worden als fluoride na continue SKWV, wat impliceert dat een groot deel van de PFAS-verbindingen gedefluoriseerd wordt tijdens continue SKWV (en mogelijk gemineraliseerd). Volgens ^{19}F -NMR, C18 non-target screening en Ultra Short Chain non-target screening worden er slechts een beperkt aantal mogelijke transformatieproducten gevormd in continue SKWV welke niet geïdentificeerd worden als PFAS. In de batch SKWO met enkel een hoge PFAS-spike werd TFA terug gemeten met ^{19}F -NMR, wat wijst op incomplete verwijdering in batch SKWO (mogelijk nadeel van SKWO t.o.v. SKWV). Syngasmetingen van zowel batch SKWGO (gedeeltelijke oxidatie)/SKWV als continue SKWV lieten zien dat er syngas geproduceerd kan worden met calorische waarde tussen de 9,9 en 33,3 MJ/m³, afhankelijk van de voeding (aardgas heeft een calorische onderwaarde van 31,65 MJ/m³²). Het huidige onderzoek laat hiermee zien dat SKWV zeer veel potentie heeft als behandelingstechniek voor de verwijdering (en afbraak) en valorisatie van organisch houdende reststromen (inclusief PFAS-rijke reststromen) uit de watersector.

Vervolg: SKWO vs. SKWV

Resultaten uit het huidige onderzoek doen vermoeden dat SKWV een geschiktere destructietechniek is voor PFAS dan SKWO. In de samples na batch SKWO werd nog de ultra-korte keten PFAS TFA teruggevonden terwijl de continue SKWV geen PFAS meer leek te bevatten. Om met zekerheid te kunnen vaststellen of dit daadwerkelijk het geval is, moeten continue SKWO en continue SKWV experimenten uitgevoerd worden met hetzelfde startsample. Vanuit onderzoeksperspectief wordt dit dan ook aangeraden als de eerste vervolgstap. Daarna kan de stap gemaakt worden naar het mengen van organische reststromen voor optimaal energiegebruik.

² Zie calorische waarde [66]. De calorische onderwaarde van aardgas is 31,65 MJ/m³, de calorische bovenwaarde bedraagt 35,17 MJ/m³. De onderwaarde geeft de calorische waarde zonder dat de warmte uit het gevormde waterdamp wordt teruggewonnen. De bovenwaarde geeft de calorische waarde waarbij het verbrandingswater geheel wordt gecondenseerd en de warmte uit de waterdamp wordt teruggewonnen.

Implementatie: PFAS-problematiek tegengaan

SKWV zou in de nabije toekomst toegepast kunnen worden op geconcentreerde / sterk verontreinigde industriële reststromen en/of afstromend hemelwater van historisch vervuilde locaties. SKWV lijkt zeer geschikt voor het afbreken van verontreinigingen, inclusief C1-C10 PFAS, en is daarmee een van de weinige technieken die zowel korte als lange keten PFAS effectief afbreekt. SKWV kan een sleuteltechnologie zijn voor vergaande verwijdering van verontreinigingen (inclusief PFAS) uit water en daarmee een belangrijke bijdrage leveren aan het circulair water 2050 doel.

Maatschappelijke impact: industrie, sanering historische vervuilingen, afvalverwerkers en gebruikswateren

Meerdere sectoren hebben baat bij een techniek die zowel korte als lange keten PFAS (en andere OMV's) kan afbreken met beperkte bijproduct formatie. Dit onderzoek draagt dan ook breed bij aan het tegen gaan van PFAS- en concentraatproblematiek.

Summary

WiCE Opportunities for concentrated wastestreams: valorisation of organic residual streams through supercritical water gasification

Authors Tessa Vrijhoeven, Luuk de Waal



Innovative design in which supercritical water gasification is used to connect the waste, water, and energy chains. See also [1].

Context: Valorization of organic residual streams

During production and processing of industrial substances wastestreams are generated with (often increased concentrations of) organic micro-pollutants. Application of these industrial substances (like in fire extinguishers) may lead to (historical) contamination of the environment, both local and central. Together with increasingly stringent drinking and surface water quality guidelines and challenges on salinization and increasing water demand, there is an increasing need for robust treatment techniques to allow for (fresh)water reuse. Application of membranefiltration-separation technologies (such as Reverse Osmosis (RO)) results in an extensive concentrated residual stream with organic micropollutants and salts that is currently often discharged. These so-called 'concentrate' streams are currently being discharged by various sectors which is not (expected to be) future-proof and is also not desirable from a water quality and circularity point of view. In this way, the valuable substances in the concentrate stream are not utilized and contaminants are returned to the water cycle. SCWG offers perspective on removal of contaminants from concentrated (industrial) residual streams (including RO-concentrate). Applying SCWG on (concentrated) organic residual streams originating for example from waste processing and industry removes contaminants and valorizes them to syngas³. In 'Stip op de horizon: Circular Water 2050' SCWG was already mentioned as suitable technique for recovering valuable compounds. Water becomes supercritical at temperatures above 374°C and pressures above 22.1 MPa. In this supercritical state, the properties of water differ from what we are used to, making it a good non-polar solvent, but also a powerful reactant. SCWG makes use of these specific properties and is often applied to produce syngas from biomass.

³ Syngas or synthesis gas is a produced gas mixture composed of predominantly CO and H₂ [6].

In this research the valorization of diverse organic residual streams like the organic wet fraction from residual waste processing to syngas by means of SCWG is explored. In addition to this valorization, the potential of SCWG as an OMP and PFAS destruction technique is examined: can SCWG extensively degrade OMPs and PFAS without, or under limited, byproduct formation?

Approach: Batch and continues SCWG experiments

With batch experiments in the presence and absence of oxygen, the potential of supercritical water oxidation (SCWO, with oxidizer (oxygen)) and supercritical water gasification (SCWG, without oxygen) as removal techniques for organic micropollutants (specific OMVs, PFAS (C4-C10, TFA and TFMS) and HILIC components) in different matrices is researched: can SCWO and SCWG extensively (>90%) remove OMPs including PFAS? For two high-organic residual streams (fine plastic and the organic wet fraction from general waste processing), the valorization into syngas was investigated by measuring the syngas composition. Continuous SCWG experiments (larger volumes) have been conducted to, via multiple analysis techniques, gain more insight into the degree of degradation and by-product formation when PFAS-containing material is treated with SCWG: is SCWG able to fully mineralize PFAS? When SCWG not only results in removal of PFAS but also in degradation, the potential of SCWG broadens from only removal technique to destruction technique. Here, too, the syngas composition was measured to determine the valorization potential.

Results: extensive OMV, HILIC and PFAS (incl. TFA and TFMS) removal, PFAS defluorination and limited by-product formation

Both batch SCWO and batch SCCWG are able to extensively remove OMVs, HILIC components and PFAS (C4-C10, TFA) from various matrices (average removal between 57,9% and 99%). The continuous operation of SKWG results in even more extensive removal of PFAS. With continuous SCWG, >99.7% C4-C10 PFAS could be removed and >99.9% TFA and TFMS while in batch-SCWG 86,6% C4-C10 PFAS and 99,4% TFA were removed. With ion chromatography, 64-87% of the fluorine present was found as fluoride after SCWG, implying that a large part of the PFAS compounds are defluorinated during SCWG (and potentially mineralized). According to ¹⁹F-NMR, C18 non-target screening and Ultra Short Chain non-target screening, only a limited number of possible transformation products are formed in SCWG, of which none is identified as PFAS-compound. In the batch-SCWO with only a high PFAS-spike TFA was measured after the SCWO-treatment with ¹⁹F-NMR, indicating incomplete removal in batch-SCWO (potential disadvantage of SCWO with respect to SCWG). Syngas measurements of both batch SCWPO(partial oxidation)/SCWG and continues SCWG showed syngas could be produced with caloric values between 9,9 and 33,3 MJ/m³, depending on the feedstock (natural gas has a caloric lower value of 31,65 MJ/m³⁴). This research shows that SCWG has great potential as treatment technique for the removal (and degradation) and valorization of organic residual streams (including PFAS-rich streams) from the water sector.

Follow-up: SCWO vs. SCWG

Results from the current research suggest that SCWG is more suitable for PFAS-destruction than SCWO. After batch SCWO the samples still contained the ultra-short chain PFAS TFA, while after continues SCWG the sample seemed not to contain any PFAS. To be able to determine with certainty whether this is indeed the case, continuous SCWO and continuous SCWG experiments must be performed with the identical starting material. From a research perspective, performing these experiments is therefore recommended as the follow-up step. After that, organic residual streams could be mixed for optimal energy usage.

⁴ See calorische waarde [66]. The caloric lower value of natural gas is 31,65 MJ/m³, the caloric upper value is 35,17 MJ/m³. The lower value gives the caloric value without recovering the heat from the formed water vapor. The upper value gives the caloric value where the combustion water is completely condensed and the heat from the water vapor is recovered.

Implementation: Combating PFAS-problems

In the near future, SCWG could be applied to concentrated / heavily polluted industrial waste streams and/or run-off water from historical contaminated sites. SCWG seems to be very suitable for degrading contaminants, including C1-C10 PFAS, making it one of the few techniques that effectively degrades both short and long chain PFAS. SCWG could be a key technology for profound removal of contaminants (including PFAS) from water and can therefore make an important contribution to the circular water 2050 target.

Societal impact: industry, remediation of historical contamination, waste processors and industry

Several sectors benefit from a technique that can degrade both short and long chain PFAS (and other OMPs) with limited by-product formation. This research therefore contributes broadly to combating PFAS and concentrate problems.

Inhoud

Colofon	1
Samenvatting	2
WiCE Kansen voor Geconcentreerde Reststromen: valorisatie van organische reststromen middels superkritische water vergassing	2
Summary	5
Inhoud	8
Afkortingenlijst	11
1 Aanleiding	12
1.1 Doelstelling en aanpak	14
1.2 Leeswijzer	15
2 Literatuur	16
2.1 Superkritisch water oxidatie en vergassing	16
2.1.1 Superkritisch water	16
2.1.2 Superkritische water oxidatie (SKWO)	16
2.1.3 Superkritische water vergassing (SKWV)	19
2.2 Technieken voor het scheiden van organische stoffen en zout	22
2.2.1 Nanofiltratie	22
2.2.2 Ion exchange (IEX)	23
2.2.3 SALEX, acroniem voor 'EXtraction of impurities from SALT'	23
2.2.4 Eutectische vrieskristallisatie (EFC naar Eutectic Freeze Crystallisation)	23
2.2.5 Elektrodialyse (ED)	24
2.2.6 ED in combinatie met andere technieken	25
3 Aanpak	28
3.1 Sample-overzicht en samplevoorbereiding	28
3.1.1 Batch SKWO-experimenten van organische reststromen afkomstig van diverse sectoren	28
3.1.2 Batch SKWV-experimenten	31
3.1.3 Continue SKWV-experimenten	32
3.2 Experimentele methode	32
3.2.1 Batch SKWO van organische reststromen afkomstig van diverse sectoren	32
3.2.2 Batch SKWV HVC-PLA en HVC-OWF voor het bepalen van de gassamenstelling	33
3.2.3 Batch SKWV	33

3.2.4	Batch SKWO MilliQ met 350 µg/L individueel PFAS	35
3.2.5	Continue SKWV	35
4	Resultaten en discussie	37
4.1	Implicaties verhouding aanwezige hoeveelheid organische stoffen en zuurstof (SKWO/SKWV batchexperimenten)	37
4.2	Batch SKWO-experimenten	38
4.2.1	Samples van partners	38
	Target-Screening (TS)	38
4.2.2	Synthetische ROC- en MilliQ-samples	46
4.2.3	Conclusie batch SKWO	50
4.3	Batch SKWV-experimenten	50
4.3.1	Samples van partners – Gassamenstelling HVC-PLA en HVC-OWF	50
4.3.2	Batch SKWV – Doelstofanalyses: OMV's, HILIC en PFAS	53
4.3.3	Conclusie batch SKWV	64
4.4	Vergelijking batch SKWO en batch SKWV	64
4.5	Continue SKWV (inclusief batch SKWO MQW-PFAS (hoge spike))	67
4.5.1	PFAS doelstofanalyse & TFA/TFMS analyse	68
4.5.2	F-concentratie (ionchromatografie)	71
4.5.3	CALUX bioassays	73
4.5.4	¹⁹ F-NMR	78
4.5.5	Gassamenstelling	79
4.5.6	Non-target screening PFAS (NTS)	82
4.5.7	Conclusie continue superkritische vergassing	84
5	Evaluatie SKWV voor PFAS-afbraak	85
5.1	Scope	85
5.2	Defluorisatie-efficiëntie	85
5.3	Relatieve energieconsumptie	86
5.4	Materiaalstabiliteit	87
5.5	Unit proces overwegingen	87
6	Conclusies en vervolg	88
6.1	Conclusies	88
6.2	Aanbevelingen voor vervolgonderzoek	91
6.3	Toepassing door projectpartners	91
6.4	Relevantie voor andere stakeholders en maatschappelijke impact	92
	Literatuur	93
I	Gewichten superkritisch water experimenten	97
II	Analysepakketten	98
III	Aanwezig zuurstof en verwijdering door oxidatie	100
IV	Target screening	103
V	Overzicht non-target screening resultaten	126

VI	Calorische waarde	133
VII	Doelstofanalyse	134
VIII	Ionchromatografie KOH-samples	141
IX	NMR analyse	142
X	NTS-data	172
XI	Non-target screening KOH-samples	191

Afkortingenlijst

Afkorting	Betekenis
¹⁹ F-NMR	Fluor-19 kernspin ('Nuclear Magnetic Resonance') spectroscopie
4:2 FTS	4:2 Fluortelomeersulfonzuur
6:2 FTS	6:2 Fluortelomeersulfonzuur
8:2 FTS	8:2 Fluortelomeersulfonzuur
DONA	4,8-dioxa-3H-perfluornonaanzuur
ED	Elektrodialyse
EFC	Eutectische vrieskristallisatie ('Eutectic Freeze Crystallisation')
HFPO-DA	2,3,3,3-tetra-fluor-2-(heptafluorpropoxy) propionzuur / hexafluorpropyleenoxide dimeerzuur
IEX	Ionenwisseling ('Ion Exchange')
L-PFHxS	Lineair (onvertakt) perfluorhexaansulfonzuur
L-PFOA	Lineair (onvertakt) perfluoroctaanzuur
L-PFOS	Lineair (onvertakt) perfluoroctaansulfonzuur
OMV	Organische Micro Verontreiniging
PFAS	Per- en polyfluoralkylstoffen
PFBA	Perfluorbutaanzuur
PFBS	Perfluorbutaansulfonzuur
PFDA	Perfluordecaanzuur
PFDS	Perfluordecaansulfonzuur
PFHpA	Perfluorheptaanzuur
PFHpS	Perfluorheptaansulfonzuur
PFHxA	Perfluorhexaanzuur
PFNA	Perfluornonaanzuur
PFNS	Perfluornonaansulfonzuur
PFPeA	Perfluorpentaanzuur
PFPeS	Perfluorpentaansulfonzuur
RO	Reverse Osmosis, omgekeerde osmose
ROC	Reverse Osmosis Concentraat
RWZI	Rioolwaterzuiveringsinstallatie
SALEX	acroniem voor 'EXtraction of impurities from SALT'
SKWO	SuperKritische Water Oxidatie
SKWV	SuperKritische Water Vergassing
TFA	Trifluorazijnzuur
TFMS	Trifluormethaansulfonzuur

1 Aanleiding

Bij de productie en verwerking van industriële stoffen ontstaan reststromen met (vaak verhoogde concentraties) organische verontreinigde stoffen. Toepassing van deze industriële stoffen (zoals in brandblussers) kan leiden tot (historisch) verontreiniging van het milieu, zowel in lokaal als centrale waterbronnen [4]. Samen met de steeds strenger wordende richtlijnen voor drink- en oppervlaktewaterkwaliteit [2], [3] en de uitdagingen op het gebied van verzilting en een toename in watervraag is er steeds meer behoefte aan het toepassen van robuuste zuiveringstechnieken om waterhergebruik mogelijk te maken. Om deze uitdagingen te overwinnen kan/kunnen:

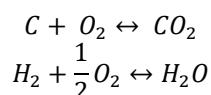
- i) (Meer) robuuste, veerkrachtige en efficiënte zuiveringstechnieken toegepast worden in de huidige zoetwatervoorziening.
- ii) Zoetwater en de hierin aanwezige componenten en thermische/chemische energie cross-sectoraal (her)gebruikt worden.
- iii) Alternatieve waterbronnen locatie-onafhankelijk beschikbaar en winbaar gemaakt worden.

Wat betreft **robuuste zuiveringstechnieken** zijn met name hoge druk membraanfiltratietechnieken zoals nanofiltratie (NF) en omgekeerde osmose (RO) interessant doordat deze technieken zouten en zeer zorgwekkende stoffen kunnen tegenhouden [5]. Hoge druk membraanfiltratietechnieken resulteren in kwalitatief goed water wat voor meerdere toepassing ingezet kan worden na een eventuele nabehandeling (industriële proceswater, industriële stoomproductie, gietwater, speelwater, productie waterstofgas, drinkwater, etc.). Echter, er wordt bij deze technieken ook een **geconcentreerde reststroom** geproduceerd van substantieel volume (20-25% van het voedingsvolume). De componenten die reeds aanwezig waren in het voedingswater zoals zouten, organische microverontreinigingen (OMV's) en per- en polyfluoralkylstoffen (PFAS) worden geconcentreerd in deze concentraatstroom. Tot op heden is het gebruikelijk deze concentraatstroom te **lozen**. Lozen wordt echter niet als toekomstbestendige verwerking van concentraat gezien en is vanuit circulariteitsoogpunt ook niet wenselijk. Daarnaast worden de componenten uit de concentraatstroom (zoetwater, zouten, thermisch potentieel) bij lozen niet benut worden. Lozen is dus geen langdurige oplossing voor het verwerken van concentraat en breder – de aanwezige verontreinigingen. Naast scheidingstechnieken zijn afbraaktechnologieën voor verontreinigingen dus zeer relevant. **Superkritisch water vergassing (SKWV)** is zo'n afbraaktechnologie die, in potentie, veel verontreinigingen af kan breken.

Superkritisch water is water met een temperatuur boven de 374°C, de kritische temperatuur van water, en druk boven de 22,1 MPa, de kritische druk van water [6], [7], [8]. Bijzonder aan water in deze superkritische vloeistoffase is dat het zowel eigenschappen van gasvormig water, als eigenschappen van vloeibaar water heeft. Zo heeft superkritisch water een relatief hoge diffusiviteit (een meer gas-gerelateerde eigenschap, zorgt voor verbeterde massatransport) en een relatief hoge dichtheid (een meer vloeistof-gerelateerde eigenschap, zorgt voor oplosbaarheidsvermogen). Daarnaast is de dielektrische constante van superkritisch water significant lager dan die van vloeibaar water bij 25°C. Deze eigenschappen maken superkritisch water een goed **apolair oplosmiddel** [6] waarvan gebruik wordt gemaakt in **superkritische water oxidatie (SKWO)**, een techniek die wordt ingezet voor het afbreken van organisch materiaal. Zowel het organisch materiaal als zuurstof (oxidatiemiddel) zijn geheel oplosbaar in superkritisch water wat ervoor zorgt dat deze reactanten gemakkelijk in direct contact kunnen komen, met een snel verlopende oxidatiereactie tot CO₂, N₂ en H₂O als resultaat [8]. Uit recent onderzoek blijkt dat SKWO een geschikte techniek is voor het afbreken van PFAS [9], [10], [11], [12], [13]. Een andere techniek die gebruikt maakt van superkritisch water is **SKWV, superkritische water vergassing**. Hier is het superkritische water niet alleen een oplosmiddel maar ook daadwerkelijk een reactant [14]. In SKWV worden organische moleculen ontleed tot syngas in de afwezigheid van zuurstof [15]. Het onderscheid tussen SKWV en SKWO kan gemaakt worden op basis van *n*, de ratio tussen de hoeveelheid oxidatiemiddel toegevoegd en de theoretische benodigde hoeveelheid [16]:

- $n=0$ superkritische water vergassing
- $0 < n < 1$ superkritische water gedeeltelijke oxidatie
- $n \geq 1$ superkritische water oxidatie

De relatief grote hoeveelheid oxidator in SKWO stimuleert de oxidatiereactie van organische stoffen tot H_2O en CO_2 [16], waardoor het gevormde gas rijk is aan CO_2 (zie reactievergelijkingen hieronder [6]).



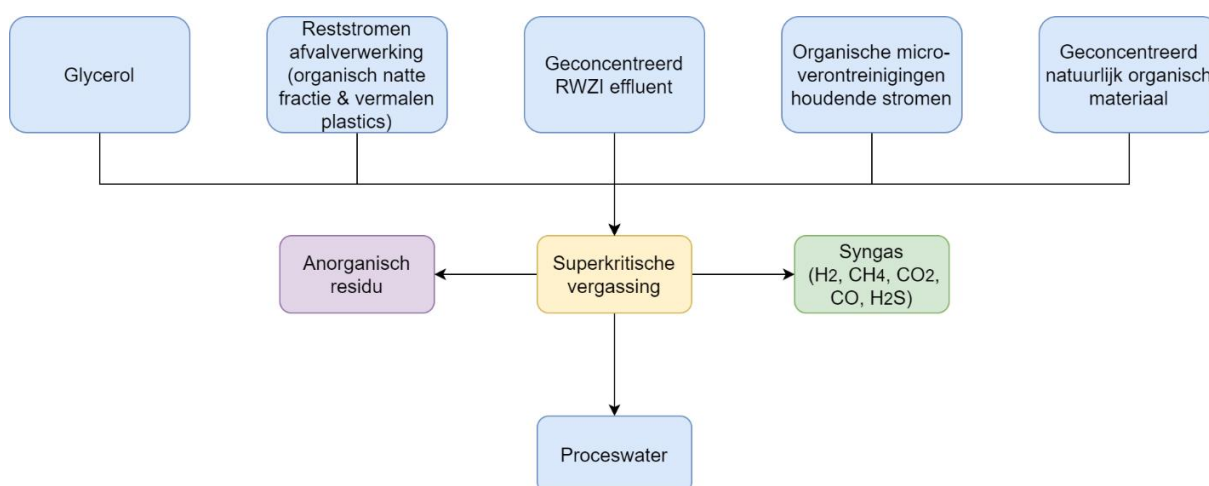
SKWV, daarentegen, resulteert in een hoge H_2 -yield [6]. Alhoewel SKWO onder andere PFAS kan afbreken, resulteert deze techniek in een CO_2 -rijk gas met relatief weinig calorische waarde. Zo stellen Pinkard et al. [17] een SKWO-reactiemechanisme voor PFOS voor waarin na het verbreken van de C-S binding hydrolyse en/of oxidatieve radicaal reacties plaatsvinden en HF en CO_2 geproduceerd wordt [17]. SKWV genereert een H_2 -rijk gas met een significant hogere calorische waarde. Daarnaast kan onder de reducerende omstandigheden van vergassing H_2 reageren met C tot CH_4 ('carbon hydrogenation reaction' in ref.[6]; $C + 2 H_2 \rightarrow CH_4$) [6], een gas met een nog hogere calorische waarde dan H_2 . Vanuit energetisch oogpunt heeft SKWV dus de voorkeur op SKWO. Echter, SKWV is, tot zover bekend bij de schrijvers, huidig nog niet uitgebreid onderzocht op haar prestaties op het gebied van brede PFAS-afbraak (zonder toevoeging van katalysator). Enkel de studie van Hori et al. [18] is bij de schrijvers bekend waar gekeken werd naar het effect van zerovalent ijzer als katalysator voor het verwijderen van perfluorhexaansulfonaat (PFHS) in superkritisch water (onder argon atmosfeer).

In 'Stip op de horizon: Circulair Water 2050' wordt superkritische vergassing genoemd als technologie voor het terugwinnen van waardevolle grondstoffen [19]. Voor een zo'n energie-efficiënt mogelijke vergassing is het van belang dat het organisch gehalte van de te vergassen voeding rond 40% ligt. Hogere organische gehalten resulteren in een explosief gasmengsel en bij lagere organische gehalten wordt het proces minder energie-efficiënt (het omslagpunt waarbij E_{in} gelijk (of kleiner) is dan de calorische inhoud van de productstromen ligt, afhankelijk van de calorische waarde van de organische stof, tussen de 10%-20% organische stof in het reactiemengsel [20]). Reststromen uit de drinkwatersector bevatten een relatief laag organisch gehalte (0,03-0,07% voor RO-concentraat); hierdoor ligt directe toepassing van SKWV op deze stromen niet voor de hand. Om tot een organisch gehalte rond de 40% te komen zouden reststromen uit de drinkwatersector (met een relatief laag organisch gehalte) gemengd kunnen worden met hoog organische reststromen uit andere sectoren (co-vergassing). Gezien de substantiële volumes reststromen die bij drinkwater geproduceerd worden, is volledige behandeling met voldoende co-feed onrealistisch. Binnen dit onderzoek worden **verscheidene organische reststromen** van uit diverse sectoren onderworpen aan superkritische water oxidatie/vergassing zoals:

- Glycerol, hetgeen SCW systems gebruikt als koolstofbron;
- Organische reststromen afkomstig uit de afvalverwerking (vermalen plastics en organisch natte fractie uit de na-scheidingsinstallatie van HVC);
- Concentraatstroom welke gevormd wordt tijdens de behandeling van rioolwaterzuivering-effluent;
- RO-concentraat en IEX-regenraat uit de drinkwaterzuivering;

om de **valorisatie** van organische reststromen middels superkritische vergassing te verkennen en de potentie van SKWV voor o.a. PFAS-afbraak te inventariseren (al dan niet in co-vergassing met andere hoog-organische reststromen). Figuur 1-1 geeft een schematisch overzicht van de door superkritische vergassing te behandelen organische stromen.

Dit onderzoek omtrent superkritisch water oxidatie/vergassing is onderdeel van het WiCE Kansen voor Geconcentreerde Reststromen onderzoek. WiCE Kansen voor Geconcentreerde Reststromen richt zich op een toekomstbestendige en maatschappelijk verantwoorde zoetwatervoorziening door circulaire behandeling van geconcentreerde (industriële) reststromen. Onder deze circulaire behandeling valt het terugwinning van water, het creëren van afzetbare grondstoffen en gebruik maken van het thermisch potentieel van reststromen. Naast de valorisatie van geconcentreerde reststromen met een relevante organische component middels superkritische vergassing (dit rapport), is er binnen WiCE Kansen voor Geconcentreerde Reststromen ook onderzoek gedaan naar de toepasbaarheid en geschiktheid van ion-selectieve ionenwisselaars in combinatie met een zero liquid discharge techniek voor volledige zoetwaterterugwinning en hoogwaardige inzetbaarheid van zouten uit brak grondwater concentraat. Ionenwisseling (IEX) wordt hier ingezet om ionen anders dan Na^+ en Cl^- in brak grondwater concentraat (Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-}) uit te wisselen voor Na^+ en Cl^- om een zuivere NaCl-stroom te genereren. Bij de regeneratie van de IEX-harsen wordt getracht de uitgewisselde ionen selectief terug te winnen. Het onderzoek over ionenwisseling staat beschreven in rapport KWR 2024.100 WiCE Hergebruik van brakwater concentraat: Experimenteel vooronderzoek met ionenwisseling [21].



Figuur 1-1 Schematisch overzicht van de organische stromen die met superkritische vergassing behandeld kunnen worden

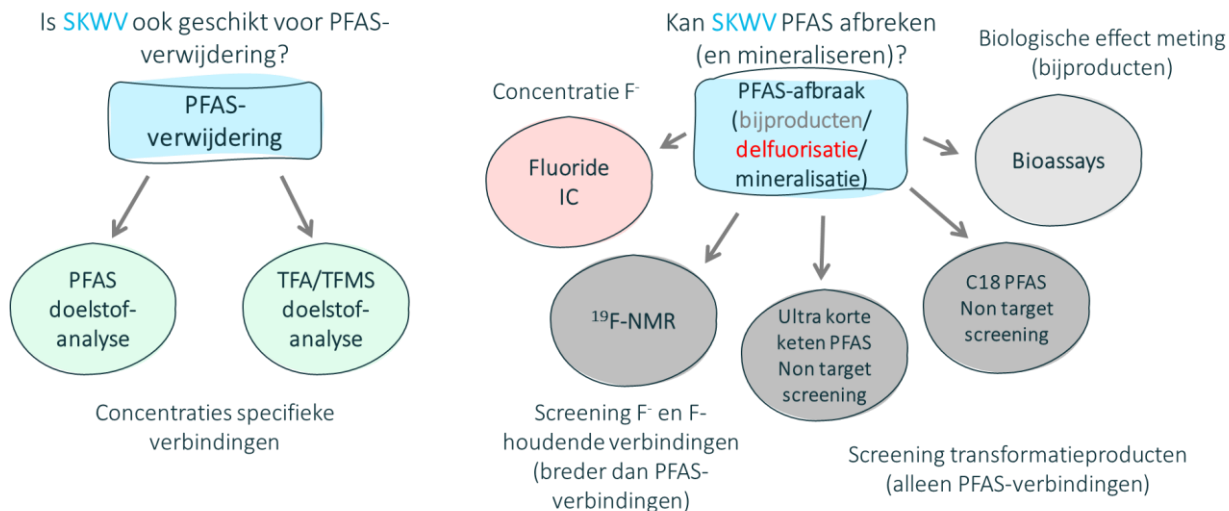
1.1 Doelstelling en aanpak

Het experimentele onderzoek beschreven in dit rapport heeft als doel om:

- inzicht te krijgen in het potentieel van superkritische water oxidatie/vergassing voor het valoriseren van organisch-houdende reststromen in de vorm van syngas. In de uiteindelijke toepassing kunnen verschillende organische reststromen (laag en hoog organisch gehalte) mogelijk gezamenlijk vergast worden (co-vergassing) om SKWV op een meer energie-efficiënte manier te bedrijven.
- inzicht te krijgen in de geschiktheid van superkritische water oxidatie/vergassing voor de **afbraak** van de in geconcentreerde reststromen aanwezige **organische microverontreinigingen** (OMV's) (inclusief **PFAS**).

Om deze inzichten te verkrijgen zijn batch SKWO-experimenten uitgevoerd op verschillende organische reststromen afkomstig van de verschillende partners binnen dit project. De afbraak van OMV's is onderzocht middels LC-HRMS (target en non-target screenings). Voor het verkrijgen van meer fundamentele inzichten in de werking van de techniek zijn er twee synthetische samples onderzocht met doelstofanalyses: OMV-gespiked MilliQ en OMV-gespiked RO-concentraat.

In vervollexperimenten zijn batch SKWV-experimenten uitgevoerd met verschillende matrices, zowel synthetische als praktijksamples, welke met doelstofanalyses geanalyseerd zijn. Met de continue vergassingsreactor van SCW Systems zijn grootschaliger SKWV-experimenten gedaan met PFAS-ge-spiked MilliQ, met als doel meer inzicht te krijgen in de afbraak en eventuele bijproductformatie. Deze samples zijn uitvoerig geanalyseerd met doelstofanalyses, ionchromatografie, CALUX-bioassays, ^{19}F -NMR en non-target screening PFAS, zie Figuur 1-2.



Figuur 1-2 Overzicht van de analyses voor de continue SKWV-experimenten.

1.2 Leeswijzer

Dit rapport is opgebouwd uit vijf hoofdstukken. Hoofdstuk 1 beschrijft de aanleiding en doelstelling van het onderzoek. Hoofdstuk 2 bevat een literatuurreview over superkritisch water oxidatie en vergassing, en een literatuurstudie naar geschikte technieken voor het scheiden van organische stoffen en zouten welke als eventuele voorbehandelingsstap kunnen dienen voor SKWV. Zouten kunnen namelijk voor verstoppingsproblemen zorgen in grootschalige continue SKWV-installaties. De aanpak van de verschillende experimenten zijn gegeven in Hoofdstuk 3. De resultaten van de verschillende analyses zijn beschreven en bediscussieerd in Hoofdstuk 4. Hoofdstuk 6 geeft de belangrijkste conclusies en aanbevelingen.

2 Literatuur

In de aanleiding (Hoofdstuk 1) zijn superkritisch water en de technieken superkritisch water oxidatie (SKWO) en superkritisch water vergassing (SKWV) al kort toegelicht. Onderstaande literatuurstudie geeft een meer gedetailleerd overzicht van de recente ontwikkelingen op het gebied van SKWO als afbraaktechniek voor PFAS en beschrijft het verschil tussen SKWO en SKWV (paragraaf 2.1). Zouten vormen een probleem in de praktische uitvoering van SKWO en SKWV (zie ook Paragraaf 2.1.2). Organisch-houdende reststromen uit de drinkwaterproductie bevatten, naast organische stoffen, vaak ook zouten. Om SKWV grootschalig in te kunnen zetten op deze reststromen kan het van belang zijn om de reststromen eerst te ontdoen van de (eventueel) aanwezige zouten. Daarom wordt een overzicht gegeven van mogelijke technieken die ingezet kunnen worden om organische stoffen van zouten te scheiden (2.2). Het literatuuroverzicht over organisch-zout scheiding (paragraaf 2.2) geeft een overzicht van de bekende technieken hiervoor, inclusief hun Technology Readiness Level (TRL).

2.1 Superkritisch water oxidatie en vergassing

2.1.1 Superkritisch water

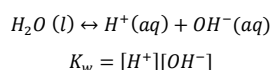
Wanneer water een temperatuur hoger dan **374°C** (kritische temperatuur van water) heeft en een druk groter dan **22.1 MPa** (kritische druk van water), spreekt men van superkritisch water [6], [7], [8]. Deze superkritische vloeistoffase heeft zowel eigenschappen van de gasfase als van de vloeistoffase. Zo heeft superkritisch water een voldoende hoge dichtheid voor een goed oplosbaarheidsvermogen en, vergeleken met vloeibaar water, een hoge diffusiviteit [6], [8]. Daarnaast heeft superkritisch water een lage dielektrische constante, 5,9 F/m bij 25 MPa en 400°C, wat superkritisch water een **apolair oplosmiddel** maakt geschikt voor het oplossen van organisch materiaal [6]. De gassen O₂, N₂ en CO₂ zijn geheel oplosbaar in superkritisch water. Anorganische zouten, aan de andere kant, zijn zeer slecht oplosbaar in superkritisch water [8]. Verder heeft superkritisch water ook een hoog ionenproduct (K_w). Gevolg hiervan is een hoge H⁺ of OH⁻ concentratie in het superkritische water, waardoor het ook als zuur of base katalysator kan fungeren⁵[14].

2.1.2 Superkritische water oxidatie (SKWO)

Superkritische water oxidatie maakt gebruik van het feit dat zowel organisch materiaal als zuurstof (oxidator) geheel oplosbaar zijn in superkritisch water. Het homogene reactiemedium wat zo gevormd wordt, zorgt ervoor dat het organisch materiaal en zuurstof direct in contact komen. Dit resulteert in een snel verlopende oxidatiereactie met gebruikelijk CO₂ en H₂O als eindproducten voor koolwaterstoffen. Naast zuurstof kan ook waterstofperoxide en lucht als oxidatiemiddel worden toegepast in SKWO [8], [22]. Waterstofperoxide is een zeer effectieve oxidator. Het ontleedt snel in superkritisch water tot **OH-radicalen**, welke bekend staan om hun sterk oxiderende vermogen [22]. Het stikstof uit stikstofhoudende verbindingen wordt omgezet in NH₃, N₂ en N₂O gas. Atomen als chloride, zwavel en fosfor vormen anorganische zuren (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄) in de vloeistoffase. Door middel van neutralisatie kunnen deze anorganische zuren omgezet worden naar anorganische zouten [22].

Recent onderzoek heeft laten zien dat **SKWO zeer geschikt** is voor het **afbreken van PFAS** [9], [10], [11], [12], [13]. In de casestudie beschreven door Krause et al. [9] werden de SKWO systemen van drie verschillende organisaties, Aquarden, Batelle en 374Water, getest op het afbreken van PFAS in AFFF, Aqueous Film-Forming Foam [9]. AFFF is een blusmiddel welke ingezet wordt voor het blussen van branden waarbij koolwaterstof brandstoffen en/of

⁵ Zie bijvoorbeeld 21.8: Ion-Product of Water - Chemistry LibreTexts. Hoe hoger het ionenproduct K_w, hoe hoger de concentratie [H⁺] of [OH⁻]:



polaire oplosmiddelen betrokken zijn. Dit AFFF bevat verscheidene typen PFAS maar bestaat voornamelijk uit perfluorooctaansulfonzuur (PFOS) [9], [10]. In alle drie de SKWO systemen werd een oxidator en een basische component zoals KOH toegevoegd. Dit eerste zorgt ervoor dat er voldoende zuurstof aanwezig is en het tweede vermindert de formatie van waterstoffluoride (HF) of zavelzuur (H_2SO_4) in het effluent. Het influent en effluent werd geanalyseerd op verschillende PFAS soorten. Het PFAS wat zich in het gasvormig effluent bevond, werd niet meegenomen in deze studie. Het SKWO systeem van Aquarden, welke opereerde bij 590°C en 24 MPa, was in staat om de PFOS concentraties te verlagen van 26,2 mg/L naar 240 µg/L. Perfluorooctaan zuur (PFOA) concentratie kon gereduceerd worden van 930 µg/L tot 0,14 µg/L. Het Batelle en 374Water SKWO systeem konden PFOS concentraties verlagen van 30,4 mg/L tot 0,31 µg/L en van 190 mg/L tot 8,57 µg/L, respectievelijk. De PFOA concentraties werden gereduceerd van 883 µg/L tot 0,102 µg/L en 3100 µg/L tot onder de detectielimiet voor Batelle en 374Water. De overall PFAS destructie-efficiëntie werd bepaald aan de hand van de som van de geanalyseerde PFAS in het in- en effluent. Batelle en 374Water maten beide 28 PFAS soorten. Aquarden heeft de samples geanalyseerd op 12 PFAS soorten. Alle drie de SCWO systemen resulteerden in een PFAS destructie-efficiëntie van >99%. Naast de PFAS analyse heeft Batelle ook de fluoride concentratie voor en na SKWO gemeten middels een ion-selectieve elektrode. De hoge concentratie F in het effluent suggereerde dat organofluorverbindingen succesvol gemineraliseerd konden worden tijdens superkritische water oxidatie. Complete PFAS mineralisatie was echter niet mogelijk aangezien het effluent onder andere nog (zeer lage concentraties) PFOS (0,31 µg/L) en PFOA (0,102 µg/L) bevatte [9]. Niet alle PFAS werd dus volledig afgebroken.

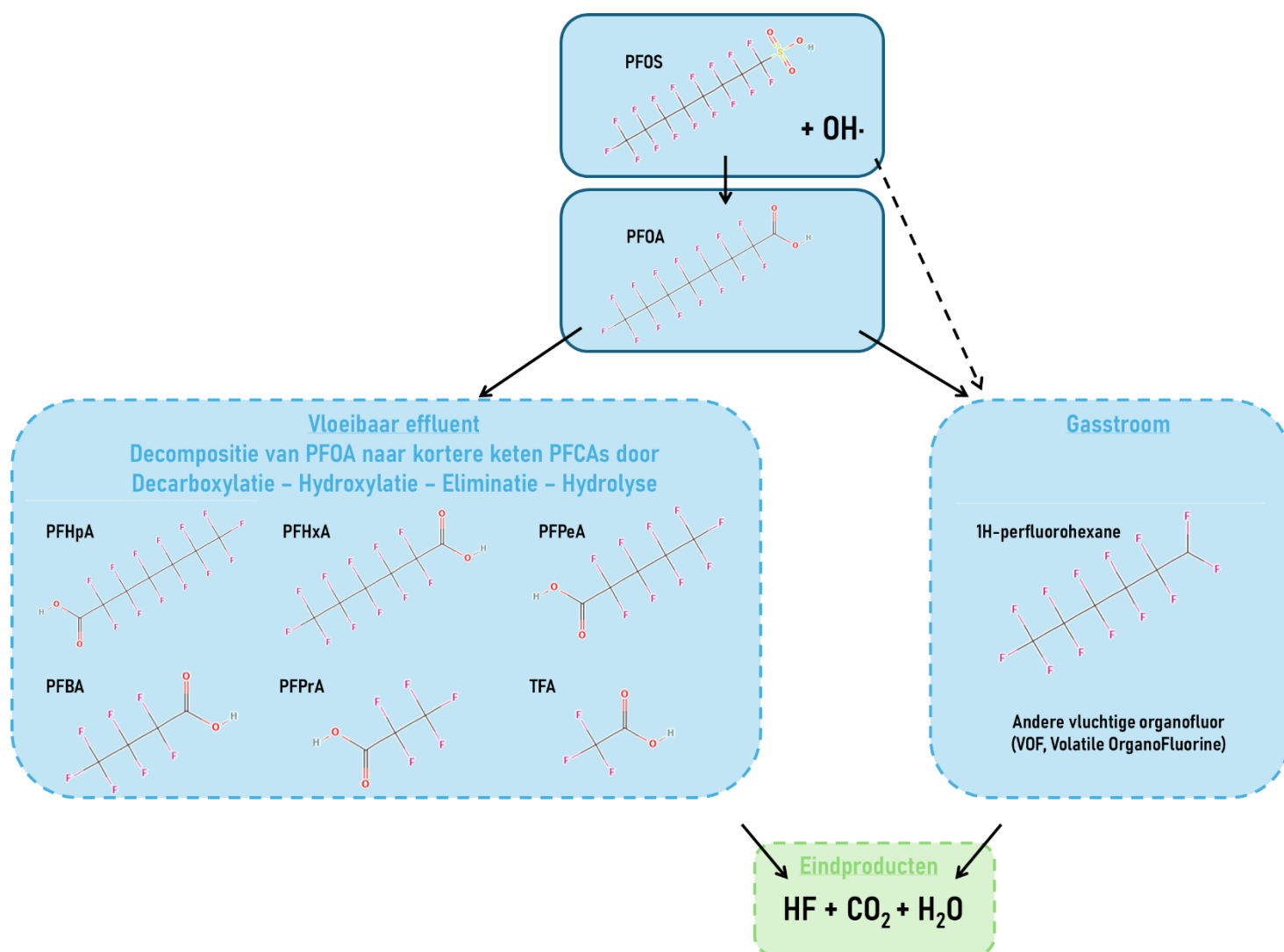
McDonough et al. [10] hebben eveneens SKWO toegepast op AFFF. In tegenstelling tot Krause et al. [9] werd in de studie van McDonough et al. [10] ook het gasvormige effluent onderzocht op PFAS. Het AFFF werd 1000 maal verdund en gemengd met diesel alvorens het in de hoge druk reactor gebracht werd waar het bij 650°C gemengd werd met perslucht, het oxideermiddel in dit SKWO proces. In de studie werd de te behandelen 1000 maal verdunde AFFF stroom, het vloeibare SKWO effluent en het gasvormige SKWO effluent geanalyseerd op 12 perfluoralkylzuren (PFAAs). Aan de hand van het verschil in individuele PFAA-massaflowsnelheden tussen het influent en het vloeibare en gasvormige effluent samen werd voor elke PFAA een afbraak- en verwijderingsefficiëntie bepaald. Voor alle onderzochte PFAAs was de gemiddelde afbraak- en verwijderingsefficiëntie 99,93% of hoger. Zowel de lange keten PFAAs, perfluorsulfonzuren (PFSAs) met 6 of meer koolstofatomen in de keten en perfluorocarboxylzuren (PFCAs) met 7 of meer koolstofatomen in de keten, als korte keten PFAAs, PFSAs met minder dan 6 koolstofatomen en PFCAs met minder dan 7 koolstofatomen, lijken dus verwijderd te kunnen worden middels SKWO. Het influent bevatte $1.3 \cdot 10^7$ µg aan lange keten PFAAs. Hiervan werd slechts 8.2 µg en 18.5 µg teruggevonden in respectievelijk het vloeibare en gasvormige effluent. Daarnaast bevatte het vloeibare en gasvormige effluent respectievelijk 3.5 µg en 24.0 µg korte keten PFAAs terwijl het influent $0.5 \cdot 10^6$ µg bevatte. Percentueel gezien neemt het aandeel korte keten PFAA toe na SKWO. Waar er voor SKWO slechts 3.8% van de aanwezige PFAAs tot de korte keten PFAAs behoorde, was dit na SKWO 50.8%. Mogelijk worden de lange keten PFAAs omgezet in korte keten PFAAs tijdens SKWO, i.e. er is sprake van incomplete mineralisatie. Echter, deze percentuele toename in korte keten PFAAs kan ook veroorzaakt worden doordat de SKWO minder effectief is voor korte keten PFAAs [10]. Op basis van de data uit het paper kan geen conclusie getrokken worden of er sprake is van incomplete mineralisatie of verminderde effectiviteit van SKWO voor korte keten PFAAs.

De parameterstudie van Li et al. [11] laat zien dat de PFOS en PFOA destructie in SKWO **reactietemperatuur-afhankelijk** is. Voor de oplossing met PFOS werd de reactietemperatuur gevarieerd tussen 420°C en 650°C. Voor temperaturen tot 600°C kon PFOS teruggevonden worden in het effluent. Bij deze (relatief) lage temperaturen resulteerde de afbraak van PFOS en PFHpS (perfluorheptaansulfonzuur) in verscheidene C_2 - C_8 PFCAs. Van de gemeten intermediaire PFAS-producten bleef TFA het langst aanwezig in het effluent. Voor temperaturen lager of gelijk aan 600°C werd TFA gedetecteerd in het effluent. Pas wanneer de SKWO werd uitgevoerd bij 650°C werd er geen PFOS meer gedetecteerd in het effluent, overeenkomend met een afbraak- en verwijderingsefficiëntie van 99,9999%. Ook TFA werd niet meer gedetecteerd in het effluent. Voor het afbreken van PFOA waren lagere reactietemperaturen voldoende. Bij alle geteste reactietemperaturen tussen 410°C en 550°C, werden zowel PFOA

als andere PFCA intermediairs niet teruggevonden in het effluent. Analyse van de gasvormige producten indiceerde dat 1H-perfluorohexaan gas gevormd wordt tijdens het afbreken van PFOS en PFOA. Op basis van de experimentele resultaten hebben Li et al. [11] reactiepaden gesuggereerd voor de afbraak van PFOS in SKWO, zie Figuur 2-1. In de initiatiestap wordt PFOS aangevallen door het $\text{OH}\cdot$ radicaal met het breken van de C-S binding als gevolg. Het gevormde $\text{C}_8\text{F}_{17}\cdot$ radicaal recombineert vervolgens met een $\text{OH}\cdot$ radicaal tot $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{OH}$. F-eliminatie zet $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{OH}$ om in $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COF}$ wat vervolgens door hydrolyse omgezet wordt in PFOA. Het decarboxylatie-hydroxylatie-eliminatie-hydrolyse mechanisme breekt het PFOA af tot korte keten PFCA's welke snel geoxideerd worden tot HF , CO_2 en H_2O . Ook is het mogelijk dat PFOS wordt afgebroken via vluchtige, gasvormige organofluorides [11].

Ook Scheitlin et al. [12] schrijven dat PFCA bij lagere temperaturen worden afgebroken dan PFOS in SKWO. Voor PFCA zijn temperaturen van 450°C of hoger nodig voor de afbraak terwijl PFOS om temperaturen $\geq 575^\circ\text{C}$ vraagt. In deze studie is eveneens gekeken naar twee verschillende oxidatiemiddelen, zuurstof opgelost in water en H_2O_2 . Wanneer H_2O_2 werd gebruikt kon een vergelijkbare of betere afbraak van PFAS gerealiseerd worden bij 600°C en 3500 psi ($=24,1\text{ MPa}$). Het voordeel van H_2O_2 is dat, door de hoge zuurstofdichtheid ten opzichte van water met opgelost zuurstof, er een veel kleiner volume aan oxidatiemiddel toegevoegd hoeft te worden. Daarmee wordt ook het volume aan water wat verhit moet tijdens de SKWO verkleind wat energetisch gunstig is. Ook bleek dat wanneer er naast PFAS andere verontreinigingen aanwezig waren, zoals totale petroleum koolwaterstoffen en vluchtige organische verbindingen, dit de PFAS-destructie efficiëntie niet beïnvloedde en dat ook deze organische verontreinigingen werden afgebroken tijdens SKWO. Onder optimale omstandigheden (H_2O_2 als oxidatiemiddel, temperaturen $\geq 600^\circ\text{C}$ en stroomsnelheden $\leq 100\text{ mL/min}$ (of een temperatuur van 625°C en stroomsnelheden $\leq 140\text{ mL/min}$)) kon PFAS worden afgebroken van initiële concentraties tussen 5-50 ppm tot $<70\text{ ppt}$ in het effluent [12].

Hedendaagse waterbehandelingstechnieken voor het verwijderen van PFAS uit verontreinigd water zijn filtratie over granulair actief kool (GAC) en ionenwisseling met anion-uitwisselaarsharsen (AIX). Beide processen resulteren in PFAS-beladen media als restproduct. In de recente studie van Chiang et al. [13] is SKWO toegepast om PFAS-beladen actief kool en PFAS-beladen anion-uitwisselaarshars af te breken, zowel de PFAS als het gebruikte media dus. Hiervoor zijn onder andere gebruikt GAC (met gemiddeld 60 mg/kg PFOS en 11 mg/kg PFOA op basis van de systeem-operatiedata) en gebruikt AIX hars (met gemiddeld 13864 mg/kg PFOS en 1659 mg/kg PFOA op basis van de systeem-operatiedata) van een full-scale grondwaterbehandelingssysteem met SKWO behandeld. Zowel GAC als IEX werden in de grondwaterbehandeling ingezet voor PFAS-verwijdering. Perslucht werd toegevoegd als oxidatiemiddel en voor het gebruikte GAC werd een co-brandstof (bestaande uit voornamelijk ethanol) toegevoegd. Met SKWO werden PFOA- en PFOS-eliminaties van 99,9% en 91,5% behaald voor het gebruikte GAC. Voor PFCA-totaal en PFSA-totaal bedroeg de eliminatie 96,1% en 88%, respectievelijk. De korte keten PFAS, met minder dan 6 koolstofatomen in de keten, werden voor 88,7% geëlimineerd. Voor IAX werd een eliminatie van 100% gerapporteerd voor PFCA-totaal en PFSA-totaal en een eliminatie van 99,9% voor korte keten PFAS [13]. SKWO lijkt dus een geschikte techniek voor het afbreken van PFAS-beladen GAC en AIX afkomstig uit de waterbehandeling.



Figuur 2-1 Reactiepaden voor de afbraak van PFOS in SKWO gesuggereerd door Li et al. [11]. Aangepast van ref. [11].

De **uitdagingen** van het toepassen van SKWO (en andere technieken op basis van superkritisch water) zitten op het niveau van **installatiebouw** en **praktische uitvoering**, specifiek is corrosie van het materiaal in de installatie en zoutdepositie tijdens het proces een probleem [8]. Zouten zijn slecht oplosbaar in superkritisch water en slaan daardoor neer uit de oplossing en precipiteren in de reactor. Dit kan tot verstoppingsproblemen leiden in de reactor. Daarnaast zorgen de reactieomstandigheden (hoge temperatuur, extreme pH-waarde, plotselinge drukverschillen, etc.) voor corrosiegevoelige omstandigheden [8]. De technische review van Bermejo en Cocero [8] geeft een overzicht van deze uitdagingen en handvatten om deze uitdagingen te overkomen. Vanwege het nadelige effect van zouten tijdens de SKW-behandeling, kan men ook denken aan een voorbehandelingsstap welke de zouten van de organische stoffen scheidt. Volgens Bermejo en Cocero [8] neemt de oplosbaarheid van anorganische zouten af van 100 g/L naar 1-100 ppm wanneer water van kamertemperatuur naar superkritische condities wordt gebracht. Idealiter worden anorganische zouten dus uit de te behandelen oplossing verwijderd tot concentraties <100 ppm alvorens de oplossing met superkritisch water wordt behandeld. Technieken die hiervoor potentieel geschikt zijn, zijn beschreven in Paragraaf 2.2.

2.1.3 Superkritische water vergassing (SKWV)

In het algemeen wordt er tijdens vergassing een vast of vloeibaar koolstofhoudend materiaal middels een thermochemisch proces omgezet in syngas bestaande uit voornamelijk H_2 , CO , CO_2 en N_2 . Hiervoor worden hoge reactietemperaturen, tussen 600°C en 1000°C, en een gasificatiemiddel gebruikt. Het gevormde syngas kan

vervolgens gebruikt worden voor het opwekken van energie. Bijvoorbeeld door het produceren van synthetische brandstoffen uit syngas via het Fisher-Tropsch proces. Daarnaast kan het ingezet worden voor het generen van elektriciteit en thermische energie [6]. Tabel 2-1 geeft een overzicht van de reacties die plaatsvinden tijdens vergassing.

Tabel 2-1 Reacties die plaatsvinden tijdens vergassing. De oxidatiereacties vinden plaats wanneer er een sub-stoichiometrische hoeveelheid oxidator aanwezig is. Wanneer er geen oxidator (meer) aanwezig is vinden er reductiereacties plaats. In deze reactie wordt voornamelijk waterstof gevormd. Aangepast van ref. [6].

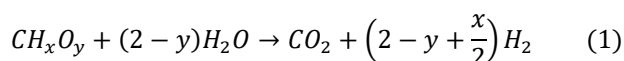
Oxidatiereactie	Reductiereactie	
$C + O_2 \leftrightarrow CO_2$	$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	Boudouard reaction
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow H_2O$	$C + H_2O \rightarrow H_2 + CO$	Char steam reforming
	$CO + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO_2$	Water-gas shift reaction
	$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	Carbon hydrogenation reaction
	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow 3H_2 + CO$	Methane reforming

In **superkritische water vergassing** wordt superkritisch water gebruikt als gasificatiemiddel [6]. In tegenstelling tot SKWO waar het superkritische water alleen als oplosmiddel fungeert, neemt het in SKWV ook deel aan de reactie (als **reactant**) [14], [22]. Meer specifiek, het superkritische water neemt deel in de water-gas shift reactie (zie Tabel 2-1) en genereert hierbij een grote hoeveelheid H-radicalen met als gevolg een **waterstof-rijk gas** als eindproduct [22].

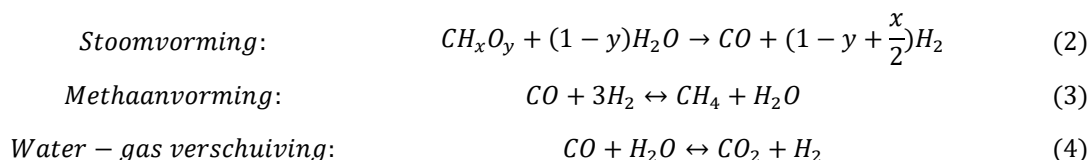
In SKWV worden organische moleculen ontleed tot syngas door middel van reducerende hydrothermische reacties in de afwezigheid van zuurstof. Waar er in SKWO sprake is van een oxiderende omgeving, is er in SKWV dus sprake van reducerende omgeving [15]. Met andere woorden, in SKWO zijn de oxidatiereacties uit Tabel 2-1 dominant terwijl in SKWV de reductiereacties uit Tabel 2-1 dominant zijn.

Qian et al. [16] hebben een indeling gemaakt van de verschillende op superkritisch water gebaseerde technieken op basis van de oxidator coëfficiënt n , de ratio tussen de hoeveelheid toegevoegd oxidatiemiddel en de theoretisch benodigde hoeveelheid oxidatiemiddel. Wanneer er geen oxidatiemiddel wordt toegevoegd, i.e. $n=0$, spreekt men van superkritische water vergassing (SKWV). Voor $0 < n < 1$ betreft het superkritische water gedeeltelijke oxidatie (SKWGO). Superkritische water oxidatie (SKWO) heeft een n -waarde groter of gelijk aan 1 [16].

SKWV wordt veelal toegepast voor de waterstofproductie uit biomassa. Gebruikelijk condities voor dit proces zijn temperaturen tussen de 600°C en 650°C en een druk van 30 MPa [6]. De totale reactievergelijking voor de superkritische water vergassing van biomassa wordt gegeven door [6], [23],



Hier zijn x en y respectievelijk de molaire verhouding van waterstof versus koolstof en zuurstof versus koolstof in de biomassa. De kwaliteit van het geproduceerde syngas is afhankelijk de H/C en O/C molaire verhoudingen. Tijdens SKWV kunnen verschillende concurrerende reacties plaatsvinden welke van invloed zijn op de samenstelling van het geproduceerde syngas: stoomvorming, methaanvorming en verschuiving van het water-gas evenwicht, zie reactie (2-4) [6], [23].



Een belangrijke parameter in SKWV is de reactietemperatuur. Voor hoge reactietemperaturen, boven de 500°C, wordt een waterstof-rijk gas gevormd. Wanneer lagere temperaturen en een katalysator gebruikt worden, voor T tussen de kritische temperatuur en 500°C, wordt een methaan-rijk gas gevormd [14].

Naast de algemene reacties die plaatsvinden tijdens vergassing (Tabel 2-1), geeft Wei et al. [22] in hun review ook een overzicht van alle **vrije radicaalreacties** die plaats kunnen vinden in superkritisch water, zie Tabel 2-2. De review beschrijft de reacties voor verschillende type chemicaliën in superkritisch water (koolwaterstoffen, zuurstofhoudende organische stoffen (eiwitten, fenolen, alcoholen, aldehyde, ketonen en zuren), stikstofhoudende, halogeenhoudende, sulfuurhoudende en fosfaathoudende organische stoffen). Voor meer informatie over de reacties van specifieke type verbindingen in superkritisch water wordt dan ook verwezen naar deze review (Wei et al. [22]).

Tabel 2-2 Vrije radicaalreacties die plaats kunnen vinden in superkritisch water. Afkomstig uit ref. [22].

Reactiefase	Reactietype	Reactievergelijking
Initiatie	Decompositie (behalve O ₂)	$R - X \rightarrow R \cdot + X \cdot$
		$H_2O \rightarrow H \cdot + OH \cdot$
		$R - H + O_2 \rightarrow R \cdot + HO_2 \cdot$
		$O_2 + H_2O \rightarrow OH \cdot + HO_2 \cdot$
		$ROOH \rightarrow RO \cdot + OH \cdot$
		$H_2O_2 \rightarrow 2 OH \cdot$
		$R \cdot + CH_2 = CH_2 \rightarrow R - CH_2 - CH_2 \cdot$
		$R \cdot + O_2 \rightarrow ROO \cdot$
		$R \cdot + R' - H \rightarrow R - H + R' \cdot$
		$ROO \cdot + R - H \rightarrow ROOH + R \cdot$
Propagatie	Additie	$HO \cdot + R - H \rightarrow R \cdot + H_2O$
		$HO_2 \cdot + R - H \rightarrow R \cdot + H_2O_2$
		$H \cdot + R - H \rightarrow R \cdot + H_2$
		$R \cdot + A - B \rightarrow R - A + B \cdot$
		$\cdot CH_2 - C(R)_3 \rightarrow \cdot C(R)_2 - CH_2 - R$
		$ROO \cdot \rightarrow HOOR' \cdot$ (intramoleculaire H-abstractie)
		$R_{a+b}O \cdot \rightarrow R_a \cdot + O + R_b \cdot$
		$R \cdot \rightarrow C = R''H + R' \cdot$
		$\cdot C(R)OH - CH_2OH \rightarrow C(R)OH = CH \cdot + H_2O$
		$2ROO \cdot \rightarrow O_2 + 2RO \cdot$
Terminatie	Koppeling	$R \cdot + Y \cdot \rightarrow R - Y$
		$R \cdot + R \cdot \rightarrow R - R$
	Disproportionatie	$2CH_3 - CH_2 \cdot \rightarrow CH_3 - CH_3 + CH_2 = CH_2$

In het overzicht van Wei et al. [22] met verschillende reactieschema's wordt genoemd dat superkritisch water perfluorchemicaliën (PFC's) effectief kan afbreken en defluoriseren, maar meer informatie over de precieze reacties van PFC's tijdens SKWV ontbreekt helaas. Wel wordt er verwezen naar het onderzoek van Hori et al. [18]. Zij hebben gekeken naar het effect van zerovalent ijzer als katalysator voor het verwijderen van perfluorhexaansulfonaat (PFHS) in superkritisch water (onder argon atmosfeer). Zonder toevoeging van het ijzer werd 70% van de PFHS teruggevonden nadat het water tot superkritische condities werd gebracht (380°C) en werd slechts 9% van het aanwezige fluor als fluoride terug gemeten. Wanneer 9,6 mmol ijzer werd toegevoegd, werd

slechts 5% van de PFHS teruggevonden en werd er 47% fluoride terug gemeten [18]. Op basis van dit paper lijkt SKWV alleen (zonder katalysator) niet zeer geschikt voor het afbreken van PFHS. Echter, temperatuur, druk en reactietijd zijn niet geoptimaliseerd in deze studie en er is enkel gekeken naar PFHS. Mogelijk kan SKWV onder de juiste omstandigheden PFAS effectief afbreken en mineraliseren.

2.2 Technieken voor het scheiden van organische stoffen en zout

Zoals hierboven beschreven kan de aanwezigheid van zouten in de met superkritisch water te behandelen matrix tot problemen leiden zoals reactorverstoppingen. Om dit te voorkomen kan het zout uit de matrix gehaald worden alvorens deze met SKWO of SKWV behandeld wordt. Om een overzicht te genereren van technieken die mogelijk geschikt zijn voor het **scheiden** van **zouten** en **organische stoffen** (natuurlijk organisch materiaal, NOM) is een beknopte literatuurstudie gedaan welke hieronder staat beschreven. Een samenvattend overzicht is gegeven in Tabel 2-3.

2.2.1 Nanofiltratie

Van Linden et al. [24] hebben onderzoek gedaan naar de NOM-NaCl scheiding in RO-brijn afkomstig van een petrochemische industriewaterzuivering. Hiervoor hebben zij onder andere gekeken naar **nanofiltratie (NF)**. NF is een drukgedreven membraantechniek die, in het algemeen, divalente ionen verwijderd (naar de concentraatstroom) en monovalente ionen doorlaat (richting het permeaat). De poriegrootte van een NF-membraan is kleiner dan die van een ultrafiltratie membraan en groter dan die van een RO-membraan [25]. Monovalente ionen kunnen de NF-membranen passeren terwijl NOM tot op een zekere hoogte, afhankelijk van het molecuulgewicht van het NOM en de molecular weight cut off (MWCO) van het membraan, tegengehouden wordt. Hierdoor is NF een potentieel geschikte methode voor het scheiden van NOM en NaCl in RO-brijn. Om de toepasbaarheid van NF voor NOM-NaCl scheiding in RO-brijn te onderzoeken hebben Van Linden et al. [24] gekeken naar NF-membranen met verschillende MWCO's van respectievelijk 400 Da en 200 Da. In de petrochemische industriewaterzuivering wordt het RO-brijn verdampt tot een vaste afvalstroom met NaCl en NOM. Om dit brijn te behandelen met NF werd dit vaste afval opgelost in demiwater. De NaCl en NOM concentraties bedroegen 6,8 g/L en 35 mg/L, respectievelijk. Installatietechnisch was het niet mogelijk om recirculatiepompen te gebruiken en dus werd het brijn voorafgaand aan de NF-behandeling 62,5% geconcentreerd. Het 200 Da NF-membraan hield 89% van het totaal opgeloste stoffen (total dissolved solids, TDS), welke voor 98% uit NaCl bestonden, tegen terwijl het 400 Da membraan slechts 1% van de TDS tegenhield. Naast dat het 200 Da membraan het NaCl tegenhield, hield het ook 83% van de NOM-humuszuren tegen en 77% van het totaal organisch koolstof (total organic carbon, TOC). Dit TOC bestond, naast 73% aan humuszuren, ook voor 23% uit neutrale organisch materiaal met een laag molecuulgewicht. Doordat zowel het NaCl als een groot deel van het NOM werd tegengehouden door het 200 Da NF-membraan was deze niet geschikt voor het scheiden van NaCl en NOM. Het 400 Da NF-membraan, daarentegen, hield 51% van de humuszuren tegen en 18% van het TOC tegen [24]. NF in combinatie met een 400 Da NF-membraan kan dus een deel van het NOM scheiden van het zout doordat NaCl wordt doorgelaten en het de grotere NOM componenten tegenhoudt. De kleinere NOM componenten kunnen echter niet goed gescheiden worden van het zout wat afdoet aan de efficiëntie van NF voor NOM-NaCl scheiding.

Daarnaast hebben Van Linden et al. [24] een **keramische NF-membraan** (MWCO van 450 Da) toegepast op het RO-brijn. Het keramische NF membraan was in staat om 99% van het TDS door te laten en 47% van de humuszuren en 19% van het TOC tegen te houden [24]. Ook hier geldt dus dat de grotere humuszuren van het zout gescheiden konden worden. De kleinere humuszuren en het NOM met een laag molecuulgewicht konden het keramische membraan passeren en konden dus niet gescheiden worden van het aanwezige zout.

Caltran et al. [26] hebben een commercieel **keramisch membraan** van Inopor BmbH toegepast voor het scheiden van NOM en zouten in ionenwisselaar-brijn. Dit membraan had een MWCO van 560 Da en was negatief geladen. Verlaging van de pH en verhoging van de ionensterkte resulteerde in een minder negatieve lading (zeta-potentiaal)

van het membraan. Voor de lab-experimenten werden synthetische oplossingen gemaakt door NaCl en Na₂SO₄ in verschillende concentraties op te lossen in demiwater en hieraan NOM, afkomstig uit de ionenwisselaarconcentraten van Vitens of PWN, toe te voegen. Het overgrootste deel van dit NOM bestond uit humusstoffen, 82% tot 89%. De onderzochte zoutconcentraties waren 0,1 M en 1 M waarbij of enkel NaCl of Na₂SO₄ werd gebruikt of 50% NaCl en 50% Na₂SO₄. Alleen voor 1 M NaCl werd een NOM-retentie van 94% gemeten. Voor alle andere zoutconcentraties was de NOM-retentie 97% of meer. Ionensterkte, de ratio tussen NaCl en Na₂SO₄ en de pH beïnvloedde de NOM-retentie niet, wat erop wijst dat de lading van het membraan geen effect heeft op de NOM-retentie. Omdat het NOM voornamelijk uit humusstoffen bestond met een molecuulgewicht van ongeveer 1000 Da werd de NOM retentie toegeschreven aan sterische hinder. Voor de NaCl-retentie en Na₂SO₄-retentie werd gekeken naar de retentie van Cl⁻ en SO₄²⁻, respectievelijk. Voor experimenten waar NaCl aanwezig was, werd 6% of minder van het Cl⁻ tegengehouden, ongeacht of er NOM aanwezig was. SO₄²⁻ daarentegen werd beter tegengehouden door het membraan. Afhankelijk van de zoutconcentratie werd er tussen de 22% en 79% SO₄²⁻ tegengehouden. De SO₄²⁻-retentie was het grootst voor de 0,1 M zoutconcentratie met een 50% NaCl en 50% Na₂SO₄. Hier heeft het membraan een grotere negatieve lading waardoor het Donnan effect optreedt. De negatieve lading resulteert in gemakkelijk transport van Na⁺ door het membraan. Om elektrische neutraliteit te waarborgen zullen ook negatieve componenten het membraan moeten passeren. Wanneer zowel SO₄²⁻ en Cl⁻ aanwezig zijn, wordt het transport van het monovalente Cl⁻ door het negatief geladen membraan geprefereerd omdat dit ion minder ladingsrepulsie ondervindt. Keramische nanofiltratie is dus in staat om NOM voornamelijk bestaande uit humusstoffen te scheiden van NaCl. NOM wordt voor ~97% tegengehouden terwijl NaCl voor ~95% wordt doorgelaten door het keramische membraan. Na₂SO₄²⁻ werd echter deels tegengehouden net als het NOM waardoor het NOM niet geheel gescheiden kon worden van het Na₂SO₄²⁻ [26].

2.2.2 Ion exchange (IEX)

Ionenwisseling heeft ook potentie voor het scheiden van NOM en NaCl in brijn. In IEX worden ionen uit een voedingsstroom uitgewisseld tegen ionen die aan een ionenwisselingshars geadsorbeerd zijn. Afhankelijk van het type hars, anionenwisselingshars of kationenwisselingshars, kunnen negatieve of positieve ionen uitgewisseld worden [27]. Ook anionenwisseling (AIX) is door Van Linden et al. [24] getest voor NOM-NaCl scheiding in RO-brijn afkomstig van een petrochemische industriewaterzuivering (6,8 g/L NaCl en 35 mg/L NOM). Wanneer 60 bed volumes RO-brijn werd onderworpen aan anionenwisseling kon 84% van de humuszuren en 76% van het TOC verwijderd worden terwijl meer dan 99% van het NaCl zich in het permeaat bevindt. Het gebruikte anionenwisselingshars was in de Cl-vorm wat, logischerwijs, resulteert in dat er geen verwijdering van Cl⁻ plaatsvindt. Saturatie van het anionenwisselaarshars met NOM resulteerde in verminderde NOM en TOC verwijderingspercentages wanneer 300 en 600 bed volumes behandeld werden [24].

2.2.3 SALEX, acroniem voor 'EXtraction of impurities from SALT'

Naast dat NOM en NaCl gescheiden kunnen worden in opgeloste toestand is het ook mogelijk om deze te verwijderen wanneer het vaste stoffen betreft. In de petrochemische industrie worden verdamping en kristallisatie ingezet na RO om zo zero liquid discharge (ZLD) te bereiken. In het resulterende zout bevindt zich nog NOM wat hergebruik van dit zout lastig maakt. Middels **SALEX**, een techniek waarbij het **zout gewassen** wordt met een **verzadigde zoutoplossing**, kon 91-99% NaCl teruggewonnen worden wanneer één bedvolume aan verzadigde zoutoplossing werd toegepast. Het aanwezige NOM werd voor 58-75% verwijderd. In SALEX blijft het gewonnen NaCl in de vaste fase terwijl het NOM oplost in de verzadigde zout oplossing [24]. Een nadeel van deze techniek kan zijn dat het RO-brijn eerst verdampt en gekristalliseerd moet worden, en dat het daardoor een energie-intensief proces wordt. Daarnaast wordt er een afvalstroom gegenereerd, de verzadigde zoutoplossing met daarin het opgeloste NOM.

2.2.4 Eutectische vrieskristallisatie (EFC naar Eutectic Freeze Crystallisation)

Een andere techniek die mogelijk NOM van zouten kan scheiden is **eutectische vrieskristallisatie**. EFC is een scheidingstechniek die gebruik maakt van het **eutectische punt** om water te scheiden van andere stoffen (anorganisch (zouten) of organisch) [28]. Halfwerk et al. [29] hebben op pilotschaal laten zien dat lactose

(organisch materiaal) en ijs gescheiden kunnen worden uit weipermeaat door middel van eutectische vrieskristallisatie. In de EFC-kristallisor werden bij lage temperatuur gelijktijdig slurries van ijs- en lactosekristallen gevormd. Deze slurries met gekristalliseerde lactose en ijs werden op basis van hun dichtheid van elkaar gescheiden. Door middel van centrifugeren konden de kristallen op hun beurt gescheiden worden van de moedervloeistof die zich in de slurries bevond. In de pilot set-up kon ongeveer 80% van de lactose teruggewonnen worden. Mineralen aanwezig in het weipermeaat werden niet verwijderd. Doordat er gebruik werd gemaakt van een continu proces waarin de moedervloeistof werd teruggevoerd naar het voedingsvat met weipermeaat was er sprake van accumulatie van de mineralen. Om te voorkomen dat supersaturatie bereikt werd en als gevolg daarvan zouten zouden neerslaan, werd op een zeker moment het continue proces gestopt en omgezet in een batch proces om nog een deel van het lactose te verwijderen en vervolgens het voedingsvat te verversen [29]. Middels EFC is het dus mogelijk om organisch materiaal uit een waterige oplossing te verwijderen. Denkbaar is dat ook NOM uit waterige oplossing gescheiden kan worden door EFC. Wanneer deze waterige oplossing een hoog zoutgehalte heeft zoals bij concentraat uit RO of IEX zullen de zouten uit de oplossing precipiteren tijdens EFC. Als het mogelijk is om dit geprecipiteerde zout te scheiden van gekristalliseerd NOM door een verschil in dichtheid heeft EFC potentie om ingezet te worden voor het scheiden van NOM en zout in concentraatstromen.

2.2.5 Elektrodialyse (ED)

Haddad et al. [30] hebben **elektrodialyse (ED)** op lab-schaal toegepast voor het ontzouten van ionenwisselaar-brijn afkomstig van de ionenwisselaarkolom van de Point-Viau waterzuivering in Canada om zuiver NaCl terug te winnen. ED is een elektrische gedreven membraanscheidingsproces waarbij een elektrisch potentiaalverschil wordt aangebracht over een cel met alternerend kat- en anion selectieve membranen. Dit elektrische potentiaalverschil faciliteert het transport van ionen door de semipermeabele membranen. Afhankelijk van de lading van het membraan en de lading van de ionen worden specifieke ionen doorgelaten. Kation selectieve membranen zijn negatief geladen en laten hierdoor positief geladen ionen door en stoten negatief geladen ionen af. Anion selectieve membranen zijn positief geladen, stoten positief geladen ionen af en laten negatief geladen ionen door. De combinatie van alternerend kat- en anion selectieve membranen zorgt ervoor dat de ionen in één stroom geconcentreerd worden [31]. Wanneer monovalente kat- en anionen selectieve membranen gebruikt werden door Haddad et al. [30] in plaats van standaard anion en kation uitwisselingsmembranen kon een zuiverder NaCl oplossing gegenereerd worden (monovalente en multivalente ionen worden beter gescheiden). Waar de NaCl oplossing verkregen met de standaard uitwisselingsmembranen nog zo'n 5 mg C/L DOC en 130 tot 190 mg/L sulfaat bevatte, resulteerde het toepassen van monovalent ionen selectieve membranen in een NaCl oplossing met slechts ~0,5 mg C/L DOC en ~5 mg/L sulfaat. Voor zowel DOC als sulfaat bedroegen de beginconcentraties in de ionenwisselaar-brijn 1000 mg (C)/L. Naast dat het gebruik van monovalent ionen selectieve membranen voor een betere NOM-NaCl scheiding zorgde, had het ook een positief effect op de vervuiling van de anion uitwisselingsmembranen. Zo was er voor het gebruikte monovalent anion selectieve membraan geen kleurverschil te zien in vergelijking met het ongebruikte membraan, terwijl voor het standaard anion uitwisselingsmembraan een duidelijk kleurverschil werd geconstateerd tussen ongebruikt en gebruikt. De monovalent selectieve anion uitwisselingsmembranen hadden een dichtere, gecrosslinkte structuur, een negatief geladen dunne bovenlaag en minder ammonium groepen op het oppervlak wat voor elektrostatische repulsie van het NOM zorgde en daardoor voor minder membraanvervuiling. Wanneer standaard uitwisselingsmembranen werden gebruikt kon door een pulserend elektrisch veld (PEF, naar pulsed electric field) toe te passen in plaats van gelijkstroom membraanvervuiling door NOM worden verminderd [30].

Vaudevire et al. [32] hebben op pilotschaal een **tweetraps ED** ingezet om anionenwisselaar-brijn verder te behandelen zodat NaCl en humusstoffen teruggewonnen konden worden. De anionenwisselaar verwijdert voornamelijk SO_4^{2-} en DOC welke het NOM representeert. Het anionenwisselaar-brijn bestaat, logischerwijs, primair uit NaCl met Na^+ - en Cl^- -concentraties van 14,7 g/L en 12,6 g/L, respectievelijk, maar bevat ook SO_4^{2-} , HCO_3^- , DOC en een kleine hoeveelheid NO_3^- . In de eerste ED stap werd gebruik gemaakt van zowel standaard kation uitwisselingsmembranen en monovalent selectieve anion uitwisselingsmembranen, i.e. een anion uitwisselingsmembranen met een extra polymeer-laag op het oppervlak (een dunne bovenlaag met minder

ammonium groepen, net zoals hierboven beschreven). Hier wordt het Cl^- effectief gescheiden van het NOM en meerwaardige zouten. Cl^- -ionen belanden in het diluaat (datgene dat de ion uitwisselingsmembranen passeert), NOM en meerwaardige zouten in het concentraat (datgene wat niet passeert). Gesuggereerd wordt dat de extra polymeer-laag dichter is wat zorgt voor een fysieke, sterische hindering voor grotere moleculen. De eerste ED stap verwijderde met name NO_3^- en Cl^- . De verwijderingspercentages bedroegen 97% en 85% respectievelijk. DOC werd in deze stap nauwelijks verwijderd, slechts 14%. In de tweede ED stap werd de concentraatstroom uit de eerste ED verder behandeld met standaard anion en kation uitwisselingsmembranen. Deze tweede ED stap resulteerde in een diluaatstroom met meerwaardige zouten, voornamelijk Na_2SO_4 , en een concentraatstroom met NOM. De tweede ED stap verwijderde overwegend anorganische componenten uit de NOM-rijke concentraatstroom. HCO_3^- en SO_4^{2-} werden in deze stap voor respectievelijk 99% en 82% verwijderd. DOC daarentegen had weer een relatief laag verwijderingspercentage, 32%. Middels deze tweetraps elektrodialyse kon NaCl met een zuiverheid van 82% teruggewonnen worden [32].

Naast NF hebben Van Linden et al. [24] ook **elektrodialyse** toegepast op het RO-brijn afkomstig van de waterzuivering in de petrochemische industrie (6,8 g/L NaCl en 35 mg/L NOM). Zowel een ED cel opgebouwd uit standaard kat- en anion uitwisselingsmembranen als een ED cel opgebouwd uit monovalente selectieve kat- en anion uitwisselingsmembranen werden onderzocht op het vermogen om NOM en NaCl te scheiden in RO-brijn. Beide ED opstellingen hielden 11% van de TDS tegen, wat impliceert dat een groot deel van het zout naar het concentraat wordt overgebracht. De retentie van humuszuren en TOC was respectievelijk 91% en 43% voor de ED cel op basis van standaard membranen en respectievelijk 98% en 65% voor de cel op basis van monovalent ion selectieve membranen. De humuszuren kunnen dus zeer goed gescheiden worden van NaCl middels ED. Naast scheiding op basis van grootte (sterische effecten) speelt (vervuiling door) adsorptie een rol in de NOM verwijdering door ED. Voor de anion uitwisselingsmembranen, monovalent selectief of niet, werd een verkleuring geobserveerd wat erop wees dat een deel van het NOM was geadsorbeerd op de anionmembranen. Een deel van NOM-retentie kan dus toegeschreven worden aan adsorptie [24].

2.2.6 ED in combinatie met andere technieken

Elektrodialyse + ultrafiltratie

Sun et al. [33] hebben **tweetrapselektrodialyse** gecombineerd met **ultrafiltratie (UF)** op pilotschaal voor het scheiden van NaCl en humusstoffen uit anionenwisselaar-brijn en opwerken van de stroom met de humusstoffen zodat deze ingezet kan worden als meststof. Het scheiden van NaCl en humusstoffen gebeurt in de elektrodialysestap. In de eerste ED stap wordt het NaCl naar het concentraat getransporteerd. De gegenereerde concentraatstroom bevatte ~15 w% NaCl en was geschikt voor het regenereren van het gebruikte anionenwisselaarshars. Ondanks dat zich in deze concentraatstroom nog een kleine hoeveelheid humusstoffen bevond, was de regeneratievermogen en de adsorptie na regeneratie vergelijkbaar met wanneer er een zuivere NaCl oplossing werd gebruikt. Het permeaat van de eerste ED stap bevatte naast een hoge concentratie humusstoffen nog 0,68 w% NaCl wat in de tweede ED stap verlaagd werd naar 0,49 w%. Het gevormde concentraat in deze stap werd teruggevoerd naar de eerste ED stap om dit concentraat te concentreren tot 15w% NaCl zodat ook dit ingezet kan worden voor de regeneratie van de ionenwisselaar. Het permeaat van de tweede ED stap werd middels UF geconcentreerd. De UF-concentraatstroom had een humusstoffenconcentratie groter dan 30 g/L en voldeed daarmee aan de Chinese standaard (NY1106-2010) voor humusstoffen in wateroplosbare meststoffen. Ook in deze stap kan de reststroom, in dit geval het permeaat, teruggevoerd worden naar de eerste ED stap om geconcentreerd te worden tot 15w% NaCl voor regeneratie. De concentraties van de zware metalen aanwezig in de resulterende oplossing met >30 g/L humusstoffen waren onder de limieten van de Chinese standaard (NY1110-2010). Om meststof te produceren van de teruggewonnen oplossing rijk aan humusstoffen werden N, P_2O_5 en K_2O toegevoegd. De verkregen meststof presteerde op meerdere aspecten, zoals het bladgroenkorrel- en stikstofgehalte van groene groente, beter dan conventionele meststof [33].

Monovalent selectieve elektrolyse + direct contact membraan destillatie

In een vervolgstudie hebben Haddad et al. [34] **monovalent selectieve ED (MSED)** gecombineerd met **direct contact membraandestillatie (MD)** voor het behandelen van ionenwisselaar-brijn. MD is een temperatuurgedreven membraanproces waarin membraanfiltratie gecombineerd wordt met destillatie. De te behandelen oplossing wordt verwarmd waardoor het aanwezige water verdampt tot waterdamp. Deze waterdamp kan vervolgens het membraan passeren (en condenseren tot water), terwijl de aanwezige verontreinigingen door het membraan worden tegengehouden. Op deze manier wordt het water van de verontreinigingen gescheiden [35]. Door de uit MSED verkregen NaCl oplossing te concentreren met direct contact membraandestillatie (DCMD) werd een NaCl oplossing geproduceerd welke beter geschikt was voor het regenereren van de ionenwisselaar door de relatief hoge NaCl-concentratie (85% recovery van de ion uitwisselingscapaciteit (IEC) t.o.v. 55% IEC-recovery wanneer enkel MSED werd toegepast (niet geconcentreerd)) en kon een deel van het water worden teruggewonnen. Binnen deze studie is voor de DCMD stap gekeken naar de invloed van de temperatuur van de NaCl oplossing en de configuratie van de DCMD cel. Zowel een conventionele configuratie met een warm en koud compartiment gescheiden door een hydrofoob polyvinylideenfluoride (PVDF) membraan, als een aangepaste configuratie waar het warme compartiment zich tussen twee koude compartimenten bevindt werden onderzocht. Ook in de aangepaste configuratie werden de verschillende compartimenten gescheiden door PVDF membranen. De transmembraanflux nam toe wanneer de temperatuur van de voedingsoplossing, de uit MSED verkregen NaCl oplossing, toenam van 60°C tot 80°C. De temperatuur verder verhogen tot 90°C gaf geen verbetering meer in de transmembraanflux. Wat betreft de configuratie van de DCMD cel resulteerde de aangepaste configuratie in hogere transmembraanfluxen. De in deze studie bepaalde optimale condities voor DCMD bedroegen dus een voedingsoplossingstemperatuur van 80°C en een DCMD cel waar het warme compartiment met de NaCl oplossing zich tussen twee koude compartimenten met ultra puur water bevindt. Onder deze omstandigheden kon de NaCl oplossing uit de MSED stap met 13,4 g/L Na en 0,34 mg/L DOC geconcentreerd worden tot een NaCl oplossing met 29,5 g/L Na en 0,35 mg/L DOC. Het permeaat bevatte na de membraan destillatie een kleine hoeveelheid natrium, 14 mg/L. De geconcentreerde NaCl oplossing was in staat om de ionenwisselaarcapaciteit van gebruikt ionenwisselaarhars te verhogen naar 85% in de regeneratie. Wanneer de NaCl oplossing verkregen uit de monovalent selectieve elektrolyse direct werd toegepast in de regeneratie kon een ionenwisselaarcapaciteit van 55% behaald worden. Het combineren van MSED met DCMD resulteert dus in een NaCl oplossing die vrijwel direct, met minimale toevoeging van zuiver NaCl, toegepast zou kunnen worden voor de regeneratie van de ionenwisselaar. Ook kan middels de nabehandeling met membraandestillatie water terug worden gewonnen [34].

Tabel 2-3 Overzicht van technieken welke, op basis van de literatuur, in staat zijn om zouten van NOM te scheiden. *Hier is gekeken naar lactoseverwijdering. Hoe deze inzichten zich vertalen naar NOM is onduidelijk.

Techniek	Reststroom afkomstig van	Zoutgehalte	Benodigde voorbehandeling	Scheidingsmechanisme	TRL _{NOM-zout}	Referentie
Nanofiltratie	RO	6,8 g/L NaCl	Concentreren indien recirculatie niet mogelijk is	Sterische effecten + elektrostatische interacties (Donnan exclusie) + dielektrische effecten (watermantel)	4	[24]
Keramische nanofiltratie	IEX ^a , RO ^b	5,8 – 58 g/L NaCl ^a , 6,8 g/L NaCl ^b		Sterische effecten + elektrostatische interacties (Donnan exclusie) + dielektrische effecten (watermantel)	4	[26] ^a , [24] ^b
Elektrodialyse (ED)	IEX ^a , RO ^b	90 g/L NaCl ^a , 6,8 g/L NaCl ^b		Elektrostatische interacties + sterische effecten	4	[30] ^a , [24] ^b
2-Staps ED	IEX	12,6 g/L Cl ⁻		Elektrostatische interacties + sterische effecten	6-7	[32]
Ion exchange	RO	6,8 g/L NaCl		Uitwisseling op basis van lading (elektrostatische interacties)	4	[24]
SALEX	RO	-	Verdamping + kristallisatie	Vaste stof-vloeistof extractie	4	[24]
ED + ultrafiltratie	IEX	9,53 w%	Vacuümfiltratie	Elektrostatische interacties (ED) + sterische effecten (ED, UF)	6-7	[33]
Monovalent selectieve ED + direct contact membraan destillatie	IEX	90 g/L		Elektrostatische interacties (MSD) + sterische effecten (MSD, DCMD) + verschil in dampdruk (DCMD)	4	[34]
EFC	Weipermeaat*	4,5 g/kg Cl ⁻	concentreren	Verskil in oplosbaarheid + verschil in dichtheid	6-7*	[29]

3 Aanpak

Binnen dit onderzoek zijn verschillende organische reststromen behandeld met superkritische water oxidatie en vergassing. Zowel organische reststromen uit de praktijk (verkregen via de partners) als synthetische organisch-houdende reststromen zijn onderzocht. In totaal hebben er twee rondes experimenten plaatsgevonden:

- Eerste experimentele ronde: batch vergassing/oxidatie van organische reststromen afkomstig van diverse sectoren (met oog op co-vergassing) en synthetische samples (gespiked RO-concentraat en gespiked MilliQ). Het sampleoverzicht en de experimentele methode voor deze experimenten zijn gegeven in Paragraaf 3.1.1 en Paragraaf 3.2.1-3.2.2, respectievelijk.
- Tweede experimentele ronde: batch vergassing van organische reststromen uit de watersector en synthetische samples, continue vergassing van PFAS-gespiked synthetische samples en batch oxidatie van een PFAS-gespiked synthetisch sample. Het sampleoverzicht en de experimentele methode voor deze experimenten zijn gegeven in Paragraaf 3.1.2-3.1.3 en Paragraaf 3.2.3-3.2.5, respectievelijk.

3.1 Sample-overzicht en samplevoorbereiding

3.1.1 Batch SKWO-experimenten van organische reststromen afkomstig van diverse sectoren

In dit onderzoek zijn verschillende organische reststromen, zowel vloeibare als vaste, onderworpen aan een behandeling met superkritisch water met als doel het afbreken van de aanwezige organische microverontreinigingen (OMV's) en het produceren van bruikbaar syngas. De verschillende partners binnen dit project, zie Tabel 3-1, hebben samples aangeleverd van organische reststromen die binnen hun proces gevormd worden. Vervolgens is bij KWR het droog- en gloeirest bepaald voor alle samples bij 105°C en 550°C, respectievelijk. Op basis van de hieruit verkregen organisch- en anorganisch gehalten, zie Tabel 3-1, zijn de samples onderverdeeld in 2 groepen:

- **Groep 1:** hoog-organische samples met een organisch-gehalte >10%
- **Groep 2:** laag-organische samples met een organisch-gehalte <10%

Om te bepalen welke OMV's er aanwezig zijn in de vaste samples voor de superkritische waterbehandeling zijn deze samples ontsloten door SCW Systems. Hiervoor werd het vaste materiaal vermalen waarna 5 g vermalen sample gemengd werd met 75 mL ultra-puur water (MilliQ-water, gedemineraliseerd water vrij van organisch koolstof (TOC < 10ppb) en gefiltreerd over 0,45 µm). Na overnacht roeren werd het mengsel eerst middels de zwaartekracht gefiltreerd over een Whatman 597 filter en vervolgens over een 0,45 µm syringefilter (ook middels zwaartekracht), zie Bijlage I. Voor de samples HVC-CWW, HVC-CWC en DWG-ACS (zie Tabel 3-1) was het vermalen alvorens het mengen met ultra-puur water niet nodig, deze werden direct gemengd met ultra-puur water. Het PWN-IXR sample, de ionenwisselaars resin, is gedroogd met behulp van adsorberend papier voor 24 uur voor dat het gemengd werd met ultra-puur water. De vloeibare samples en de emulsies, welke niet ontsloten hoefden te worden, werden enkel middels de zwaartekracht over een 0,45 µm syringefilter gefiltreerd. Deze polaire extractie werd uitgevoerd bij 25°C. De resulterende filtraten (samples voor SKW-behandeling) werden geanalyseerd middels LC-HRMS door KWR. Voor elk sample is een non-target screening uitgevoerd om de aanwezige level 1 en level 2 OMV's te identificeren. Level 1 verbindingen refereren naar verbinding waarvan er 100% zekerheid is over de identiteit van de verbinding doordat het signaal overeenkomt met signaal van de referentiestandaard voor deze verbinding. Op basis van de referentiestandaard kan dan ook een inschatting worden gemaakt over de concentratie voor de level 1 verbindingen. Voor Level 2 is er ~95% zekerheid over de identiteit, voor deze

verbindingen is er een match met spectra uit de OMV database. Doordat er geen referentiestandaarden zijn voor de level 2 verbindingen, kan er geen inschatting van de concentratie worden gemaakt. Wel kan er gekeken worden naar de signaalsterkte. Voor de OMV's waar referentiestandaarden voor beschikbaar waren (level 1 verbindingen), werden concentratiebepaling gedaan voor de verschillende samples, de zogenoemde target screening van de non-target screening (TS-NTS).

Naast de OMV-afbraak in verschillende samples van de partners is er ook gekeken naar de afbraak van specifieke OMV's in gespiked RO concentraat (afkomstig van PWN) en gespiked MilliQ water. Het RO concentraat werd gespiked met 100 ng/L PFAS, 5 µg/L OMV's, 25 µg/L HILIC en 50 µg/L TFA. De verbindingen die onder PFAS, OMV's en HILIC vallen, zijn gegeven in Bijlage II. Dit zijn relatief lage concentraties om zo dicht mogelijk bij representatieve OMV-concentraties te blijven voor (gemiddeld) RO concentraat afkomstig uit oppervlaktewaterbehandeling. Voor het MilliQ samples zijn hogere concentraties gespiked: 1 µg/L PFAS, 10 µg/L OMV's, 50 µg/L HILIC en 50 µg/L TFA. Voor beide samples is er een LC-HRMS analyse uitgevoerd door KWR (samples voor SKW-behandeling), waarbij middels doelstofanalyses de concentraties voor de specifieke componenten zijn bepaald.

Tabel 3-1 Sample overzicht van de samples ontvangen van de samenwerkingspartners voor de experimenten met superkritisch water

Sample	Partner	Samplenaam	vaste stof/vloeistof	Droogstof-gehalte (%)	Organisch-gehalte (%)	Anorganisch-gehalte (%)	TOC (mg/L)
Glycerol afkomstig uit industrieel effluent	SCW systems	SCW-GLY	Emulsie	-	-	-	197520
Raster-residu uit de rioolwaterzuivering	AquaMinerals	AQM-SCR	Vaste stof	92,90%	83,25%	9,65%	-
Zeef-residu uit de rioolwaterzuivering	AquaMinerals	AQM-SIE	Vaste stof	93,10%	85,48%	7,62%	-
Fijn plastic uit de algemene afvalverwerking	HVC	HVC-PLA	Vaste stof	68,80%	59,80%	9,00%	-
Organische natte fractie uit de algemene afvalverwerking	HVC	HVC-OWF	Vaste stof	41,40%	24,50%	16,90%	-
Compost afvalwater uit de algemene afvalverwerking	HVC	HVC-CWW	Slib	23,30%	10,00%	13,30%	-
Gecentrifugeerd compost afvalwater uit de algemene afvalverwerking	HVC	HVC-CWC	Slib	14,40%	9,43%	4,97%	-
IEX resin gebruikt in oppervlaktewaterbehandeling	PWN	PWN-IXR	Vaste stof	37,40%	37,01%	0,39%	-
Natuurlijk organisch afval	HHSK	HHSK-MOW	Vaste stof	26,40%	21,97%	4,43%	-
Condensaat van slibverbranding uit de rioolwaterzuivering	HVC	HVC-CSI	Emulsie	0,03%	0,03%	0,00%	1475
Gebruikt regeneratievloeistof voor actief kool uit de oppervlaktewaterzuivering	Evides	EVI-ACR	Vloeistof	0,26%	0,06%	0,20%	207,5
Aluminium-coagulatieslib uit de oppervlaktewaterbehandeling	De Watergroep	DWG-ACS	Vaste stof	13,70%	5,13%	8,57%	-
RO concentraat van rioolwater-effluent	AquaFin	AQF-ROC	Vloeistof	0,25%	0,07%	0,18%	39
Gebruikt regeneratievloeistof voor anion IEX uit de oppervlaktewaterzuivering	PWN	PWN-AER	Vloeistof	2,45%	0,08%	2,37%	540
RO concentraat van oppervlaktewater	PWN	PWN-ROC	Vloeistof	0,25%	0,03%	0,22%	17
RO concentraat van oeverfiltraat	Oasen	OAS-ROC	Vloeistof	0,23%	0,07%	0,16%	14
Ultrapuur water (blanco)	-	KWR-UPW-SCW	Vloeistof	-	-	-	<0,2

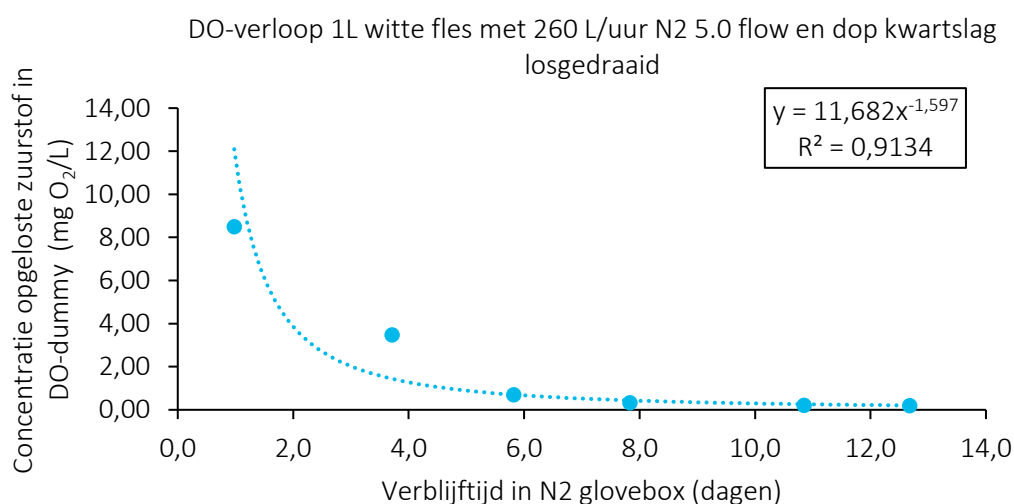
3.1.2 Batch SKWV-experimenten

In de tweede experimentele ronde zijn SKWV batchexperimenten uitgevoerd met twee synthetische samples (gespiked anaeroob MilliQ en gespiked anaeroob RO-concentraat) en twee samples uit de praktijk (schuim afkomstig van de schuimfractionering van RO-concentraat en ethanolregeneraat van een actief koolfilter), zie Tabel 3-2.

Tabel 3-2 Overzicht van samples voor de tweede set experimenten waarin de samples superkritisch vergast zijn in batch-modus.

Sample	Samplenaam	Matrix	Spike
Blanco	MQW-BTS-IPA	Anaeroob MilliQ met 0,4 v% IPA	Geen spike
Schuim afkomstig van schuimfractioneringsexperimenten met RO concentraat	PWN-FFC	RO-concentraat	100 ng/L PFAS, 50 µg/L TFA, 50 µg/L TFMS, 25 µg/L HILIC en 5 µg/L OMV's
Ethanolregeneraat van actief koolfilter	EVI-ETH	>95% EtOH	Geen spike, bevat circa 200 µg/L PFAS-totaal
Gespiked anaeroob MilliQ	MQW-OMV-IPA	Anaeroob MilliQ met 0,4 v% IPA	1 µg/L PFAS, 50 µg/L HILIC, 10 µg/L OMV's en 50 µg/L TFA
Gespiked anaeroob RO-concentraat	ROC-OMV-IPA	Anaeroob RO-concentraat met 0,4 v% IPA	350 µg/L individueel PFAS, 350 µg/L TFA, 350 µg/L TFMS, 50 µg/L HILIC en 10 µg/L OMV's

Voor SKWV is het van belang dat er geen opgelost zuurstof in het sample aanwezig is (zie Paragraaf 2.1 en 4.1). Bovenstaande samples zijn dan ook anaeroob gemaakt door deze voor >12 dagen in een glovebox onder N₂-atmosfeer te laten staan. Middels een dummy sample (MilliQ in eenzelfde type monsterfles als de samples) is het DO-verloop in de tijd gemeten, zie Figuur 3-1. Er is aangenomen dat het DO-verloop in de echte samples vergelijkbaar is geweest. Na transport naar SCW zijn de samples weer in de glovebox geplaatst onder N₂-atmosfeer voor tenminste 4 dagen. Voorafgaand aan de experimenten werd het DO-gehalte eveneens gemeten om te controleren of de samples anaeroob waren.



Figuur 3-1 Verloop van opgelost zuurstof (DO) in MilliQ water in een specifieke monsterfles (met de dop een kwartslag opengedraaid) welke in de glovebox gehouden is met een 260 L/uur stikstoftlow.

Daarnaast is er aan de samples MQW-BTS-IPA, MQW-OMV-IPA en ROC-OMV-IPA 0,4 v% isopropylalcohol (IPA) toegevoegd welke fungeert als een 'zuurstof-afvanger', meer specifiek een OH· scavenger [36]. Mocht er tijdens de experimenten onverhoopt toch zuurstof aanwezig raken, zorgt deze 0,4v% IPA voor een dusdanige concentratie aan organische stoffen dat theoretisch maximaal 0,9% van elke OMV door SKWO kan worden

afgebroken wanneer de headspace zuurstofvrij is (eenzelfde berekening als in Paragraaf 4.1 beschreven). IPA vangt de OH-radicalen af die door zuurstof gevormd worden (zie reactie 11 in Tabel 2-2) en van belang zijn voor de oxidatiereactie. IPA wordt geoxideerd door deze OH-radicalen waardoor de aanwezige OMV's nauwelijks meer geoxideerd kunnen worden (OH-radicalen zijn opgebruikt door IPA).

3.1.3 Continue SKWV-experimenten

Naast de batchexperimenten zijn in de tweede experimentele ronde ook continue SKWV-experimenten uitgevoerd. De samplevoorbereiding is gelijk aan die van de batch SKWV-experimenten beschreven in Paragraaf 3.1.2. Om te testen of het toevoegen van IPA invloed heeft op de afbraak tijdens SKWV zijn er tijdens de continue SKWV-experimenten dezelfde samples met en zonder IPA vergast. Het sample overzicht is gegeven in Tabel 3-3. In totaal zijn er vier verschillende startsamples vergast, twee blanco's (MQW-BNT en MQW-BNT-IPA) en twee PFAS-gespikede samples (MQW-PFAS en MQW-PFAS-IPA), bij twee verschillende reactietijden (55 seconden en 130 seconden). Zo wordt ook inzicht verkregen in de invloed van de reactietijd op de afbraak van PFAS. 130 seconden was de langst mogelijke reactietijd waarbij de continue SKWV-reactor naar behoren bedreven kon worden. Vandaar dat gekozen is voor 130 seconden reactietijd en een half zo'n lange reactietijd (55 seconden).

Tabel 3-3 Sample overzicht van de samples die in de tweede set experiment met continue SKWV behandeld zijn.

Sample	Samplenaam	Startsample	Matrix	Spike	Reactietijd [s]
Blanco met IPA	MQW-BNT-IPA-130secRT	MQW-BNT-IPA	Anaeroob MilliQ met 0,4 v% IPA	Geen spike	130
Gespiked anaeroob MilliQ met IPA	MQW-PFAS-IPA-130secRT	MQW-PFAS-IPA	Anaeroob MilliQ met 0,4 v% IPA	350 µg/L individueel PFAS, 350 µg/L TFA en 350 µg/L TFMS	130
Blanco met IPA	MQW-BNT-IPA-55secRT	MQW-BNT-IPA	Anaeroob MilliQ met 0,4 v% IPA	Geen spike	55
Gespiked anaeroob MilliQ met IPA	MQW-PFAS-IPA-55secRT	MQW-PFAS-IPA	Anaeroob MilliQ met 0,4 v% IPA	350 µg/L individueel PFAS, 350 µg/L TFA en 350 µg/L TFMS	55
Blanco zonder IPA	MQW-BNT-130secRT	MQW-BNT	Anaeroob MilliQ	Geen spike	130
Gespiked anaeroob MilliQ zonder IPA	MQW-PFAS-130secRT	MQW-PFAS	Anaeroob MilliQ	350 µg/L individueel PFAS, 350 µg/L TFA en 350 µg/L TFMS	130
Blanco zonder IPA	MQW-BNT-55secRT	MQW-BNT	Anaeroob MilliQ	Geen spike	55
Gespiked anaeroob MilliQ zonder IPA	MQW-PFAS-55secRT	MQW-PFAS	Anaeroob MilliQ	350 µg/L individueel PFAS, 350 µg/L TFA en 350 µg/L TFMS	55

3.2 Experimentele methode

3.2.1 Batch SKWO van organische reststromen afkomstig van diverse sectoren

De superkritisch water vergassing/oxidatie batchexperimenten zijn uitgevoerd door SCW Systems. Voor elk experiment werd de reactor driemaal gewassen met een aceton/ethanol mengsel (verwijdering van verontreinigingen van het voorgaande sample). Wanneer de reactor voor een vast sample gebruikt was, werd de reactor na het aceton/ethanol mengsel met water, zeep en een borstel gewassen. De reactor werd vervolgens driemaal geflusht met ultra-puur water, twee à drie maal gewassen met high-grade methanol en vervolgens nog een maal geflusht met ultra-puur water. Deze schoonmaakprocedure werd uitgevoerd om verontreiniging van het te vergassen sample met restanten van de voorgaande samples en de schoonmaakprocedure (met organische oplosmiddelen) te voorkomen. Tussen de experimenten met verschillende samples werd een superkritisch water

behandeling uitgevoerd met ultra-puur water in de reactor als extra was-stap (verwijdering van restanten organisch oplosmiddel uit de schoonmaakprocedure). Het sample werd geladen op de weegschaal waarna de reactor werd gesloten en met N₂-gas onder overdruk werd gebracht (130-150 bar). De druk werd vervolgens verlaagd naar 100 bar door het ventiel kort open te draaien. De reactor werd tot superkritische condities gebracht, 625°C en 221-260 bar, en hier 5 minuten lang gehouden. De reactor werd verwijderd uit de oven en na afkoelen werd de reactor geopend. De gecondenseerde vloeistof werd overgebracht naar een monsterpotje en vervolgens bij KWR geanalyseerd met LC-HRMS (samples na SKWO). Met de non-target screening werden de aanwezige level 1 en level 2 OMV's geïdentificeerd. Voor de OMV's waar referentiestandaarden voor beschikbaar waren (level 1 verbindingen), werden eveneens indicatieve concentratiebepaling gedaan (target screening (TS)). Omdat in de non-target/target screening intensiteiten worden gemeten, is het niet mogelijk om een exacte concentratiebepaling uit te voeren. Het is voor deze samples dus niet desastreus wanneer er tijdens de superkritische water behandeling een overdruk heeft plaatsgevonden waardoor het overdruk-ventiel is open gegaan.

Om de verschillende samples te behandelen met een vergelijkbare superkritische waterbehandeling, is het van belang om naast het toepassen van dezelfde temperatuur en druk ook een vergelijkbare ratio tussen organische stoffen en water te hebben voor de verschillende samples. Om deze reden zijn de hoog-organische samples (groep 1) zo verdund dat de te vergassen samples een organisch-gehalte van ~10% hadden, zie Bijlage I voor de exacte gewichten. De laag-organische samples (groep 2) zijn onverdund vergast.

Voor de synthetische samples, het gespiked RO concentraat (KWR-ORO) en gespiked MilliQ (KWR-MQS), zijn de samples onverdund vergast. Voor deze samples (samples na SKWO) is een target screening gedaan waarbij exacte concentraties gemeten worden voor de doelstoffen. Voor deze samples is dan ook gezorgd dat er geen overdruk heeft plaatsgevonden tijdens de superkritische waterbehandeling.

3.2.2 Batch SKWV HVC-PLA en HVC-OWF voor het bepalen van de gassamenstelling

Voor de hoog-organische samples afkomstig uit de algemene afvalverwerking, fijn plastic (HVC-PLA) en organische natte fractie (HVC-OWF), zijn extra batch SKWV-experimenten uitgevoerd voor het bepalen van de gascompositie voor deze samples. Voor het HVC-PLA-B sample is aan 1 gram plastics 4 gram water toegevoegd en is de samplecontainer 5 maal op overdruk gebracht met N₂ en afgelaten om de zuurstof in de headspace van de reactor te verwijderen voor de behandeling met superkritisch water. Voor het HVC-OWF sample is 3,7 gram materiaal gebruikt zonder hieraan extra water toe te voegen. De reactiecondities waren hetzelfde als in voorgaande batch experimenten: 625°C en 221-250 bar druk met een verblijftijd van 5 minuten. Hoeveel gas er gevormd werd tijdens de batch experimenten kon niet bepaald worden doordat de maximale druk tijdens de experimenten overschreden werd waardoor de overmaat aan gas via het overdrukventiel wegstroomt. De gassamenstelling is gemeten door SCW systems middels GC-metingen.

Doordat de headspace zuurstofvrij is gemaakt en het hoog organische samples betreft, kan aangenomen worden dat er sprake is van superkritisch water gedeeltelijke oxidatie en/of superkritische water vergassing.

3.2.3 Batch SKWV

De batch SKWV-experimenten werden uitgevoerd door SCW Systems. De reactor waarin de experimenten plaatsvonden is gegeven in Figuur 3-2. Het betreft een dubbele reactor waarin elk reactor-onderdeel gevuld is met hetzelfde sample om zo in totaal ~20 g aan sample te kunnen vergassen in een batch experiment, zie Bijlage I. voor de exacte gewichten. Alvorens een batchexperiment werd uitgevoerd, werd de reactor grondig schoongemaakt. Hiervoor werden alle individuele onderdelen eerst met kraanwater, zeep en een borstel gereinigd (fysieke reiniging). Na het afspoelen met voldoende kraanwater werd de reactor twee maal gespoeld met ultrapuur water voor het verwijderen van zouten en vervolgens met high-grade methanol voor het verwijderen van organisch materiaal. Het overtollig high-grade methanol werd verwijderd door de reactor twee maal te

spoelen met ultrapuur water. Na deze reinigingsprocedure werd de reactor via de vacuümsluis overgebracht naar een glovebox onder N₂-atmosfeer (zonder de introductie van zuurstof).



Figuur 3-2 Batch-vergassingsreactor van SCW Systems. Deze reactor is gebruikt voor de batch SKWV-experimenten.

Wanneer de reactor volledig droog was, werd het DO-gehalte van het desbetreffende sample gemeten met een Hach HQ2100 portable DO-meter (meetbereik 0-50 mg/L O₂ [37]), zie Tabel 3-4 voor de gemeten DO-gehalten. Beide reactor-onderdelen werden onder N₂-atmosfeer in de glovebox gevuld met sample, gewogen om de toegevoegde hoeveelheid sample te bepalen (zie Bijlage I) en vervolgens gesloten. Het onder N₂-atmosfeer laden van de reactor met anearoob sample zorgt ervoor dat er geen zuurstof wordt geïntroduceerd in de superkritische water fase tijdens de vergassing.

Tabel 3-4 Gerapporteerde DO-gehalte voor de batch SKWV-experimenten.

Sample	DO-level at start of experiment (mg/L)
MQW-BTS-IPA-A	0,04
MQW-BTS-IPA-B	0,05
PWN-FFC-A	0,03
PWN-FFC-B	0,06
EVI-ETH	0,04
MQW-OMV-IPA-A	0,07
MQW-OMV-IPA-B	0,1
ROC-OMV-IPA-A	0,02
ROC-OMV-IPA-B	0,04

De reactor werd onder voordruk gebracht met N₂ waarna de reactor op superkritische condities werd gebracht (625°C en >221 bar). Na 5 minuten op superkritische condities werd de reactor uit de oven gehaald en afgekoeld aan de omgeving. Het geproduceerde syngas werd opgevangen en geanalyseerd middels de GC van SCW Systems. Het gecondenseerde sample werd overgegoten in PFAS-vrije monsterflesjes en geanalyseerd door KWR met LC-HRMS op PFAS (inclusief TFA en TFMS), OMV's en HILIC verbindingen.

Om met zekerheid vast te stellen dat de PFAS aanwezig in de samples niet aan de wanden van de reactor hecht is voor de MQW-BTS-IPA en MQW-OMV-IPA samples direct na het vergassingsexperiment gespoeld met 10 mL ultrapuur methanol. Deze methanolfractie is opgevangen en door KWR geanalyseerd is op PFAS met LC-HRMS. Mocht de PFAS zich aan de reactorwand gehecht hebben dan zal de methanolfractie PFAS bevatten en wordt dit terug gemeten. Methanol is het gebruikelijke organische oplosmiddel voor PFAS bij het LMC-lab van KWR door de goede oplosbaarheid van PFAS in methanol (zie bijvoorbeeld ook Meng et al. [38] waarin een PFOS-oplosbaarheid in methanol van 37,1 g/L wordt gerapporteerd).

De batch-vergassing zijn in de volgende volgorde uitgevoerd door SCW:

1. PWN-FFC
2. MQW-BTS
3. MQW-OMV
4. ROC-OMV
5. EVI-ETH

3.2.4 Batch SKWO MilliQ met 350 µg/L individueel PFAS

Tijdens de continue SKWV-experimenten (Paragraaf 3.2.5) is door SCW Systems nog een batch oxidatie uitgevoerd met hetzelfde startwater als de MQW-PFAS continue SKWV-experimenten (350 µg/L individueel PFAS, 350 µg/L TFA en 350 µg/L TFMS), maar dan met opgelost zuurstof aanwezig (8,4 mg/L). Hiervoor werd dezelfde schoonmaakprocedure toegepast als beschreven in Paragraaf 3.2.3. De reactor werd onder **aerobe** omstandigheden geladen (niet in de glovebox), onder voordruk gebracht met N₂ en op superkritische condities gebracht (625°C en >221 bar). Na 2,5 minuten bij superkritische condities werd de reactor uit de oven gehaald. Na afkoeling werd het sample overgebracht naar een PFAS-vrije monsterfles. In totaal is er 18,5 g aeroob MQW-vergast, resulterend in 9,3 g geoxideerd sample. Dit MQW-PFAS-OX sample werd geanalyseerd met PFAS-doelstofanalyse, fluoride-concentratie (IC), ¹⁹F-NMR en non-target screening.

3.2.5 Continue SKWV

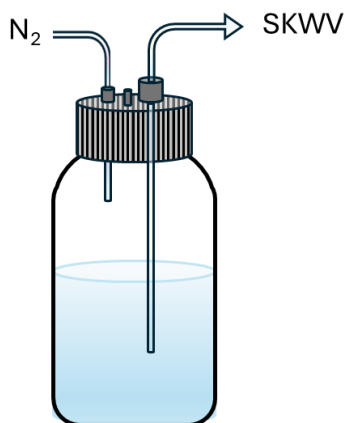
Continue vergassing van PFAS-ge-spiked MilliQ werd uitgevoerd in de labschaal continue vergasser van SCW Systems. De samples werden, net als de batch-vergassingssamples, bewaard in een glovebox onder N₂-atmosfeer. De continue reactor werd voorafgaand aan de experimenten schoongemaakt met de 'magic mix 2.0', het confidentiële reinigingsmengsel van SCW Systems. Het DO-gehalte van de anaerobe MilliQ sample werd gecheckt waarna het sample superkritisch vergast werd door deze naar superkritische condities te brengen (625°C en >221 bar). Tabel 3-5 geeft de gemeten DO-gehalten voor de verschillende samples. Om de samples anaeroob te houden tijdens de experimenten werd het sample onder N₂-atmosfeer gehouden door constant stikstof toe te voegen, zie Figuur 3-3.

Tabel 3-5 Gerapporteerde DO-gehalte voor de continue SKWV-experimenten.

Startsample	DO-level aan het begin van het experiment [mg/L]
MQW-BNT	0,09
MQW-BNT-IPA	0,09
MQW-PFAS	0,08
MQW-PFAS-IPA	0,09

Na het schoonmaken werd er eerst MilliQ vergast bij 55 seconden reactietijd. Na 60 minuten vergassen (om tot stabiele vergassingscondities te komen) werd het sample opgevangen in een PFAS-monsterfles tot een volume van circa 100 mL bereikt was. Vervolgens werd het blanco sample zonder IPA (MQW-BNT) vergast bij 130 seconden reactietijd. Dit sample werd onder anaerobe condities aan de reactor gevoerd (Figuur 3-3). Wanneer steady state bereikt was, werd het sample opgevangen in een lege PFAS monsterfles totdat ~200 mL samplevolume bereikt

werd. Het gevormde gas werd opgevangen in een 'gaszak' en geanalyseerd met GC door SCW Systems. Daarna werd circa 50 mL sample opgevangen in een PFAS monsterfles welke gevuld was met 25 mL 0,01M KOH oplossing in MilliQ. Het hierbij geproduceerde gas werd apart opgevangen en geanalyseerd met GC door SCW. Vervolgens werd de flow aangepast zodat de reactietijd 55 seconden bedroeg. Ook hiervoor werd in steady state ~200 mL opgevangen in een lege PFAS monsterfles. Het gas werd opgevangen in een gaszak en geanalyseerd door SCW Systems. Vervolgens werd ~50 mL opgevangen in 25 mL 0,01M KOH.



Figuur 3-3 Gebruikte opstelling om samples anaeroob te houden tijdens continue SKWV-experimenten.

Bovenstaande procedure werd herhaald voor het blanco sample met IPA (MQW-BNT-IPA), het PFAS-gepikede sample zonder IPA (MQW-PFAS) en het PFAS-gepikede sample met IPA (MQW-PFAS-IPA). Tussen elk sample werd schoongemaakt met de 'magic mix 2.0' gevolgd door de vergassing van MilliQ voor 60 minuten. Dit resulteerde in totaal in samples, voor elk van de samples gegeven in Tabel 3-3 één sample opgevangen in een lege PFAS monsterfles en één sample opgevangen in 0,01M KOH.

4 Resultaten en discussie

Dit hoofdstuk beschrijft de resultaten van de experimenten uit de twee experimentele rondes inclusief de discussie van de resultaten in vijf sub-paragrafen:

- Paragraaf 4.1 beschrijft het belang van anaerobe condities voor SKWV van reststromen met een laag organisch gehalte zoals RO-concentraat.
- Paragraaf 4.2 beschrijft de resultaten van de SKWO batchexperimenten (samples van diverse sectoren en synthetische samples, eerste experimentele ronde)
- Paragraaf 4.3 behandelt de resultaten van de SKWV batchexperimenten (samples uit de watersector en synthetische samples, tweede experimentele ronde)
- Paragraaf 4.4 vergelijkt batch SKWO met batch SKWV (resultaten uit eerste en tweede experimentele ronde)
- Paragraaf 4.5 behandelt de resultaten van de continue SKWV experimenten (synthetische samples, tweede experimentele ronde)

4.1 Implicaties verhouding aanwezige hoeveelheid organische stoffen en zuurstof (SKWO/SKWV batchexperimenten)

Doordat de reactor tijdens de eerste batchexperimenten (vergassing/oxidatie) (beschreven in Paragraaf 3.2.1 en 3.2.2) niet zuurstofvrij is gemaakt alvorens deze op superkritische condities werd gebracht, kan er niet gesproken worden van SKWV. In SKWV is het gebruikelijk om een N₂-flush zoals beschreven in [39] toe te passen of de reactor eerst vacuüm te trekken [40] om zuurstof te verwijderen. In de luchtlaag bevindt zich relatief veel zuurstof ten opzichte van de hoeveelheid organische stoffen in het relatief kleine samplevolume (zie hieronder). Daarnaast is het DO-gehalte (Dissolved Oxygen) in water ook relatief hoog in vergelijking met de aanwezige hoeveelheid organische stoffen (zie ook hieronder). Het is dus waarschijnlijk dat (een deel van) de verbindingen wordt geoxideerd en we dus spreken over superkritisch water oxidatie (SKWO) of superkritisch water gedeeltelijke oxidatie (SKWGO).

Voor de synthetische samples (KWR-ORO en KWR-MQS) is er aan de hand van de gemeten concentraties OMV's voor de behandeling met superkritisch water berekend hoeveel zuurstof er theoretisch nodig zou zijn om alle aanwezige organische componenten te oxideren. Met de hoeveelheid zuurstof die aanwezig was tijdens de experimenten, zuurstof in de headspace van de reactor en opgelost zuurstof in het sample, is de theoretische verwijdering door SKWO bepaald (zie berekening in Bijlage III). Het minimale verwijderingspercentage uit deze berekening bedraagt 41706%. Kortom, er was meer dan genoeg zuurstof aanwezig om superkritische oxidatie te faciliteren. Daarnaast is de theoretische verwijdering door SKWO bepaald wanneer de headspace zuurstofvrij is en er alleen sprake is van opgelost zuurstof in het sample. Ook dan is het minimale verwijderingspercentage wat uit de berekening volgt >100%, namelijk 335%. In conclusie, de samples bevatten dus relatief zeer weinig organische stoffen waardoor zelfs het DO-gehalte al zo hoog is dat in theorie alle aanwezige organische verbindingen door SKWO afgebroken kunnen worden. Er is dus geen sprake van enkel SKWV en dus kunnen de behaalde resultaten niet toegeschreven worden aan SKWV. De resultaten laten het effect zien van de behandeling met SKW(G)O.

Om SKWV te testen op afbraak van OMV's is het dus niet alleen essentieel dat de headspace van de reactor zuurstofvrij is, ook het sample moet anaeroob zijn om de mogelijkheid tot aanzienlijke afbraak door SKWO uit te kunnen sluiten. De resultaten van deze eerste vergassing/oxidatie batchexperimenten (hierna oxidatie experimenten genoemd) zijn beschreven in het eerste deel van dit hoofdstuk (4.2). In de tweede experimentele

ronde zijn de samples anaeroob gemaakt en is SKWV getest. Deze resultaten staan beschreven in Paragraaf 4.3 en 4.5.

4.2 Batch SKWO-experimenten

4.2.1 Samples van partners

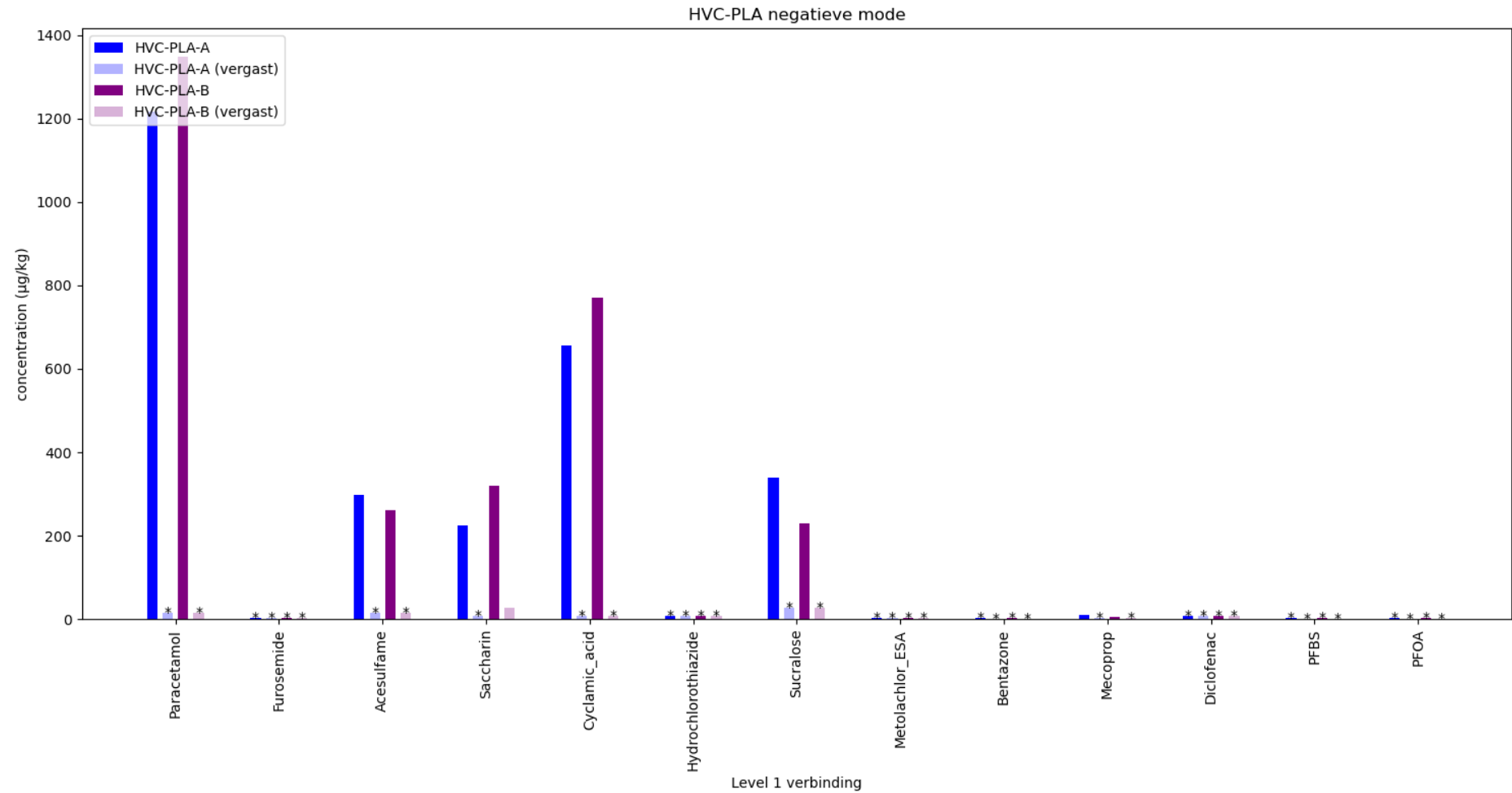
Target-Screening (TS)

De resultaten van de TS zijn samengevat in Tabel 4-1. Voor elk sample zijn de concentraties, welke bepaald zijn aan de hand van de referentiestandaarden, geplot voor zowel de negatieve als de positieve mode, zie Bijlage IV. Deze concentraties zijn gecorrigeerd, oftewel, voor elk sample is de concentratie teruggerekend naar 5 g samplegewicht(het ingaande samplegewicht (voor SKWO behandeling)). Tijdens de superkritische waterbehandeling wordt een waterfase gevormd. Echter, deze waterfase heeft niet altijd hetzelfde gewicht als het ingaande sample. De gemeten concentratie na de behandeling correspondeert met een ingaand samplegewicht van 5 g en dus moet, voor een eerlijk vergelijk, de concentratie teruggerekend worden naar 5 g. Wanneer dit niet gedaan wordt, resulteert de verandering in gewicht in hogere concentratie organische stoffen dan daadwerkelijk aanwezig is. Figuur 4-1 en Figuur 4-2 geven de concentraties gemeten voor sample HVC-PLA. De asterisk (*) geeft aan dat de bepaalde concentratie zich onder de analysegrens bevond. Voor dit sample zagen we dat voor de negatieve mode componenten paracetamol, acesulfame, saccharin, cyclamic acid, sucralose en mecoprop zich voor de behandeling met superkritisch water in beide duplo's boven de analysegrens bevonden. Na de behandeling met superkritisch water was de concentratie voor al deze componenten, op mecoprop na, in beide duplo's een factor $>2,0$ lager⁶. Voor deze componenten kan geconcludeerd worden dat de behandeling met superkritisch water in staat was om de genoemde componenten af te breken. Verbindingen die in beide duplo's voor de behandeling een concentratie boven de analysegrens hadden en na de behandeling een concentratie hadden die minstens een factor twee lager was dan voor de behandeling, oftewel de verbindingen die werden afgebroken, zijn weergegeven in groen in Tabel 4-1. Mecoprop was in beide duplo's voor de behandeling aanwezig in concentraties boven de analyse grens en de concentratie werd in beide duplo's verlaagd door SKWO-behandeling. Echter, de afname in duplo B was slechts een factor 1,6, wat binnen de spreiding van de analyse kan liggen. Er kan dus niet met zekerheid gezegd worden dat deze verbinding afgebroken werd door SKWO. Deze verbindingen zijn weergegeven in grijs in Tabel 4-1. Verbindingen die zowel voor als na de behandeling met superkritisch water in concentraties onder de analysegrens aanwezig waren, zijn ook weergegeven in grijs. Evenals de verbindingen waarvan de analysegrens na de behandeling hoger lag dan de gemeten concentratie voor de behandeling. Over deze verbindingen kan ook geen uitspraak gedaan worden of deze afgebroken (of mogelijk zelfs gevormd) werden tijdens SKWO.

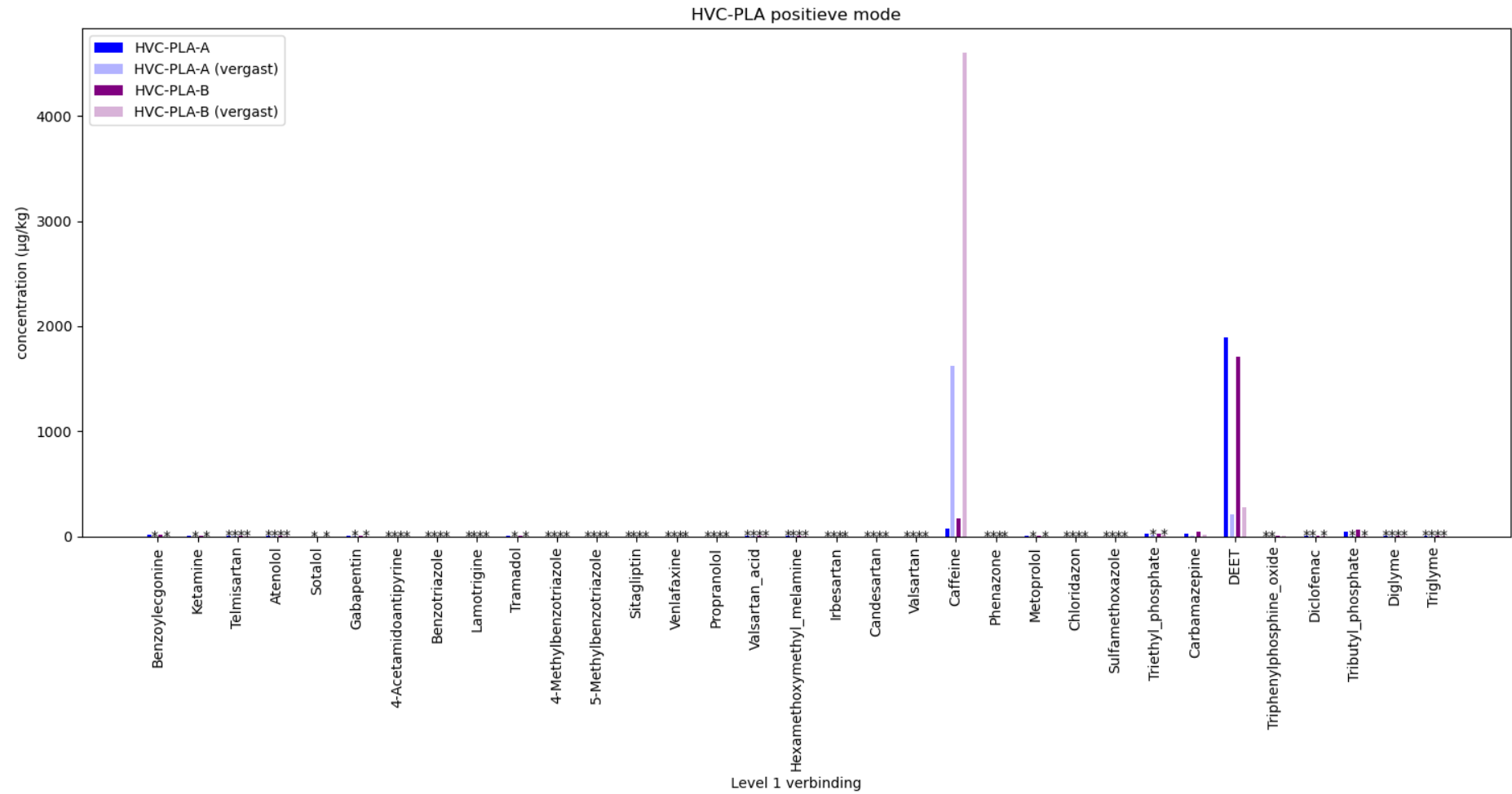
Voor de positieve mode componenten zien we dat benzoylecgonine, ketamine, sotalol, gabapentin, tramadol, cafeïne, metoprolol, triethyl-phosphate, carbamazepine, DEET en tributyl-phosphate voor de behandeling een concentratie hoger dan de analysegrens hadden in beide duplo's. In beide duplo's nam de concentratie van cafeïne met een factor $>2,0$ toe. Cafeïne werd dus ofwel gevormd tijdens de behandeling of is als verontreiniging geïntroduceerd. Mogelijk gevormde verbindingen/verontreinigingen zijn aangegeven met rood in Tabel 4-1. Voor solatol gold dat de analysegrens na de behandeling hoger lag dan de gemeten concentratie voor de behandeling en dus kan er geen uitspraak gedaan worden over afbraak of vorming. Voor gabapentin en triethyl-phosphate gold dat voor één van de duplo's de afname in concentratie kleiner was dan een factor 2,0. Ook voor deze verbindingen kan geen conclusie getrokken worden wat betreft afbraak of vorming door de behandeling met superkritisch water. De andere aanwezige verbinding werden afgebroken (de concentratie nam af met minstens een factor 2,0), waarbij het grootste deel werd afgebroken tot onder de analysegrens.

⁶ Dat de concentratie met een factor $>2,0$ moet afnemen voor verwijdering is gebaseerd op het advies van Dennis Vughs, expert op het gebied van target en non target screening.

Voor alle samples is op bovenstaande manier nagegaan welke verbindingen voor de superkritisch water behandeling in beide duplo's aanwezig waren boven de analysegrens, aangegeven met een x in Tabel 4-1. Daarnaast is er gekeken welke verbindingen na de behandeling in concentraties groter dan de analysegrens aanwezig waren. Voor al deze verbindingen, verbindingen die voor en/of na de behandeling een concentratie boven de analysegrens hadden, is de factor tussen de concentratie voor en na de behandeling bepaald. Wanneer de concentratie met een factor van 2,0 of groter afnam in beide duplo's, kan geconcludeerd worden dat de verbinding werd afgebroken door de superkritisch water behandeling (aangegeven met groen in Tabel 4-1). Wanneer de concentratie met een factor van 2,0 of groter toenam in beide duplo's, is de verbinding mogelijk gevormd door de behandeling of is er sprake van een verontreiniging (aangegeven met rood in Tabel 4-1). Voor verbindingen die zowel voor als na de behandeling in concentraties onder de analysegrens aanwezig waren, verbindingen waarvan de af- of toename in concentratie kleiner was dan een factor 2,0 t.o.v. de concentratie voor de behandeling, en verbindingen waarvan de analysegrens na de behandeling hoger lag dan voor de behandeling kan geen conclusie getrokken worden of deze verbindingen gevormd of afgebroken werden (aangegeven met grijs in Tabel 4-1).



Figuur 4-1 Resultaten van de target screening (negatieve mode) voor het sample HVC-PLA. De resultaten voor de overige samples zijn gegeven in Bijlage IV.



Figuur 4-2 Resultaten van de target screening (positieve mode) voor het sample HVC-PLA. De resultaten voor de overige samples zijn gegeven in Bijlage IV.

Tabel 4-1 Overzicht van de resultaten van de target-screening voor de samples aangeleverd door de projectpartners. Hoe deze tabel geïnterpreteerd moet worden, staat beschreven in Paragraaf 4.2.1 en de bijgevoegde legenda.

Verbinding	Mode	SCW-GLY	AQM-SCR	AQM-SIE	HVC-PLA	HVC-OWF	HVC-CWW	HVC-CWC	HVC-CSI	EVI-ACR	DWG-ACS	AQF-ROC	PWN-AER	PWN-ROC	PWN-IXR	OAS-ROC	KWR-UPW-SCW	HHSK-MOW
Benzoylecgonine	pos		x	x	x	x						x						
Ketamine	pos				x	x			x			x						
Telmisartan	pos											x	x					
Atenolol	pos											x						
Sotalol	pos		x	x	x	x						x						
Gabapentin	pos		x		x	x						x	x	x		x		
4-Acetamidoantipyrine	pos											x		x		x		
Benzotriazole	pos	x	x	x						x		x	x	x	x			
Lamotrigine	pos											x		x	x			
Tramadol	pos		x	x	x	x						x		x				
4-Methylbenzotriazole	pos	x								x		x	x	x	x			
5-Methylbenzotriazole	pos	x								x		x	x	x				
Sitagliptin	pos											x		x				
Venlafaxine	pos		x	x								x						
Propranolol	pos											x						
Valsartan_acid	pos		x							x		x	x	x		x		
Hexamethoxymethyl_melamine	pos											x		x				
Irbesartan	pos		x	x								x						
Candesartan	pos		x	x								x	x	x				
Valsartan	pos		x	x		x	x					x						
Cafeïne	pos	x	x	x	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x			
Phenazone	pos													x		x		
Metoprolol	pos		x	x	x	x						x		x				
Chloridazon	pos															x		
Sulfamethoxazole	pos											x	x	x				

Triethyl_phosphate	pos	x			x	x	x	x	x	x	x	x		x	x	x		
Carbamazepine	pos		x	x	x	x				x		x		x		x		
DEET	pos	x	x		x	x	x	x	x			x		x		x		
Triphenylphosphine_oxide	pos	x	x			x						x		x	x			
Diclofenac	pos					x	x					x						
Tributyl_phosphate	pos	x	x		x	x	x	x	x	x	x	x			x		x	
Diglyme	pos	x												x		x		
Triglyme	pos													x		x		
Paracetamol	neg				x													
Furosemide	neg		x	x		x						x						
Acesulfame	neg	x	x	x	x	x	x	x		x		x	x	x	x	x		
Saccharin	neg	x	x	x	x	x	x	x					x					
Cyclamic_acid	neg	x	x	x	x	x				x		x	x	x		x		
Hydrochlorothiazide	neg											x						
Sucralose	neg	x	x	x	x	x	x	x				x		x				
Metolachlor_ESA	neg									x				x		x		
Bentazone	neg									x			x	x		x		
Mecoprop	neg	x			x		x	x				x				x		
Diclofenac	neg					x	x					x						
PFBS	neg									x			x	x		x		
PFOA	neg											x	x			x		

x	=	Aanwezig in beide duplo's <u>voor</u> de behandeling met superkritisch water
	=	Concentratie is na behandeling met minimaal een factor 2,0 verlaagd in beide duplo's, i.e. de verbinding wordt afgebroken door de behandeling met superkritisch water
	=	Concentratie is na behandeling met minimaal een factor 2,0 verhoogd in beide duplo's, i.e. verbinding wordt gevormd door de behandeling met superkritisch water of is een verontreiniging
	=	Kan geen uitspraak gedaan worden of de verbinding afgebroken of gevormd wordt (concentratie is afgenomen of toegenomen met een factor <2,0 in een of beide duplo's of de analysegrens na de behandeling was hoger dan voor de behandeling in een of beide duplo's)

Uit de overzichtstabel (Tabel 4-1) kan opgemaakt worden dat de meeste verbindingen werden afgebroken door de behandeling met superkritisch water. Voor slechts 2 van de 46 verbindingen nam de concentratie toe na behandeling met superkritisch water: **cafeïne** en **sacharine**. Cafeïne werd in relatief veel samples gevormd en volgens expert judgement is het zeer waarschijnlijk een verontreiniging die tijdens de monsterbehandeling is geïntroduceerd. Sacharine is een zoetstof welke veel aanwezig is in water. Ook hier is de expert judgement dat het waarschijnlijk om een verontreiniging gaat.

De risico's van cafeïne en sacharine zijn opgezocht met de RIVM tool 'Risico's van stoffen'⁷ [41]. Voor cafeïne zijn er geen gegevens vanuit de CLP-lijst, de SCW-lijst en de ADR-lijst. Er is geen zelfclassificatie als PBT of vPvB en er zijn geen gegevens vanuit het rekenvoorschrift omgevingsveiligheid. Er is enkel een zelfclassificatie als CMR categorie 1a of 1b⁸ [42]. Voor sacharine zijn er op geen enkel van bovengenoemde gebieden gegevens [43]. Zowel cafeïne als sacharine zijn dus beide verbindingen waarvoor weinig tot geen risico's gelden.

Over het algemeen resulteert de behandeling van de organische reststromen met superkritisch water dus in afbraak van de OMV's en lijken geen van de onderzochte verbindingen gevormd te worden.

Non-Target Screening (NTS)

De resultaten van de non-target screening voor de level 1 en level 2 verbindingen zijn gegeven in Bijlage V. In de non-target screening worden intensiteiten gemeten voor de verschillende verbindingen. In theorie geldt: hoe hoger de intensiteit, hoe hoger de concentratie van de corresponderende verbinding. Echter is de intensiteit die gemeten wordt afhankelijk van de matrix. Voor de behandeling met superkritisch water was de matrix van de samples relatief 'vies' (bevatte kleur (organische stoffen) en zichtbare deeltjes). Dit resulteert in reductie van de intensiteiten. Na de superkritisch water behandeling was de matrix relatief 'schoon' waardoor eenzelfde signaal een hogere intensiteit geeft. Het vergelijken van de intensiteiten voor en na de behandeling kan dus een vertekend beeld geven van de mogelijke verwijdering. Om deze reden is er enkel gekeken naar welke verbindingen er mogelijk gevormd zijn op basis van de non-target screening (verbindingen die voor de superkritisch water behandeling hoogstwaarschijnlijk niet aanwezig waren en na de behandeling hoogstwaarschijnlijk wel aanwezig waren). Door de intensiteiten gemeten voor het ultra-puur water van de intensiteiten voor de verschillende samples af te trekken, zijn de intensiteiten gecorrigeerd voor de blanco.

Wanneer een verbinding een intensiteit had die >10 maal hoger⁹ was dan de drempelwaarde is het waarschijnlijk dat deze verbinding inderdaad in het sample aanwezig was. Om inzicht te krijgen in welke verbindingen met enige zekerheid gevormd leken te worden, is er gekeken welke verbindingen voor de superkritische water behandeling een intensiteit gaven die <10 maal de drempelwaarde was en na de behandeling een intensiteit >10 maal de drempelwaarde. Voor deze verbindingen is het waarschijnlijk dat, als het geen verontreinigingen waren, ze door de superkritische water behandeling gevormd werden: voorafgaand aan de behandeling waren deze stof hoogstwaarschijnlijk niet aanwezig en na de behandeling hoogstwaarschijnlijk wel. Daarnaast zijn verbindingen die voor en na behandeling een intensiteit gaven van >10 maal de drempelwaarde waar er sprake was van een

⁷ Deze tool geeft aan of de stof voorkomt in de CLP-lijst (lijst van stoffen waarvoor de verplichte gevaarindeling, etikettering en verpakking wettelijk is vastgelegd), de SZW-lijst (lijst met CMR (Carcinogeen, Mutageen en/of Reprotoxisch) stoffen van het ministerie van Sociale Zaken en Werkgelegenheid), de ADR-lijst (lijst van gevaarlijke goederen uit het pan-Europese verdrag voor het vervoer van gevaarlijke goederen over de weg), of de stof geclassificeerd wordt als PBT (Persistent, Bioaccumulerend en Toxisch) of vPvB (very Persistent very Bioaccumulative) of als CMR volgens zelfclassificatie en de stofcategorie voor het rekenvoorschrift omgevingsveiligheid van het RIVM (rekenmethode voor de risico's van het vervoer van gevaarlijke stoffen voor omgeving en omwonende) [67].

⁸ Categorie 1a: bewijs op basis van gegevens voor de mens, categorie 1b: bewijs op basis van diergegevens, zie ook CMR | Risico's van stoffen

⁹ Dat het waarschijnlijk is dat een verbinding in het sample aanwezig is als de intensiteit >10 maal hoger is dan de drempelwaarde, en niet in het sample aanwezig is als de intensiteit <10 maal de drempelwaarde is, is gebaseerd op het advies van Dennis Vughs, expert op het gebied van target en non target screening.

toename in intensiteit van meer dan een factor 100 ook aangemerkt als mogelijk gevormd/een verontreiniging. Level 1 verbindingen die mogelijk gevormd werden op basis van de tabel V-1 in Bijlage V zijn weergegeven in Tabel 4-2.

Tabel 4-2 Level 1 verbindingen die mogelijk gevormd zijn tijdens de behandeling van superkritisch water (superkritisch water oxidatie)

Verbinding	Gevormd/verontreiniging a.d.h.v. non-target screening	Gevormd/verontreiniging a.d.h.v. target screening
4-hydroxybenzaldehyde	Ja, in 3 samples	Niet meegenomen in TS
p-Toluenesulfonic acid	Ja, in 3 samples	Niet meegenomen in TS
Salicylic acid	Ja, in 4 samples	Niet meegenomen in TS
Cafeïne	Ja, in 1 sample	Ja, in 6 samples
DEET	Ja, in 3 samples	Nee
Gabapentin	Ja, in 1 sample	Nee
Paracetamol	Ja, in 1 sample	Nee
Phenazone	Ja, in 4 samples	Nee

DEET, gabapentin, paracetamol en phenazone zijn niet naar voren gekomen als gevormde/verontreinigende componenten tijdens de target-screening. Daarnaast zijn dit insecticiden (DEET) of geneesmiddelen (gabapentin, paracetamol en phenazone) waarvan het niet waarschijnlijk is dat deze gevormd worden volgens expert judgement¹⁰. Cafeïne is zoals eerder genoemd zeer waarschijnlijk een verontreiniging. 4-Hydroxybenzaldehyde, p-toluenesulfonic acid en salicylic acid zijn alle drie eenvoudige moleculen welke op basis van expert judgement mogelijk gevormd zouden kunnen worden. Voor salicylic acid geldt echter wel dat dit een blanco gevoelige verbinding waardoor het meer waarschijnlijk is dat deze aan het monster geïntroduceerd is.

Level 2 verbinding die mogelijk gevormd werden, dan wel een verontreiniging waren, zijn gegeven in Tabel 4-3. Op propranolol na, zouden de andere teruggevonden verbinding mogelijk gevormd kunnen zijn tijdens superkritische water behandeling.

Tabel 4-3 Level 2 verbindingen die mogelijk gevormd werden tijdens SKWO of een verontreiniging waren. Met 'geen bekende verontreiniging' wordt bedoeld dat de verbindingen niet bij analisten bekend staat als een vaker voorkomende verontreiniging.

Verbinding	Aantal samples waarin verbinding wordt teruggevonden	Expert judgement
3-Phenyllactic acid	1	Een eenvoudig molecuul welke gevormd zou kunnen worden
Citraconic acid	1	Geen bekende verontreiniging
Monomethyl phthalate	1	Een eenvoudig ftalaat welke gevormd zou kunnen worden maar ook blanco-gevoelig en dus mogelijk geïntroduceerd
P-CRESOL SULFATE	3	Een eenvoudig molecuul welke gevormd zou kunnen worden
3-(propan-2-yl)-octahydropyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione	8	Waarschijnlijk geen verontreiniging
3-METHYL-2-OXINDOLE	4	Geen bekende verontreiniging
Dicyclohexylamine	2	Geen bekende verontreiniging
o-Toluidine	11	Een eenvoudig molecuul welke gevormd zou kunnen worden
PEG n7 & PEG n8	1 (n7), 1 (n8)	Deze stoffen zijn vaak aanwezig en water en blanco-gevoelig. Een inschatting maken of deze stoffen gevormd worden is lastig.
PPG n6, PPG n7, PPG n8 & PPG n9	2 (n6), 1 (n7), 1 (n8), 1 (n9)	Deze stoffen zijn vaak aanwezig en water en blanco-gevoelig. Een inschatting maken of deze stoffen gevormd worden is lastig.

¹⁰ Volgens Dennis Vughs, expert op het gebied van target en non target analyse.

Propranolol	1	Een geneesmiddel en dus waarschijnlijk een verontreiniging
-------------	---	--

Voor alle verbindingen waarvan het niet onwaarschijnlijk is dat deze gevormd zouden kunnen zijn tijdens de behandeling met superkritisch water is nagegaan of deze verbindingen risicovol zijn met de RIVM 'risico's van stoffen' tool [41], zie Tabel 4-4. O-Toluidine is als enige een ZZS. Salicylzuur is CMR en p-tolueensulfonzuur CMR volgens zelfclassificatie. p-Cresol sulfaat is giftig en bijtend en ook dicyclohexylamine is bijtend.

Voordat een conclusie getrokken wordt over de bijproductformatie van de SKWO is het van belang de bijproducten met meer zekerheid te kunnen aantonen. Op basis van de huidige gegevens kan niet geconcludeerd of de aangemerkte verbindingen daadwerkelijk gevormd zijn.

Tabel 4-4 Risico's van de stoffen die mogelijk gevormd worden tijdens SKWO

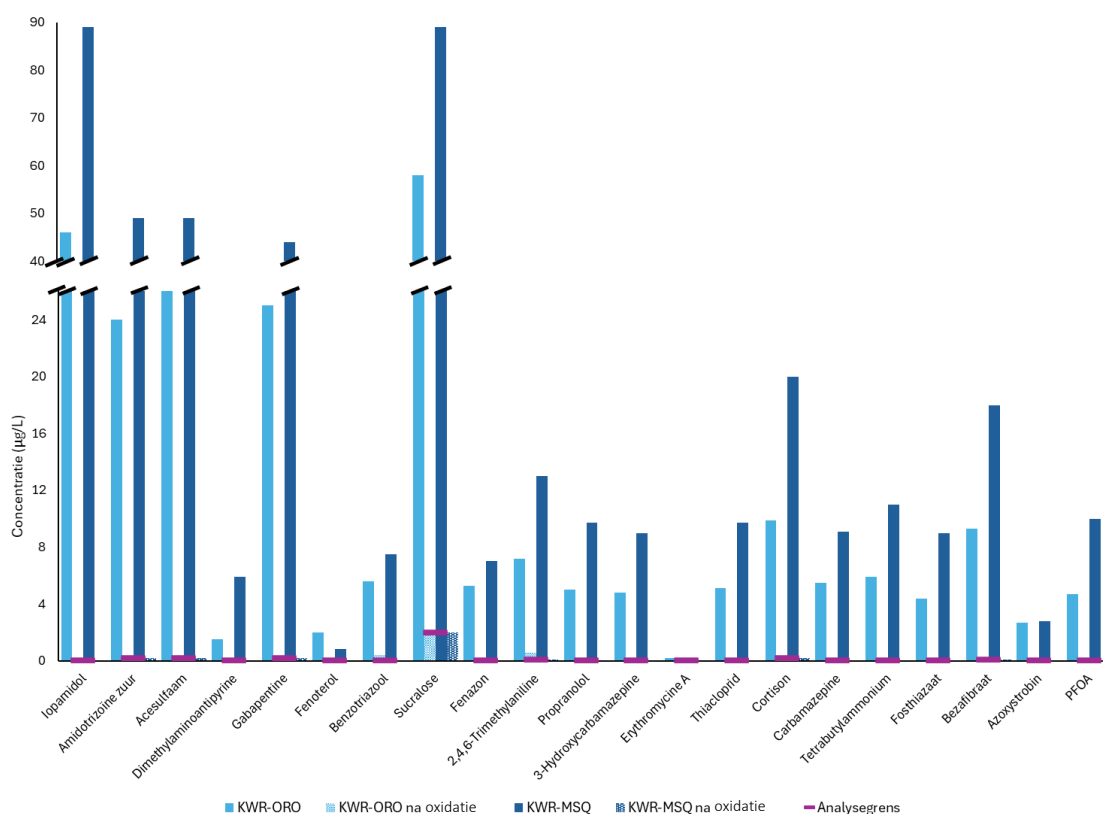
Verbinding	Resultaat risico's van stoffen (RIVM tool)
4-hydroxybenzaldehyde	niet bekend in risico's van stoffen tool
p-Tolueensulfonzuur (toluene-4-sulphonic acid)	zelfclassificatie als CMR categorie 1a of 1b [44].
Salicylzuur	CMR categorie 2 volgens CLP-lijst en CMR volgens SZW-lijst (lijst met voor de voortplanting giftige stoffen) [45].
3-fenylmelkzuur	niet bekend in risico's van stoffen tool
Citraconzuur	niet bekend in risico's van stoffen tool
Monomethylftalaat	niet bekend in risico's van stoffen tool
p-Cresol sulfaat (p-cresol, synoniem 4-methylphenol)	cresolen staan op de ADR-lijst als giftige stof en is een stofcategorie voor het rekenvoorschrift omgevingsveiligheid als giftige stof, bijtend [46]
3-(propan-2-yl)-octahydropyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione	niet bekend in risico's van stoffen tool
3-Methyl-2-oxindool	niet bekend in risico's van stoffen tool
Dicyclohexylamine	Staat op de ADR-lijst als bijtende stof en is een stofcategorie voor het rekenvoorschrift omgevingsveiligheid als bijtende of zwak bijtende stof [47].
o-Toluidine	ZZS-stof, CMR categorie 1A en 1B volgens CLP-lijst, CMR volgens SZW-lijst (lijst met kankerverwekkende stoffen) en zelfclassificatie als CMR categorie 1a of 1b [48].
PEG (polyethylene glycol) (PEG n7, PEG n8)	Komt niet in stoflijsten of gevaarsindelingen voor [49].
PPG (PPG n6, PPG n7, PPG n8, PPG n9)	Komt niet in stoflijsten of gevaarsindelingen voor [50].

4.2.2 Synthetische ROC- en MilliQ-samples

Naast de organische reststromen zijn ook synthetische samples behandeld met superkritisch water (SKWO). Door ook een gespiked MilliQ sample te behandelen kunnen matrix effecten uitgesloten worden. Middels doelstofanalyses is er gekeken naar het verschil in concentratie voor OMV's, HILIC- en PFAS-verbindingen en TFA tussen voor en na de superkritische water behandeling. De gemeten concentraties zijn gecorrigeerd voor het verschil in samplegewicht voor en na de behandeling. Voor de OMV en HILIC resultaten zijn de verwijderingspercentages in één significant cijfer meer gegeven dan gebruikelijk (analyseresultaten werden in minimaal één significant cijfer gegeven). Dit is aangegeven met een asterisk (*). De PFAS en TFA analyseresultaten werden in twee significante cijfers aangeleverd en dus zijn deze verwijderingspercentages ook in twee significante cijfers gegeven.

Doelstofanalyse – OMV's

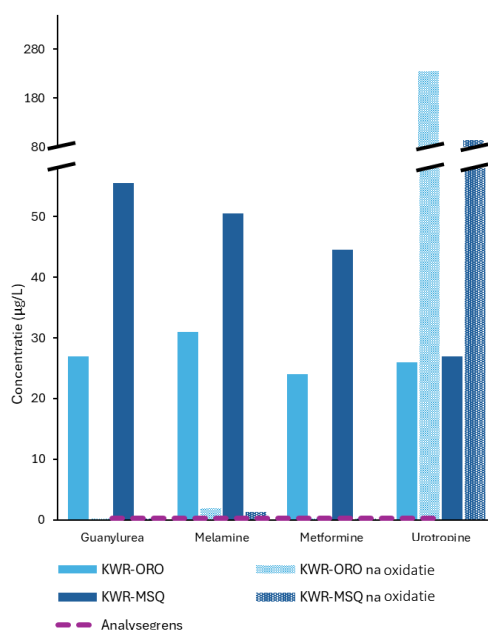
Voor de OMV's (Bijlage II) zijn de gecorrigeerde concentraties weergegeven in Figuur 4-3. Enkel voor benzotriazool, fenazon en 2,4,6-trimethylaniline was de gemeten concentratie in het **gespikte RO concentraat** na de behandeling niet onder de analysegrens. Voor alle andere componenten was er sprake van verwijdering tot onder de analysegrens. Voor **gespiked MilliQ** werden alle verbindingen verwijderd tot onder de analysegrens. De verwijderingspercentages voor OMV's, HILIC- en PFAS-verbindingen en TFA zijn gegeven in Tabel 4-8 t/m Tabel 4-11. Met uitzondering van erythromycine A, werden de onderzochte OMV's voor **≥92%*** en **>95%*** verwijderd door SKWO uit RO-concentraat en MilliQ, respectievelijk. Erythromycine A werd voor **>76%*** verwijderd uit RO-concentraat en voor **>73%*** uit MilliQ. Door de relatief lage concentraties voor erythromycine A in het onbehandelde water konden er geen hogere verwijderingspercentages bepaald worden. SKWO is dus in staat om OMV's vergaand te verwijderen.



Figuur 4-3 Gemeten concentratie voor en na batch superkritisch water oxidatie van een selectie aan OMV's voor het gespikete RO-concentraat (KWR-ORO) en MilliQ (KWR-MSQ)

Doelstofanalyse – HILIC

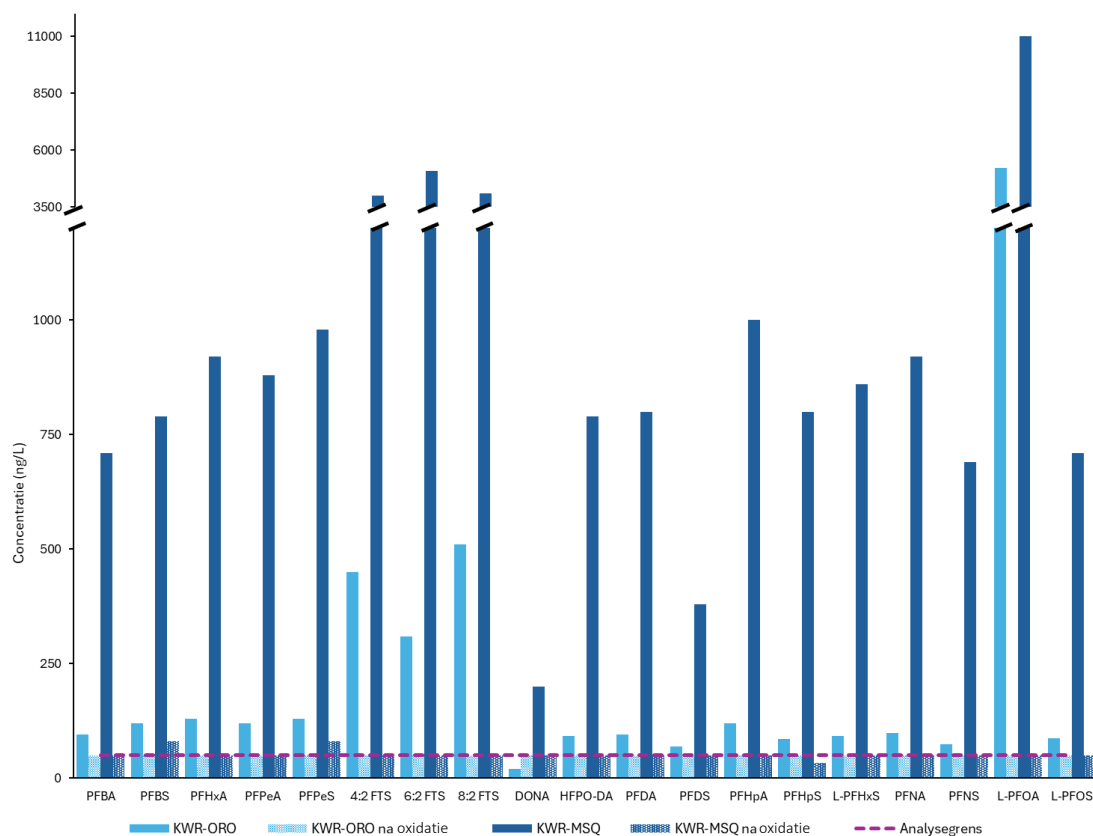
Figuur 4-4 geeft de gemeten concentraties voor en na SKWO voor de HILIC verbindingen. Guanyurea, melamine en metformine werden voor respectievelijk **≥94%*** en **≥98%*** verwijderd uit RO-concentraat en MilliQ door SKWO. De urotropine concentratie daarentegen nam toe na SKWO. Nu is urotropine een veelvoorkomende verontreiniging in oplosmiddelen zoals aceton. In de schoonmaakprocedure van de reactor zit een schoonmaakstap waarin gespoeld werd met een aceton/ethanol mengsel (zie 3.2.1). Waarschijnlijk introduceerde deze schoonmaakstap urotropine in het sample. Ondanks dat urotropine dus waarschijnlijk niet gevormd werd, wijst de verhoogde concentratie na SKWO er wel op dat urotropine niet afgebroken werd door deze vorm van oxidatie. SKWO is dus een geschikte techniek om de **HILIC componenten, op urotropine na, vergaand te verwijderen**.



Figuur 4-4 Gemeten concentratie voor en na batch superkritische water oxidatie van de HILIC-verbindingen voor het gespikete RO-concentraat (KWR-ORO) en MilliQ (KWR-MSQ).

Doelstofanalyse – PFAS

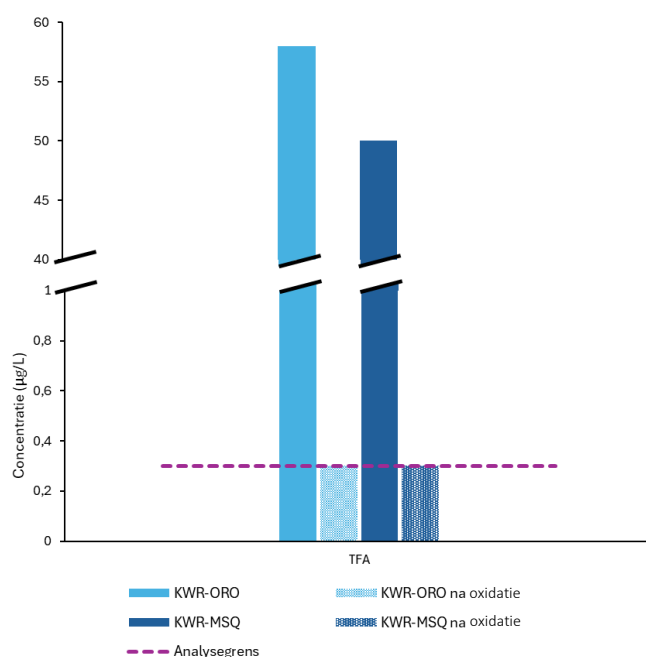
De resultaten van de PFAS-verwijdering zijn gegeven in Figuur 4-5 (zie Afkortingenlijst voor de afkortingen van de PFAS). Voor het MilliQ sample (KWR-MQS) bedroeg de gemiddelde PFAS-verwijdering **93%**. DONA had het laagste verwijderingspercentage (>75%) maar was dan ook in lage concentraties aanwezig in het initiële sample voor superkritisch water behandeling. Dit hoeft dus niks te zeggen over de gevoeligheid van DONA voor SKWO. Daarnaast werd DONA, net als de andere geteste PFAS op PFBS, PFPeS, PFHpS en L-PFHxS na, verwijderd tot onder de analysegrens van 50 ng/L. Door het kleine samplevolume na de SKWO-experimenten moest het sample verdund worden voor de analyse waardoor de analysegrens gestegen is tot 50 ng/L. Opvallend is dat de PFAS welke niet verwijderd werden tot onder de analysegrens allen een sulfonzuurkop hebben. Mogelijk zijn PFAS met een sulfonzuurkop dus minder gevoelig voor SKWO. Voor de RO-concentraat matrix is een startconcentratie tussen 0,1 µg en 5 µg voor de individuele PFAS gebruikt. Door deze lage startconcentraties kon er slechts een gemiddelde PFAS-verwijdering van **>58%** aangetoond worden (exclusief DONA). Voor alle geteste PFAS (behalve DONA) was de concentratie na SKWO onder de analysegrens. De gemeten DONA concentratie voor SKWO bedroeg 20 ng/L. Door de verhoogde analysegrens na SKWO (50 ng/L) is het niet mogelijk een conclusie te trekken of DONA werd afgebroken tijdens SKWO of niet. Over het algemeen was er dus sprake van een **vergaande PFAS-verwijdering** door SKWO, met de indicatie dat sulfonzuur-PFAS minder goed verwijderd werden dan carboxylzuur PFAS. Dit maakt SKWO, naast HILIC-verwijdering, ook geschikt voor PFAS-verwijdering.



Figuur 4-5 Gemeten concentratie voor en na batch superkritische water oxidatie voor de PFAS-verbindingen in gespikete RO-concentraat (KWR-ORO) en MilliQ (KWR-MSQ)

Doelstofanalyse – TFA

De verwijdering van TFA is weergegeven in Figuur 4-6. Voor zowel de RO-concentraat matrix als de MilliQ matrix was er sprake van **>99%** verwijdering van TFA. Voor beide samples was de concentratie na SKWO onder de analysegrens van 0,3 µg/L. SKWO lijkt dus **zeer goed in staat om TFA**, een zogenaamde ultra-korte keten PFAS, **af te breken**.



Figuur 4-6 Gemeten concentratie voor en na batch superkritische water oxidatie voor TFA in gespikete RO-concentraat en MilliQ

4.2.3 Conclusie batch SKWO

Uit de batchexperimenten met superkritisch water in de aanwezigheid van zuurstof ((gedeeltelijke) SKWO) met verschillende typen samples volgde dat:

- Er een **relevante hoeveelheid zuurstof** in de reactor headspace en in de oplossingen aanwezig is, dat in theorie alle aanwezige organische verbindingen geoxideerd konden worden middels SKWO. Voor superkritische water vergassing is het essentieel om zowel de reactor headspace als de oplossing **anaeroob** te maken.
- **Superkritisch water oxidatie** in staat lijkt te zijn om de meeste onderzochte **doelstoffen** (specifieke organische verbindingen (organische microverontreinigingen)) af te breken in de verschillende samples van de partners. Enkel cafeïne en sacharine worden in hogere concentraties teruggevonden na batch SKWO. Hoogstwaarschijnlijk zijn dit verontreinigingen die later geïntroduceerd zijn. Daarbij zijn deze stoffen weinig tot niet risicovol.
- Er meerdere **organische verbindingen** (anders dan de target verbindingen) mogelijk gevormd worden tijdens batch SKWO van de samples van de partners of als verontreiniging geïntroduceerd worden: 4-hydroxybenzaldehyde, p-toluenesulfonzuur, salicylzuur, 3-fenylmelkzuur, citraconzuur, monomethylftalaat, p-cresol sulfaat (p-cresol, synoniem 4-methylphenol), 3-(propan-2-yl)-octahydropyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione, 3-Methyl-2-oxindool, dicyclohexylamine, o-toluidine, PEG (polyethylene glycol) (PEG n7, PEG n8), en PPG (PPG n6, PPG n7, PPG n8, PPG n9). O-Toluidine is als enige een ZZS. Salicylzuur is CMR. p-tolueensulfonzuur is alleen CMR volgens zelfclassificatie. p-Cresol sulfaat is giftig en bijtend en ook dicyclohexylamine is bijtend. Om een conclusie over de bijproductformatie van SKWO voor de samples van de partners te kunnen trekken is het van belang de bijproducten met meer zekerheid aan te kunnen tonen.
- In de synthetische samples (gespiked MilliQ en gespiked RO-concentraat) **OMV's** vergaand verwijderd worden door SKWO. $\geq 92\%^*$ en $>95\%^*$ verwijdering door batch SKWO in RO-concentraat en MilliQ, respectievelijk, voor de OMV's behalve erythromycine A. De Erythromycine A verwijdering bedroeg $>76\%^*$ in RO-concentraat en $>73\%^*$ in MilliQ (vanwege lage startconcentratie).
- De **HILIC** componenten guanylurea, melamine en metformine voor $\geq 94\%^*$ (RO-concentraat) en $\geq 98\%^*$ (MilliQ) verwijderd worden door batch SKWO. Urotropine lijkt niet goed afgebroken te worden door SKWO.
- Batch SKWO in staat is om gemiddeld 93% **PFAS** te verwijderen uit gespiked MilliQ. Door lage initiële concentraties kon in gespiked RO-concentraat slechts een gemiddelde PFAS-verwijdering van $>58\%$ aangetoond worden (exclusief DONA). PFAS met een sulfonzuurkop leken minder vergaand verwijderd te worden dan PFAS met een carbonylzuurkop.
- **TFA** zeer goed verwijderd kan worden uit gespiked MilliQ en RO-concentraat ($>99\%$ verwijdering) met batch SKWO.

4.3 Batch SKWV-experimenten

4.3.1 Samples van partners – Gassamenstelling HVC-PLA en HVC-OWF

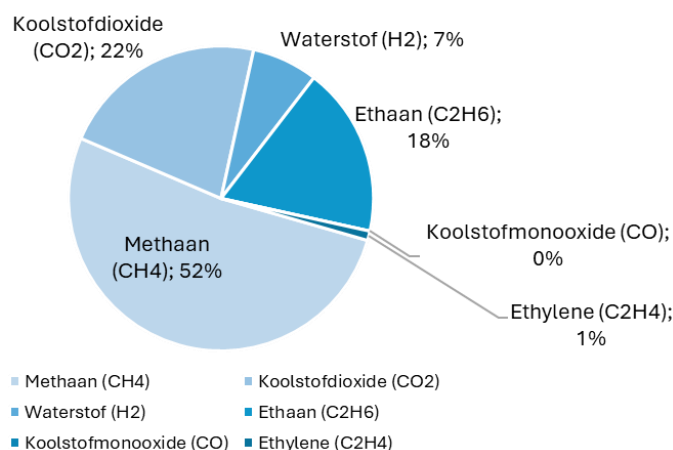
De hoog-organische samples uit de algemene afvalverwerking, fijn plastic (HVC-PLA) en organische natte fractie (HVC-OWF), zijn met superkritisch water vergassing behandeld om de gassamenstelling van het gevormde syngas te bepalen. Deze samples zijn door hun hoge organische gehalte (59,80% voor HVC-PLA en 24,50% voor HVC-OWF) geschikt voor grootschalige SKW: in theorie geldt hoe hoger het organisch gehalte, hoe meer waardevol syngas er gevormd wordt. Echter, het gasmengsel dat bij een feed wat voor $>40\%$ uit organische stoffen bestaat gevormd wordt, is explosief. Het optimum qua opbrengst en veiligheid ligt dus rond 40%. Aan het HVC-PLA sample moet sowieso water toegevoegd worden voor SKWV. Hierdoor wordt ook de concentratie verlaagd. HVC-OWF bevat voldoende water om direct te vergassen en redelijke hoeveelheid organisch materiaal. Deze samples zouden dus zonder relatief veel voorbehandeling met SKWV behandeld kunnen worden en zo gevaloriseerd worden in de vorm van syngas. Hoeveel energie er vrijkomt, is afhankelijk van de syngassamenstelling.

De gemeten gassamenstellingen van het tijdens de SKWV-behandeling gevormde syngas voor HVC-PLA-B en het HVC-OWF sample zijn weergegeven in Figuur 4-7. Voor beide samples bestond het gevormde gas voornamelijk uit methaan, koolstofdioxide, waterstof en ethaan. Waar methaan in het gevormde gas van het fijne plastic sample (HVC-PLA-B) domineerde, werd voor de organische natte fractie (HVC-OWF) koolstofdioxide het meest gevormd. De chemische samenstelling van de organische fractie in het sample speelt een grote rol wat betreft de resulterende gassamenstelling. Mogelijk bevatte de organisch natte fractie meer organische moleculen welke zuurstofatomen bevatten in vergelijking met het fijne plastic sample. Daarnaast kunnen zouten ook van invloed zijn op de gassamenstelling.

De resultaten van het fijne plastic sample kwamen goed overeen met gepubliceerde gassamenstellingen van superkritische water vergassing van low-density polyethyleen (LDPE), high-density polyethyleen (HDPE), polypropyleen (PP) en polystyreen (PS) in de aanwezigheid van RuO₂ als katalysator [51]. De literatuurwaarden afkomstig uit Onwudili en Williams [51] zijn gegeven in Tabel 4-5 samen met de percentages voor HVC-PLA-B gemeten in dit onderzoek. Voor zowel HVC-PLA-B als LDPE, HDPE, PP en PS bestaat het gevormde gas voor >50% uit methaan. Na methaan is CO₂ het meest gevormde component voor zowel HVC-PLA-B als de plastics uit de literatuurreferentie. Enkel voor ethaan wordt voor HVC-PLA-B aanzienlijk hogere percentages gemeten in vergelijking met de literatuur over verschillende plastics.

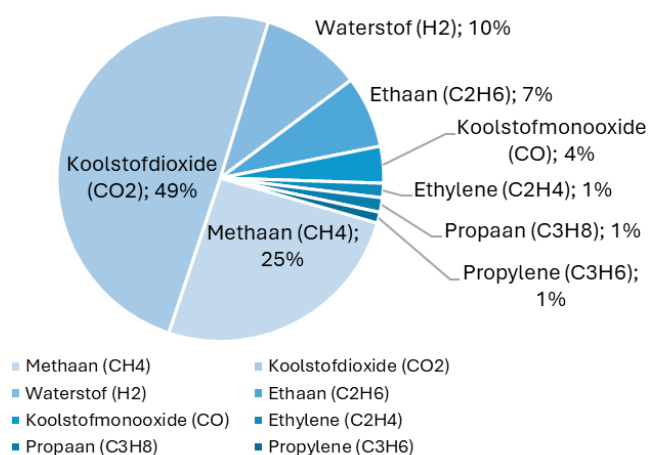
Om een indicatie te krijgen van de calorische waarde van het gevormde gas is met de verbrandingswarmte van pure gassen en de percentages voor de verschillende gassen een indicatieve calorische waarde voor het gasmengsel berekend. Hiervoor is de calorische waarde van elk component vermenigvuldigd met de fractie in het gasmengsel. Vervolgens is hier de som van genomen. Dit resulteert in indicatieve calorische waardes van 33,3 en 19,3 MJ/m³ voor HVC-PLA-B en HVC-OWF, respectievelijk (zie Bijlage VI). Het syngas gevormd met HVC-PLA-B bevatte voornamelijk methaan wat een hoge calorische waarde heeft (38,4 MJ/m³), terwijl het gas afkomstig van HVC-OWF voornamelijk CO₂ bevatte waar geen calorische waarde aan wordt toegekend. Daarnaast was ook het gehalte ethaan, wat een calorische waarde van 63,4 MJ/m³ heeft, aanzienlijk hoger in het syngas van HVC-PLA-B. Bovenstaande zorgt ervoor dat de indicatieve calorische waarde voor HVC-PLA-B-syngas bijna 2 maal zo hoog was als die voor HVC-OWF-syngas.

Syn-gassamenstelling fijne plastics sample gemeten door SCW Systems:



Component	HVC-PLA-B	HVC-OWF
Methaan (CH ₄)	52%	25%
Koolstofdioxide (CO ₂)	22%	49%
Waterstof (H ₂)	7%	10%
Ethaan (C ₂ H ₆)	18%	7%
Koolstofmono-oxide (CO)	0%	4%
Ethyleen (C ₂ H ₄)	1%	1%
Propaan (C ₃ H ₈)	0%	1%
Propyleen (C ₃ H ₆)	0%	1%

Syn-gassamenstelling HVC-OWF sample gemeten door SCW Systems:



Figuur 4-7 Resultaten van de syngassamenstelling (gemeten door SCW Systems) van de twee samples aangeleverd door HVC

Voor beide samples is er potentie voor superkritische water vergassing aangezien het gevormde syngas een aanzienlijke hoeveelheid calorische waarde bevatte (HVC-PLA-B heeft een vergelijkbare calorische waarde als aardgas (calorische onderwaarde van aardgas is $31,65 \text{ MJ/m}^3$ ¹¹). In de praktijk zal SKWV niet batch-gewijs (zoals hier getest) maar continue bedreven worden. Continue vergassing zal echter een uitdaging zijn voor deze samples. Beide samples bevatten een aanzienlijke hoeveelheid anorganisch materiaal (zie Tabel 3-1) welke ervoor zal zorgen dat de continue vergassingsreactor snel zal verstopen. Om fijne plastics en/of de natte organische fractie uit de algemene afvalverwerking te valoriseren middels continue superkritische watervergassing zal dus eerst gekeken moeten worden naar een voorbehandelingsstap waarin de organische stoffen van het anorganisch materiaal gescheiden kan worden alvorens de organische stroom gevoed wordt aan een continue superkritische watervergassingsinstallatie. Daarnaast kunnen de reactiecondities geoptimaliseerd worden.

¹¹ Zie calorische waarde. De calorische onderwaarde van aardgas is $31,65 \text{ MJ/m}^3$, de calorische bovenwaarde bedraagt $35,17 \text{ MJ/m}^3$. De onderwaarde geeft de calorische waarde zonder dat de warmte uit het gevormde waterdamp wordt teruggewonnen. De bovenwaarde geeft de calorische waarde waarbij het verbrandingswater geheel wordt gecondenseerd en de warmte uit de waterdamp wordt teruggewonnen.

Tabel 4-5 Syngas samenstelling zoals gemeten voor HVC-PLA-B in vergelijking met de literatuurwaarden uit Onwudili en Williams [51]

Gascomponent	HVC-PLA-B	LDPE [51]		HDPE [51]		PP [51]		PS [51]	
		Duplo 1	Duplo 2	Duplo 1	Duplo 2	Duplo 1	Duplo 2	Duplo 1	Duplo 2
Methaan (CH ₄)	52%	59,9%	61,0%	55,1%	54,9%	58,1%	58,1%	53,4%	52,8%
Koolstofdioxide (CO ₂)	22%	27,8%	27,1%	29,5%	29,3%	28,4%	28,4%	40,1%	40,9%
Waterstof (H ₂)	7%	7,65%	7,45%	10,5%	10,1%	6,74%	6,75%	6,24%	5,94%
Ethaan (C ₂ H ₆)	18%	2,19%	2,13%	2,85%	3,02%	3,16%	3,16%	0,18%	0,19%
Koolstofmono-oxide (CO)	0%	-	-	-	-	-	-	-	-
Ethyleen (C ₂ H ₄)	1%	-	-	-	-	-	-	-	-
Propaan (C ₃ H ₈)	0%	1,78%	1,73%	0,94%	0,95%	3,18%	3,12%	0,04%	0,04%
Propyleen (C ₃ H ₆)	0%	-	-	-	-	-	-	-	-

4.3.2 Batch SKWV – Doelstofanalyses: OMV's, HILIC en PFAS

Om de verwijdering van OMV's, HILIC verbindingen en PFAS door superkritische water vergassing (SKWV) te onderzoeken zijn batch SKWV-experimenten uitgevoerd waarbij de headspace van de reactor en de oplossing zuurstofvrij zijn gemaakt. Tabel 4-6 geeft de resulterende samples na superkritische water vergassing. De samples met een hoog organisch gehalte (PWN-FFC (geconcentreerd CTAB-schuim afkomstig van het schuimfractioneren van RO-concentraat met CTAB) en EVI-ETH (hoog gehalte aan ethanol)) creëren relatief veel kool. In de andere samples waren ook kooldeeltjes terug te zien. Het PWN-FFC sample is RO-concentraat wat geschuimfractioneerd is. RO-concentraat is rijk aan zouten welke niet verwijderd worden door superkritische behandeling (oxidatie/vergassing). Zouten zijn namelijk zeer slecht oplosbaar in superkritisch water. Tijdens de superkritische behandeling slaan deze neer uit de oplossing. Dit zou de hoge vervuiling van het PWN-FFC sample kunnen verklaren t.o.v. de andere samples.

Tabel 4-6 Visueel overzicht van hoe de samples er na batch-vergassing uitzien. Met name het PWN-FFC sample ziet er erg 'vervuild' uit.

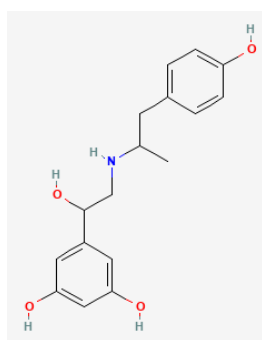


Met verschillende doelstofanalyses (TFA & TFMS, PFAS, OMV's en HILIC) zijn de concentraties van verschillende verbindingen voor en na superkritische water vergassing in de verschillende samples bepaald. De resultaten zijn hieronder per type verbinding gegroepeerd. Voor de OMV, PFAS (voor EVI-ETH) en TFA resultaten zijn de verwijderingspercentages in één significant cijfer meer gegeven dan gebruikelijk (analyseresultaten werden in minimaal één significant cijfer gegeven voor de OMV's en PFAS (EVI-ETH), en in minimaal twee significante cijfers voor TFA). Dit is aangegeven met een asterisk (*). De HILIC, PFAS (op EVI-ETH na) en TFMS analyseresultaten werden in twee significante cijfers aangeleverd en dus zijn deze verwijderingspercentages ook in twee significante cijfers gegeven. Het methanol spoelwater (schoonmaakprocedure) na de vergassing van MQW-BTS-IPA en MQW-OMV-IPA werden opgevangen en meegenomen in de doelstofanalyses. De resultaten van deze samples zijn gegeven in Bijlage VII.

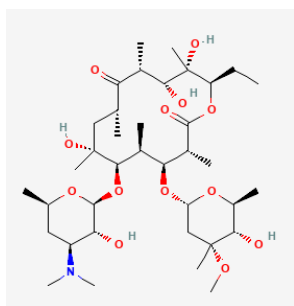
Doelstofanalyse – OMV's

De gemeten concentraties in de doelstofanalyse voor OMV's zijn gegeven in Figuur 4-8. In het blanco sample (MQW-BTS-IPA) waren alle onderzochte OMV's voor vergassing onder de analysegrens. Na vergassing werd er voor vier componenten een toename in concentratie gemeten, namelijk: acesulfaam, benzotriazool, 2,4,6-trimethylaniline en azoxystrobin. Dit kan gekomen zijn door verontreiniging van de reactor. Voordat MQW-BTS werd vergast, is PWN-FFC vergast. Aan dit sample waren OMV's gespiked en was de verwijdering voor een groot deel van de OMV's niet volledig tot onder de analysegrens. Enkel amidotrizoïne zuur, fenoterol, erythromycine A, cortison, fosthiazaat en PFOA werden tot onder de analyse grens verwijderd. Het is dus mogelijk dat de vier componenten zijn achtergebleven in de reactor na vergassing van het PWN-FFC sample, zelfs na het grondig schoonmaken van de reactor (volgens voor SCW Systems gangbare schoonmaakprocedure). Benzotriazool en azoxystrobin werden ook in concentraties boven de analysegrens aangetroffen in het sample wat genomen is van de eerste spoeling met methanol uit de schoonmaakprocedure (Bijlage VII). Deze stoffen leken dus achter te kunnen blijven in de reactor na vergassing. Of slechts een deel oploste in het methanol tijdens het schoonmaken of dat alles verwijderd werd, is op basis van de verkregen resultaten niet te zeggen. Doordat de MQW-BTS-IPA vervuild was met OMV's, lijkt het erop dat de schoonmaakprocedure niet volledig was. Vervolgonderzoek zou zich kunnen richten op het valideren van de gebruikte schoonmaakprocedure.

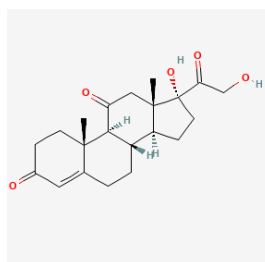
Ook voor het MQW-OMV-IPA sample is na vergassing een groot deel van de OMV's niet tot onder de analysegrens gekomen. Alleen voor gabapentine, fenoterol, sucralose, erythromycine A, cortison en fosthiazaat was de concentratie na vergassing onder de analysegrens. Iopamidol, benzotriazool, fenazon, 2,4,6-trimethylaniline, propranolol, 3-hydroxycarbamazepine, thiacloprid, carbamazepine, tetrabutylammonium en azoxystrobin waren aanwezig in concentraties boven de analysegrens in het methanol waarmee de reactor schoongemaakt is na het vergassen van MQW-OMV-IPA. Meerdere OMV's bleven dus achter in de reactor (mogelijk 'plakken' deze aan de reactorwand). Of de schoonmaakprocedure in staat was om alle achtergebleven OMV's te verwijderen is niet vastgesteld. De concentraties voor de OMV's die terug gemeten werden in het methanolsample lagen tussen de 0,1 µg/L en 0,36 µg/L. Ten opzichte van de 10 µg/L spike betrof het dus een kleine hoeveelheid (~1-3%) dat achterbleef in de reactor of de achtergebleven OMV's losten niet volledig op in het methanol. Voor ROC-OMV-IPA gold dat dimethylaminoantipyrine, gabapentine, fenoterol, sucralose, erythromycine A, cortison en fosthiazaat tot onder de analysegrens werden verwijderd.



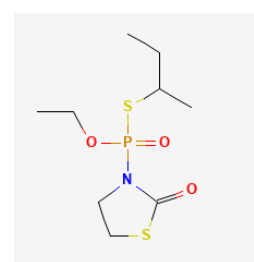
Fenoterol



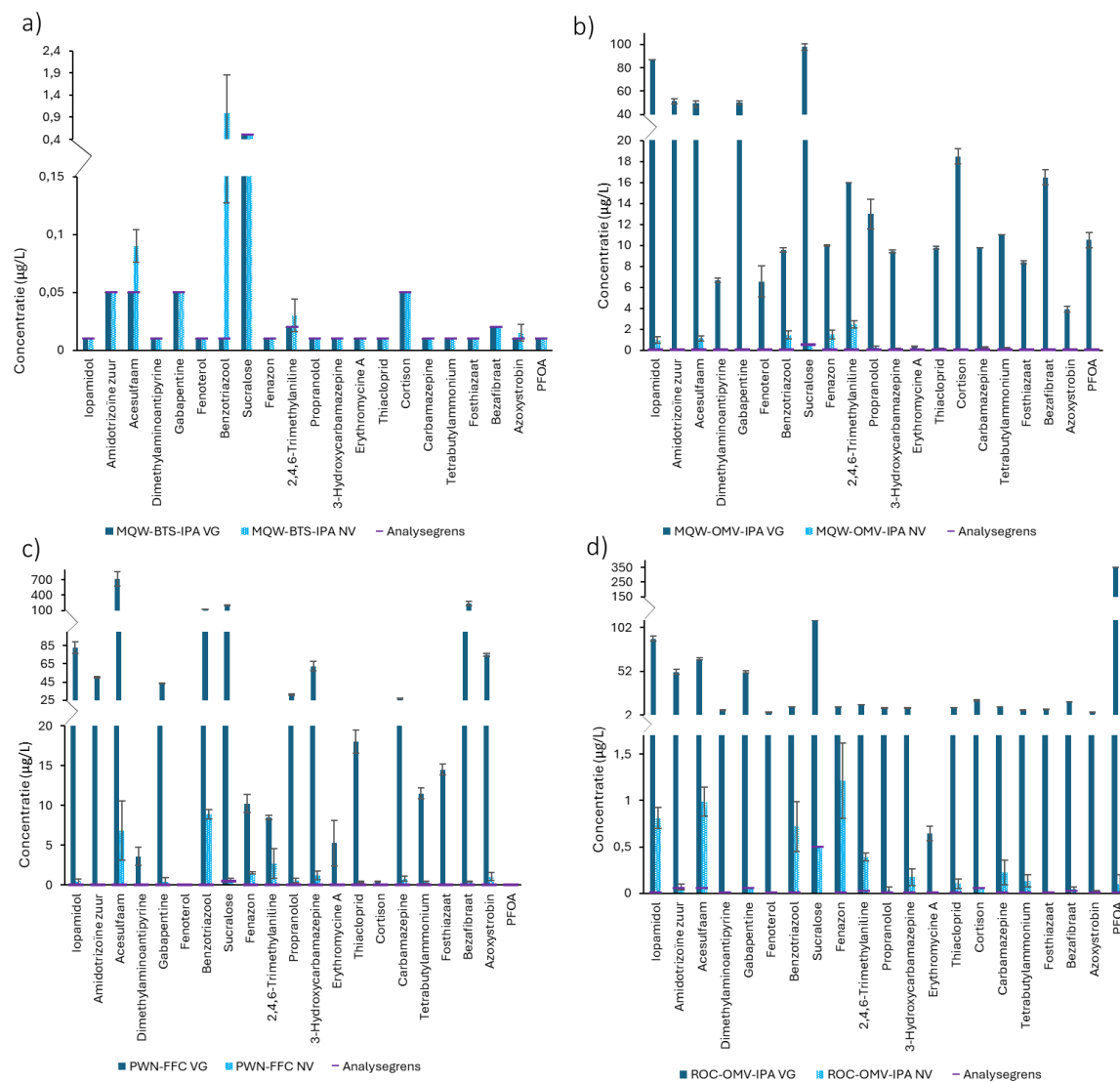
Erythromycine



Cortison



Fosthiazaat

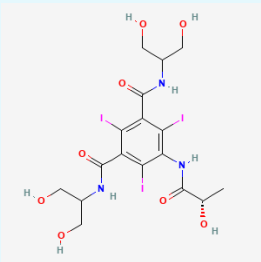
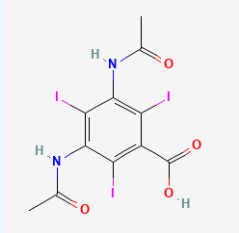
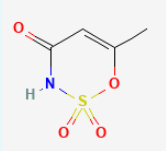
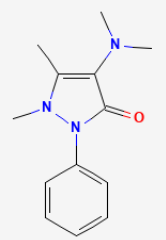


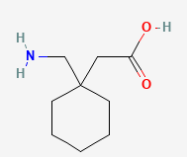
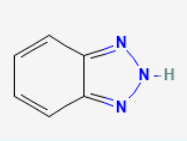
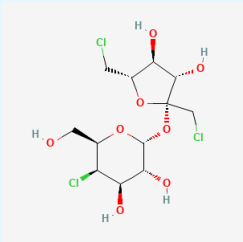
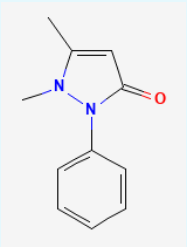
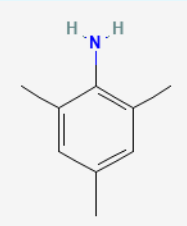
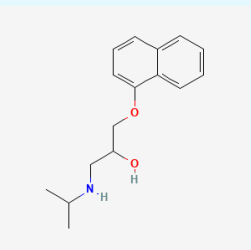
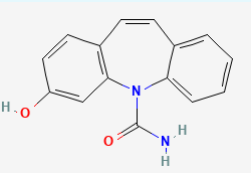
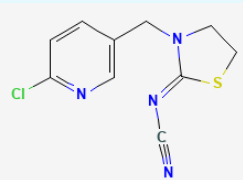
Figuur 4-8 Gemeten concentraties voor en na batch superkritische water vergassing van een selectie aan OMV's in a) blanco, anaeroob MilliQ met 0,4 v% IPA (MQW-BTS-IPA), b) gespiked anaeroob MilliQ met 0,4 v% IPA (MQW-OMV-IPA), c) anaeroob schuim afkomstig van schuimfractioneringsexperimenten met RO concentraat (PWN-FFC) en d) gespiked anaeroob RO-concentraat met 0,4 v% IPA (ROC-OMV-IPA). VG staat voor 'voor vergassing', NV voor 'na vergassing'.

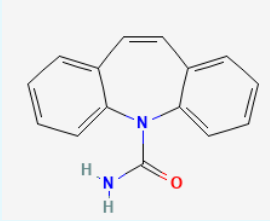
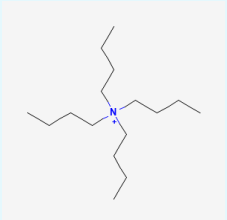
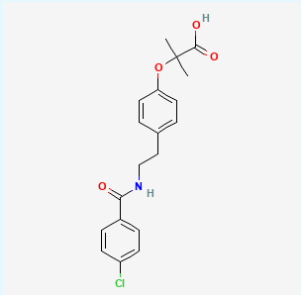
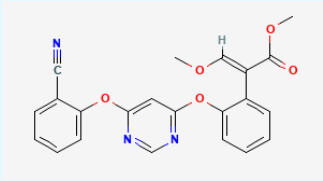
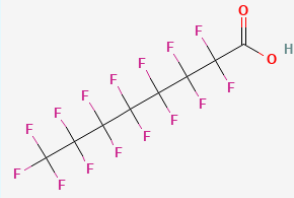
Van alle gemeten OMV's werden enkel fenoterol, erythromycine A, cortison en fosthiazaat (zie hierboven) in alle drie de samples (MQW-OMV-IPA, PWN-FFC en ROC-OMV-IPA) tot onder de analysegrens verwijderd. Voor de overige OMV's gold dat deze in één of meerdere samples niet tot onder de analysegrens werden verwijderd, zie Tabel 4-7. Ondanks dat de verbindingen nog aantoonbaar gemeten konden worden, was de gemiddelde OMV-verwijdering voor de verschillende samples $\geq 91\%^*$. Voor **benzotriazool**, **fenazon** en **2,4,6-trimethylaniline** zagen we een lagere verwijdering dan voor de andere onderzochte OMV's, rond de 80-90%* (in vergelijking met $>96\%^*$). Voor deze verbindingen zagen we ook in de SKWO-experimenten minder afbraak dan voor de andere OMV's. Voor benzotriazool en fenazon is de aanwezigheid van N-N verbindingen mogelijk van invloed. Volgens Wei et al. wordt SKWV van stikstofhoudende modelcomponenten weinig onderzocht doordat deze verbindingen zeer hydrothermisch stabiel zijn. Er is dan ook niet veel bekend over SKWV van stikstofhoudende verbindingen, behalve dat zeer hoge temperaturen nodig zijn voor afbraak, tussen de 550°C en 750°C. Voor temperaturen tot 500°C is een katalysator noodzakelijk [22]. Mogelijk was de gebruikte reactietemperatuur (625°C) niet optimaal voor de afbraak van N-N verbindingen, doordat deze bij hoge temperaturen nog vrij stabiel zijn.

Ondanks dat een deel van de OMV's niet tot onder de analysegrens verwijderd werd, was er sprake van **vergaande verwijdering van OMV's door vergassing**. De verwijderingspercentages zijn gegeven in Bijlage VII. Het gemiddelde verwijderingspercentage over alle OMV's was **97%*** voor MQW-OMV-IPA, **91%*** voor PWN-FFC en **98%*** voor ROC-OMV-IPA.

Tabel 4-7 Overzicht van OMV's die in één of meerdere samples niet tot onder de analysegrens werden verwijderd inclusief de structuurformules. Voor de dikgedrukte verbindingen was de verwijdering ook daadwerkelijk minder vergaand (80-90% t.o.v. $>96\%^*$). De 'x' geeft aan in welke samples de verbinding niet tot onder de analysegrens verwijderd werd in de batch SKWV experimenten.*

	Structuurformule	MQW-OMV-IPA	PWN-FFC	ROC-OMV-IPA
Iopamidol		x	x	x
Amidotrizoïne zuur		x		x
Acesulfaam		x	x	x
Dimethylaminoantipyrine		x	x	

Gabapentine			X	
Benzotriazool		X	X	X
Sucralose			X	
Fenazon		X	X	X
2,4,6-Trimethylaniline		X	X	X
Propranolol		X	X	X
3-Hydroxycarbamazepine		X	X	X
Thiacloprid		X	X	X

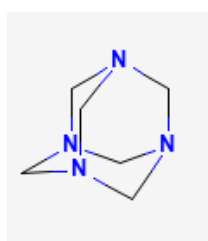
Carbamazepine		X	X	X
Tetrabutylammonium		X	X	X
Bezafibraat		X	X	X
Azoxystrobin		X	X	X
PFOA		X		X

Doelstofanalyse – HILIC

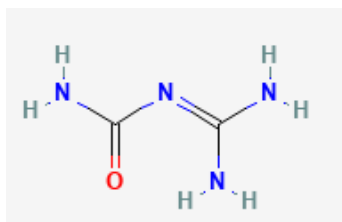
De gemiddelde concentraties voor en na vergassing (op basis van twee duplo-experimenten) voor de HILIC verbindingen zijn gegeven in Figuur 4-9. De guanlyurea en metformine concentraties na vergassen waren lager dan voor vergassing voor alle samples. Voor urotropine en melamine was dit niet in elk sample het geval. Voor de blanco (MQW-BTS-IPA) waren de urotropine en melamine concentratie na vergassing hoger dan voor vergassing. Ook in het sample van de schoonmaakprocedure (Bijlage VII) waren urotropine en melamine in concentraties hoger dan de analysegrens aanwezig. Deze concentraties (gemiddeld 0,51 µg/L en 0,84 µg/L, respectievelijk) waren wel aanzienlijk lager dan de concentraties die gevonden werden in MQW-BTS-IPA na vergassing (gemiddeld 42,3 µg/L en 3,2 µg/L). De verhoogde melamine concentratie zou een gevolg kunnen zijn van de volgorde van de uitvoering van de experimenten. PWN-FFC is eerst vergast. De melamine verwijdering was hier niet volledig. Indien de schoonmaakprocedure niet geschikt was voor het verwijderen van melamine, kan deze verbinding in de reactor achtergebleven zijn en zo in het MQW-BTS-IPA sample na vergassing terecht gekomen zijn. Urotropine werd vergaand verwijderd in het PWN-FFC sample. Het is dus niet waarschijnlijk dat de hoge urotropine-concentratie afkomstig was uit het PWN-FFC sample.

Ook voor MQW-OMV-IPA was de urotropine concentratie in het eerste experiment hoger na vergassing dan voor vergassing terwijl in het duplo experiment de concentratie wel afnam. In het methanol sample genomen tijdens de schoonmaakprocedure waren urotropine en melamine ook in concentraties boven de analysegrens aanwezig (gemiddeld 42,9 $\mu\text{g/L}$ voor urotropine en 1,3 $\mu\text{g/L}$ voor melamine). Niet alleen was de urotropine concentratie hoog in het vergaste MQW-OMV-IPA sample, ook in het methanolsample van de schoonmaakprocedure was urotropine in hoge concentraties aanwezig. Doordat de urotropine concentratie zowel in het vergaste sample als methanolsample (schoonmaak) hoog was, is het niet waarschijnlijk dat urotropine achtergebleven is in de reactor door een niet effectieve schoonmaakprocedure. Dan had de concentratie in het methanolsample een stuk lager moeten liggen omdat de methanol-reinigingsstap de urotropine niet verwijderd.

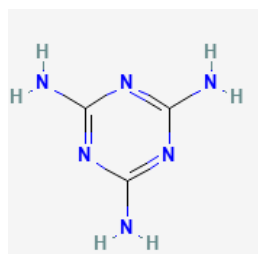
Het KWR-lab heeft een blanco gemeten voor puur methanol. In beide duplo-metingen was de urotropine concentratie boven de analysegrens (0,08 $\mu\text{g/L}$ en 0,13 $\mu\text{g/L}$). Voor één duplo was ook de melamine concentratie boven de analysegrens (0,08 $\mu\text{g/L}$). Urotropine en melamine kunnen dus verontreinigingen zijn die tijdens het schoonmaken van de reactor geïntroduceerd werden. Echter, de concentraties in het pure methanol waren relatief laag t.o.v. de concentraties die gemeten zijn. De verkregen resultaten kunnen de verhoogde urotropine concentraties in de samples na vergassing voor MQW-BTS-IPA en MQW-OMV-IPA dus niet verklaren.



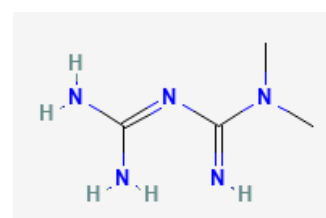
Urotropine



Guanylurea



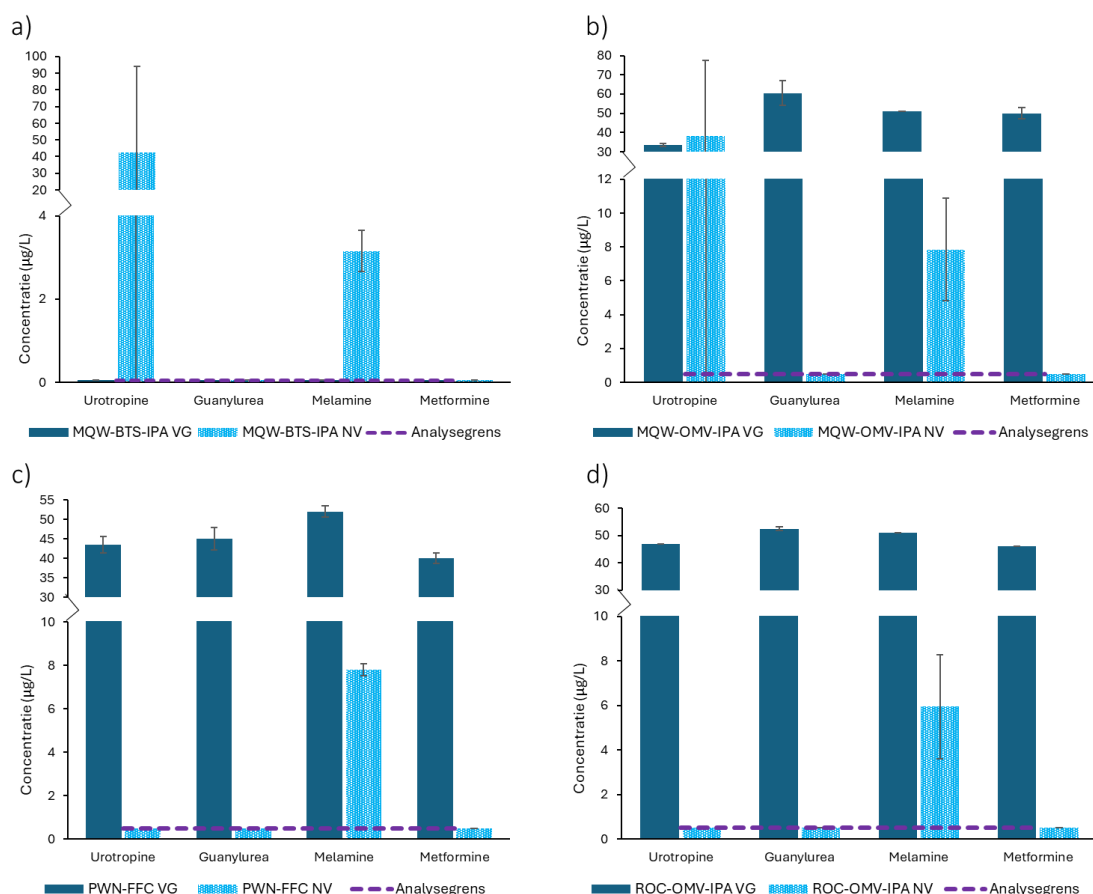
Melamine



Metformin

Wel lieten deze resultaten zien dat **melamine niet consistent vergaand** werd **verwijderd** tijdens SKWV. Melamine is de enige HILIC-verbinding die een aromatische ring bevat, zie hierboven. Dit kan verklaren waarom deze HILIC-verbinding minder goed verwijderd werd door SKWV. Over het algemeen geldt dat aromatische verbindingen chemisch stabiel zijn, en minder gevoelig zijn voor behandeling met superkritisch water. Deze verbindingen worden dan ook nog vaak teruggevonden in de SKWV-reactor van SCW Systems. **Urotropine** leek over het algemeen goed verwijderd te kunnen worden (PWN-FFC en ROC-OMC-IPA), maar werd soms ook in onverwacht hoge concentraties teruggevonden (MQW-BTS-IPA en MQW-OMV-IPA). Op basis van de huidige resultaten kan deze verhoogde concentratie niet verklaard worden.

Voor guanylurea en metformine nam de concentratie consistent af tot onder de analysegrens in alle samples. De gemiddelde verwijderingspercentages voor de HILIC-componenten waren **67%** voor MQW-OMV-IPA, **95%** voor PWN-FFC en **96%** voor ROC-OMV-IPA. Het relatieve lage gemiddelde verwijderingspercentage voor de HILIC-componenten in MQW-OMV-IPA kwam door de hoge urotropine concentratie na vergassing in een van de twee duplo's. De verwijderingspercentages voor de individuele HILIC-componenten zijn gegeven in Bijlage VII. Voor **guanylurea** en **metformine** was er **vergaande verwijdering van de HILIC componenten** door SKWV in alle onderzochte samples.

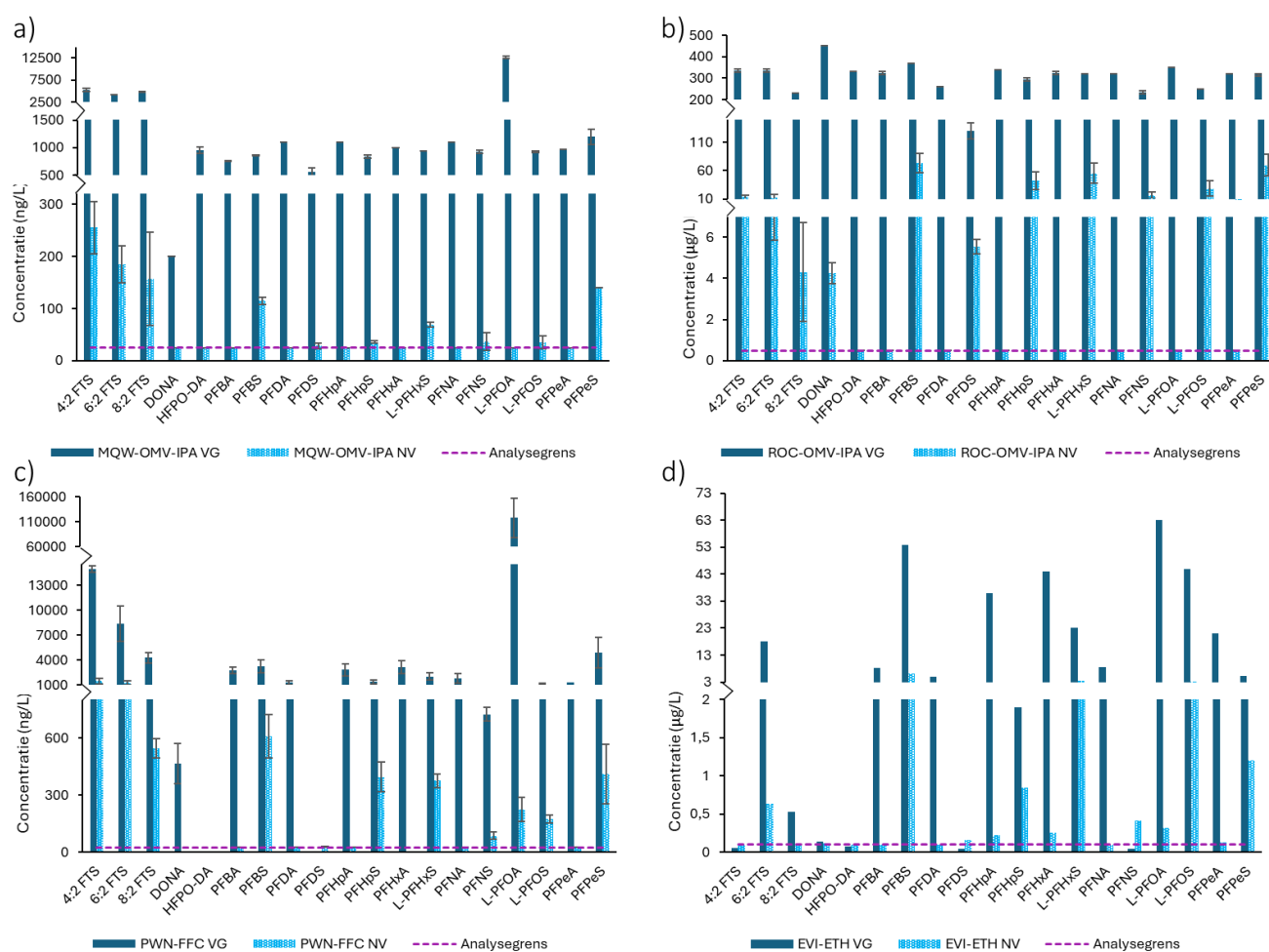


Figuur 4-9 Gemeten concentraties voor en na batch superkritische water vergassing voor de HILIC-verbindingen in a) blanco, anaeroob MilliQ met 0,4 v% IPA (MQW-BTS-IPA), b) gespiked anaeroob MilliQ met 0,4 v% IPA (MQW-OMV-IPA), c) anaeroob schuim afkomstig van schuimfractioneringsexperimenten met RO concentraat (PWN-FFC) en d) gespiked anaeroob RO-concentraat met 0,4 v% IPA (ROC-OMV-IPA). VG staat voor 'voor vergassing', NV voor 'na vergassing'.

Doelstofanalyse – PFAS

Voor alle gemeten PFAS had MQW-BTS-IPA, het blanco sample, zowel voor als na vergassing een concentratie onder de analyse grens (25 ng/L). Ook in het methanol-sample (schoonmaakprocedure) van de blanco was de PFAS-concentratie voor alle PFAS onder de analysegrens van 0,05 µg/L (zie Bijlage VII). De gemiddelde concentraties voor en na vergassing op basis van twee duplo experimenten voor MQW-OMV-IPA, ROC-OMV-IPA en PWN-FFC zijn gegeven in Figuur 4-10a, Figuur 4-10b, en Figuur 4-10c, respectievelijk. Voor het EVI-ETH sample is geen duplo-experiment uitgevoerd. De gemeten concentraties voor dit sample zijn gegeven in Figuur 4-10d. Voor alle samples werd een vergaande verwijdering van PFAS-verbindingen geconstateerd. Het MilliQ-matrix sample (MQW-OMV-IPA) vertoonde de meest brede verwijdering, voor 9 van de 19 PFAS was er sprake van verwijdering tot onder de analysegrens. Opvallend was dat deze 9 PFAS-verbindingen (DONA, HFPO-DA, PFBA, PFDA, PFHpA, PFHxA, PFNA, L-PFOA en PFPeA) allen een carboxyl-groep bevatten. De overige 10 PFAS (4:2 FTS, 6:2 FTS, 8:2 FTS, PFBS, PFDS, PFHpS, L-PFHxS, PFNS, L-PFOS en PFPeS) hadden een sulfonzuur-groep. Op PFPeS na, vonden we deze sulfonzuur-PFAS ook terug in het methanol-sample van de schoonmaakprocedure voor MQW-OMV-IPA (in relatief lage concentraties, 0,05-0,35 µg/L). Dit wees erop dat een deel van de niet verwijderde PFAS in de reactor is achtergebleven en dat de daadwerkelijke verwijdering iets lager lag.

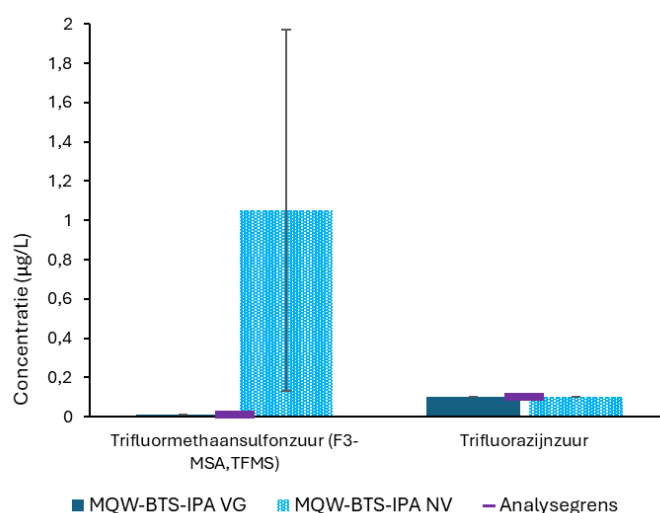
SKWV lijkt dus beter in staat om carboxyl-PFAS af te breken dan sulfonzuur-PFAS. Eenzelfde trend was zichtbaar in het sample met RO-concentraat als matrix (ROC-OMV-IPA). Van de carboxyl-PFAS werd enkel DONA niet tot onder de analysegrens afgebroken. Ook voor de complexere matrixen (ethanol en schuimfractioneringsschuim) werden met name de sulfonzuur-PFAS niet tot onder de analysegrens verwijderd. Echter, in deze samples werd(en) ook één of meerdere carbonylzuur-PFAS niet tot onder de analysegrens verwijderd. De verwijderingspercentage op basis van de gemeten concentraties zijn gegeven in Bijlage VII. De gemiddelde verwijderingspercentages voor alle gemeten PFAS waren **95%, 94%, 90% en 13%*** voor MQW-OMV-IPA, ROC-OMV-IPA, PWN-FFC en EVI-ETH, respectievelijk. Het lage gemiddelde percentage voor EVI-ETH kwam doordat de concentraties voor 4:2 FTS, HFPO-DA, PFDS en PFNS na vergassing hoger waren dan voor vergassing. Wanneer het gemiddelde verwijderingspercentages werd berekend over enkel de andere PFAS resulteerde dit in een gemiddeld verwijderingspercentage van **86%***. Over het algemeen resulteerde SKWV dus in **vergaande PFAS verwijdering**, waarvoor gold dat carbonylzuur-PFAS iets beter verwijderd leken te worden dan sulfonzuur-PFAS. Deze resultaten zijn vergelijkbaar met de resultaten voor SKWO.



Figuur 4-10 Gemeten concentraties voor en na batch superkritische water vergassing voor PFAS in a) gespiked anaeroob MilliQ met 0,4 v% IPA (MQW-OMV-IPA), b) gespiked anaeroob RO-concentraat met 0,4 v% IPA (ROC-OMV-IPA), c) anaeroob schuim afkomstig van schuimfractioneringsexperimenten met RO concentraat (PWN-FFC) en d) ethanolregeneraat van actief koolfilter (EVI-ETH). VG staat voor 'voor vergassing', NV voor 'na vergassing'.

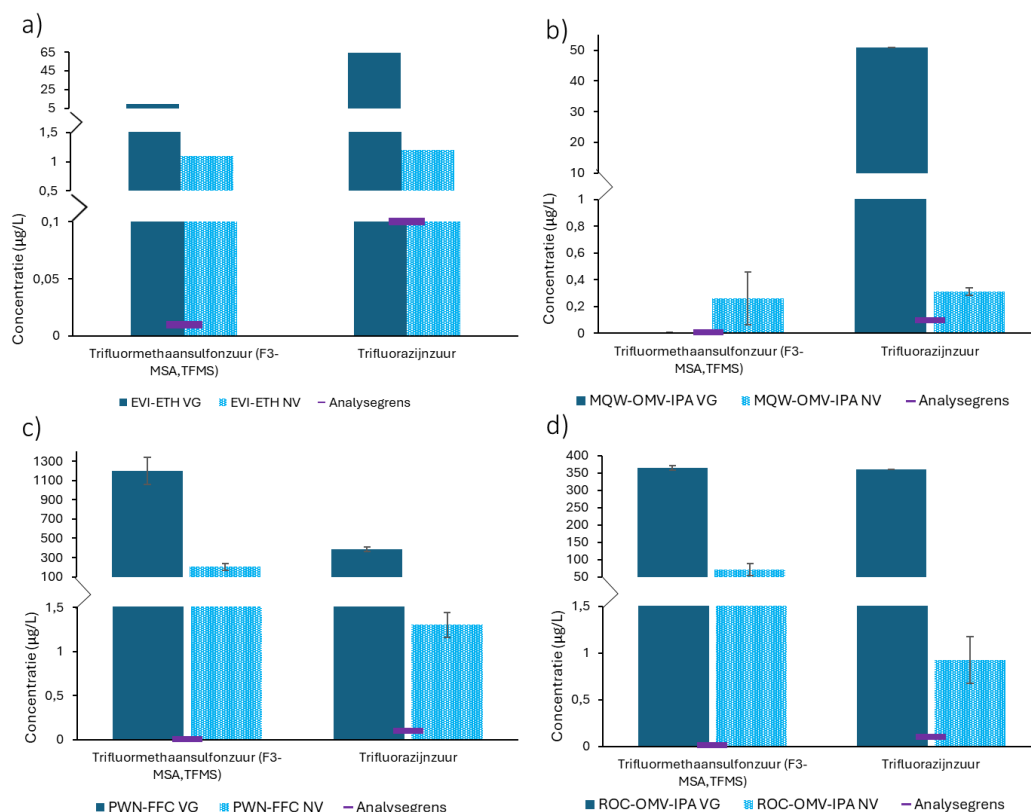
Doelstofanalyse – TFA en TFMS

De gemeten concentraties voor en na batch SKWV voor het blanco sample (MQW-BTS-IPA) zijn gegeven in Figuur 4-11. TFA zat zowel voor als na vergassing onder de analysegrens van 0,1 µg/L. Voor TFMS was de concentratie na SKWV hoger dan voor SKWV. Dit kan gekomen zijn door de volgorde waarin de batchexperimenten zijn uitgevoerd. Bij SCW Systems is eerst het PWN-FFC sample vergast. In dit sample werd TFMS niet volledig verwijderd (zie Figuur 4-12c). Na vergassing was er nog gemiddeld 205 µg/L TFMS aanwezig in het PWN-FFC sample. Indien de schoonmaakprocedure niet in staat was om het TFMS volledig te verwijderen, kan de gevonden gemiddelde concentratie na vergassing in de blanco van 1,05 µg/L een overblijfsel zijn geweest van de restant TFMS concentratie uit het PWN-FFC sample na vergassing. Ook in het methanolsample (sample genomen tijdens het schoonmaken van de reactor) werd voor MQW-BTA-IPA een TFMS-concentratie gemeten boven de analysegrens. Methanol was dus geschikt om in elk geval een deel van de TFMS uit de reactor te verwijderen. Doordat niet bekend is hoeveel TFMS er in de reactor achtergebleven is en hoeveel hiervan met het methanol verwijderd werd, kan niet geconcludeerd wat de oorsprong was van de verhoogde TFMS-concentratie in de blanco. Dit benadrukt de noodzaak voor een validatie van de schoonmaakprocedure (vervolgonderzoek)



Figuur 4-11 TFA en TFMS concentraties voor en na batch superkritisch watervergassing voor het blanco sample (anaeroob MilliQ met 0,4 v% IPA (MQW-BTS-IPA)). VG staat voor 'voor vergassing', NV voor 'na vergassing'.

De gemiddelde concentraties voor en na vergassing van TFA en TFMS op basis van twee duplo experimenten voor MQW-OMV-IPA, ROC-OMV-IPA en PWN-FFC zijn gegeven in Figuur 4-12, evenals de resultaten voor het EVI-ETH sample. De TFA-concentratie nam in alle samples af door SKWV. De concentratie werd echter niet teruggebracht tot onder de analysegrens. De gemiddelde verwijderingspercentage voor MQW-OMV-IPA, PWN-FFC en ROC-OMV-IPA waren respectievelijk **99,4%***, **99,7%*** en **99,7%***. Voor EVI-ETH bedroeg het verwijderingspercentage op basis van één experiment **98,1%***. Er was dus sprake van **vergaande TFA-verwijdering** door SKWV. TFA is een bekend transformatieproduct van (lange keten) PFAS [52]. De goede TFA-afbraak biedt veel potentie voor SKWV als PFAS destructietechniek.



Figuur 4-12 TFA en TFMS concentraties voor en na batch superkritisch watervergassing voor a) gespiked anaeroob MilliQ met 0,4 v% IPA (MQW-OMV-IPA), b) gespiked anaeroob RO-concentraat met 0,4 v% IPA (ROC-OMV-IPA), c) anaeroob schuim afkomstig van schuimfractioneringsexperimenten met RO concentraat (PWN-FFC) en d) ethanolregeneraat van actief koolfilter (EVI-EYH). VG staat voor 'voor vergassing', NV voor 'na vergassing'.

Voor TFMS nam de concentratie in het EVI-ETH, PWN-FFC en ROC-OMV-IPA sample af tot waarden boven de analysegrens. De gemiddelde TFMS-verwijderingspercentages voor PWN-FFC en ROC-OMV-IPA waren **83%** en **80%** (zie ook Bijlage VII). Voor EVI-ETH bedroeg het verwijderingspercentage **88%**. In het MQW-OMV-IPA sample nam de TFMS-concentratie toe na SKWV. Mogelijk wordt TFMS als afbraakproduct gevormd wanneer sulfonzuur-PFAS worden afgebroken in het SKWV-proces, en wordt TFMS zelf niet efficiënt genoeg afgebroken tijdens het SKWV-proces (hypothese). Ook in de andere samples werd TFMS namelijk niet volledig verwijderd. TFMS, ook wel F₃-MSA genoemd, is een zeer persistente gehalogeneerde methaansulfonzuur. Het is een van de sterkste bekende zuren. TFMS is thermisch stabiel en is zowel bestand tegen oxidatie als reductie [53]. Om met zekerheid vast te kunnen stellen dat TFMS als bijproduct gevormd wordt, zou een SKWV-experiment uitgevoerd moeten worden met een enkele sulfonzuur-PFAS, bijvoorbeeld PFOS, waarvan het sample na vergassing wordt geanalyseerd op bijproducten zoals TFMS. Dit geeft inzicht of TFMS inderdaad wordt gevormd als afbraakproduct. Daarnaast zou een SKWV-experiment met enkel TFMS aanwezig inzicht kunnen geven in de gevoeligheid van TFMS voor SKWV. Deze experimenten vallen buiten het huidige onderzoek. Het wordt aangeraden om dit in vervolgonderzoek op te pakken. In het methanol-sample (schoonmaak) van MQW-OMV-IPA werd een iets verhoogde TFMS-concentratie gemeten (~0,05 µg/L), wat deed vermoeden dat TFMS licht aan de reactorwand blijft plakken. Concluderend, SKWV is **in staat om TFMS te verwijderen**, maar deze verwijdering is minder vergaand dan de verwijdering voor TFA. Dit komt overeen met de observatie voor de lange keten PFAS: sulfonzuur-PFAS zijn moeilijker te verwijderen met SKWV dan carbonylzuur-PFAS. Meer onderzoek hiernaar is nodig.

4.3.3 Conclusie batch SKWV

De batch SKWV-experimenten hebben inzicht gegeven in de gassamenstelling van het door SKWV geproduceerde gas voor fijn plastic en de organische natte fractie uit de algemene afvalverwerking, en in de verwijdering van OMV's HILIC-componenten en PFAS uit verschillende matrixen:

- Fijn plastic (HVC-PLA-B) en de organische natte fractie (HVC-OWF) uit de algemene afvalverwerking potentie hebben voor superkritisch water (gedeeltelijke) oxidatie/superkritisch water vergassing. Deze samples resulteerde in syngas met een calorische waarde van 33,3 MJ/m³ (HVC-PLA-B) en 19,3 MJ/m³ (HVC-OWF) wanneer batch experimenten werden uitgevoerd met een zuurstofvrije headspace.
- Over het algemeen konden de onderzochte **OMV's** vergaand verwijderd worden uit verschillende matrixen door batch SKWV. Gemiddeld werd 97%* van de OMV's verwijderd uit MQW-OMV-IPA (gespiket MilliQ), 91%* uit PWN-FFC (schuim afkomstig van het schuimfractioneren van RO-concentraat) en 98%* uit ROC-OMV-IPA (gespiket RO-concentraat).
- Batch SKWV resulteerde in vergaande verwijdering van de **HILIC**-componenten guanylurea en metformine. Melamine werd niet consistent vergaand verwijderd. Urotropine werd over het algemeen goed verwijderd maar kwam ook in onverwacht hoge concentraties voor na SKWV. De gemiddelde verwijderingspercentages voor de HILIC-componenten waren 67% voor MQW-OMV-IPA, 95% voor PWN-FFC en 96% voor ROC-OMV-IPA.
- Batch SKWV leek beter in staat om carboxyl-PFAS af te breken dan sulfonzuur-PFAS (vergelijkbaar met SKWO), maar over het algemeen was er sprake van vergaande **PFAS**-verwijdering door SKWV. Gemiddeld werden de gemeten PFAS voor 95%, 94%, 90% en 13%* verwijderd voor, respectievelijk MQW-OMV-IPA, ROC-OMV-IPA, PWN-FFC en EVI-ETH.
- TFA** kon vergaand verwijderd worden met batch SKWV (gemiddeld 99,4%*, 99,7%* en 99,7%* verwijdering voor MQW-OMV-IPA, PWN-FFC en ROC-OMV-IPA, en 98,1%* verwijdering voor EVI-ETH). **TFMS**, daarentegen, werd minder goed verwijderd. Gemiddelde verwijderingspercentages voor PWN-FFC en ROC-OMV-IPA waren respectievelijk 83% en 80%. In het EVI-ETH sample werd 88% van het TFMS verwijderd en in MQW-OMV-IPA nam de concentratie toe na vergassing (mogelijk wordt TFMS als bijproduct gevormd). Ook voor korte keten PFAS geldt dat sulfonzuur-PFAS lastiger te verwijderen zijn dan carboxylzuur-PFAS met batch SKWV.
- Verder onderzoek naar de vorming van TFMS als bijproduct, het verschil verwijdering van sulfonzuur-PFAS en carboxylzuur-PFAS en de validatie van de schoonmaakprocedure is nodig.

4.4 Vergelijking batch SKWO en batch SKWV

Het KWR-MQS sample (behandeld met SKWO) en MQW-OMV-IPA sample (behandeld met SKWV) zijn identiek qua dosering. Beide zijn MilliQ samples gespiket met 1 ug/L PFAS, 50 ug/L HILIC, 10 ug/L OMV's en 50 ug/L TFA. Voor MQW-OMV-IPA is enkel 0,4 v% IPA toegevoegd als zuurstof-afvanger mocht er zuurstof gelekt zijn in het anaerobe sample voor vergassing. Deze twee samples zijn dus geschikt om een vergelijk tussen batch-SKWO en batch-SKWV te maken.

Daarnaast is er voor de batch SKWO en batch SKWV van RO-concentraat (KWR-ORO (SKWO) en ROC-OMV-IPA (SKWV)) ook hetzelfde RO-concentraat gebruikt. De dosering was echter wel anders. Uit de resultaten van batch SKWO volgde dat er slechts een geringe verwijdering aangetoond kon worden doordat de dosering dusdanig laag was, dat de concentratie voor vergassing al relatief dicht bij de onderste analysegrens lag. Voor de batch SKWV-experimenten is daardoor gekozen voor een hogere dosering om vergaande verwijdering aan te kunnen tonen in RO-concentraatmatrix. Wanneer een component verwijderd werd tot onder de analysegrens, is dit aangegeven met '>'. Hierdoor is het ook mogelijk om het KWR-ORO (SKWO) en ROC-OMV-IPA samples te vergelijken.

Voor de verschillende typen geanalyseerde componenten uit deze experimenten (HILIC, OMV's, PFAS en TFA/TFMS) zijn de (gemiddelde) verwijderingspercentages gegeven in Tabel 4-8 t/m Tabel 4-11.

Tabel 4-8 HILIC-verwijderingspercentages voor sample KWR-MQS en KWR-ORO uit de superkritisch water oxidatie experimenten en MQW-OMV-IPA en ROC-OMV-IPA uit de superkritisch water vergassing experimenten. Groene kleur geeft aan wanneer een van de twee technieken (SKWO en SKWV) beter presteert voor de desbetreffende verbinding. De verwijderingspercentages voor de resultaten van de batch SKWO experimenten zijn in één significant cijfer meer gegeven dan gebruikelijk (aangegeven met (*)). Voor verwijderingspercentage $\geq 99,5\%$ is $>99\%$ genoteerd.

	OMV-gespiked MilliQ verwijderingspercentages (%)		OMV-gespiked RO-concentraat verwijderingspercentages (%)	
	Batch superkritisch water oxidatie (KWR-MQS)	Batch superkritisch water vergassing (MQW-OMV-IPA)	Batch superkritisch water oxidatie (KWR-ORO)	Batch superkritisch water vergassing (ROC-OMV-IPA)
Urotropine	$-2,5 \cdot 10^2^*$	$-15 \pm 120,6$	$-7,9 \cdot 10^2^*$	$>99 \pm 0,0$
Guanylurea	$>99^*$	$>99 \pm 0,1$	$>99^*$	$>99 \pm 0,0$
Melamine	98*	$85 \pm 6,0$	94*	$88 \pm 4,6$
Metformine	>99	$>99 \pm 0,1$	$>99^*$	$>99 \pm 0,0$

Tabel 4-9 OMV-verwijderingspercentages voor sample KWR-MQS en KWR-ORO uit de superkritisch water oxidatie experimenten en MQW-OMV-IPA en ROC-OMV-IPA uit de superkritisch water vergassing experimenten. Groene kleur geeft aan wanneer een van de twee technieken (SKWO en SKWV) beter presteert voor de desbetreffende verbinding. De verwijderingspercentages zijn in één significant cijfer meer gegeven dan gebruikelijk (aangegeven met (*)). Voor verwijderingspercentage $\geq 99,5\%$ is $>99\%$ genoteerd, ongeacht of de verbinding tot onder de analysegrens was verwijderd.

	OMV-gespiked MilliQ verwijderingspercentages (%)		OMV-gespiked RO-concentraat verwijderingspercentages (%)	
	Batch superkritisch water oxidatie (KWR-MQS)	Batch superkritisch water vergassing (MQW-OMV-IPA)	Batch superkritisch water oxidatie (KWR-ORO)	Batch superkritisch water vergassing (ROC-OMV-IPA)
Iopamidol	$>99^*$	$99 \pm 0,4^*$	$>99^*$	$99 \pm 0,1^*$
Amidotrizoïne zuur	$>99^*$	$>99 \pm 0,0^*$	$>99^*$	$>99 \pm 0,0^*$
Acesulfaam	$>99^*$	$98 \pm 0,4^*$	$>99^*$	$99 \pm 0,2^*$
Dimethylaminoantipyrine	$>99^*$	$99 \pm 0,0^*$	$>97^*$	$>99 \pm 0,0^*$
Gabapentine	$>99^*$	$>99 \pm 0,0^*$	$>99^*$	$>99 \pm 0,0^*$
Fenoterol	$>95^*$	$>99 \pm 0,0^*$	$>98^*$	$>99 \pm 0,0^*$
Benzotriazool	$>99^*$	$85 \pm 3,4^*$	93	$93 \pm 2,4^*$
Sucralose	$>98^*$	$>99 \pm 0,0^*$	$>97^*$	$>99 \pm 0,0^*$
Fenazon	$>99^*$	$85 \pm 4,4^*$	97*	$89 \pm 3,7^*$
2,4,6-Trimethylaniline	$>99^*$	$85 \pm 2,2^*$	92*	$97 \pm 0,3^*$
Propranolol	$>99^*$	$98 \pm 1,2^*$	$>99^*$	$>99 \pm 0,4^*$
3-Hydroxycarbamazepine	$>99^*$	$98 \pm 0,0^*$	$>99^*$	$98 \pm 0,9^*$
Erythromycine A	$>73^*$	$>97 \pm 0,4^*$	$>76^*$	$>98 \pm 0,2^*$
Thiacloprid	$>99^*$	$98 \pm 0,2^*$	$>99^*$	$99 \pm 0,5^*$
Cortison	$>99^*$	$>99 \pm 0,0^*$	$>98^*$	$>99 \pm 0,0^*$
Carbamazepine	$>99^*$	$97 \pm 0,4^*$	$>99^*$	$98 \pm 1,2^*$
Tetrabutylammonium	$>99^*$	$98 \pm 0,1^*$	$>99^*$	$98 \pm 0,8^*$
Fosthiazaat	$>99^*$	$>99 \pm 0,0^*$	$>99^*$	$>99 \pm 0,0^*$
Bezafibraat	$>99^*$	$>99 \pm 0,1^*$	$>99^*$	$>99 \pm 0,1^*$
Azoxystrobin	$>99^*$	$99 \pm 0,4^*$	$>99^*$	$>99 \pm 0,3^*$
PFOA	$>99^*$	$>99 \pm 0,1^*$	$>99^*$	$>99 \pm 0,0^*$

Tabel 4-10 PFAS-verwijderingspercentages voor sample KWR-MQS en KWR-ORO uit de superkritisch water oxidatie experimenten en MQW-OMV-IPA en ROC-OMV-IPA uit de superkritisch water vergassing experimenten. Groene kleur geeft aan wanneer een van de twee technieken (SKWO en SKWV) beter presteert voor de desbetreffende verbinding.

	OMV-gespiked MilliQ verwijderingspercentages (%)		OMV-gespiked RO-concentraat verwijderingspercentages (%)	
	Batch superkritisch water oxidatie (KWR-MQS)	Batch superkritisch water vergassing (MQW-OMV-IPA)	Batch superkritisch water oxidatie (KWR-ORO)	Batch superkritisch water vergassing (ROC-OMV-IPA)
4:2 FTS	>99	95 ± 1,3	>89	96 ± 1,1
6:2 FTS	>99	95 ± 0,9	>84	96 ± 1,7
8:2 FTS	>99	97 ± 1,8	>90	98 ± 1,0
DONA	>75	>88 ± 0,0	>1,5·10 ²	99 ± 0,1
HFPODA	>94	>97 ± 0,2	>46	>99 ± 0,0
PFBA	>93	>97 ± 0,0	>47	>99 ± 0,0
PFBS	90	87 ± 0,7	>58	80 ± 4,6
PFDA	>94	>98 ± 0,0	>48	>99 ± 0,0
PFDS	>87	95 ± 0,2	>28	96 ± 0,7
PFHpA	>95	>98 ± 0,0	>58	>99 ± 0,0
PFHpS	96	96 ± 0,5	>41	86 ± 5,6
PFHxA	>95	>98 ± 0,0	>62	>99 ± 0,0
L-PFHxS	94	93 ± 0,5	>46	83 ± 5,5
PFNA	>95	>98 ± 0,0	>49	>99 ± 0,0
PFNS	>93	96 ± 1,7	>33	93 ± 2,6
L-PFOA	>99	>99 ± 0,0	>99	>99 ± 0,0
L-PFOS	>93	96 ± 1,4	>43	89 ± 5,4
PFPeA	>94	>97 ± 0,0	>58	>99 ± 0,0
PFPeS	92	88 ± 1,4	>62	78 ± 6,6

Tabel 4-11 TFA/TFMS-verwijderingspercentages voor sample KWR-MQS en KWR-ORO uit de superkritisch water oxidatie experimenten en MQW-OMV-IPA en ROC-OMV-IPA uit de superkritisch water vergassing experimenten. Voor verwijderingspercentage ≥99,5% is >99% genoteerd, ongeacht of de verbinding tot onder de analysegrens was verwijderd.

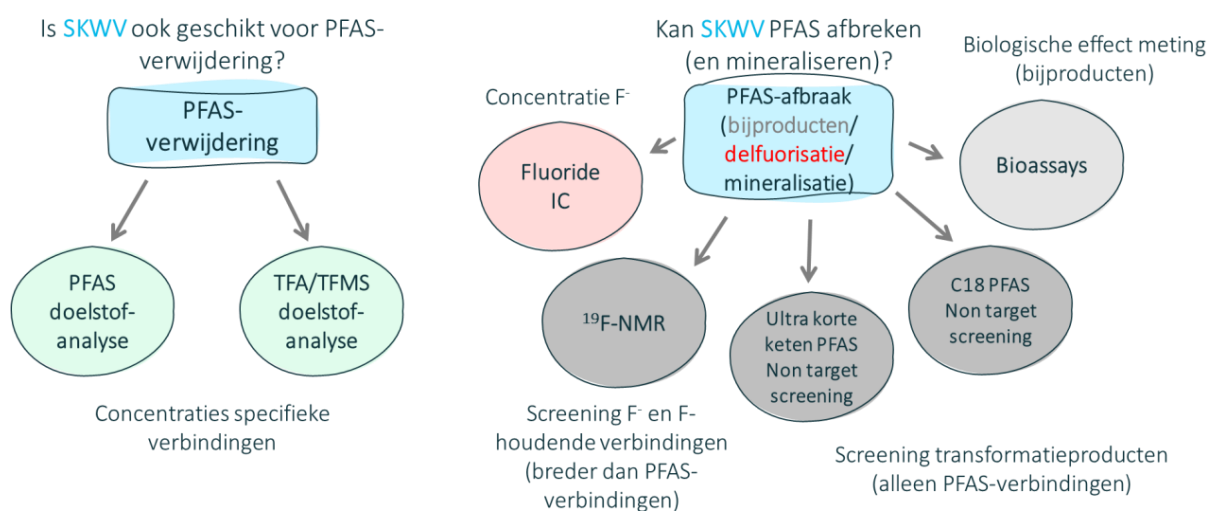
	OMV-gespiked MilliQ verwijderingspercentages (%)		OMV-gespiked RO-concentraat verwijderingspercentages (%)	
	Batch superkritisch water oxidatie (KWR-MQS)	Batch superkritisch water vergassing (MQW-OMV-IPA)	Batch superkritisch water oxidatie (KWR-ORO)	Batch superkritisch water vergassing (ROC-OMV-IPA)
TFMS	-	-3·10 ³ ± 1979,9	-	80 ± 5,0
TFA	>99	99 ± 0,1	>99	>99 ± 0,1

Voor de HILIC verbindingen leek SKWO beter in staat te zijn om melamine te verwijderen dan SKWV. De verwijdering voor SKWO is een paar procent hoger. De verschillen zijn niet dusdanig groot dat er geconcludeerd kan worden dat SKWO meer geschikt is voor HILIC-afbraak. De batch SKWO zijn in enkelvoud uitgevoerd waardoor geen harde conclusies getrokken kunnen worden over de significantie (alleen dat de enkele meting voor SKWO significant hogere verwijdering gaf dan SKWV (duplo)). Ook lijkt SKWO voor meerdere OMV's beter in staat deze te verwijderen. Echter zijn de verschillen klein, enkele procenten. Daarnaast betreft het door de lage dosering in de KWR-ORO samples (SKWO) vaak verwijderingspercentages die groter zijn dan een bepaalde waarde, waardoor niet te bepalen is of vergassing beter werkt of niet. Voor PFAS geldt dat opvalt dat de sulfonzuur-PFAS iets beter

verwijderd leek te worden door SKWO (op basis van de MilliQ-samples), maar ook hier geldt dat het om slechts enkele procenten gaat en dat significantie niet goed te bepalen is door het gebrek aan duplo metingen voor beide technieken. Voor TFA en TFMS kan er geen onderscheid gemaakt worden op basis van de verwijderingspercentages. **Door de geringe verschillen van enkele procenten kan er niet geconcludeerd worden dat SKWO beter werkt dan SKWV of andersom.** Deze verschillen zouden gemakkelijk teweeg gebracht kunnen zijn door net iets afwijkende reactiecondities o.i.d.. Om een conclusie te kunnen trekken over het verschil tussen batch SKWO en batch SKWV is het van belang dat beide technieken in meervoud getest worden onder vergelijkbare condities (idealiter triplo metingen).

4.5 Continue SKWV (inclusief batch SKWO MQW-PFAS (hoge spike))

Tijdens de **continue SKWV-experimenten** is gefocust op **PFAS-verwijdering**, **PFAS-afbraak** en **bijproductformatie**. Naast de PFAS-doelstofanalyse en de TFA/TFMS-analyse zijn er additionele analyses uitgevoerd, namelijk fluoride-concentratiebepaling met ionchromatografie, ^{19}F -NMR analyse, non-target analyse korte keten PFAS (Ultra Short Chain), non-target analyse lange keten PFAS (C18) en CALUX bio-assays (zie Figuur 4-13 voor de inzichten die met de verschillende technieken verkregen kunnen worden). Daarnaast heeft SCW Systems een poging gedaan om de gassamenstelling te meten. De resultaten van de verschillende analyses worden hieronder één voor één behandeld.



Figuur 4-13 Overzicht van de analyses voor de continue SKWV-experimenten. PFAS en TFA/TFMS doelstofanalyses geven de concentraties van specifieke verbindingen en vertellen daardoor iets over de verwijdering van specifieke verbindingen. Fluoride ionchromatografie geeft de fluoride concentratie en geeft dus inzicht in de defluorisatie. ^{19}F -NMR screent op fluoride en fluorhoudende verbindingen (breder dan PFAS alleen) en geeft informatie over defluorisatie en bijproducten (en daarmee eventueel over mineralisatie). Non-target screening (Ultra korte keten PFAS en C18 PFAS) screent op PFAS-verbindingen en geeft dus inzicht in PFAS-bijproducten. Bioassays geven informatie over de gezondheidseffecten van eventueel gevormde bijproducten.

Ook heeft SCW Systems de startoplossing voor de continue SKWV-experimenten zonder IPA (gespiked MilliQ water (MQW-PFAS), zie Paragraaf 3.1.3) met SKWO behandeld in een **batch SKWO-experiment**. De resultaten voor dit experiment worden ook in deze paragraaf beschreven zodat de resultaten gemakkelijk met elkaar vergeleken kunnen worden, waarbij wel opgemerkt dient te worden dat batch experimenten en continue experimenten lastig eerlijk met elkaar vergeleken kunnen worden door een andere experimentele set-up.

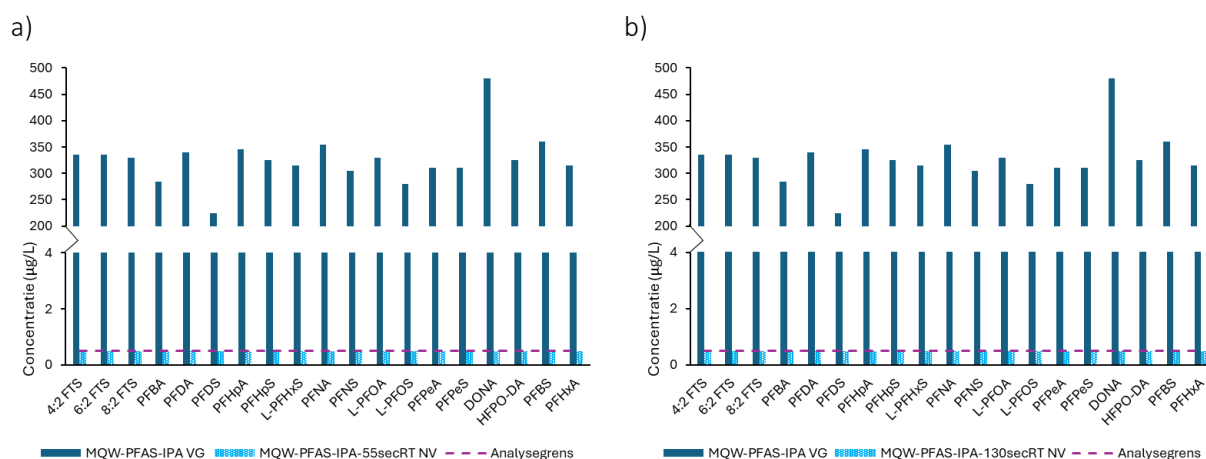
De tijd voor de uitvoering van de experimenten was gelimiteerd. Hierdoor zijn de continue SKWV experimenten (en het batch SKWO experiment) in eenvoud uitgevoerd. Dit betekent dat voorzichtigheid geboden is bij de interpretatie van onderstaande resultaten. Er wordt dan ook aangeraden om de experimenten te herhalen om met zekerheid conclusies te kunnen trekken over bijvoorbeeld het effect van de reactietijd. Doordat de continue SKWV experimenten met en zonder de toevoeging van IPA als zuurstofafvanger beide bij twee reactietijden zijn uitgevoerd, is er wel inzicht vergaard over SKWV als techniek voor PFAS-verwijdering en/of afbraak in het algemeen. De optimalisatie zal in vervolgonderzoek in meer detail onderzocht moeten worden, waarbij verschillende reactietijden in meervoud getest dienen te worden.

4.5.1 PFAS doelstofanalyse & TFA/TFMS analyse

De verwijderingspercentages op basis van de doelstofanalyses zijn in één significant cijfer meer gegeven dan gebruikelijk (analyseresultaten werden in minimaal twee significante cijfers gegeven voor PFAS en TFA en in minimaal één significant cijfer voor TFMS). Dit is aangegeven met een asterisk (*).

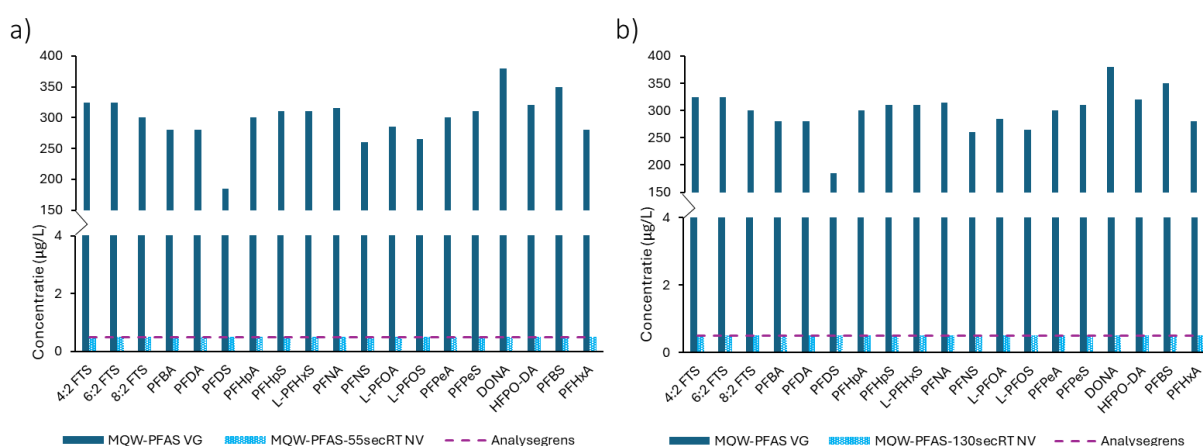
De gemeten PFAS concentraties voor het MQW-BNT-IPA sample (blanco met IPA) voor en na vergassing voor zowel 55 seconden reactietijd als 130 seconden reactietijd waren allemaal onder de analysegrens van 0,50 µg/L. Ook voor de samples die genomen zijn tussen de continue SKWV-experimenten na de schoonmaakprocedure waren de PFAS-concentraties voor alle gemeten PFAS onder de analysegrens. Hieruit kan geconcludeerd worden dat de uitgevoerde schoonmaakprocedure voldoende was voor het verwijderen van PFAS uit de reactor en dat de volgorde van experimenten de resultaten (wat betreft PFAS) niet beïnvloed heeft.

De concentraties voor en na vergassing (met 55 en 130 seconden als reactietijd) voor de MQW-PFAS-IPA samples (PFAS gespiked MilliQ met IPA als zuurstof-afvanger) zijn gegeven in Figuur 4-14. Voor alle gemeten PFAS was er sprake van verwijdering tot onder de analysegrens. Dit correspondeerde met **>99,8%* verwijdering voor alle gemeten PFAS**. De gemiddelde verwijderingspercentage voor de onderzochte PFAS was 99,8%*. **Continue SKWV leek dus instaat om lange keten PFAS (C4-C10) zeer vergaand te verwijderen uit MilliQ matrix.** De reactietijd, 55 seconden of 130 seconden, leek niet van invloed te zijn op de PFAS-verwijdering. Voor beide reactietijden werd de maximaal aantoonbare verwijdering aangetoond.



Figuur 4-14 Gemeten concentratie voor en na continue SKWV van het MQW-PFAS-IPA sample met a) 55 seconden reactietijd en b) 130 seconden reactietijd. VG geeft voorvergasning aan en NV na vergassing.

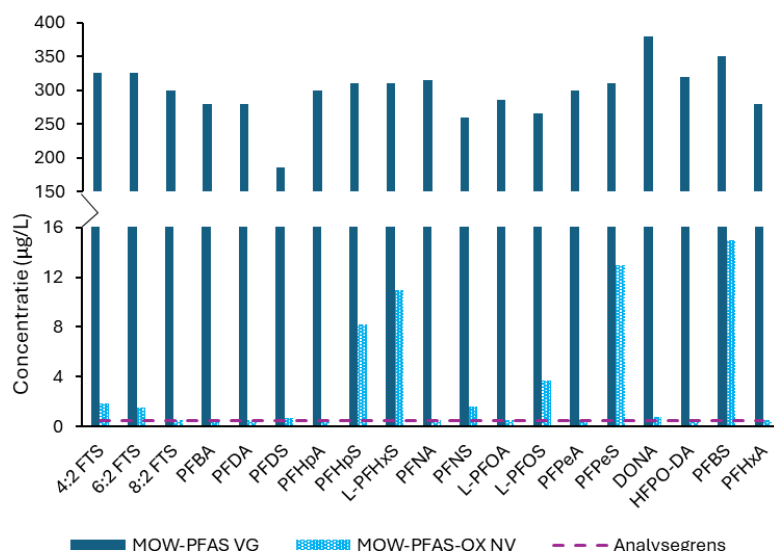
Ook voor sample MQW-BNT (blanco zonder IPA) gold dat voor vergassing de gemeten PFAS-concentraties onder de analysegrens van $0,50 \mu\text{g/L}$ ligt. Ook na vergassing lag de PFAS-concentratie onder de analysegrens voor zowel 55 seconden als 130 seconden reactietijd. Voor het sample corresponderende met 55 seconden reactietijd gold een analysegrens van $0,50 \mu\text{g/L}$, voor het sample met 130 seconden reactietijd gold $0,75 \mu\text{g/L}$ als onderste analysegrens. De blanco's bevatten dus geen aantoonbare concentraties PFAS. Voor de MQW-PFAS samples, de PFAS gespikete samples zonder IPA, kon dezelfde vergaande PFAS verwijdering geconstateerd worden (zie Figuur 4-15). Voor alle onderzochte PFAS werd de concentratie door SKWV teruggebracht tot onder de analysegrens van $0,50 \mu\text{g/L}$. Voor deze samples gold dat er **>99,7%*** verwijdering is voor de onderzochte PFAS met een gemiddelde verwijdering van **99,8%***. In de batch SKWV-experimenten (Paragraaf 4.3) werden er nog enkele PFAS teruggevonden in concentraties boven de detectielimiet. De continue manier van bedrijfsvoeren had dus een positief effect op de verwijdering. Dit is in de lijn der verwachting. In de batchopstelling bevond een deel van de reactor zich buiten de oven waarin de batchreactor verwarmd werd tot superkritische temperaturen. Hierdoor kon de temperatuur in de reactor variëren over de reactorlengte, wat van invloed kan zijn op de reactie.



Figuur 4-15 Gemeten concentratie voor en na continue SKWV van het MQW-PFAS sample met a) 55 seconden reactietijd en b) 130 seconden reactietijd. VG geeft voorvergasning aan en NV na vergassing.

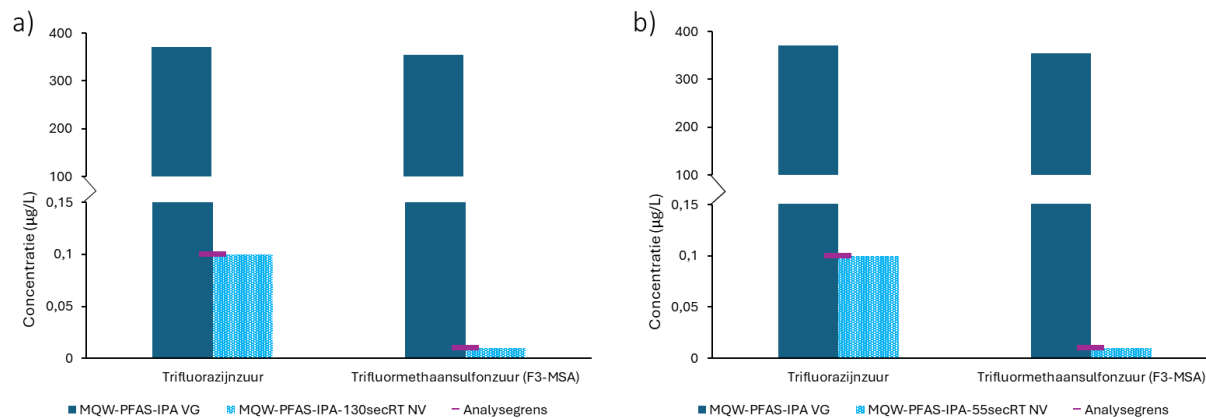
Per sample werd een deel van het door SKWV gevormde water opgevangen door het door een $0,01\text{M}$ KOH oplossing te bubbelen. Hierdoor kon het gevormde gas oplossen in de $0,01\text{M}$ KOH oplossing. De verwachting was dat er bij volledige PFAS-afbraak HF gevormd werd. Om dit te neutraliseren werd ervoor gekozen om het gevormde sample (zowel de vloeistof als het gas) door een $0,01\text{M}$ KOH oplossing te bubbelen. De resultaten voor deze samples kwamen overeen met de hierboven gegeven resultaten wanneer het gevormde sample in een lege fles werd opgevangen. De concentraties voor alle onderzochte PFAS waren na SKWV onder de analysegrens. Deze resultaten samen met de verwijderingspercentages per PFAS zijn gegeven in Bijlage VII.

De resultaten van de PFAS-doelstofanalyse voor het **batch SKWO** experiment met hetzelfde startsample als de MQW-PFAS samples uit de continue SKWV-experimenten is gegeven in Figuur 4-16. De bijbehorende verwijderingspercentages zijn gegeven in Bijlage VII. De PFAS verbindingen werden voor **>95,7%*** verwijderd, ondanks dat niet alle PFAS-verbindingen tot onder de analysegrens verwijderd konden worden. Opvallend was dat de sulfonzuur-PFAS, PFAS met een sulfonzuur groep als hydrofiele kop, minder vergaand verwijderd werden dan de carboxylzuur-PFAS, PFAS met een carboxylzuur groep als hydrofiele kop. Waar de carboxylzuur-PFAS tot onder de analysegrens verwijderd werden, waren de sulfonzuur-PFAS over het algemeen nog aanwezig in concentraties boven de analysegrens. **Doordat het gebruik van de continue-reactor over het algemeen in betere verwijdering resulteert dan de batch set-up kon er geen conclusie worden getrokken of SKWV in een betere afbraak van (sulfonzuur) PFAS resulteerde dan SKWO.** Het verschil in verwijdering komt mogelijk door de reactieomstandigheden (batch vs. continue) en niet doordat de ene techniek beter presteert dan de andere techniek.



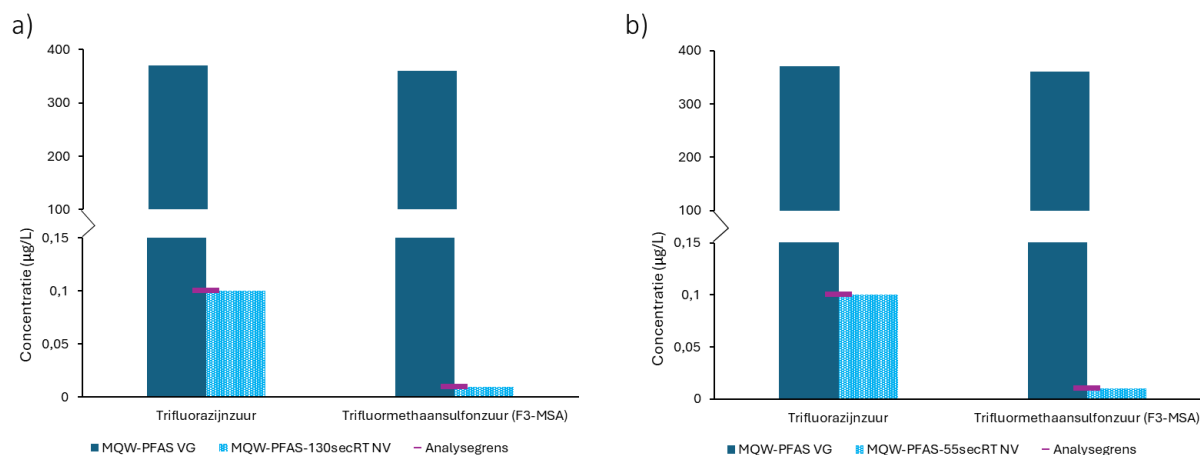
Figuur 4-16 Gemeten PFAS-concentraties voor en na batch SKWO-experiment met gespiked MilliQ (hoge spike, 350 µg/L individueel PFAS; 2,5 minuut reactietijd (=150 seconden)).

De resultaten voor de TFA- en TFMS-analyse voor de samples welke direct waren opgevangen in lege monsterflessen (MQW-PFAS-IPA en MQW-PFAS) zijn gegeven in Figuur 4-17 en Figuur 4-18. De blanco samples (MQW-BNT-IPA en MQW-BNT) hadden voor en na de SKWV TFA en TFMS concentraties onder de analysegrens bij 55 en 130 seconden reactietijd. Hetzelfde gold voor de samples die genomen zijn na elke schoonmaakronde. Ook hier was de concentratie TFA en TFMS telkens onder de analysegrens. Ook voor de korte keten PFAS was de schoonmaakprocedure voldoende om eventueel achtergebleven PFAS te verwijderen.



Figuur 4-17 Gemeten concentraties TFA en TFMS voor en na continue SKWV van het MQW-PFAS-IPA sample met a) 130 seconden reactietijd en b) 55 seconden reactietijd. VG geeft voorvergassing aan en NV na vergassing.

Voor zowel het PFAS-gespikete MilliQ met als zonder IPA was de concentratie na SKWV voor TFA en TFMS onder de analysegrens. De korte keten PFAS **TFA en TFMS kunnen dus vergaand verwijderd worden met SKWV**. De verwijderingspercentages voor **TFA** in de MQW-PFAS-IPA en MQW-PFAS waren **>99,9%***. Voor **TFMS** bedroegen de verwijderingspercentages **>99%***. In de batch SKWV-experimenten (Paragraaf 4.3) was er een verhoogde TFMS-concentratie na vergassing en werd TFA niet tot onder de analysegrens verwijderd. Door het SKWV op een continue manier te bedrijven neemt de verwijdering dus toe. Indien de techniek grootschalig gaat worden toegepast voor PFAS-verwijdering, zal dit met een continue proces plaatsvinden. De vergaande verwijdering van PFAS-afbraakproducten als TFA [52] en TFMS onder continue SKWV laten zien hoe groot de potentie is voor SKWV als PFAS-destructietechniek.



Figuur 4-18 Gemeten concentraties TFA en TFMS voor en na vergassing van het MQW-PFAS sample met a) 130 seconden reactietijd en b) 55 seconden reactietijd. VG geeft voorvergassing aan en NV na vergassing.

De resultaten voor de samples opgevangen in 0,01M KOH-oplossing waren identiek aan bovenstaande resultaten. Voor zowel met als zonder IPA verwijdering tot onder de analysegrens voor TFA en TFMS (zie Bijlage VII).

4.5.2 F-concentratie (ionchromatografie)

De gemeten F-concentraties zijn gecorrigeerd voor het verschil in massa tussen de hoeveelheid startsample wat vergast is en de hoeveelheid sample wat uiteindelijk is opgevangen¹². De IC-metingen zijn in duplo uitgevoerd. Voor elk sample is de gemiddelde (gecorrigeerde) concentratie bepaald. De waarde van de blanco's (MQW-BNT en MQW-BNT-IPA) zijn van de bijbehorende samples afgehaald¹³. De resultaten voor de gecorrigeerde F-concentratie na continue SKWV en batch SKWO voor de samples opgevangen in een lege monsterfles zijn gegeven in Figuur 4-19.

Aan de hand van de doelstofanalyse (PFAS en TFA/TFMS) en de molecuulgewichten van de PFAS is de maximale hoeveelheid fluoride (F⁻) bepaald in de twee startsamples (MQW-PFAS en MQW-PFAS-IPA). Voor elk sample na SKWV (of SKWO voor het batch SKWO-experiment 'MQW-PFAS-OX') is de maximale hoeveelheid fluoride in het corresponderende startsample gegeven in Figuur 4-19 (donkerblauwe balken, zie Tabel 3-3 voor corresponderende startsamples). Dit geeft visueel weer hoeveel van het aanwezige fluoride na continue SKWV en batch SKWO wordt teruggevonden in het sample (vergelijk donkerblauwe balk en lichtblauwe balk) en geeft een beeld van de F-massabalans (verder uitgewerkt in Tabel 4-12). De resultaten in Figuur 4-19 voor de gecorrigeerde F-concentratie na vergassing minus de blanco lieten zien dat:

- De aanwezigheid van andere organische verbindingen (IPA) katalyserend zou kunnen werken voor de afbraak van PFAS. Voor de samples met IPA (130 seconden reactietijd (MQW-PFAS-IPA-130secRT) en 55 seconden reactietijd (MQW-PFAS-IPA-55secRT)) werd meer fluoride terug gemeten dan voor de samples zonder IPA waarvoor dezelfde reactietijden toegepast werden (respectievelijk MQW-PFAS-130secRT en MQW-PFAS-55secRT). Vervolgonderzoek zal moeten uitwijzen of de verschillen significant zijn.
- Een reactietijd van 55 seconden tot meer PFAS-afbraak leek te leiden dan een reactietijd van 130 seconden: voor zowel de samples met IPA (MQW-PFAS-IPA-55secRT en MQW-PFAS-IPA-130secRT) als de samples zonder IPA (MQW-PFAS-55secRT en MQW-PFAS-130secRT) resulteerden 55 seconden reactietijd in hogere fluoride-concentraties dan 130 seconden reactietijd. Doordat de experimenten niet in duplo zijn uitgevoerd

¹² Gecorrigeerde concentratie $\left[\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right] = \text{gerapporteerde concentratie} \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right] * \frac{\text{gewicht na vergassing [g]}}{\text{gewicht vergast monster [g]}}$

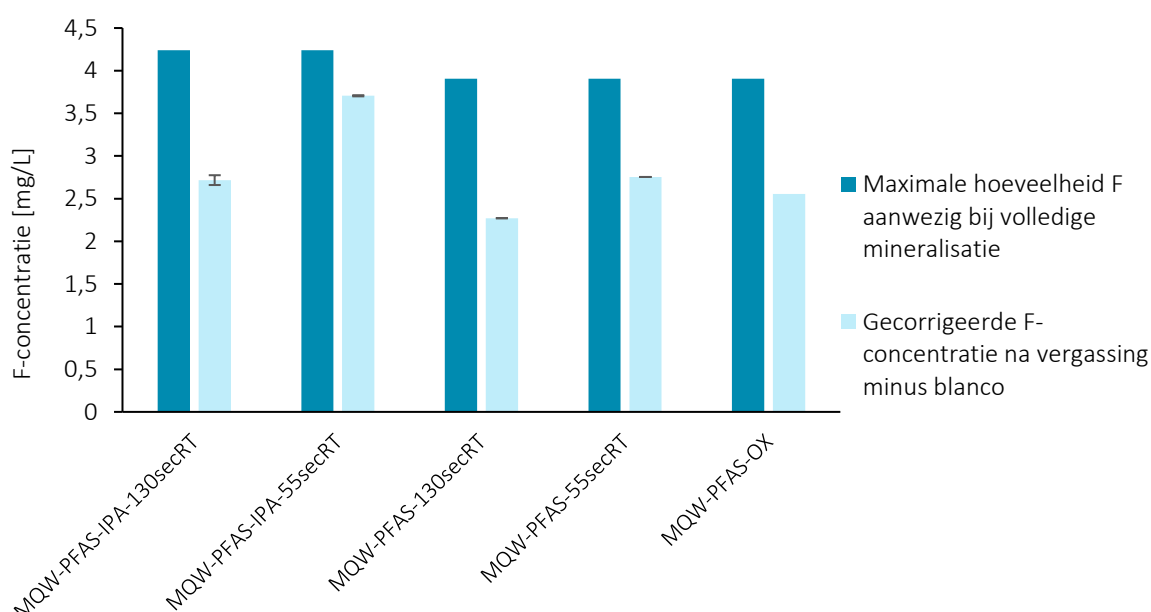
Voorbeeld: voor MQW-PFAS-IPA-130secRT is 250 g monster vergast. Na vergassing woog het monster 202,8 g. De gerapporteerde concentraties bedroegen 3,6 mg/L en 3,7 mg/L. De gecorrigeerde concentraties zijn dan respectievelijk $3,6 * \frac{202,8}{250} = 2,92 \text{ mg/L}$ en $3,7 * \frac{202,8}{250} = 3,00 \text{ mg/L}$.

¹³ Gemiddelde gecorrigeerde concentratie sample – gemiddelde gecorrigeerde concentratie blanco

is de vraag echter wel hoe groot de spreiding in de experimenten is en of de verschillen voor verschillende reactietijden significant zijn. Het is dus essentieel om de experimenten te herhalen in vervolgonderzoek.

- Het batch geoxideerde (batch-SKWO) sample (2,5 minuten reactietijd) minder fluoride bevatte dan de continue vergaste samples met IPA bij 55 en 130 seconden reactietijd, en het continue vergaste sample zonder IPA bij 55 seconden reactietijd. Doordat dit SKWO experiment in de batch reactor uitgevoerd is en de SKWV experimenten in de continue reactor kan er geen conclusie getrokken worden of dit komt doordat SKWO minder effectief is in PFAS defluorisatie dan SKWV of dat de verschillen toe te wijden zijn aan het verschil in set-up. Ook is de spreiding in de F-concentratie onbekend (enkele experimenten). Vervolgonderzoek met duplo experimenten zal moeten uitwijzen of de verschillen tussen het batch SKWO en continue SKWV experimenten met IPA significant zijn.

Voor de samples die opgevangen zijn in 25 mL 0,01M KOH is eenzelfde correctie uitgevoerd als hierboven beschreven. Daarnaast zijn de concentraties gecorrigeerd voor de verdunning met 25 mL KOH-oplossing. De resultaten zijn gegeven in Bijlage VIII.



Figuur 4-19 F-concentraties gemeten voor de continue vergassingssamples waarbij het sample in een lege monsterfles is opgevangen. De donkerblauwe balken geven de maximale hoeveelheid fluoride (F) in de corresponderende startsamples (voor vergassing) (gebaseerd op de doelstofanalyse (PFAS en TFA/TFMS) en de molecuulgewichten van de PFAS). De lichtblauwe balken geven de gecorrigeerde F-concentraties (gecorrigeerd voor verschil in gewicht voor en na vergassing en de blanco) na (continue) SKWV en (batch) SKWO. Voor de continue SKWV-experimenten zijn twee verschillende reactietijden getest (55 sec en 130 sec) in de aan- en afwezigheid van IPA als zuurstof-afvanger. De errorbars geven de spreiding in de analyse aan.

Hoeveel fluoride er terug is gemeten t.o.v. de aanwezige hoeveelheid F-atomen in de gespikete PFAS (de massabalans) is gegeven in Tabel 4-12. Wanneer het sample direct werd opgevangen in een lege fles werd er met **continue SCWV 58-87%** van de aanwezige F-atomen **terug gevonden** als **fluoride**. Dit wijst op **vergaande defluorisatie van de PFAS-verbindingen** (en mogelijk mineralisatie) wanneer deze behandeld worden met SKWV. In het sample wat in batchmodus superkritisch water geoxideerd is (MQW-PFAS-OX), was 65% van de initieel aanwezige F-atomen als fluoride aanwezig na SCWO. Voor zowel batch-oxidatie als continue-vergassing werd een groot deel (>50%) van de F-atomen terug gevonden als fluoride, en is er dus sprake van defluorisatie en mogelijk mineralisatie voor een deel van de PFAS. Door het verschil in de set-up (batch versus continue) en gebrek aan duplo experimenten kan er geen conclusie getrokken worden of vergassing in een meer gesloten F-massabalans resulteerde en daardoor in betere afbraak dan oxidatie.

Tabel 4-12 Percentage aan F wat terug is gemeten als fluoride in de direct opgevangen samples. De verwijderingspercentages zijn in één significant cijfer meer gegeven dan gebruikelijke (analyseresultaten hadden minimaal één significant cijfer).

Sample	Hoeveelheid F terug gemeten in sample als F ⁻ (fluoride) (%)
MQW-PFAS-IPA-130secRT	64%
MQW-PFAS-IPA-55secRT	87%
MQW-PFAS-130secRT	58%
MQW-PFAS-55secRT	71%
MQW-PFAS-OX	65%

4.5.3 CALUX bioassays

In dit onderzoek zijn drie verschillende typen bioassays uitgevoerd door BioDetection Systems (BDS): de TTR-CALUX bioassay, de p53-CALUX bioassay en de Cytotox CALUX bioassay. Deze bioassays geven inzicht in de mogelijkheid van gezondheidseffecten van PFAS-houdend MilliQ, voor en na de behandeling met SKWV. De TTR CALUX meet de binding van het schildklierhormoon T4 (thyroxine) aan de schildklierreceptor. Deze bioassay is gekozen omdat bekend is dat PFAS deze binding verstoort, en de TTR CALUX als maat voor de aanwezigheid van PFAS-verbindingen kan worden gebruikt [54]. Naast de TTR CALUX is ook de p53-CALUX analyse uitgevoerd. Deze bioassay meet de reactie op DNA-schade aan de hand van de directe activatie van een specifieke receptor. Deze specifieke receptor reguleert de productie van het tumoronderdrukkende p53-eiwit [55]. De p53-CALUX is hier gebruikt om te onderzoeken of er schadelijke bijproducten ontstaan. Daarnaast is voor een deel van samples ook de Cytotox CALUX analyse uitgevoerd. Deze bioassay meet de celtoxiciteit [55]. De Cytotox CALUX dient als referentie voor de p53 CALUX om te kunnen onderscheiden of eventuele DNA schade wordt veroorzaakt door een specifieke stof, of doordat er veel celdood plaatsvindt (waarbij ook veel DNA-schade kan ontstaan).

Tabel 4-13 Detectielimieten voor p53- en Cytotox CALUX voor de gemeten samples (inclusief referentiecondities) en de ESW-waarden. De beschrijving van de samples is gegeven in Paragraaf 3.1.3 en 3.2.5. Voor de volledigheid: 'vergast' geeft aan dat het de opgevangen vloeistof na SKWV is en 'vergast-gas' dat het de oplossing betreft van de opgevangen vloeistof na SKWV in 0,1 M KOH.

Sample		P53-CALUX detectielimiet (µg Actinomycin D eq./L)	Cytotox CALUX detectielimiet (µg Tributyltin acetate eq./L)
MQW-Bio (MilliQ-blanco)	MilliQ	0,0053	-
MQW-PFAS	Startsample (voor behandeling met SKWV), MilliQ gespiked met 350 µg/L individueel PFAS)	0,53	21
MQW-BNT-IPA-55secRT	Blanco (MilliQ met 0,4 v% IPA) na vergassing (55 sec RT), direct opgevangen	0,53	25
MQW-BNT-IPA-55secRT-KOH	Blanco (MilliQ met 0,4 v% IPA) na vergassing (55 sec RT), opgevangen in 0,01 M KOH	0,53	25
MQW-PFAS-IPA-55secRT	PFAS gespiked sample (MilliQ met 350 µg/L individueel PFAS en 0,4v% IPA) na vergassing (55 sec RT), direct opgevangen	0,53	23
MQW-PFAS-IPA-55secRT-KOH	PFAS gespiked sample (MilliQ met 350 µg/L individueel PFAS en 0,4v% IPA) na vergassing (55 sec RT), opgevangen in 0,01 M KOH	0,52	23
MQW-BNT-IPA-130secRT	Blanco (MilliQ met 0,4 v% IPA) na vergassing (130 sec RT), direct opgevangen	0,54	-

MQW-BNT-IPA-130secRT-KOH	Blanco (MilliQ met 0,4 v% IPA) na vergassing (130 sec RT), opgevangen in 0,01 M KOH	0,53	-
MQW-PFAS-IPA-130secRT	PFAS gespiked sample (MilliQ met 350 µg/L individueel PFAS en 0,4v% IPA) na vergassing (130 sec RT), direct opgevangen	0,53	-
MQW-PFAS-IPA-130secRT-KOH	PFAS gespiked sample (MilliQ met 350 µg/L individueel PFAS en 0,4v% IPA) na vergassing (130 sec RT), opgevangen in 0,01 M KOH	0,53	-
MQW-BNT-55secRT	Blanco (MilliQ) na vergassing (55 sec RT), direct opgevangen	0,53	22
MQW-BNT-55secRT-KOH	Blanco (MilliQ) na vergassing (55 sec RT), opgevangen in 0,01 M KOH	0,54	23
MQW-PFAS-55secRT	PFAS gespiked sample (MilliQ met 350 µg/L individueel PFAS) na vergassing (55 sec RT), direct opgevangen	0,54	23
MQW-PFAS-55secRT-KOH	PFAS gespiked sample (MilliQ met 350 µg/L individueel PFAS) na vergassing (55 sec RT), opgevangen in 0,01 M KOH	0,53	23
MQW-BNT-130secRT	Blanco (MilliQ) na vergassing (130 sec RT), direct opgevangen	0,53	-
MQW-BNT-130secRT-KOH	Blanco (MilliQ) na vergassing (130 sec RT), opgevangen in 0,01 M KOH	0,53	-
MQW-PFAS-130secRT	PFAS gespiked sample (MilliQ met 350 µg/L individueel PFAS) na vergassing (130 sec RT), direct opgevangen	0,53	-
MQW-PFAS-130secRT-KOH	PFAS gespiked sample (MilliQ met 350 µg/L individueel PFAS) na vergassing (130 sec RT), opgevangen in 0,01 M KOH	0,53	-
Synthetische referenties			
MQW-IJS	MilliQ gespiked met PFOA in concentraties gelijk aan de PFAS concentratie van IJsselmeer oppervlaktewater (in PFOA eq./L)	0,0053	0,22
MQW-ROH	MilliQ gespiked met PFOA in concentraties gelijk aan de PFAS concentratie van RO-concentraat Heemskerk (in PFOA eq./L)	0,0053 in duplo 1; 0,0079 in duplo 2	0,25 in duplo 1; 0,37 in duplo 2
Natuurlijke referentie			
ROH-2022	RO-concentraat van locatie Heemskerk	0,0053	-
Effectsignaalwaarden (ESW) [56]		0,010*	10

* gegeven als 10 ng Actinomycin D eq./L

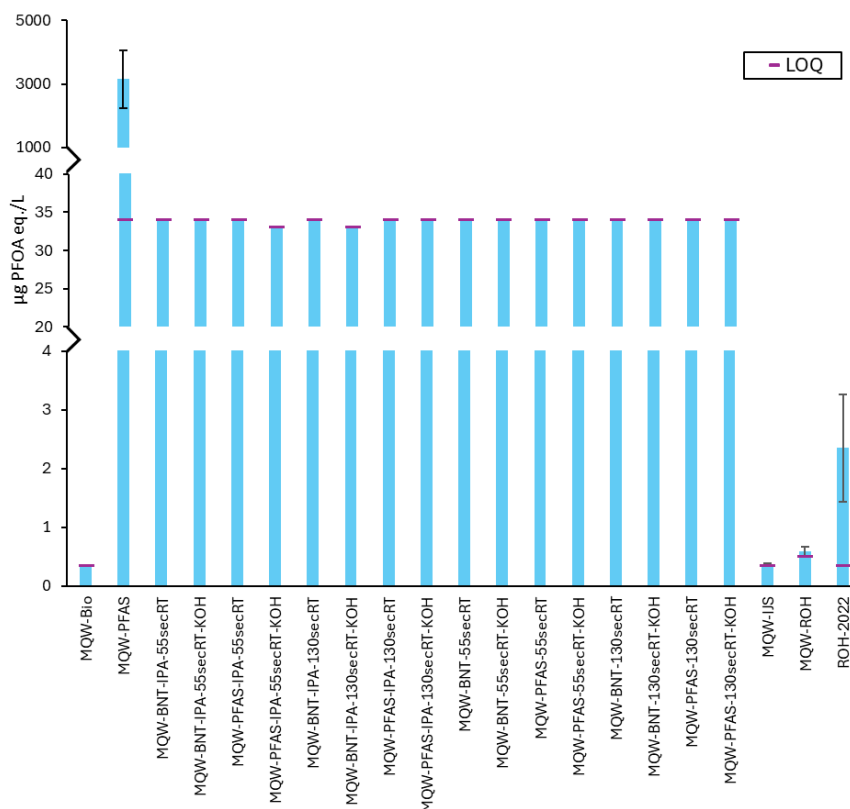
Voor zowel de Cytotox CALUX als de p53 CALUX gold dat voor alle gemeten samples de respons onder de detectielimiet was. Tabel 4-13 geeft de detectielimieten zoals gegeven door BDS. De samples van het behandelde water hadden een relatief hoge detectielimiet. Dit kwam doordat slechts een kleine hoeveelheid (10 mL) van het sample beschikbaar was voor de bioassay analyses, waardoor het sample verdund moest worden voor de analyse. De blanco en referenties konden in de gewenste hoeveelheid (1L) worden aangeleverd. Voor deze samples gold dan ook een lagere detectielimiet.

Het is gebruikelijk om CALUX-resultaten te toetsen aan effectsignaalwaarden (ESW). Wanneer het resultaat lager is dan de ESW, is er een laag risico op een nadelig milieu- of gezondheidseffect. Is het resultaat boven de ESW, dan is een risico op een nadelig milieu- of gezondheidseffect niet uit te sluiten. De ESW voor de p53 en Cytotox CALUX zoals gegeven in referentie [56] zijn gegeven in Tabel 4-13. Deze ESW-waardes komen uit de 'handreiking voor het uitvoeren van biologische effectmonitoring bij vergaande zuivering van RWZI-effluenten' [56]. Boven deze ESW-waardes is er een verhoogd ecologisch risico wanneer RWZI-effluent geloosd wordt op oppervlaktewater [56].

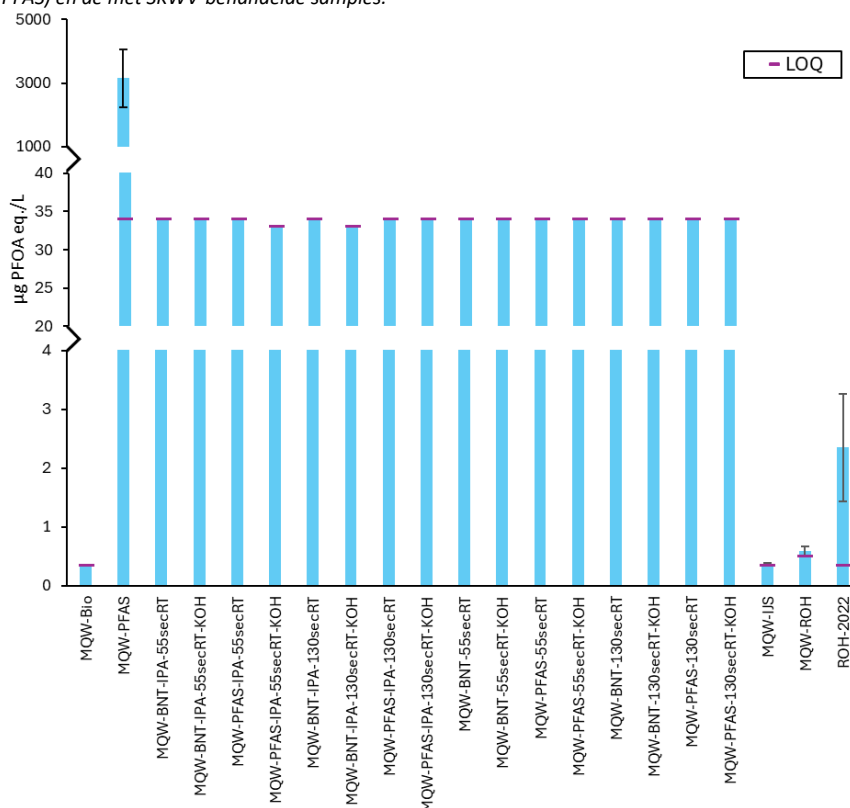
Omdat er echter voor zowel de p53 CALUX als de Cytotox CALUX geen responsen boven de detectielimiet zijn gevonden, en de detectielimieten van het onbehandelde startsample en de behandelde samples boven de ESW lagen voor zowel de p53 CALUX als de Cytotox CALUX, was het niet mogelijk om te toetsen aan de ESW. Er kan dus **geen uitspraak** gedaan worden over het **effect** van de **SKWV-behandeling** op een eventuele **reactie** op **DNA schade** en **celtoxiciteit** van **PFAS-rijk MilliQ**.

Voor de blanco (MQW-Bio), natuurlijke referentie (RO-concentraat locatie Heemskerk) en de synthetische referenties (MilliQ gespiked met PFOA in concentraties gelijk aan de PFAS concentratie van IJsselmeer oppervlaktewater (in PFOA eq./L) (MQW-IJS) en RO-concentraat Heemskerk (in PFOA eq./L) (MQW-ROH)) was de detectielimiet lager dan de ESW. Zelfs als er responsen onder de detectiegrens zouden optreden, geldt dus voor deze samples dat er een laag risico is op een nadelig ecologisch effect. Hoe de behandelde samples zich verhouden tot de referentie is door de hoge detectielimieten voor de behandelde samples niet bekend.

Ter vergelijking is gekeken naar eerder gemeten p53 en Cytotox CALUX responsen in het TKI project 'Sluiten van de watercyclus: synergetisch effect van de combinatie van O₃ en CMF' [55]. Voor RWZI-effluent is hier een Cytotox CALUX respons tussen de 0,69 en 1,0 µg Tributyltin acetate eq./L gemeten. Voor WRK-water lag de respons tussen de 0,75 en 1,1 Tributyltin acetate eq./L [55]. Deze responswaarden liggen ver onder de detectielimiet van de huidige analyses. Er kan dus niet meer duiding aan de resultaten gegeven worden. Voor de p53 CALUX was de respons onder de detectielimiet (zie Tabel 4-14) voor RWZI-influent en WRK-water [55]. Ook hier geldt dat deze waarden ver onder de huidige detectielimieten liggen en er geen extra duiding aan de resultaten gegeven kan worden.



Figuur 4-20 TTR CALUX respons voor MilliQ (MQW-Bio), (synthetische) referenties (MQW-IJS, MQW-ROH, ROH-2022), het PFAS-gespikte startsample (MQW-PFAS) en de met SKWV-behandelde samples.



Figuur 4-20 geeft de resultaten van de TTR CALUX. Voor deze CALUX is geen ESW beschikbaar. Er kunnen dus geen uitspraken gedaan worden over een lage kans op humaan en/of ecologisch risico. Het onbehandelde startsample (MQW-PFAS) gaf aanzienlijk meer respons dan de behandelde samples. Voor MQW-PFAS is een gemiddelde respons van 3150 µg PFOA eq./L gemeten. De responsen van de behandelde samples lagen voor alle samples onder de detectielimiet van 33-34 µg PFOA eq./L. Ook voor de blanco was de gemeten waarde onder de

analysegrens (0,34 µg PFOA eq./L). Voor de (synthetische) referenties waren de gemeten responses boven de detectielimiet. Het natuurlijke RO-concentraat gaf een hogere respons (gemiddeld 2,35 µg PFOA eq./L) dan het synthetische RO-concentraat (0,59 µg PFOA eq./L). Voor het synthetische IJsselmeerwater is 0,37 µg PFOA eq./L gemeten.

Doordat de detectielimiet van de Cytotox CALUX boven de ESW lag, kon er geen uitspraak gedaan worden over de cytotoxiciteit. De invloed van cytotoxiciteit op de afname in respons van de TTR CALUX kan hierdoor niet uitgesloten worden. In de PFAS doelstofanalyse is echter een sterke afname in de individuele PFAS concentraties te zien. Het is aannemelijk dat de **sterke afname** in **TTR CALUX** respons tussen onbehandeld en met SKWV-behandelde samples (~99% afname in respons) wordt veroorzaakt door de **afbraak** van **PFAS** (grijpt aan op schildklierhormoon). Dat de respons niet toeneemt ten opzichte van het startsample wijst er eveneens op dat de SKWV-behandeling **niet méér schildklierhormoon-ontregelende bijproducten** vormde dan de initieel aanwezige PFAS. Aanvullend onderzoek met een lagere detectielimiet (indien praktisch mogelijk) zou de effecten beter kunnen duiden.

Voor industrieel afvalwater, afkomstig van een emballagebedrijf, polymeerbedrijf en wasserij, zijn TTR-CALUX responsen van respectievelijk 7,4, 4,4 en 80 µg PFOA eq./L gemeten. De (synthetische) referenties lagen hier onder. De respons van de PFAS-rijke startoplossing was aanzienlijk hoger. De detectielimiet van de behandelde samples lag hier tussenin (33-34 µg PFOA eq./L). Hoe de behandelde samples zich verhouden tot industrieel afvalwater is dus niet te zeggen, enkel dat de respons na SKWV lager was dan de respons van wasserij-afvalwater.

Tabel 4-14 geeft een overzicht van detectielimieten uit voorgaande projecten. Deze detectielimieten zijn aanzienlijk lager dan de detectielimieten van de huidige analyses voor de behandelde samples. Het kleine sample volume (10 mL) verhoogde de detectielimiet dermate dat er geen vergelijk met reeds opgedane resultaten gedaan kon worden. Aanbeveling is om in vervolgonderzoek een groter sample volume te realiseren zodat de respons vergeleken kan worden met de (synthetische) referenties en eerder gemeten responsen voor verschillende typen water.

Tabel 4-14 Detectielimieten voorgaande CALUX-testen

CALUX	Detectielimiet in voorgaande projecten	Referentie
p53	2,5-10 ng Actinomycin D eq./L	[55]
Cytotox	0,25-0,52 µg Tributyltin acetate eq./L	[55]
TTR	0,13 µg PFOA eq./L)	[57]

Samenvattend kan op basis van de bio-assays de volgende conclusies getrokken worden:

- Voor de p53 en Cytotox CALUX gold dat de detectielimieten van het onbehandelde startsample en de behandelde samples boven de ESW lagen waardoor er **geen conclusies** getrokken kunnen worden over het **effect** van de **SKWV-behandeling** op een eventuele **reactie** op **DNA schade** en **celtoxiciteit** van **PFAS-rijk MilliQ**.
- De TTR CALUX respons voor het onbehandelde startsample (MilliQ met ~350 µg/L individueel PFAS) was aanzienlijk hoger dan voor de met SKWV-behandelde samples. De ontregeling van het schildklierhormoon nam sterk af, wat erop wijst dat **er niet méér schildklierhormoon-ontregelende bijproducten** gevormd werden dan de aanwezige PFAS. De invloed van cytotoxiciteit op de TTR CALUX responsen kon echter niet uitgesloten worden. De PFAS doelstofanalyses lieten echter een afname in individuele PFAS concentraties zien waardoor het aannemelijk is dat de afname in TTR CALUX respons wordt veroorzaakt door **afbraak** van de aanwezige **PFAS** door de SKWV-behandeling. Doordat er geen ESW is voor de TTR CALUX kunnen er geen uitspraken gedaan worden over hoe groot de kans op humaan en/of ecologisch risico is voor dit biologisch effect.

4.5.4 ¹⁹F-NMR

De ¹⁹F-NMR analyses zijn uitgevoerd door dr. Dieter Buyst van Universiteit Gent. ¹⁹F-NMR kan inzicht geven in de identiteit van eventuele bijproducten, en defluorisatie en mineralisatie bevestigen (aanwezigheid fluoride piek (defluorisatie), in combinatie met afwezigheid bijproducten (mineralisatie)). Het complete rapport is opgenomen in Bijlage IX. Voor de details over de sample opwerking en de gebruikte apparatuur wordt dan ook verwezen naar Bijlage IX. De resultaten zijn samengevat in Tabel 4-15. Voor de samples opgevangen in KOH werden geen extra signalen gemeten ten opzichten van de corresponderende blanco. Dit hoeft niet te betekenen dat er geen F-houdende verbindingen aanwezig waren. Indien er F-houdende verbindingen aanwezig waren, was de concentratie dusdanig laag dat deze zich onder de onderste detectielimiet bevond (circa 100 µmol fluoride/L (≈2 mg fluoride/L)). Deze samples zijn niet opgenomen in onderstaande tabel.

Tabel 4-15 Overzicht ¹⁹F NMR resultaten

Sample	Aantal additionele pieken t.o.v. corresponderende blanco	Chemical shift van additionele pieken (ppm)
MQW-PFAS-IPA-130secRT	3	-146,08; -150,74; -154,05
MQW-PFAS-IPA-55secRT	3	-145,83; -150,48; -153,76
MQW-PFAS-130secRT	3	-146,01; -150,65; -153,88
MQW-PFAS-55secRT	3	-145,76; -150,41; -153,71
MQW-PFAS-OX	2	-76,91; -141,71

De samples uit de continue SKWV-experimenten vertoonden allen dezelfde signalen: 3 additionele signalen ten opzichten van de blanco-metingen bij -146 ppm, -150 ppm en -154 ppm. Om de chemical shift¹⁴ van fluoride vast te stellen in het gebruikte oplosmiddel (MeOH-d₃) werden twee NaF oplossingen (in MeOH-d₃) gemaakt en gemeten. Zowel in de oplossing met een lage NaF concentratie als in de oplossing met een hoge NaF concentratie lag het meest intense signaal bij -150,30 ppm. Het signaal bij -150 ppm in de samples van de continue SKWV-experimenten correspondeerde dus met fluoride. Hieruit kan geconcludeerd worden dat (voor ten minste een deel van de PFAS-verbindingen) **defluorisatie** heeft plaatsgevonden. Dit sluit aan bij de ionchromatografie resultaten, waaruit ook bleek dat er sprake was van defluorisatie tot aan fluoride. Voor de andere twee signalen (-146 ppm en -154 ppm) is niet duidelijk van welke verbindingen deze afkomstig zijn. Over het algemeen correspondeert deze chemical shift regio met di- en monofluormethyleen (-CF₂-; -CHF-; -90 tot -200 ppm) of aromatische fluorverbindingen (-90 tot -170 ppm). Door de aanwezigheid van deze signalen kon geconcludeerd worden dat er F-houdende organische bijproducten gevormd zijn en er dus **geen sprake** was van **complete mineralisatie**. De hoge mate van defluorisatie (zie Paragraaf 4.5.2) in combinatie met geringe bijproductformatie (2 signalen van F-houdende organische bijproducten) sluit **gedeeltelijke mineralisatie** niet uit.

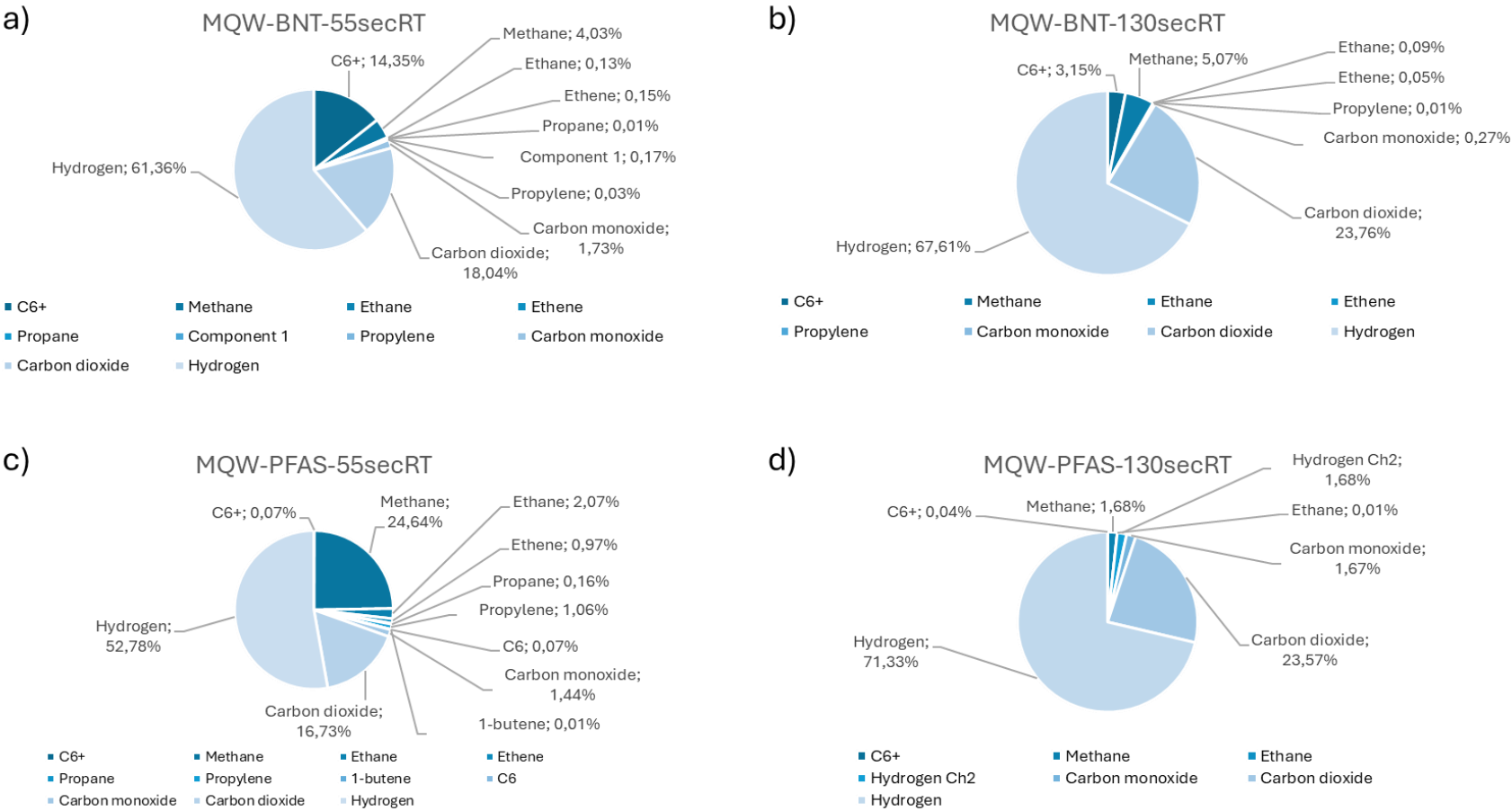
Het fluoride signaal zagen we niet terug in het sample van het batch oxidatie-experiment. Mogelijk zorgde de intensiteit van de andere signalen ervoor dat het fluoride-signaal verloren ging in de ruis, aangezien de ionchromatografie resultaten duidelijk aangaven dat er fluoride aanwezig was. Ionchromatografie is een gevoeliger methode (analysegrens van 0,02 mg/L F⁻ voor IC versus 2 mg/L F⁻ voor ¹⁹F-NMR). Voor ¹⁹F-NMR zijn de samples voor de analyse opgewerkt om de concentratie te verhogen. Daarnaast is uit de IC resultaten gebleken dat de samples circa 2-3,5 mg/L F⁻ bevatte. De gevoeligheid van de ¹⁹F-NMR methode kan het verschil in resultaten tussen de IC-analyse en de ¹⁹F-NMR analyse dus niet verklaren. Naast het gebrek aan het fluoride-signaal bevatte het spectrum van het superkritisch water geoxideerde sample ook een signaal bij -76,91 (zie Bijlage IX) welke correspondeerde met **TFA**. TFA is een bekend afbraakproduct van PFAS-verbindingen [52]. De aanwezigheid van TFA in het spectrum wijst erop dat in het batch SKWO-experiment de mineralisatie niet volledig was en dat TFA als bijproduct gevormd werd.

4.5.5 Gassamenstelling

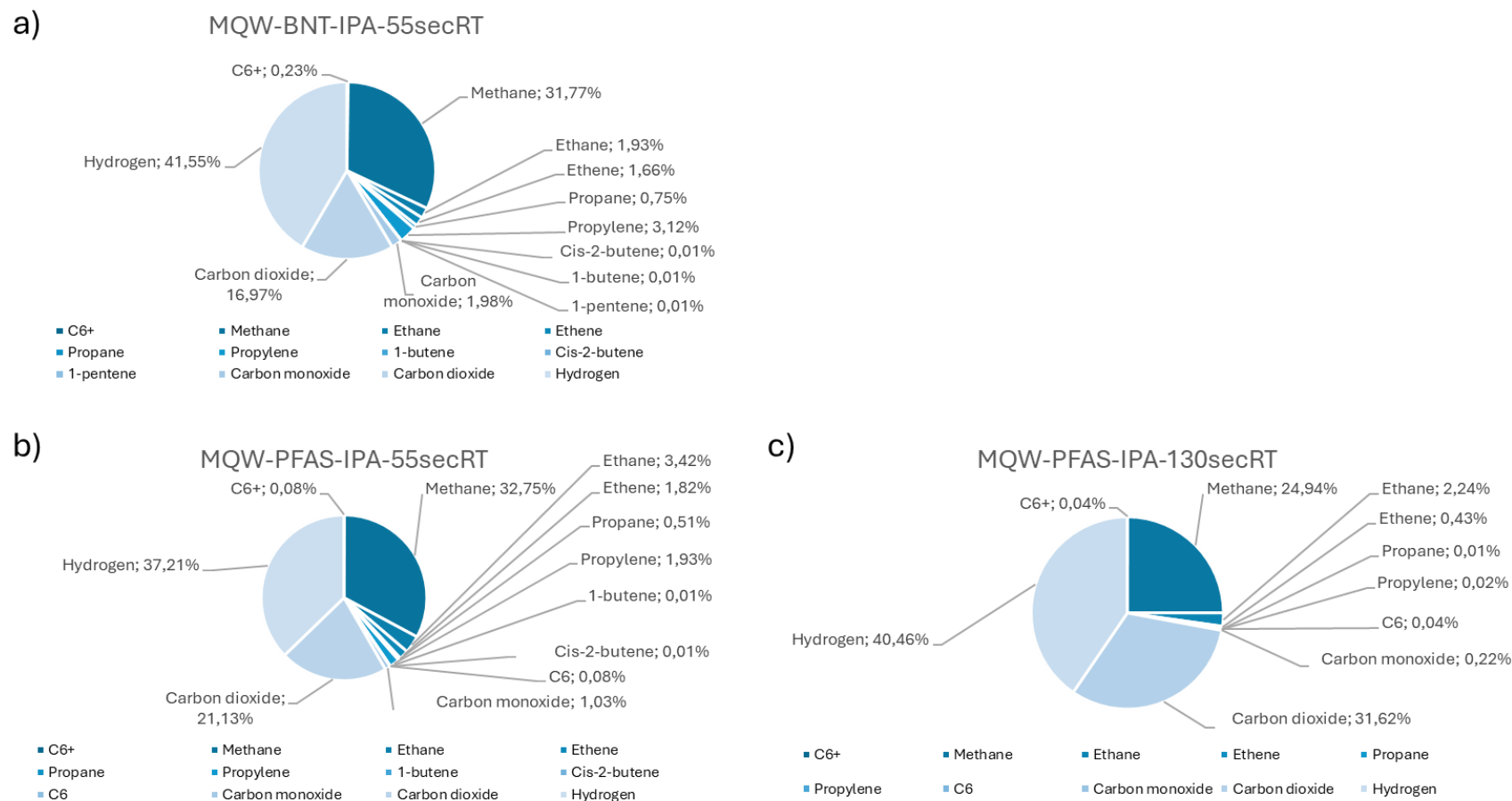
Het tijdens SKWV-experimenten geproduceerde gas werd door SCW Systems opgevangen in een zogenaamde 'gaszak'. Ondanks dat in de continue experimenten relatief veel sample vergast werd, werd er een relatief kleine hoeveelheid gas gevormd. De gaszak was dan ook niet volledig gevuld met het gevormde gas, en bevatte ook grotendeels lucht. De resultaten van de gasmetingen door SCW Systems zijn hiervoor gecorrigeerd door aan te nemen dat al het aanwezige stikstof afkomstig was uit de lucht. Meer specifiek, aan de hand van de aanwezige hoeveelheid stikstof werd bepaald hoeveel van het gemeten zuurstof en CO₂ afkomstig was uit de lucht. Hiervoor werd de N₂:O₂:CO₂ verhouding van lucht gebruikt (78,084:20,948:0,032, oftewel 1:0,27:0,0004). Aangezien de samples uit MilliQ, isopropanol en PFAS bestonden, wat geen N-atomen bevat, werd aangenomen dat alle stikstof uit lucht kwam.

Voor het blanco sample met IPA dat voor 130 seconden met SKWV behandeld werd (MQW-BNT-IPA-130secRT) was er niet genoeg gas gevormd voor een goede analyse van de samenstelling. Voor dit sample ontbreekt de gassamenstelling dan ook. De gassamenstellingen zijn gegeven in Figuur 4-21 en Figuur 4-22. Voor alle continue vergaste samples gold dat het gevormde gas met name uit waterstof bestond. Voor het sample zonder IPA en 55 secondes reactietijd nam de fractie methaan toe t.o.v. de blanco. In de blanco waren, op eventuele verontreinigingen na, geen organische stoffen aanwezig welke omgezet konden worden tot methaan. In het

¹⁴ Verschil in resonantiefrequentie ten opzichte van een referentiestandaard: $\text{Chemical shift } (\delta) = (v - v_{ref})/v_{ref}$ Hier is v de frequentie van het signaal en v_{ref} de resonantiefrequentie van de referentie. Dezelfde atomen (bijvoorbeeld H-atomen (protonen)) in dezelfde chemische omgeving hebben dezelfde chemical shift. Zo hebben de methyleengroepen in ClCH₂CH₂OH verschillende chemical shifts en de protonen in één methyleengroep dezelfde chemical shift [68].



Figuur 4-21 Gassamenstelling (gecorrigeerd) voor de blanco's (a en b) en de MQW-PFAS samples (c en d) na SKWV.



Figuur 4-22 Gassenstelling (gecorrigeerd) voor de blanco bij 55 seconden reactietijd (a) en de MQW-PFAS-IPA samples (b en c) na SKWV.

sample met PFAS-spike was dit wel het geval. Voor de samples met IPA, werd consistent een beduidende hoeveelheid methaan gevormd (25-33%). Zowel in de blanco's als in de daadwerkelijke samples (IPA, organische stof, was in beide aanwezig). Het CO₂ gehalte zat tussen de 17-32% voor deze samples.

Enkel in het sample zonder IPA en 130 seconden reactietijd zagen we geen duidelijke methaanvorming terug. Dit zou het gevolg kunnen zijn van geringe hoeveelheid gas die gevormd werd tijdens de experimenten. Hierdoor was het nemen van een representatief gassample moeilijk.

De indicatieve calorische waarden voor de gasmengsels afkomstig van de verschillende samples zijn gegeven in Tabel 4-16. De gebruikte calorische waarden van de gascomponenten is gegeven in Bijlage VI. De indicatieve calorische waarde voor de PFAS-houdende samples ligt tussen de 9,9 en 22,4 MJ/m³. De calorische waarden voor de samples opgevangen in KOH zijn gegeven in Bijlage VI. Aardgas heeft een calorische onderwaarde van 31,65 MJ/m³. De indicatieve calorische waarden voor de PFAS-houdende samples zijn dus van dezelfde ordegrrootte als de calorische onderwaarde van aardgas (enkele tientallen MJ/m³).

Tabel 4-16 Calorische waarden in MJ/m³ voor de verschillende geproduceerde gasmengsels.

Gascomponent	MQW-BNT-55secRT	MQW-BNT-130secRT	MQW-BNT-IPA-55secRT	MQW-PFAS-55secRT	MQW-PFAS-130secRT	MQW-PFAS-IPA-55secRT	MQW-PFAS-IPA-130secRT
Methaan (CH ₄)	1,55	1,95	12,21	9,47	0,65	12,59	9,59
Waterstof (H ₂)	7,81	8,60	5,29	6,72	9,08	4,74	5,15
Ethaan (C ₂ H ₆)	0,08	0,06	1,26	1,36	0,01	2,24	1,47
Koolstofmono-oxide (CO)	0,21	0,03	0,24	0,18	0,20	0,13	0,03
Ethyleen (C ₂ H ₄)							
Propaan (C ₃ H ₈)	0,01	0,00	0,71	0,16	0,00	0,49	0,01
Propyleen (C ₃ H ₆)	0,02	0,01	2,67	0,90	0,00	1,65	0,02
Indicatieve calorische waarde van gasmengsel [MJ/m³]	9,7	10,7	22,4	18,8	9,9	21,8	16,2

4.5.6 Non-target screening PFAS (NTS)

Het LMC lab van KWR heeft een PFAS NTS screening uitgevoerd naar de bij SKWO (batch SKWO van PFAS-houdend MilliQ zonder IPA (MQW-PFAS)) en SKWV (continue SKWV PFAS-houdende MilliQ met en zonder IPA) gevormde PFAS verbindingen met de Ultra korte ketenmethode en de C18 PFAS methode. In de resultaten van deze screening is vervolgens gezocht naar (PFAS) verbindingen die minimaal een vijf maal hoger signaal geven vergeleken met de procedure-blanco¹⁵, en waarvan het signaal minimaal vijf maal hoger is dan de bijbehorende blanco uit het experiment (MQW-BNT-sample, MilliQ water na behandeling met SKWV). Hierbij moet opgemerkt worden dat voor het batch SKWO sample geen goede referentie blanco aanwezig was. Enkel wanneer het signaal minimaal 5 maal hoger is dan het signaal van de procedure-blanco én minimaal 5 maal hoger is dan de corresponderende blanco werd de verbinding aangemerkt als mogelijk gevormde verbinding (transformatieproduct). Voor deze mogelijk gevormde verbindingen werd nagegaan of de verbindingen kenmerken van PFAS hadden. Hiervoor werd o.a. gekeken naar de m/C en md/C ratio, zie ook Kaufmann et al. [58]. Om aangemerkt te worden als PFAS-verbinding moest de m/C verhouding >30 zijn. Daarnaast werd gekeken of de verbindingen specifieke PFAS-fragmenten bevatten. De detectiegrens voor de C18 PFAS screening was 0,11 µg/L PFOA-13C8 equivalenten. Voor de Ultra korte keten PFAS screening was de detectiegrens 0,12 µg/L PFPrA-13C3 equivalenten.

¹⁵ Blanco van het LMC-lab

Tabel 4-17 Resultaten van de PFAS non-target screening

Sample	Aantal mogelijk gedetecteerde transformatieproducten	Waarvan PFAS	Waarvan mogelijk PFAS
C18 PFAS			
MQW-PFAS-55secRT	3	0	-
MQW-PFAS-130secRT	1	0	-
MQW-PFAS-IPA-55secRT	3	0	-
MQW-PFAS-IPA-130secRT	2	0	-
MQW-PFAS-OX	23	0	-
Ultra korte keten			
MQW-PFAS-55secRT	0	0	0
MQW-PFAS-130secRT	0	0	0
MQW-PFAS-IPA-55secRT	1	0	0
MQW-PFAS-IPA-130secRT	0	0	0
MQW-PFAS-OX	24	1	4

De resultaten van de NTS zijn gegeven in Tabel 4-17 (zie Bijlage X voor de achterliggende data). In de C18-PFAS NTS werd voor de continue SKWV-samples een beperkt aantal mogelijke transformatieproducten gedetecteerd. Geen enkele van deze verbindingen werd als PFAS-verbinding beoordeeld. Het aantal gedetecteerde verbindingen in de continue vergaste samples kwam vrij overeen met het aantal F-houdende verbindingen uit de ¹⁹F-NMR analyse. In het batch SKWO-sample, daarentegen, werden 23 mogelijke transformatieproducten (of vervuilingen) gedetecteerd, waarvan geen enkele verbinding als PFAS-verbinding werd beoordeeld. Of dit verschil in het aantal transformatieproducten toe te wijzen is aan de behandelingstechniek (SKWO vs. SKWV) of dat het een gevolg is van het verschil in experimentele set-up (batch vs. continue) is op basis van de huidige experimenten niet te bepalen. Hiervoor is meer onderzoek nodig.

In de Ultra korte keten PFAS NTS werd één mogelijk transformatieproduct gedetecteerd in de continue vergassingsmonsters. Deze verbindingen had een m/C verhouding <30 en is dus geen PFAS. In het batchoxidatiemonster werden 24 mogelijke transformatieproducten (of vervuilingen) gedetecteerd. Eén van deze transformatieproducten was een fluorhoudende stof met een m/C ratio >30 (oftewel een PFAS). Daarnaast werden vier verbindingen gedetecteerd met een m/C ratio >30 waarvoor geen brutoformule kon worden vastgesteld. Voor deze verbindingen kon dus niet worden vastgesteld of het PFAS verbindingen zijn. Er kon echter ook niet worden vastgesteld dat het geen PFAS verbindingen zijn. De m/C ratio suggereerde dat het PFAS verbindingen zijn, maar er werden geen PFAS-fragmenten gevonden en er kon geen brutoformule vastgesteld worden. Er kan dus geen uitspraak gedaan worden over de identiteit van deze verbindingen. Het zouden PFAS-verbindingen kunnen zijn, maar het zouden ook geen PFAS verbindingen kunnen zijn. In de tabel hierboven zijn de deze verbindingen opgenomen als 'mogelijke PFAS verbindingen'. Ook hier geldt dat op basis van de set uitgevoerde experimenten niet bepaald kon worden wat de oorzaak was van het verschil tussen het batch SKWO-sample en de continue SKWV-samples. Uit voorgaande resultaten volgden duidelijk dat met continue SKWV-experimenten schonere samples (meer verwijdering) behaald konden worden. Om SKWO en SKWV eerlijk te kunnen vergelijken, zullen continue SKWO- en continue SKWV-experimenten uitgevoerd moeten worden met dezelfde matrix. Enkel dan kunnen eventuele verschillen in verwijdering/afbraak toegewezen worden aan het verschil in de technieken. Dit is een idee voor verder onderzoek.

De resultaten voor de samples opvangen in KOH zijn gegeven in Bijlage XI.

4.5.7 Conclusie continue superkritische vergassing

Met de continue SKWV-experimenten van PFAS gespiked MilliQ is inzicht verkregen in de bijproductformatie tijdens SKWV van PFAS en de mate van afbraak (wordt PFAS gemineraliseerd of slechts deels afgebroken?). Uit de continue SKWV-experimenten volgde dat:

- Gebruik maken van de continue reactor i.p.v. de batchreactor in meer afbraak van PFAS resulteerde.
- Alle onderzochte lange keten PFAS (C4-C10) voor >99,7%* verwijderd konden worden uit MilliQ met continue SKWV, ongeacht of IPA toegevoegd werd als zuurstofafvanger (doelstofanalyse PFAS).
- Zowel TFA als TFMS voor >99%* verwijderd werden uit MilliQ met continue SKWV, ongeacht de aan/afwezigheid van IPA (doelstofanalyse TFA/TFMS).
- De SKWV-behandeling in een sterke afname in de TTR CALUX respons van het sample resulteerde (~99% afname in thyroid disruption (PFOA eq.)), wat erop wees dat er niet méér schildklierhormoon-ontregelende bijproducten gevormd werden dan de initieel aanwezige PFAS (CALUX bioassay).
- Er voor een (groot) deel van de PFAS defluorisatie plaatsvond door SKWV. Fluoride werd terug gemeten in ¹⁹F-NMR en uit de ionchromatografiemetingen volgde dat 58-87% van het aanwezige fluor als fluoride werd teruggevonden.
- Bijproductformatie in SKWV beperkt leek te zijn. In ¹⁹F-NMR werden twee additionele signalen gevonden naast het fluoride signaal. De non-target screening voor lange keten PFAS (C18) resulteerde in 1-3 mogelijke transformatieproducten, waarvan geen enkele als PFAS geïdentificeerd werd. De non-target screening voor de korte keten PFAS (Ultra Short Chain) resulteerde 0-1 mogelijke transformatieproducten, waarvan ook geen enkele als PFAS geïdentificeerd werd.
- De hoge mate van defluorisatie in combinatie met geringe bijproductformatie gedeeltelijke mineralisatie niet uitsloot.
- De resultaten voor 55 seconden reactietijd en 130 seconden reactietijd vergelijkbaar waren.
- Het geproduceerde syngas voornamelijk uit waterstof en methaan bestond. De indicatieve calorische waarde voor de PFAS-houdende samples lag tussen de 9,9 en 22,4 MJ/m³

Het met PFAS-gespikete MilliQ werd eveneens met batch SKWO behandeld. Uit dit batchoxidatie-experiment kon geconcludeerd worden dat:

- De PFAS verbindingen voor >95,7%* verwijderd werden, waarbij sulfonzuur-PFAS minder vergaand verwijderd werden dan carboxylzuur-PFAS.
- 65% van het aanwezige fluor als fluoride werd teruggevonden na batch SKWO. Ook in SKWO was dus sprake van(gedeeltelijke) defluorisatie.
- TFA mogelijk als bijproduct gevormd werd in SKWO (¹⁹F-NMR) en dat er naast TFA nog andere korte keten PFAS aanwezig geweest zouden kunnen zijn. In totaal waren er vier als PFAS geïdentificeerde mogelijke bijproducten (korte keten PFAS non-target screening). Er was dus geen sprake van volledige mineralisatie.

Ondanks dat de continue SKWV-experimenten en de batch SKWO-experimenten niet één op één met elkaar te vergelijken zijn, doen de resultaten vermoeden dat in SKWO mogelijk PFAS-bijproducten, zoals het schadelijke TFA, gevormd worden. Mogelijk onderscheidt SKWV zich op het gebied van bijproducten van SKWO. Dit zal in vervolgonderzoek verder onderzocht moeten worden voordat hier een conclusie over getrokken kan worden.

5 Evaluatie SKWV voor PFAS-afbraak

In Junker et al. [59] worden vijf essentiële parameters genoemd die gerapporteerd zouden moeten worden in onderzoek naar PFAS-afbraaktechnieken om verschillende technieken goed met elkaar te kunnen vergelijken op het gebied van effectiviteit, zie Figuur 2 in Junker et al. [59]. Onder deze vijf parameters vallen (i) scope, (ii) defluorisatie efficiëntie, (iii) relatieve energieconsumptie, (iv) materiaalstabiliteit en (v) unit procesoverwegingen. Merk op dat SKWO een bekende afbraak techniek is voor PFAS [9], [10], [11], [12], [13], [60]. SKWV daarentegen niet, terwijl SKWV wel het voordeel heeft dat er waardevol syngas geproduceerd wordt. Dit rapport laat de potentie van SKWV als PFAS-destructietechniek zien. Om de potentie van SKWV voor PFAS-afbraak te onderbouwen worden hieronder de vijf parameters van Junker et al. [59] beschouwd voor SKWV.

5.1 Scope

De scope van dit onderzoek naar SKWV voor organisch-houdende reststromen (afkomstig van diverse sectoren) omvat verschillende matrixen en verschillende organische microverontreinigingen. Over het algemeen geldt hoe meer organische stoffen aanwezig zijn in het te behandelen materiaal, hoe meer geschikt het materiaal is voor SKWV. Anorganische componenten hebben geen negatief effect anders dan verstoppingspotentieel voor continue SKWV reactoren (afhankelijk van het design) en werken hooguit katalytisch. Anorganische componenten vallen dan ook buiten de scope van dit onderzoek. De focus ligt primair op PFAS (zowel korte als lange keten) en secundair op OMV's als geneesmiddelen, herbiciden en HILIC verbindingen in de 0,1 – 100 µg/L range. SKWV is geschikt voor zeer veel organische stoffen. De enige typen organische verbindingen die moeilijk af te breken zijn, zijn aromatische verbindingen (de enige verbindingen die in de waterfase worden teruggevonden na behandeling met SKWV zijn aromatische verbindingen, vaak uit de BTEX groep (benzeen, toluen, ethylbenzeen en xylene)). Wat betreft matrixen is er in dit onderzoek gewerkt met vaste matrixen afkomstig uit de rioolwaterzuivering, drinkwaterbehandeling en afvalverwerking en vloeibare matrixen MilliQ, RO-concentraat, schuimfractioneringsschuim en ethanol van chemische AKF-regeneratie. De scope is breed gehouden om het potentieel van SKWV voor waterige matrixen, vaste stoffen (voor batch behandeling) en mengsels van water met hoog-organische oplosmiddelen (continue vergassingsbehandeling) aan te tonen.

5.2 Defluorisatie-efficiëntie

De defluorisatie-efficiëntie¹⁶ voor continue SKWV van PFAS-houdend MilliQ is bepaald met ionchromatografie (zie Tabel 4-12). 58-87% van het aanwezige fluor werd als fluoride teruggevonden. Hiermee bedroeg de defluorisatie-efficiëntie van continue SKWV voor een mix aan PFAS dus 58-87%. De ¹⁹F-NMR en non-target screening resultaten ondersteunden deze resultaten: er werd een beperkt aantal bijproducten terug gemeten en alle ¹⁹F-NMR spectra bevatte een fluoridesignaal. Met de ionchromatografie-analyse wordt inzicht verkregen in de defluorisatie. Het is echter van belang om naast defluorisatie-efficiëntie ook te kijken naar de bijproductformatie. Ionchromatografie alleen volstaat dus niet. Zie ook Smith et al. [61]. ¹⁹F-NMR kan organisch en anorganisch fluoride onderscheiden en neutrale PFAS detecteren, en is daardoor van toegevoegde waarde. Nadeel van ¹⁹F-NMR is de relatief hoge detectielimiet (tot wel 5 ordegrrootte hoger dan LC-MS methodes). Met non-target screening kan gedetailleerde

¹⁶ Het percentage aan fluoride atomen dat tijdens de behandeling met de techniek (in dit geval SKWV) geëlimineerd worden van de PFAS-verbindingen [59]:

$$\text{Defluorisatie [\%]} = \frac{C_{F^{-}(aq)}}{N_F * C_{PFAS(aq)}} * 100\%$$

waar $C_{F^{-}(aq)}$ de fluoride concentratie na behandeling is in mol/l, $C_{PFAS(aq)}$ de PFAS concentratie in mol/l voor behandeling en N_F het aantal fluoride atomen in de PFAS moleculen [59].

structurele informatie verkregen worden, ook bij lage concentraties [61]. De analysetechnieken vullen elkaar dus aan.

5.3 Relatieve energieconsumptie

De energieconsumptie van SKWV is behandeld in de maatschappelijke waardenanalyse (zie het rapport over WP3 Maatschappelijke waardenanalyse, [1]). Afhankelijk van de calorische waarde van de organische stof is er een omslagpunt tussen de 10%-20% organische stof in het reactiemengsel waarbij de energie-input gelijk (of kleiner) is dan de calorische inhoud van de productstromen [20]. De benodigde energie-input wordt bepaald door de hoeveelheid energie die nodig is om een bepaalde massa van omgevingstemperatuur en -druk naar een temperatuur en druk boven het superkritische punt van water te brengen. Dit kost een zekere hoeveelheid (hoofdzakelijk thermische) energie. De calorische inhoud van de productstromen wordt hoofdzakelijk bepaald door de calorische waarde in de voedingsstroom. Deze calorische waarde verschilt per organische stof, maar over het algemeen geldt: hoe hoger de concentratie van een organische stof, hoe groter de absolute calorische waarde.

De $E_{EO,F}$, de elektrische energie per orde of verwijderd gebonden fluor, kan volgens Junker et al. [59] bepaald worden aan de hand van de volgende vergelijking:

$$E_{EO,F} = \frac{P \cdot t}{V \cdot \log \frac{1}{1 - deF}}$$

Hier is P het benodigde vermogen in kW, t de behandelingstijd in uren, V het volume aan behandeld water in m³ en F defluorisatie-efficiëntie (zie Paragraaf 5.2 en Tabel 4-12). Met deze formule is voor de verschillende defluorisatie-efficiëntie van de continue vergassingssamples de $E_{EO,F}$ berekend, zie Tabel 5-1, op basis van het energieverbruik van een full scale installatie waarbij:

- Het vermogen (p) per reactor 640 kW bedraagt (P=640 Kw/reactor);
- Er 14583 ton feed per reactor per jaar wordt behandeld (behandelde voeding per reactor=14583 ton/jaar);
- en de reactor per jaar 7500 uur in gebruik is (aantal uur dat de reactoren in operatie zijn=7500 uur/jaar).

Per reactor wordt er dus $\frac{14583 \text{ ton feed/jaar}}{7500 \text{ uur/jaar}} = 1.94 \text{ ton feed/uur}$ behandeld. Om 1 m³ feed te behandelen, uitgaande van 1 m³=1 ton, moet de reactor $\frac{1 \text{ ton}}{1.94 \text{ ton/uur}} = 0.514 \text{ uur}$ draaien. Per m³ is er dan $640 \text{ kW} * 0.514 \text{ uur} = 329.2 \text{ kWh}$ nodig. Uitgaande van $\frac{P \cdot t}{V} = 329.2 \text{ kWh/m}^3$ ligt de $E_{EO,F}$ tussen de 371-874 kWh/m³.

Tabel 5-1 Berekende waarden voor $E_{EO,F}$

Sample	deF	$E_{EO,F}$ (kWh/m ³)
MQW-PFAS-IPA-130secRT	0,64	742
MQW-PFAS-IPA-55secRT	0,87	371
MQW-PFAS-130secRT	0,58	874
MQW-PFAS-55secRT	0,71	612

Merk op dat de concentratie van de feed geen onderdeel uitmaakt van deze bepaling. Ook voor een hoger geconcentreerde PFAS-oplossing zal dezelfde $E_{EO,F}$ berekend worden, tenzij de defluorisatie-efficiëntie afneemt bij meer geconcentreerde PFAS-oplossingen. In hoeverre de techniek op deze manier vergeleken kan worden met andere technieken is dus discutabel.

5.4 Materiaalstabiliteit

SKWV maakt gebruik van hoge temperaturen en hoge druk. Het is daarom van belang de SKWV-reactor van materiaal te bouwen dat hier tegen bestand is. Specifieke staaltypen als nikkel-gebaseerd Inconel 625 zijn hiervoor geschikt. In de review van Bermejo en Cocero [8] worden meerdere geschikte materialen genoemd:

- Roestvrijstaal (AISI 316); geschikt voor pH 2-11, 300-500°C en lage Cl-concentraties.
- Titaniumlegeringen (Ti-Gr2, Ti-Gr9, and Ti-Gr12); geschikt als coating (kan tegen sterk oxiderende condities, maar heeft een lage mechanische sterkte bij hoge temperaturen)
- Op aluminium- of silica-gebaseerde keramiek (zoals siliciumcarbide); geschikt voor pH waarden < 12 (anders lost het materiaal op)
- Nikkel legeringen 625 en C-276; geschikt voor hoge temperaturen. Dit is het meest gebruikte materiaal.

Daarnaast is chloride een belangrijke parameter. De richtwaarde voor chloride is maximaal 150 mg/L om het reactormateriaal in goede conditie te houden. De precieze levensduur van de reactor-materialen hangt dan ook af van de precieze samenstelling van het superkritisch te vergassen materiaal en de operatie-modus (batch / continue). Materiaalonderzoek kan inzicht opleveren dat gebruikt kan worden voor het preventief en tijdig vervangen van gevoelige reactor-onderdelen. Daarnaast is monitoring van de staat van de reactor gedurende up-time (bijvoorbeeld door middel van druk-verlies metingen) en down-time (bijvoorbeeld door middel van lekkage-sporen) aan te bevelen.

5.5 Unit proces overwegingen

In SKWV is het gehalte van organische stoffen in de voeding een belangrijke factor voor de grootschalige toepassing van SKWV. Afhankelijk van de calorische waarde en concentratie van het organisch materiaal in de voeding komt er boven de 10%-20% organisch gehalte in de voeding netto meer chemische energie beschikbaar in bruikbare vorm (syngas) dan er thermische energie nodig is voor de bedrijfsvoering van de reactor. Omdat organisch materiaal in de voeding hetgeen is wat een bruikbare productstroom oplevert, is het kostentechnisch het meest effectief om zo geconcentreerd en zuiver mogelijke organische voedingen te verwerken. Voor een feed wat voor meer dan 40% uit organische stoffen bestaat, is het gasmengsel wat gevormd wordt tijdens SKWV explosief. Waar je in theorie idealiter een feed zou willen vergassen die voor bijna 100% uit organische stoffen bestaat, is dit in de praktijk dus niet wenselijk vanwege de veiligheid. Hoog-organische voedingen dienen dus verdund te worden tot een maximum van circa 40% organisch stofgehalte. Voedingen met lage gehalten organische stoffen worden idealiter gemengd met meer geconcentreerde organisch-houdende stromen tot 40% organisch gehalte. Daarnaast kan het ook kostentechnisch gunstig zijn om voedingen met lage gehalten organische stoffen eerst nog te concentreren voordat superkritische vergassing plaatsvindt.

Ook het aanwezige anorganische materiaal in de voeding is van belang voor grootschalige toepassing van (continue) SKWV. Anorganisch materiaal kan voor verstoppingen zorgen. Bij continue operatie zullen deze stoffen zich min of meer continue afzetten in de reactor. Afhankelijk van de reactor-dimensionering (leidingdiameters) en reactor-design (horizontaal of verticaal) zijn hier optimalisaties nodig. Feit blijft dat elk inert (zand, deeltjes) of anorganisch materiaal (opgelost zouten) onder superkritische omstandigheden neerslaat in de reactor. Dit verhoogt de downtime van de reactor waardoor er minder productstromen gemaakt kunnen worden en het reactormateriaal ook vaker blootgesteld wordt aan krimp/uitzetten door afkoelen en opwarmen. Dit heeft een negatieve invloed op de levensduur van de installatie.

6 Conclusies en vervolg

6.1 Conclusies

Dit onderzoek toont aan dat SKWV zeer veel potentie heeft als behandelingstechniek voor organisch-houdende reststromen. Het verwijdert een breed scala aan OMV's inclusief PFAS en breekt de PFAS voor een groot deel af tot fluoride met beperkte bijproductformatie en produceert een waardevol (energie-houdend) syngas.

Batch-behandeling met superkritisch water

Zowel batch SKWO als batch SKWV zijn op basis van de huidige experimenten geschikt voor het verwijderen van organische microverontreinigingen uit voor de watersector relevante reststromen. De verschillen in de resultaten van deze batch experimenten zijn minimaal, waardoor er op basis van batchbehandeling met superkritisch water geen conclusie getrokken kan worden over welke techniek beter presteert.

Batch oxidatie-experimenten

Om de **potentie** van **SKWO** en **SKWV** voor het **verwijderen** van **organische microverontreiniging** in organisch-houdende reststromen die geproduceerd worden in de watersector inzichtelijk te maken, zijn o.a. **batch SKWO** experimenten uitgevoerd met praktijksamples. Deze experimenten hebben laten zien dat:

- Met SKWO een **groot deel van de onderzochte target verontreinigen verwijderd** konden worden (concentratie nam na behandeling met minimaal een factor 2,0 af in beide duplo's) uit de verschillende reststromen uit de watersector (praktijksamples). De stoffen die in hogere concentraties werden terug gemeten na SKWO (cafeïne en sacharine) zijn hoogstwaarschijnlijk verontreinigingen die later geïntroduceerd zijn.
- Er een **aantal organische verbindingen** zijn die **mogelijk gevormd** worden tijdens de SKWO-behandeling of als **verontreiniging geïntroduceerd** worden: 4-hydroxybenzaldehyde, p-toluenesulfonzuur, salicylzuur, 3-fenylmelkzuur, citraconzuur, monomethylftalaat, p-cresol sulfaat (p-cresol, synoniem 4-methylphenol), 3-(propan-2-yl)-octahydropyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione, 3-Methyl-2-oxindool, dicyclohexylamine, o-toluidine, PEG (polyethylene glycol) (PEG n7, PEG n8), en PPG (PPG n6, PPG n7, PPG n8, PPG n9).

Ook in **synthetische samples** (gespiked MilliQ en gespiked RO-concentraat) is **batch SKWO succesvol** in het verwijderen van specifieke OMV's, HILIC-verbindingen, lange keten PFAS (C4-C10) en TFA:

- Alle onderzochte OMV's, op erythromycine A na, werden voor $\geq 92\%$ * verwijderd door SKWO. Door lage initiële concentraties kon erythromycine A voor 'slechts' $>73\%$ * verwijderd worden.
- De HILIC componenten guanylurea, melamine en metformine konden voor $\geq 94\%$ * verwijderd worden. Urotropine werd niet goed verwijderd door SKWO
- De gemiddelde PFAS-verwijdering in MilliQ bedroeg 93%. Door lage startconcentraties bedroeg de verwijdering in RO-concentraat slechts gemiddeld $>58\%$. SKWO lijkt effectiever voor de afbraak van carbonylzure-PFAS t.o.v. sulfonzure PFAS.
- De batch SKWO-behandeling verwijderde $>99\%$ van het aanwezige TFA

Batch vergassingsexperimenten

Batch SKWV (in de afwezigheid van zuurstof) is **eveneens succesvol** in de verwijdering van specifieke OMV's, HILIC-verbindingen en PFAS (C4-C10, TFA en TFMS), zowel uit gespiked MilliQ als gespiked RO-concentraat en het schuimfractioneringsschuim hiervan:

- Gemiddeld werd ten minste 91%* van de aanwezige OMV's verwijderd, 67% van de HILIC-componenten, 90% van de C4-C10 PFAS en 99,4%* van het TFA verwijderd.
- TFMS werd goed verwijderd uit RO-concentraat en het corresponderende schuimfractioneringsschuim (gemiddeld ten minste 80% verwijdering). Voor MilliQ was er geen sprake van verwijdering en lijkt TFMS als bijproduct gevormd te worden.
- Net als batch SKWO is batch SKWV beter in staat om carbonylzuur-PFAS te verwijderen dan sulfonzuur-PFAS, zowel voor C4-C10 als de onderzochte korte keten PFAS.
- In AKF-regeneraat (ethanol met PFAS) werd 13%* van alle gemeten C4-C10 PFAS verwijderd. Sulfonzuur-PFAS werden in hogere concentraties terug gevonden na SKWV. TFA werd goed verwijderd (98,1%* verwijdering), TFMS met 88% verwijdering iets minder goed.

Continue behandeling met superkritisch water

Continue vergassingsexperimenten

Met **continue SKWV-experimenten** is verder gekeken dan PFAS-verwijdering alleen: met verschillende analyses is ook de **defluorisatie** en **bijproductformatie** in kaart gebracht. Uit de continue SKWV-experimenten volgde dat, ongeacht de reactietijd (55 seconden of 130 seconden):

- In vergelijking met batchexperimenten de continue manier van opereren in **meer vergaande PFAS verwijdering** resulteerde (gemiddeld 95% verwijdering voor alle gemeten PFAS voor batch SKWV (sample MQW-OMV-IPA) en 99,8%* voor continue SKWV (sample MQW-PFAS-IPA-55secRT en -130secRT)). Bij batch SKWV waren er na behandeling nog enkele typen PFAS (4:2 FTS, 6:2 FTS, 8:2 FTS, PFBS, PFDS, PFHpS, L-PFHxS, PFNS, L-PFOS en PFPeS) aanwezig in concentraties boven de analysegrens. **Bij continue SKWV werden alle onderzochte PFAS verwijderd tot onder de analysegrens.**
- C4-C10 PFAS voor >99,7%* verwijderd konden worden en TFA en TFMS voor >99%* met continue SKWV.
- **Bijproductformatie** in continue SKWV van PFAS **beperkt** was. Een groot deel van het aanwezige fluor (58-87%) werd na vergassing teruggevonden als fluoride (ionchromatografie). ¹⁹F-NMR gaf 2 additionele signalen naast het F⁻ signaal. Van de 1-3 mogelijke transformatieproducten volgens de C18-NTS werd geen één aangemerkt als PFAS. Ook de 0-1 mogelijke transformatieproducten uit de Ultra Short Chain NTS waren niet geïdentificeerd als PFAS. De TTR CALUX respons nam sterk af (~99%) na SKWV, er werden dus niet méér schildklierhormoon-ontregelende bijproducten gevormd worden dan de initieel aanwezige PFAS (CALUX bioassay).

Continue SKWV verwijderde de PFAS dus niet alleen, maar resulteerde er ook in dat een groot gedeelte van de in de PFAS aanwezige F-atomen daadwerkelijk werd teruggevonden als fluoride (**defluorisatie, potentieel mineralisatie**) en is daarmee een zeer geschikte techniek voor het behandelen van PFAS-houdende reststromen. Wanneer dezelfde matrix met batch SKWO behandeld werd, was er nog steeds sprake van vergaande PFAS-verwijdering (>95,7%* voor C4-C10 PFAS). Ook werd een gedeelte (65%) van het aanwezig fluor teruggevonden als fluoride. Echter, ¹⁹F-NMR liet zien dat na batch SKWO nog (schadelijk) TFA aanwezig was. Daarnaast resulteerde de korte keten NTS in één PFAS transformatieproduct (en vier transformatieproducten waarvan niet gezegd kon worden of dit PFAS of geen PFAS verbindingen waren). (Batch) SKWO is dus niet bijproductvrij. Mogelijk kan **SKWV** zich van **SKWO onderscheiden** op het gebied van **bijproductformatie**. Dit moet **verder onderzocht** worden.

Voor het **valoriseren** van organisch-houdende reststromen in de vorm van **syngas** met SKWV zijn de syngassamenstellingen van meerdere samples bepaald. Fijne plastics en de organische natte fractie uit de algemene afvalverwerking konden met batch SKWGO/SKWV gevaloriseerd worden tot syngas met significante calorische waarde (indicatieve calorische waardes van 33,3 en 19,3 MJ/m³ voor respectievelijk fijne plastics de organische natte fractie ten opzichte van 31,65 MJ/m³ voor aardgas (onderwaarde)). Het aanwezige anorganische

materiaal kan echter wel een probleem vormen voor continue SKWV (verstoppingsgevaar). Ook de continue vergaste samples (PFAS-gepiked MilliQ) resulteerde in H₂- en CH₄-rijk gas.

6.2 Aanbevelingen voor vervolgonderzoek

Vanuit fundamenteel perspectief wordt geadviseerd om als vervolgstap de bijproductformatie in continue SKWO en continue SKWV (nog) beter in kaart te brengen. Door beide technieken in dezelfde modus (continue) uit te voeren, kunnen de technieken eerlijk met elkaar vergeleken worden en kan een conclusie getrokken worden over bijvoorbeeld de eventuele voorkeur voor SKWV op het gebied van bijproductformatie. In deze continue SKWO en SKWV experimenten dient ook rekening gehouden te worden met de voor drinkwaterbedrijven relevante PFAS-norm. Het is relevant om te weten in hoeverre PFAS-verbindingen tot onder de gestelde norm verwijderd kunnen worden middels superkritisch water behandeling. Ook zal de schoonmaakprocedure voor de batchreactor in meer detail onderzocht en gevalideerd moeten worden.

Vanuit innovatie-ontwikkelperspectief wordt geadviseerd om grootschalige(re) pilottesten (bijvoorbeeld 1,0 m³/h verontreinigd water in combinatie met 1,5 m³/h organisch materiaal van circa 65% organische stof) waarin verontreinigde (industriële) reststromen gemengd worden met een hoog-organische (rest)stroom om de volledige potentie, wat betreft energieconsumptie, van SKWV aan te tonen. Zo'n test kan ook eventuele uitdagingen in de bedrijfsvoering en/of (on)volledige afbraak van organische doelcomponenten van een continue SKWV reactor met reststromen in kaart brengen. De ervaring van SCW Systems leert dat verkregen resultaten op labschaal goed vertaalbaar zijn naar full-scale reactoren van 2,5 m³/h totale capaciteit. De energieconsumptie van SKWV is ook behandeld in de maatschappelijke waardenanalyse (zie het rapport over WP3 Maatschappelijke waardenanalyse, [1]).

6.3 Toepassing door projectpartners

Het huidige onderzoek toont de potentie van SKWV als OMV-, en in het specifiek PFAS-, destructietechniek aan. De SKWV technologie is per direct zeer relevant en interessant voor industriële partijen die reststromen met geconcentreerde (organische) verontreinigingen bevatten (**industriële puntbronnen**). Door de SKWV behandeling wordt de belasting van ontvangende waterlichamen (zoals oppervlaktewater) vergaand verminderd op het gebied van OMV's en PFAS.

Naast deze industriële puntbronnen zijn er diverse locaties bekend waar **historische vervuiling** heeft plaatsgevonden. Denk hierbij aan vuilstortplaatsen (percolaatwater), maar ook afstromend hemelwater van onder andere defensie-, brandweer- en luchtvaartterreinen. Verspreiding vanuit deze locaties naar omliggend grond- en oppervlaktewater kan mogelijk voorkomen worden wanneer de vervuiling (al dan niet na een concentratie-stap) middels SKWV behandeld kan worden.

Vanwege de brede toepassing van (precursors van) PFAS in diverse commerciële producten is er een diffuse stroom van PFAS in (zoet)water die onder andere samenkomt bij **communale- en industriële afvalwaterzuiveringen**. Deze waterige stroom bevat naast OMV's ook organische stof. Gegeven enkele STOWA-onderzoeken die lopen naar behandeling/verwaarding van zuiveringsslib dat vrijkomt bij communale afvalwaterzuivering is er theoretische synergetische behandeling on-site mogelijk (zie o.a. STOWA 2016.16 [62], STOWA 2018.33 [63] en STOWA 2023.41 [64]). Een zogenaamde end-of-pipe oplossing is echter maatschappelijk niet wenselijk (bronaanpak). Daarnaast neemt de samenstelling van inkomend afvalwater op technologisch vlak diverse uitdagingen met zich mee. Huidig is de staat van ontwikkeling van deze techniek nog onvoldoende voor full-scale toepassing.

Naast bovengenoemde waterige stromen zijn er nog diverse **gebruikswateren** waar vergaande OMV incl. PFAS verwijdering wenselijk is. Voorbeelden hiervan zijn waterstromen in de glastuinbouw (opname in vegetatie), farmaceutische industrie (gezondheid en hygiëne cruciaal), high-tech industrie (computerchip-productie e.d.) en drinkwaterproductie. Voor al deze watertypen geldt dat kosten- en energie-efficiënte SKWV behandeling enkel mogelijk lijkt wanneer de verontreinigingen eerst sterk worden geconcentreerd. Verdere ontwikkeling van

concentratietechnieken die organische microverontreinigingen vergaand weten te verwijderen uit water en het beschikbaar maken en vastleggen van hoog-organische reststromen, en verdere opschaling SKWV behandelcapaciteit zijn de meest bepalende factoren voor uiteindelijk bredere toepassing van de SKWV technologie. SCW Systems B.V. laten met hun full-scale reactoren in Alkmaar echter zien dat de technologie volwassen genoeg is voor grootschalige toepassing (TRL 9) en verdere uitrol.

6.4 Relevantie voor andere stakeholders en maatschappelijke impact

Maatschappelijk gezien kan dit onderzoek een zeer grote impact hebben. SKWV lijkt zeer geschikt voor het afbreken van C1-C10 PFAS met beperkte bijproductformatie en is daarmee een van de weinige technieken die zowel korte als lange PFAS effectief afbreekt. Doordat SKWV een syngas produceert met calorische waarde, hoeft de energieconsumptie van het proces geen bezwaar te zijn voor implementatie. SKWV kan in de huidige staat van ontwikkeling een haalbaar perspectief bieden voor (zwaar) verontreinigde reststromen die bijvoorbeeld in de industrie en/of op locaties met historische vervuiling vrijkomen door middel van defluorisatie van PFAS. Naast PFAS stelt SKWV technologie in staat om vrijwel alle overige (vaak laagwaardige) organisch materiaal om te vormen naar een bruikbare bouwsteen. Het syngas kan ingezet worden als energiebron (huidige toepassing SCW Systems), maar kan ook gezien worden als een organische bouwstof voor organische synthese. Hergebruik van laagwaardig en/of verontreinigd organisch materiaal kan dus ook ingezet worden om de afhankelijkheid van fossiele organische stoffen terug te brengen.

Literatuur

- [1] T. van Harten, F. van Berkel, R. Jong, and L. de Waal, "Kansen voor Concentraat - Maatschappelijke waarden analyse (WP3)," Nieuwegein, 2025.
- [2] Europees Parlement en de Raad van de Europese Unie, *Richtlijn 2000/60/EG van het Europees Parlement en de Raad*. 2000.
- [3] Europese Unie, *Richtlijn (EU) 2020/2184 van het Europees Parlement en de Raad*. 2020.
- [4] S. Kools, A. van Loon, R. Sjerps, and L. Rosenthal, "De kwaliteit van bronnen van drinkwater in Nederland," Nieuwegein, Aug. 2019.
- [5] R. Hofman-Caris, "Afwegingen bij toepassing van zuiveringstechnieken in de Nederlandse drinkwaterproductie," Nieuwegein, 2019.
- [6] B. Ciuffi, D. Chiaramonti, A. M. Rizzo, M. Frediani, and L. Rosi, "A critical review of SCWG in the context of available gasification technologies for plastic waste," Sep. 01, 2020, *MDPI AG*. doi: 10.3390/APP10186307.
- [7] C. Divine, L. March, S. S. Kalra, and J. Hurst, "Sonolysis and Super Critical Water Oxidation (SCWO): Development Maturity and Potential for Destroying PFAS," *Groundwater Monitoring & Remediation*, vol. 43, no. 4, pp. 18–33, 2023.
- [8] M. D. Bermejo and M. J. Cocero, "Supercritical water oxidation: A technical review," 2006, *John Wiley and Sons Inc*. doi: 10.1002/aic.10993.
- [9] M. J. Krause *et al.*, "Supercritical Water Oxidation as an Innovative Technology for PFAS Destruction," *J. Environ. Eng.*, vol. 148, no. 2, 2021, doi: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001957.
- [10] J. T. McDonough *et al.*, "Validation of supercritical water oxidation to destroy perfluoroalkyl acids," *Remediation*, vol. 32, no. 1–2, pp. 75–90, Mar. 2022, doi: 10.1002/rem.21711.
- [11] J. Li, C. Austin, S. Moore, B. R. Pinkard, and I. V. Novosselov, "PFOS destruction in a continuous supercritical water oxidation reactor," *Chemical Engineering Journal*, vol. 451, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.cej.2022.139063.
- [12] C. G. Scheitlin *et al.*, "Application of Supercritical Water Oxidation to Effectively Destroy Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Aqueous Matrices," *ACS ES and T Water*, vol. 3, no. 8, pp. 2053–2062, Aug. 2023, doi: 10.1021/acsestwater.2c00548.
- [13] S. Y. D. Chiang *et al.*, "Supercritical water oxidation for the destruction of spent media wastes generated from PFAS treatment," *J Hazard Mater*, vol. 460, Oct. 2023, doi: 10.1016/j.jhazmat.2023.132264.
- [14] P. Basu and V. Mettananant, "Biomass Gasification in Supercritical Water-A Review," *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, vol. 7, 2009.
- [15] B. R. Pinkard *et al.*, "Supercritical water gasification: practical design strategies and operational challenges for lab-scale, continuous flow reactors," *Heliyon*, vol. 5, p. 1269, 2019, doi: 10.1016/j.heliyon.2019.
- [16] L. Qian, S. Wang, D. Xu, Y. Guo, X. Tang, and L. Wang, "Treatment of municipal sewage sludge in supercritical water: A review," Feb. 01, 2016, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.watres.2015.11.047.
- [17] B. R. Pinkard, S. Shetty, D. Stritzinger, C. Bellona, and I. V. Novosselov, "Destruction of perfluorooctanesulfonate (PFOS) in a batch supercritical water oxidation reactor," *Chemosphere*, vol. 279, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.130834.
- [18] H. Hori, Y. Nagaoka, T. Sano, and S. Kutsuna, "Iron-induced decomposition of perfluorohexanesulfonate in sub- and supercritical water," *Chemosphere*, vol. 70, no. 5, pp. 800–806, 2008, doi: 10.1016/j.chemosphere.2007.07.015.
- [19] K. Roest, B. Römgens, H. van Alphen, and A. Segrave, "Stip op de horizon: Circulair Water 2050," Nieuwegein, Nov. 2020.

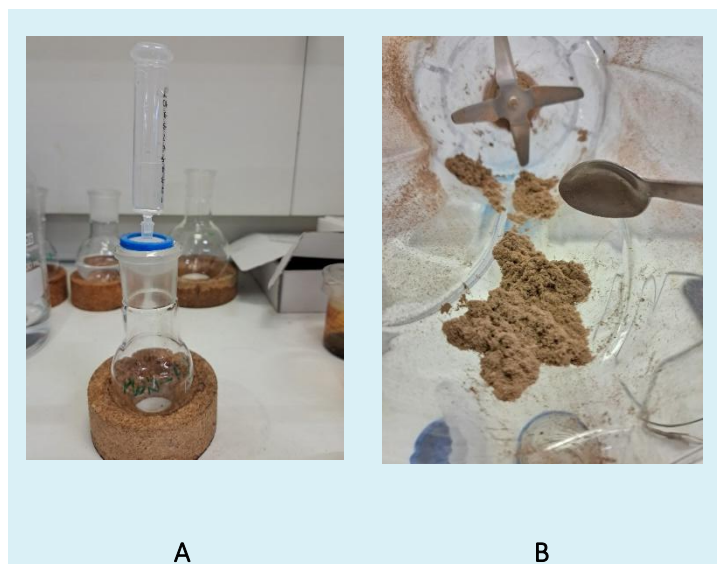
- [20] "Persoonlijke Communicatie Gerard Essing. EFGF Webinar," Nov. 26, 2021.
- [21] W. Siegers, T. Vrijhoeven, D. Harmsen, and L. de Waal, "WiCE Hergebruik van brakwater concentraat: Experimenteel vooronderzoek met ionenwisseling," Nieuwegein, Sep. 2024.
- [22] N. Wei, D. Xu, B. Hao, S. Guo, Y. Guo, and S. Wang, "Chemical reactions of organic compounds in supercritical water gasification and oxidation," Feb. 15, 2021, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.watres.2020.116634.
- [23] L. J. Guo, Y. J. Lu, X. M. Zhang, C. M. Ji, Y. Guan, and A. X. Pei, "Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: A systematic experimental and analytical study," *Catal Today*, vol. 129, no. 3–4, pp. 275–286, Dec. 2007, doi: 10.1016/j.cattod.2007.05.027.
- [24] N. Van Linden, R. Shang, G. Stockinger, B. Heijman, and H. Spanjers, "Separation of natural organic matter and sodium chloride for salt recovery purposes in zero liquid discharge," *Water Resour Ind*, vol. 23, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.wri.2019.100117.
- [25] TU Delft, "Nanofiltration and reverse osmosis."
- [26] I. Caltran, L. C. Rietveld, H. L. Shorney-Darby, and S. G. J. Heijman, "Separating NOM from salts in ion exchange brine with ceramic nanofiltration," *Water Res*, vol. 179, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.watres.2020.115894.
- [27] L. De Waal and R. Hofman-Caris, "Additionele zuiveringsinspanning voor verwijdering van opkomende stoffen," Nieuwegein, Jan. 2021.
- [28] E. Beerendonk, "Behandeling van reststromen met Eutectic Freeze Crystallisation," Nieuwegein, Oct. 2017.
- [29] R. Halfwerk, L. Verdonk, D. Yntema, J. Van Spronsen, and A. Van der Padt, "Scaling up continuous eutectic freeze crystallization of lactose from whey permeate: A pilot plant study at sub-zero temperatures," *Food Research International*, vol. 168, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.foodres.2023.112764.
- [30] M. Haddad, L. Bazinet, and B. Barbeau, "Eco-efficient treatment of ion exchange spent brine via electrodialysis to recover NaCl and minimize waste disposal," *Science of the Total Environment*, vol. 690, pp. 400–409, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.06.539.
- [31] Lenntech, "Electrodialysis (ED)." Accessed: Jul. 29, 2025. [Online]. Available: <https://www.lenntech.nl/processes/electrodialysis-ed-.htm>
- [32] E. Vaudevire *et al.*, "Fate and removal of trace pollutants from an anion exchange spent brine during the recovery process of natural organic matter and salts," *Water Res*, vol. 154, pp. 34–44, May 2019, doi: 10.1016/j.watres.2019.01.042.
- [33] H. Sun *et al.*, "Sustainable Treatment and Resource Recovery of Anion Exchange Spent Brine by Pilot-Scale Electrodialysis and Ultrafiltration," *Membranes (Basel)*, vol. 12, no. 3, Mar. 2022, doi: 10.3390/membranes12030273.
- [34] M. Haddad, L. Bazinet, and B. Barbeau, "Towards water, sodium chloride and natural organic matter recovery from ion exchange spent brine," *Membranes (Basel)*, vol. 11, no. 4, Apr. 2021, doi: 10.3390/membranes11040262.
- [35] R. Creusen and W. Appelman, "Technologie-evaluatie membraandestillatie/kristallie," Jul. 2014.
- [36] A. Sharma, U. Bhardwaj, D. Jain, and H. S. Kushwaha, "NaNbO₃Nanorods: Photopiezocatalysts for Elevated Bacterial Disinfection and Wastewater Treatment," *ACS Omega*, vol. 7, no. 9, pp. 7595–7605, Mar. 2022, doi: 10.1021/acsomega.1c06109.
- [37] "OPERATING MANUAL Cellox 325 DISSOLVED OXYGEN SENSOR," 2017.
- [38] P. Meng *et al.*, "Effect of hydro-oleophobic perfluorocarbon chain on interfacial behavior and mechanism of perfluorooctane sulfonate in oil-water mixture," *Sci Rep*, vol. 7, Mar. 2017, doi: 10.1038/srep44694.
- [39] D. Xu *et al.*, "Influence of oxidation coefficient on product properties in sewage sludge treatment by supercritical water," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 4, pp. 1850–1858, Feb. 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.11.092.
- [40] K. Kang, "Hydrogen Production from Supercritical Water Gasification of Lignin, Cellulose, and Other Biomass Residues," Phd, University of Saskatchewan, Saskatoon, 2016.

- [41] RIVM, "Zoek stoffen." Accessed: Jul. 04, 2025. [Online]. Available: <https://rvszoeksysteem.rivm.nl/Stoffen>
- [42] RIVM, "Zoek stoffen - Cafeïne." Accessed: Jul. 04, 2025. [Online]. Available: <https://rvszoeksysteem.rivm.nl/stof/detail/5185>
- [43] RIVM, "Zoek stoffen - Sacharine." Accessed: Jul. 04, 2025. [Online]. Available: <https://rvszoeksysteem.rivm.nl/stof/detail/5190>
- [44] RIVM, "Zoek stoffen - Toluene-4-sulphonic acid." Accessed: Jul. 04, 2025. [Online]. Available: <https://rvszoeksysteem.rivm.nl/stof/detail/8614>
- [45] RIVM, "Zoek stoffen - Salicylzuur." Accessed: Jul. 04, 2025. [Online]. Available: <https://rvszoeksysteem.rivm.nl/stof/detail/5176>
- [46] RIVM, "Zoek stoffen - p-cresol." Accessed: Jul. 04, 2025. [Online]. Available: <https://rvszoeksysteem.rivm.nl/stof/detail/2963>
- [47] RIVM, "Zoek stoffen - Dicyclohexylamine." Accessed: Jul. 04, 2025. [Online]. Available: <https://rvszoeksysteem.rivm.nl/stof/detail/2999>
- [48] RIVM, "Zoek stoffen - o-Toluidine." Accessed: Jul. 04, 2025. [Online]. Available: <https://rvszoeksysteem.rivm.nl/stof/detail/1043>
- [49] RIVM, "Zoek stoffen - PEG." Accessed: Jul. 04, 2025. [Online]. Available: <https://rvszoeksysteem.rivm.nl/stof/detail/4327>
- [50] RIVM, "Zoek stoffen - Polypropyleen glycol." Accessed: Jul. 04, 2025. [Online]. Available: <https://rvszoeksysteem.rivm.nl/stof/detail/5253>
- [51] J. A. Onwudili and P. T. Williams, "Catalytic supercritical water gasification of plastics with supported RuO₂: A potential solution to hydrocarbons-water pollution problem," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 102, pp. 140–149, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.psep.2016.02.009.
- [52] H. P. H. Arp, A. Gredelj, J. Glüge, M. Scheringer, and I. T. Cousins, "The Global Threat from the Irreversible Accumulation of Trifluoroacetic Acid (TFA)," *Environ Sci Technol*, vol. 58, no. 45, pp. 19925–19935, Nov. 2024, doi: 10.1021/acs.est.4c06189.
- [53] D. Vughs, K. A. Baken, M. M. L. Dingemans, and P. de Voogt, "The determination of two emerging perfluoroalkyl substances and related halogenated sulfonic acids and their significance for the drinking water supply chain," *Environ Sci Process Impacts*, vol. 21, no. 11, pp. 1899–1907, Oct. 2019.
- [54] A. Brouwer and H. T. Besselink, "Testing the PFC CALUX[®] bioassay for monitoring the effects of PFAS," Amsterdam, Oct. 2022.
- [55] R. Hofman-Caris, W. Siegers, D. Harmsen, and A. Reus, "Sluiten van de watercyclus: Synergistisch effect van de combinatie van O₃ en CMF," Nieuwegein, Jun. 2023.
- [56] "Handreiking voor het uitvoeren van biologische effectmonitoring bij vergaande zuivering van RWZI-effluenten," Oct. 2024.
- [57] L. Osté *et al.*, "Casestudy KIWK-TOX Vergunningverlening," Amersfoort, Apr. 2022.
- [58] A. Kaufmann, P. Butcher, K. Maden, S. Walker, and M. Widmer, "Simplifying Nontargeted Analysis of PFAS in Complex Food Matrixes," *J AOAC Int*, vol. 105, no. 5, pp. 1280–1287, Sep. 2022, doi: 10.1093/jaoacint/qsac071.
- [59] A. L. Junker *et al.*, "Best Practices for Experimental Design, Testing, and Reporting of Aqueous PFAS-Degrading Technologies," May 13, 2025, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acs.est.4c08571.
- [60] W. H. DiGuseppi *et al.*, "Available and emerging liquid treatment technologies for PFASs," *Remediation*, vol. 34, no. 3, Apr. 2024, doi: 10.1002/rem.21782.
- [61] S. J. Smith, M. Lauria, C. P. Higgins, K. D. Pennell, J. Blotevogel, and H. P. H. Arp, "The Need to Include a Fluorine Mass Balance in the Development of Effective Technologies for PFAS Destruction," Feb. 13, 2024, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acs.est.3c10617.
- [62] L. Korving, "Experimenteel onderzoek superkritisch vergassen van zuiveringsslib - STOWA 2016.16," Amersfoort, 2016.

- [63] R. Trijbels *et al.*, "Supersludge; demonstratie van zuiveringsslib in superkritisch water - STOWA 2018.33," Amersfoort, 2018.
- [64] J. Koppejan, J. Zeevalkink, and M. de Zwart, "Supersludge: pilot plant proefprogramma superkritisch vergassen van zuiveringsslib (2018-2022) - STOWA 2023.41," Amersfoort, 2023. [Online]. Available: www.stowa.nl
- [65] N. Benmakhlouf *et al.*, "Applications of Supercritical Water in Waste Treatment and Valorization: A Review," Feb. 01, 2023, *MDPI*. doi: 10.3390/en16042081.
- [66] J. de Vree, "Calorische waarde." Accessed: Oct. 07, 2025. [Online]. Available: https://www.joostdevree.nl/c/calorische_waarde
- [67] RIVM, "Overzicht van verschillende systemen en regelingen voor gevaarsindeling." Accessed: Jul. 04, 2025. [Online]. Available: <https://rvs.rivm.nl/onderwerpen/gevaarsindeling>
- [68] R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle, and D. L. Bryce, "Chemical Shift," in *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 8th ed., Wiley, ch. 3.4.

I Gewichten superkritisch water experimenten

I.I Gewichten batch vergassing/oxidatie



Figuur I-6-1 Impressie van sample-ontsluiting door SCW. Het vaste materiaal werd vermalen (B) waarna 5 g vermalen sample gemengd werd met 75 mL ultra-puur water (MilliQ-water, gedemineraliseerd water vrij van organisch koolstof (TOC < 10ppb) en gefiltreerd over 0,45 μm). Na overnacht roeren werd het mengsel eerst middels de zwaartekracht gefiltreerd over een Whatman 597 filter (A) en vervolgens over een 0,45 μm syringefilter

Tabel I-6-1 Overzicht van gebruikte hoeveelheden materiaal en ultra-puur water in de batch experimenten met de samples van partners

Sample naam	Ontsloten?	Groep	Sample toegevoegd (g)	Ultra-puur water toegevoegd (g)
SCW-GLY	Nee	1	4,52	
			4,76	
AQM-SCR	Ja	1	0,022	4,32
			0,022	4,27
AQM-SIE	Ja	1	0,26	4,05
			0,26	4,31
HVC-PLA	Ja	1	0,36	3,93
			0,37	3,92
HVC-OWF	Ja	1	1,06	4,30
			0,88	4,31
HVC-CWW	Ja	1	4,91	
			195,13	
HVC-CWC	Ja	1	5,40	
			5,34	
PWN-IXR	Ja	1	4,47	
			4,49	
HHSK-MOW	Nee	1	0,48	1,73
			2,28	2,76
HVC-CSI	Nee	2	4,32	
			4,56	

EVI-ACR	Nee	2	4,59	
			4,60	
DWG-ACS	Ja	2	4,25	0,13
			4,20	0,13
AQF-ROC	Nee	2	4,82	
			4,82	
PWN-AER	Nee	2	4,56	
			4,58	
PWN-ROC	Nee	2	5,25	
			4,84	
OAS-ROC	Nee	2	4,52	
			4,68	
KWR-UPW-SCW	Nee	2	5,05	
			5,01	

Tabel I-6-2 Gewichten voor en na batch behandeling van de synthetische samples uit de eerste experimentele ronde

Sample	Sample toegevoegd (g)	Gewicht na vergassing (g)
KWR-MQS	5,02	1,79
	5,11	2,90
KWR-ORO	5,27	3,47
	5,09	3,81

I.II Gewichten batchvergassing

Tabel I-6-3 Gewichten voor en na batch vergassing

Sample	Sample toegevoegd (g)	Gewicht na vergassing (g)
MQW-BTS-IPA	25,5	9,696
	30,0	11,182
PWN-FFC	20,0	9,726
	20,0	8,366
EVI-ETH	18,0	
	-	-
MQW-OMV-IPA	20,0	11,108
	21,0	8,787
ROC-OMV-IPA	21,4	9,468
	20,3	8,371

II Analysepakketten

Deze bijlage geeft een overzicht van de verbindingen die met de verschillende analysepakketten gemeten worden. Dit zijn tevens de verbindingen die gespiked worden voor PFAS, OMV's, HILIC en TFA/TFMS, respectievelijk. In sommige gevallen is niet TFA/TFMS gespiked maar enkel TFA. Dit is aangegeven in de hoofdttekst.

Doelstofanalyse – PFAS

- 4:2 FTS

- 6:2 FTS
- 8:2 FTS
- DONA
- HFPO–DA
- PFBA
- PFBS
- PFDA
- PFDS
- PFHpA
- PFHpS
- PFHxA
- L-PFHxS
- PFNA
- PFNS
- L-PFOA
- L-PFOS
- PFPeA
- PFPeS

Doelstofanalyse – OMV's

- Iopamidol
- Amidotrizoïne zuur
- Acesulfaam
- Dimethylaminoantipyrine
- Gabapentine
- Fenoterol
- Benzotriazool
- Sucralose
- Fenazon
- 2,4,6-Trimethylaniline
- Propranolol
- 3-Hydroxycarbamazepine
- Erythromycine A
- Thiacloprid
- Cortison
- Carbamazepine
- Tetrabutylammonium
- Fosthiazaat
- Bezafibraat
- Azoxystrobin
- PFOA

Doelstofanalyse – HILIC

- Urotropine
- Guany lurea
- Melamine
- Metformine

Doelstofanalyse – TFA/TMFS

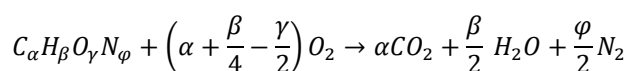
- TFA
- TMFS

III Aanwezig zuurstof en verwijdering door oxidatie

Om inzicht te krijgen in hoeveel zuurstof (oxidatiemiddel) er aanwezig is geweest in de batch experimenten waar de headspace niet zuurstofvrij is gemaakt en de samples onder aerobe condities waren, i.e. er is een significante hoeveelheid zuurstof opgelost in het sample, is het theoretische verwijderingspercentage door oxidatie berekend. Uitgaande van de concentraties OMV's aanwezig voor het vergassing/oxidatie experiment is er voor het KWR-ORO en KWR-MQS sample bepaald hoeveel mol van elke OMV aanwezig was in het samplevolume waarmee de experimenten zijn uitgevoerd:

$$\text{aantal mol aanwezig in sample} = \text{gemeten concentratie} \left[\frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \right] * 10^{-6} \left[\frac{\text{g}}{\mu\text{g}} \right] * \frac{\text{sample volume}[\text{L}]}{\text{molmassa} \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]}$$

Voor superkritische water oxidatie nemen we de volgende algemene reactievergelijking aan uit Benmakhlouf et al. [65]:



Voor elke mol van een bepaalde OMV kunnen we middels bovenstaande reactievergelijking bepalen hoeveel mol zuurstof er nodig is voor complete oxidatie. Voor gabapentine ($C_9H_{17}NO_2$) is er dus $9 + \frac{17}{4} - \frac{2}{2} = 12,25$ mol O_2 nodig voor de complete oxidatie van één mol gabapentine. Wanneer we het aantal mol O_2 dat nodig is per mol van een specifiek OMV vermenigvuldigen met het aantal mol van dit specifieke OMV dat aanwezig is in het sample, weten we hoeveel O_2 er theoretisch nodig is om deze OMV volledig te oxideren.

Om te berekenen hoeveel zuurstof er aanwezig was tijdens het experiment is het volume van de headspace bepaald door het sample volume van het bekende reactor volume (19,8 mL) af te halen. Uitgaande van 21% O_2 in de lucht en een molair volume van 24,452 L/mol voor O_2 , geeft dit voor 4 mL samplevolume 0,13 mmol O_2 aanwezig in de reactor headspace. Niet alleen de reactor headspace bevat zuurstof wat als oxidator kan fungeren tijdens superkritische water behandeling, ook het sample zelf bevat opgelost zuurstof. Uitgaande van 8 mg/L O_2 in water, resulteert dit in 1,1 μmol O_2 in het samplevolume (4 mL). In totaal was er dus 0,13 mmol O_2 aanwezig tijdens de experimenten, waarbij het overgrote deel afkomstig was uit de headspace.

Wanneer we aannemen dat de zuurstof geen voorkeur heeft voor bepaalde OMV's, kunnen we het aanwezige zuurstof verdelen over de aanwezige OMV's naar de massaverhouding, i.e. de ratio van de in het sample aanwezige van een specifieke OMV t.o.v. de totale massa aan OMV's. Door de hoeveelheid O_2 die aanwezig is en kan reageren met een specifiek OMV te delen door de hoeveelheid O_2 die nodig is om deze OMV compleet af te breken, kan de theoretische verwijdering door oxidatie bepaald worden. De resulterende verwijderingspercentages zijn gegeven in Tabel III-1. Door het relatief lage gehalte aan organica is er meer dan genoeg zuurstof aanwezig op basis van deze berekening voor superkritische water oxidatie.

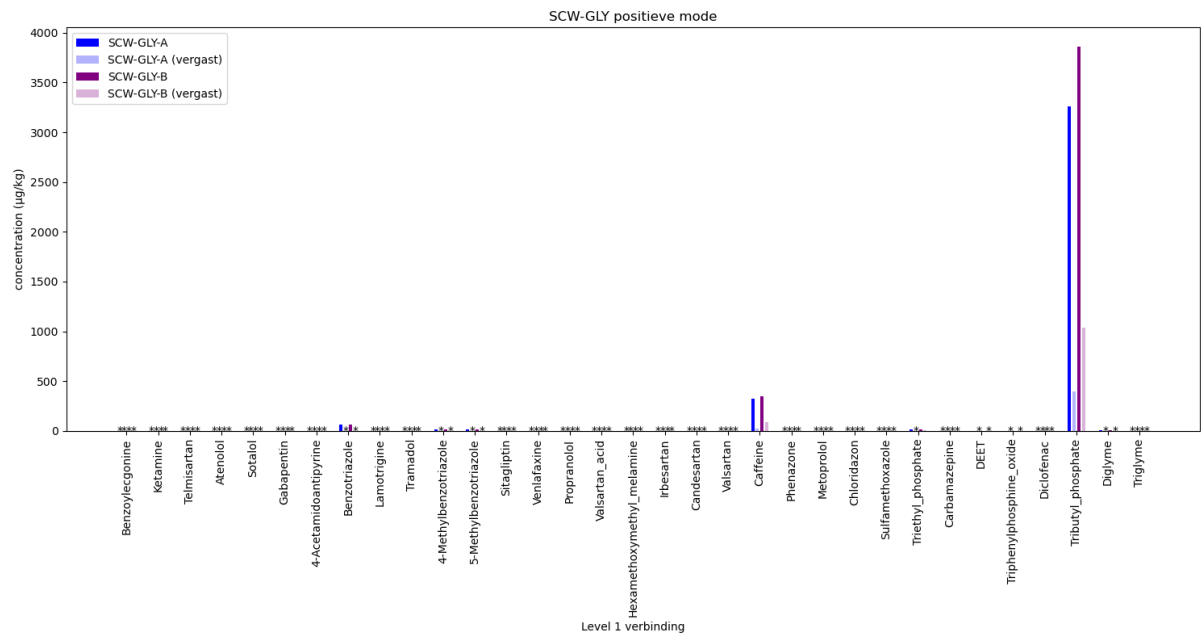
Tabel III-1 Theoretische verwijderingspercentages door SKWO tijdens batch behandeling wanneer wordt uitgegaan van zuurstof in de headspace en opgelost zuurstof in het sample, en wanneer wordt uitgegaan van enkel opgelost zuurstof in het sample.

Eenheid opgelost zuurstof in het sample:				
Verbinding	O ₂ in headspace en opgelost in sample		Alleen O ₂ opgelost in sample	
	SKWO-verwijdering voor KWR-ORO (%)		SKWO-verwijdering voor KWR-MQS (%)	
OMV's				
Iopamidol	293750	2431	180691	1450
Amidotrizoïne zuur	381615	3158	234738	1884
Acesulfaam	351057	2905	215941	1733
Dimethylaminoantipyrine	96564	799	59398	477
Gabapentine	97756	809	60131	482
Fenoterol	104759	867	64439	517
Benzotriazool	114900	951	70677	567
Sucralose	218077	1805	134143	1076
Fenazon	97505	807	59977	481
2,4,6-Trimethylaniline	77187	639	47479	381
Propranolol	89560	741	55090	442
3-Hydroxycarbamazepine	103774	859	63833	512
Erythromycine A	114540	948	70455	565
Thiacloprid	144270	1194	88743	712
Cortison	98837	818	60796	488
Carbamazepine	94416	781	58077	466
Tetrabutylammonium	67822	561	41719	335
Fosthiazaat	165155	1367	101590	815
Bezafibraat	115006	952	70742	568
Azoxystrobin	118781	983	73064	586
PFOA	399401	3305	245678	1971
PFAS				
PFBA	460559	3812	283297	2273
PFBS	763144	6316	469423	3767
PFHxA	418324	3462	257318	2065

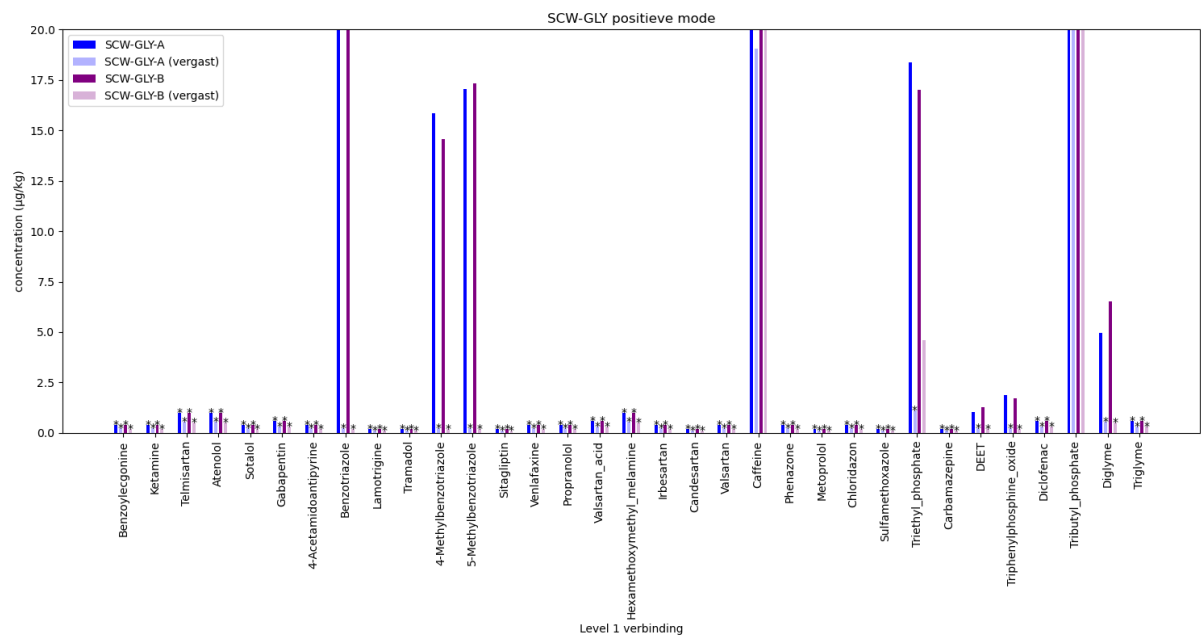
PFPeA	434481	3596	267256	2144
PFPeS	652900	5403	401610	3222
4:2 FTS	399096	3303	245491	1970
6:2 FTS	386356	3197	237654	1907
8:2 FTS	378836	3135	233028	1870
DONA	480710	3978	295692	2373
HFPODA	485914	4021	298894	2398
PFDA	388653	3216	239067	1918
PFDS	373062	3087	229476	1841
PFHpA	407349	3371	250567	2011
PFHpS	547437	4530	336737	2702
L-PFHxS	589074	4875	362349	2907
PFNA	393380	3256	241975	1942
PFNS	496415	4108	305353	2450
L-PFOA	399401	3305	245678	1971
L-PFOS	518146	4288	318720	2557
TFA				
Trifluorazijnzuur	637888	5279	392375	3148
HILIC				
Guanylurea	238000	1970	146398	1175
Melamine	195995	1622	120560	967
Metformine	133813	1107	82310	660
Urotropine	108930	901	67005	538

IV Target screening

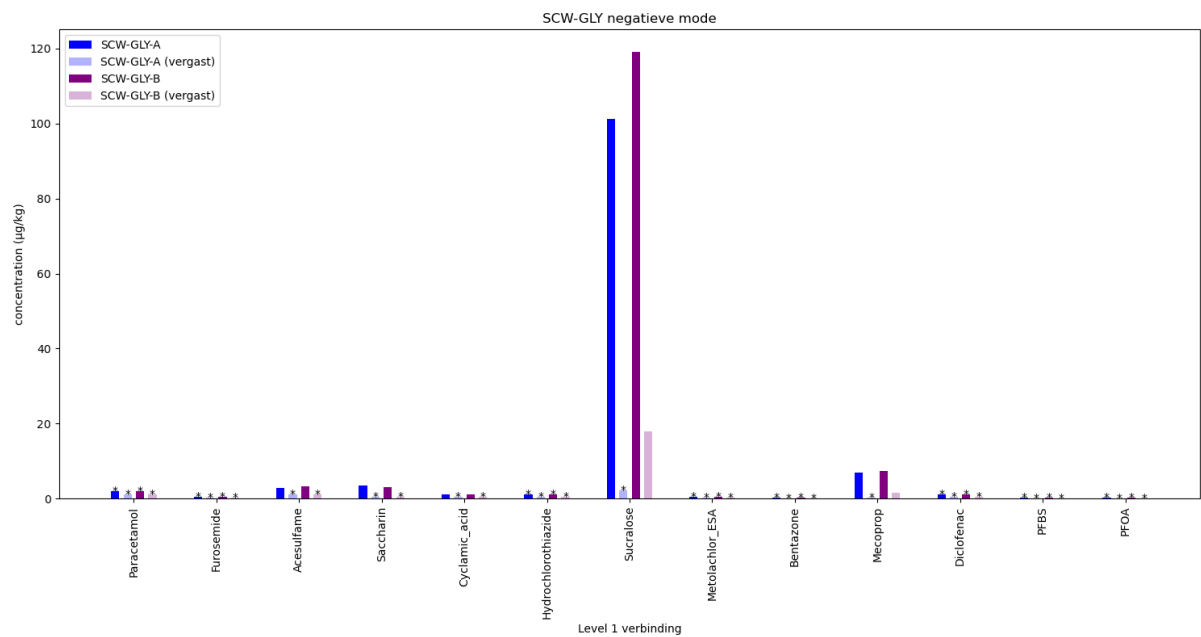
De figuren in deze bijlage geven de concentraties voor en na batch superkritisch water (gedeeltelijke) oxidatie. ‘(vergast)’ geeft aan dat het de concentratie na de batch SKW(G)O betreft. De samplenaam is gegeven boven het figuur (zie ook Tabel 3-1). Voor elk sample is er een figuur van de positieve mode en negatieve mode.



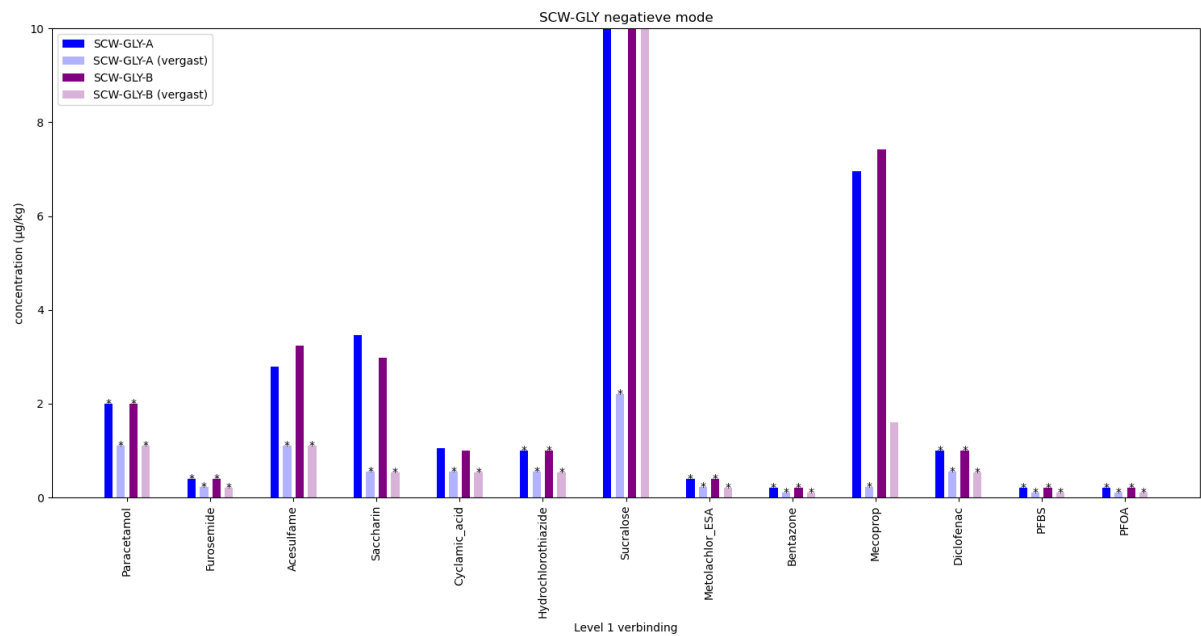
Figuur IV-1 Resultaten van de target screening (positieve mode) voor het sample SCW-GLY.



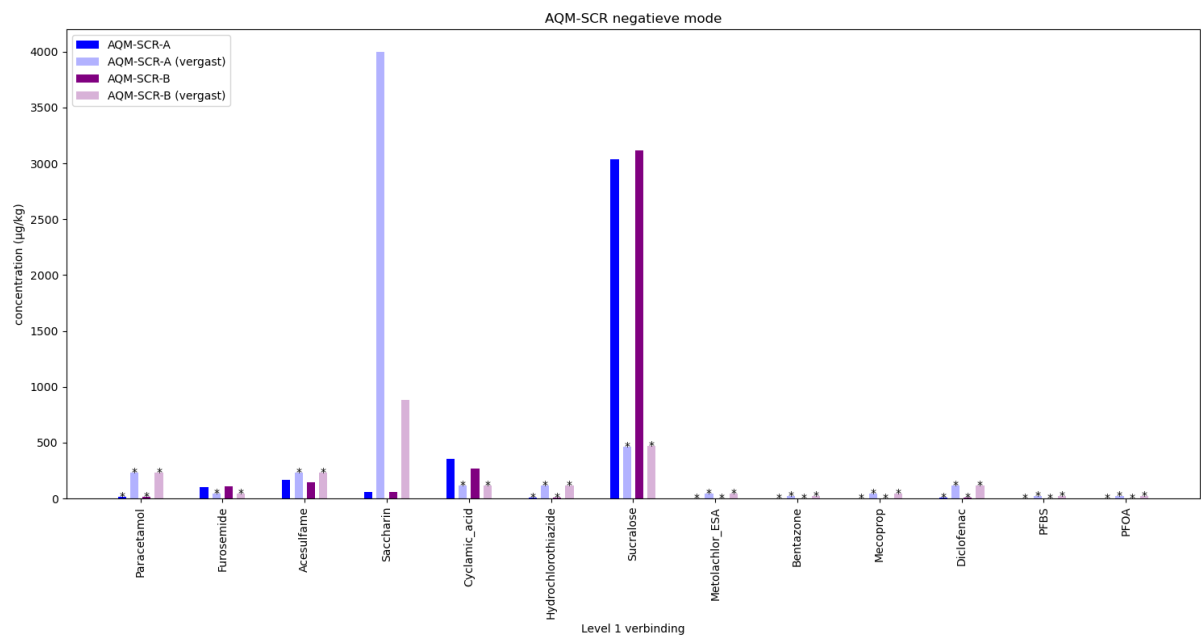
Figuur IV-2 Zoom-in resultaten van de target screening (positieve mode) voor het sample SCW-GLY.



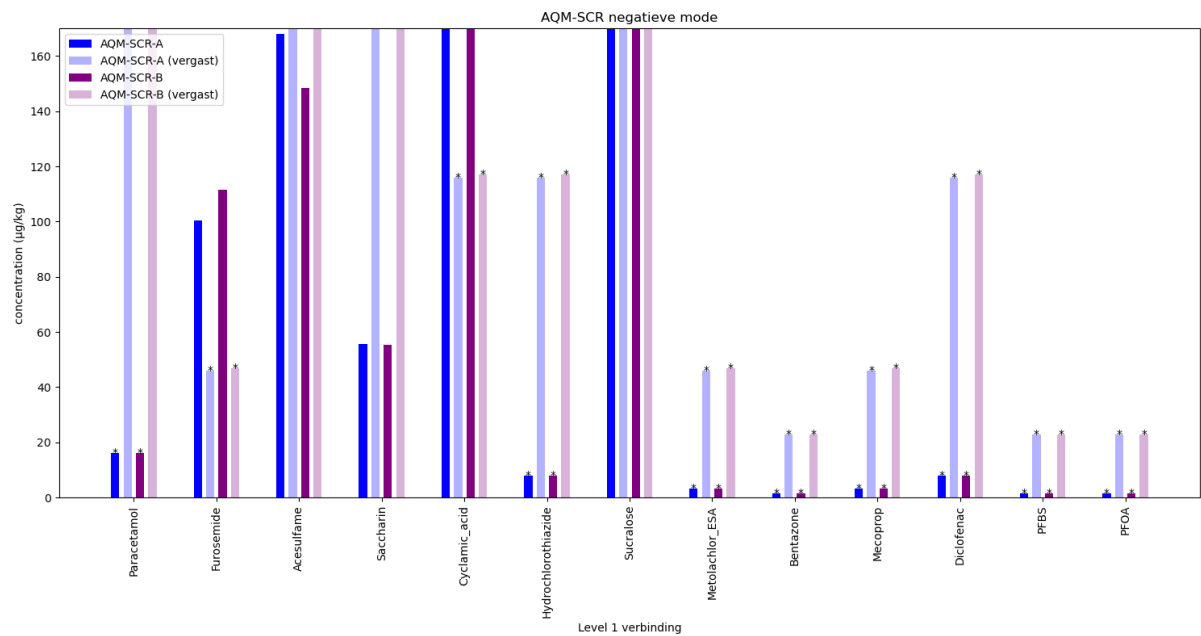
Figuur IV-3 Resultaten van de target screening (negatieve mode) voor het sample SCW-GLY.



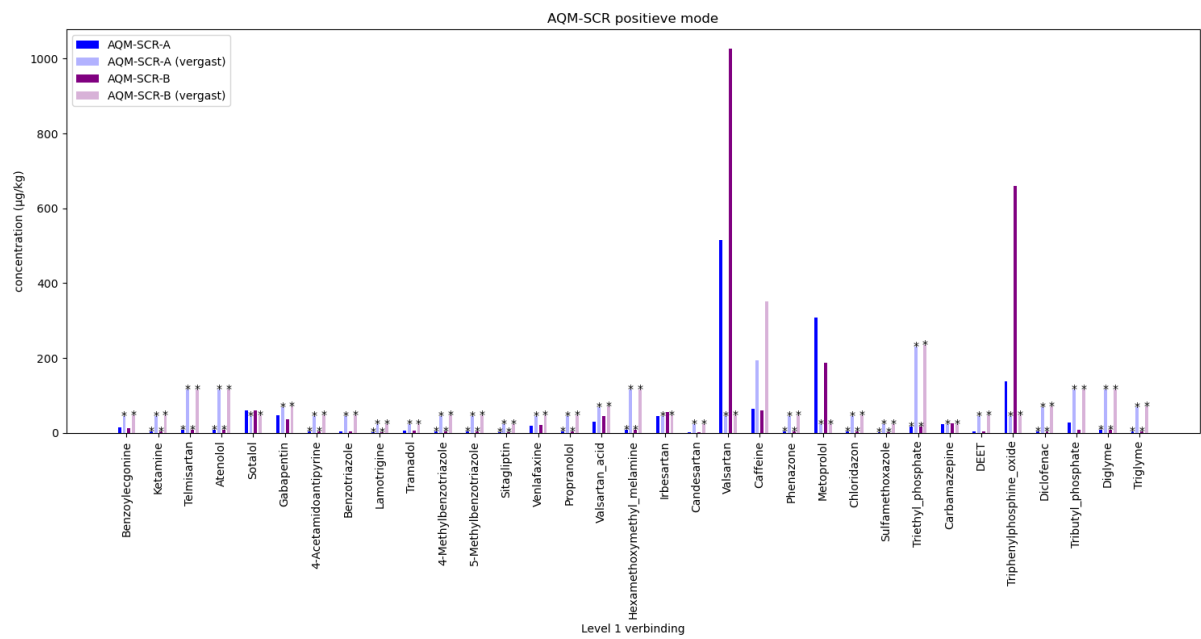
Figuur IV-4 Zoom-in resultaten van de target screening (negatieve mode) voor het sample SCW-GLY.



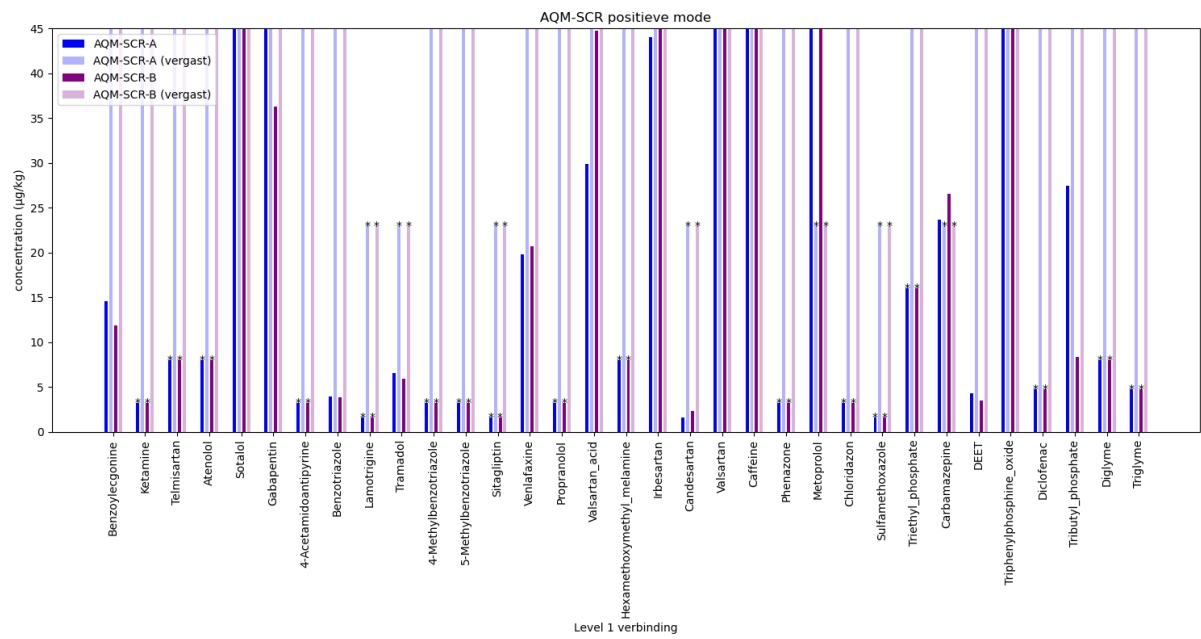
Figuur IV-5 Resultaten van de target screening (negatieve mode) voor het sample AQM-SCR.



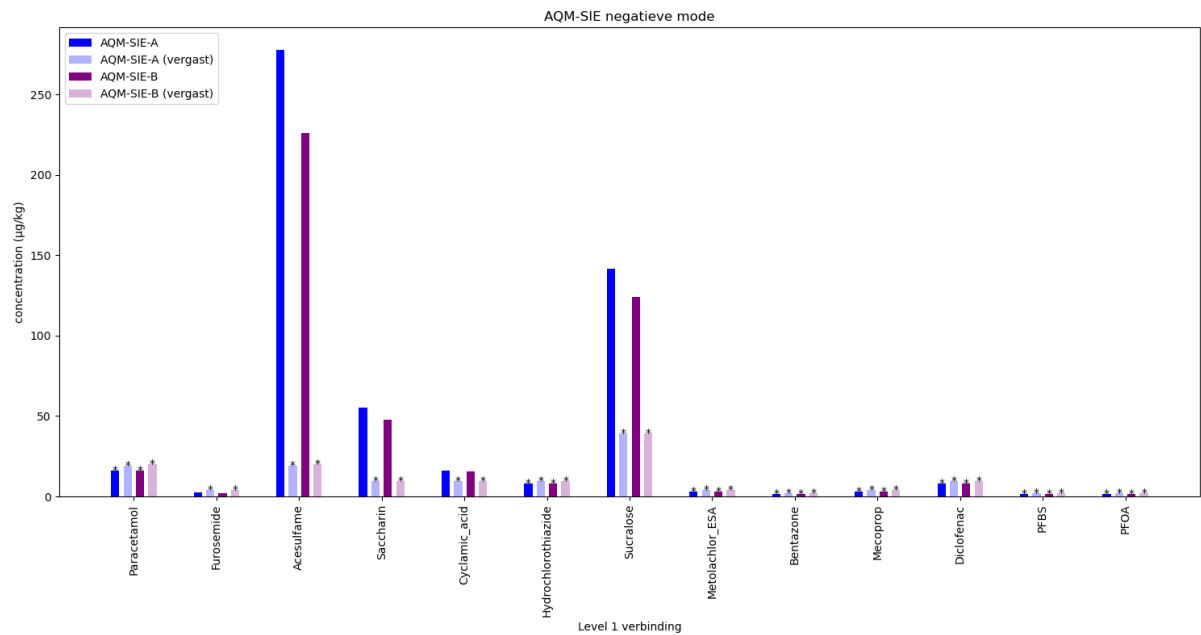
Figuur IV-6 Zoom-in resultaten van de target screening (negatieve mode) voor het sample AQM-SCR.



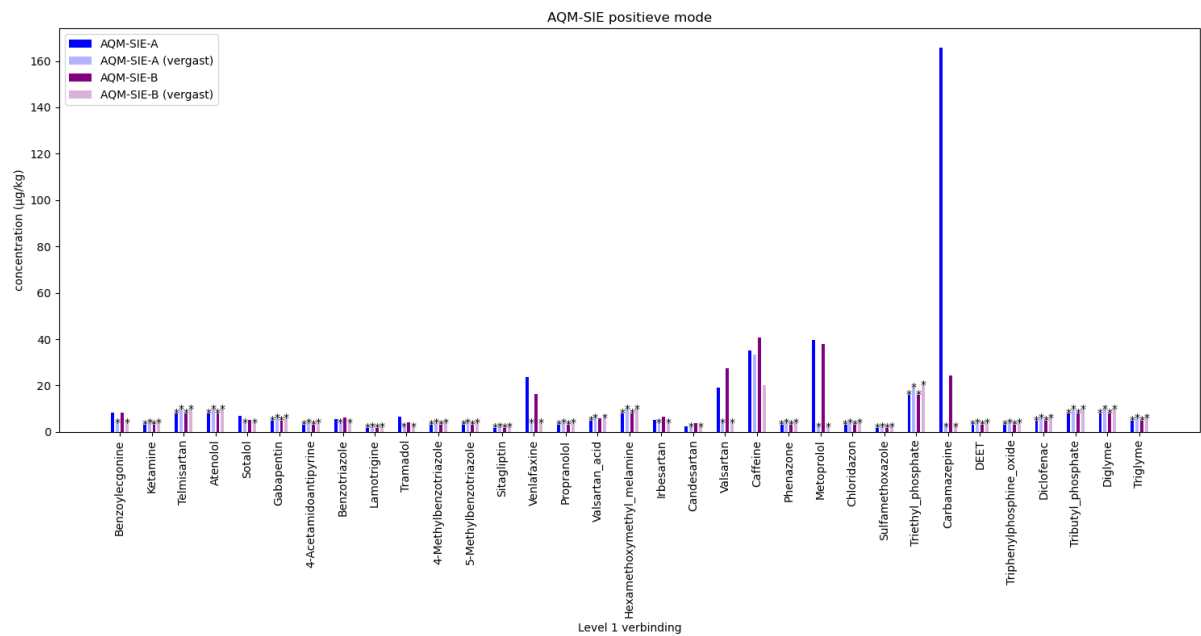
Figuur IV-7 Resultaten van de target screening (positieve mode) voor het sample AQM-SCR.



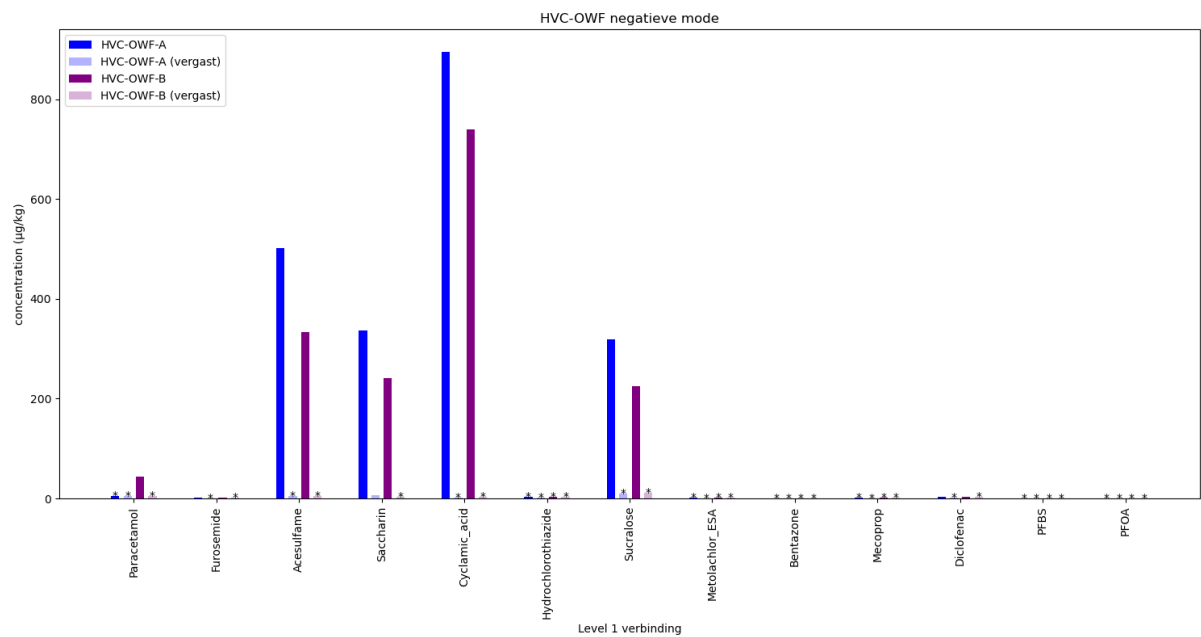
Figuur IV-8 Zoom-in resultaten van de target screening (positieve mode) voor het sample AQM-SCR.



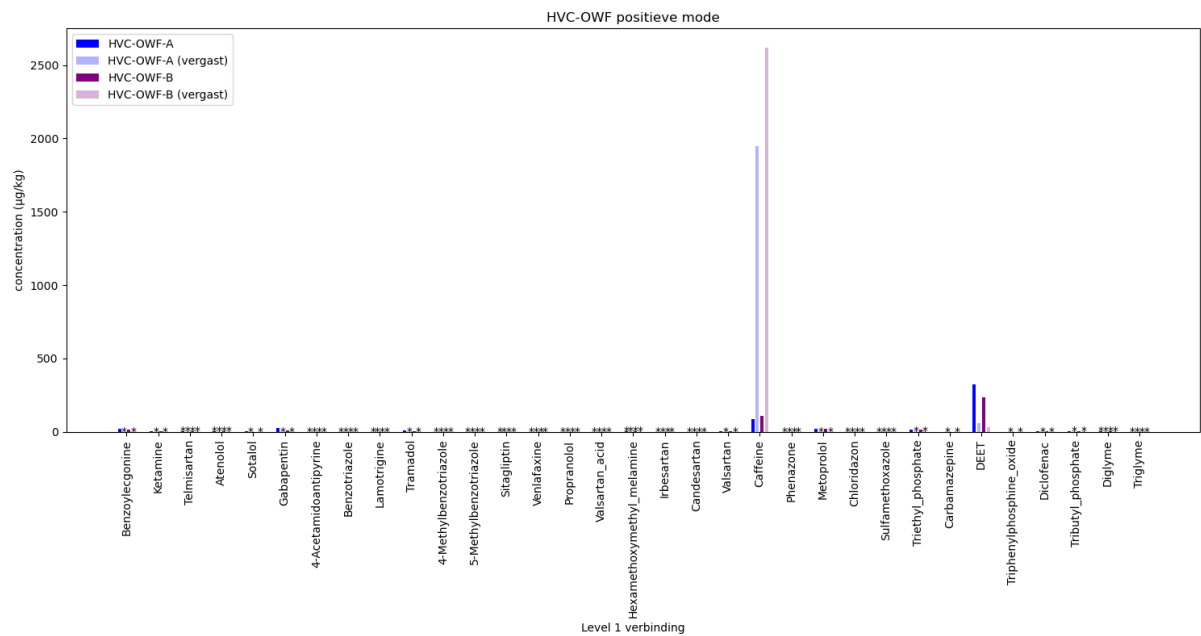
Figuur IV-9 Resultaten van de target screening (negatieve mode) voor het sample AQM-SIE.



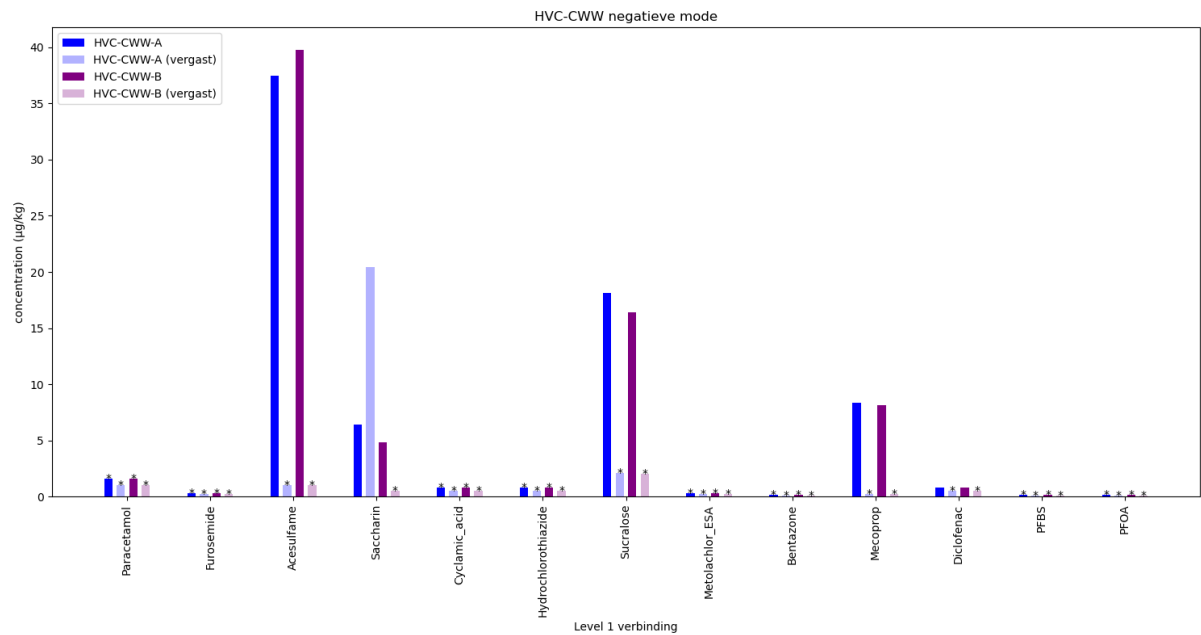
Figuur IV-10 Resultaten van de target screening (positieve mode) voor het sample AQM-SIE.



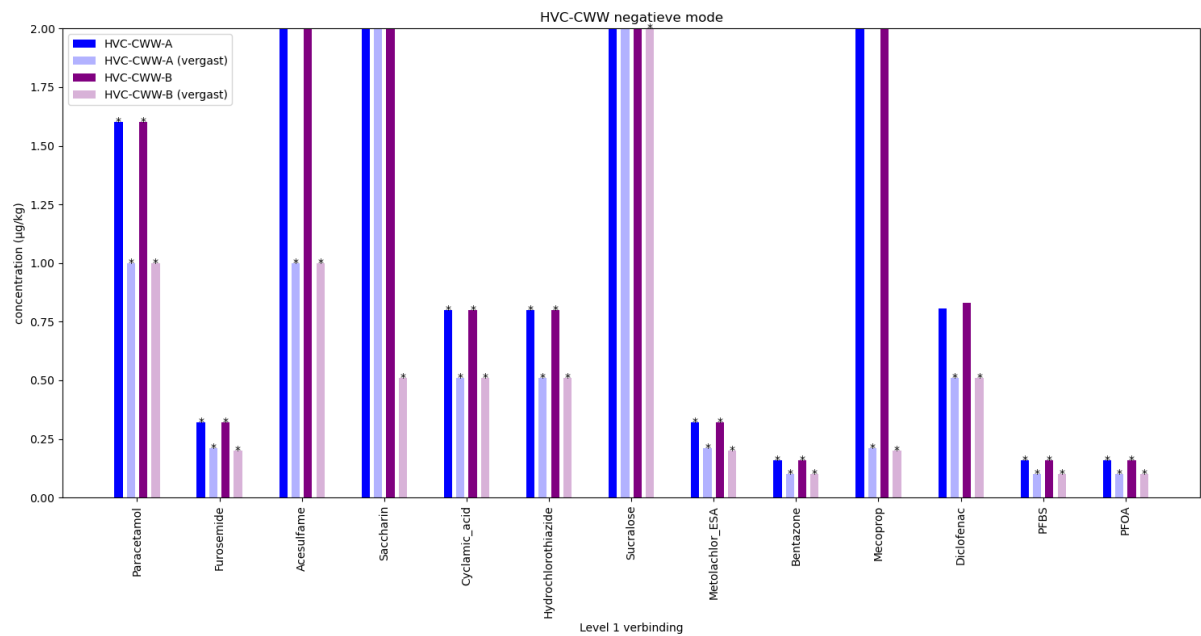
Figuur IV-11 Resultaten van de target screening (negatieve mode) voor het sample HVC-OWF.



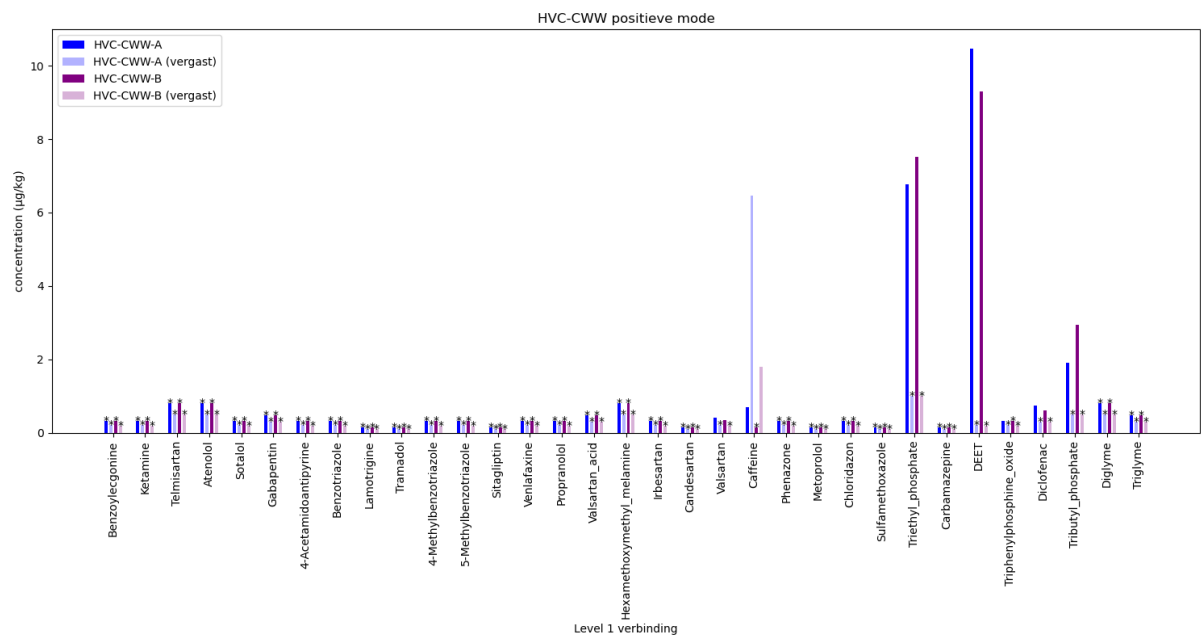
Figuur IV-12 Resultaten van de target screening (positieve mode) voor het sample HVC-OWF.



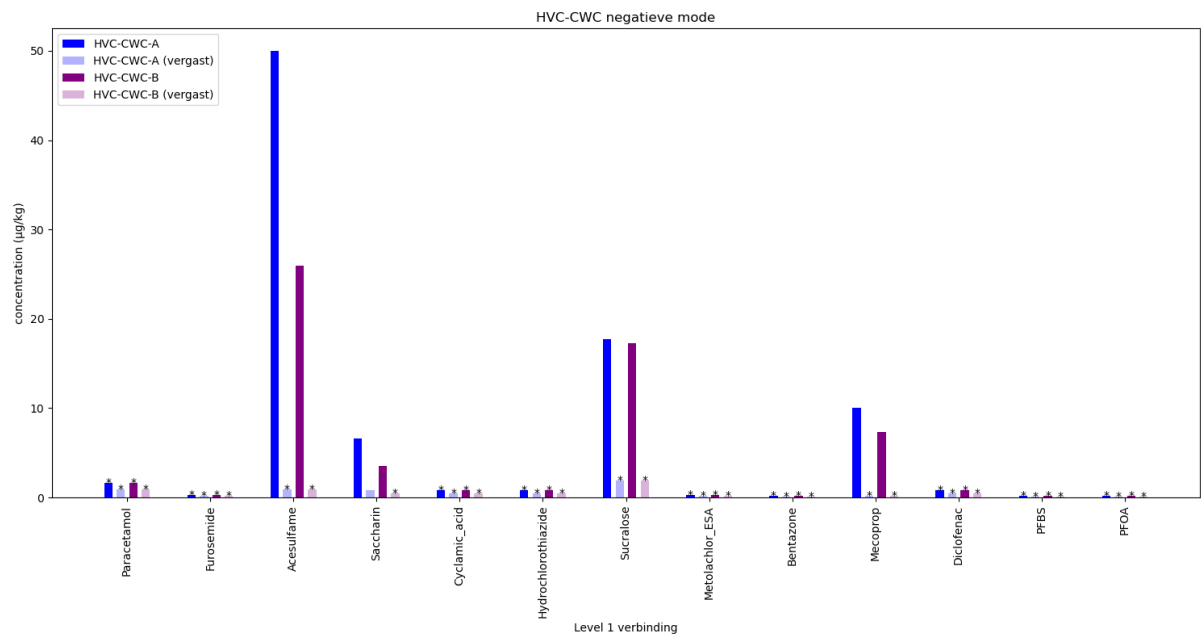
Figuur IV-13 Resultaten van de target screening (negatieve mode) voor het sample HVC-CWW.



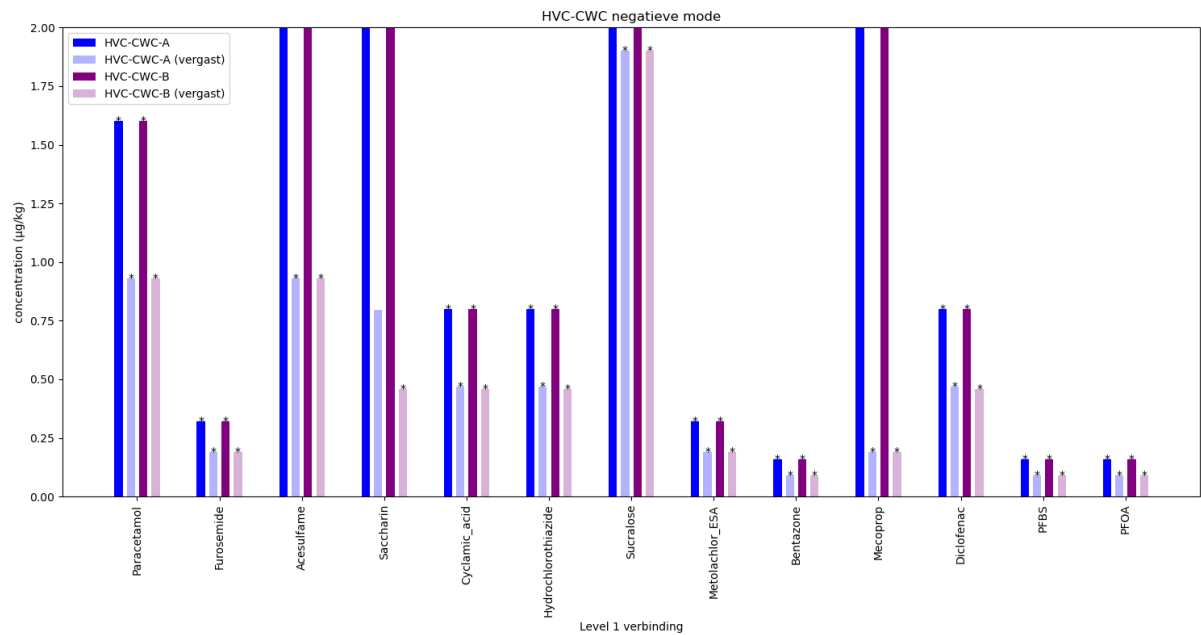
Figuur IV-14 Zoom-in resultaten van de target screening (negatieve mode) voor het sample HVC-CWW.



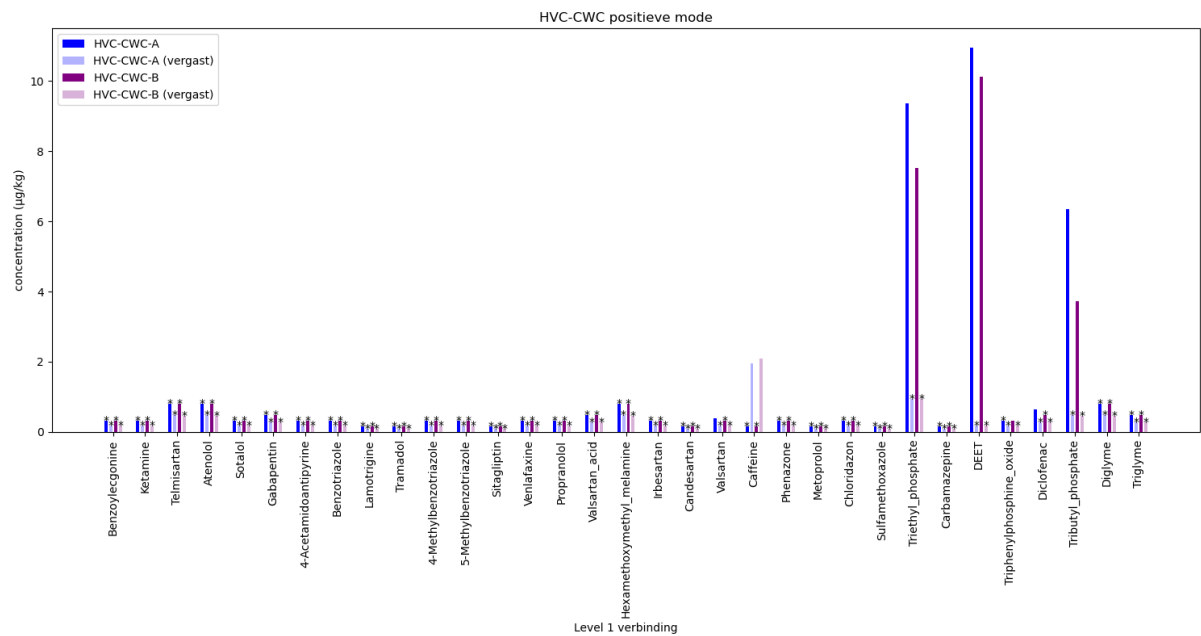
Figuur IV-15 Resultaten van de target screening (positieve mode) voor het sample HVC-CWW.



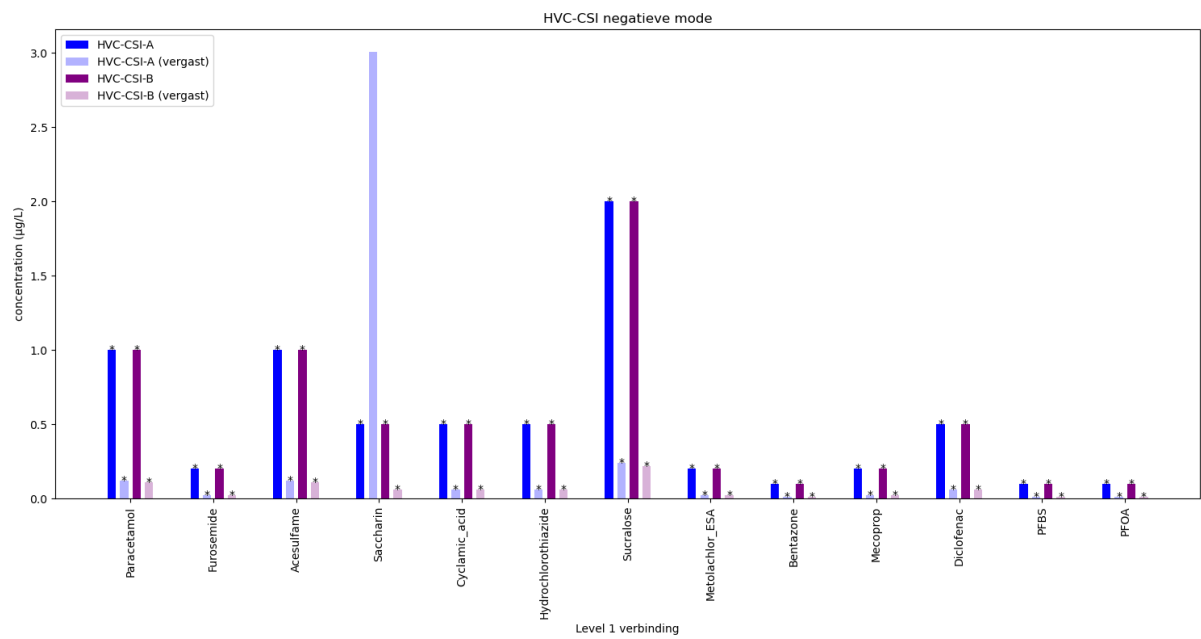
Figuur IV-16 Resultaten van de target screening (negatieve mode) voor het sample HVC-CWC.



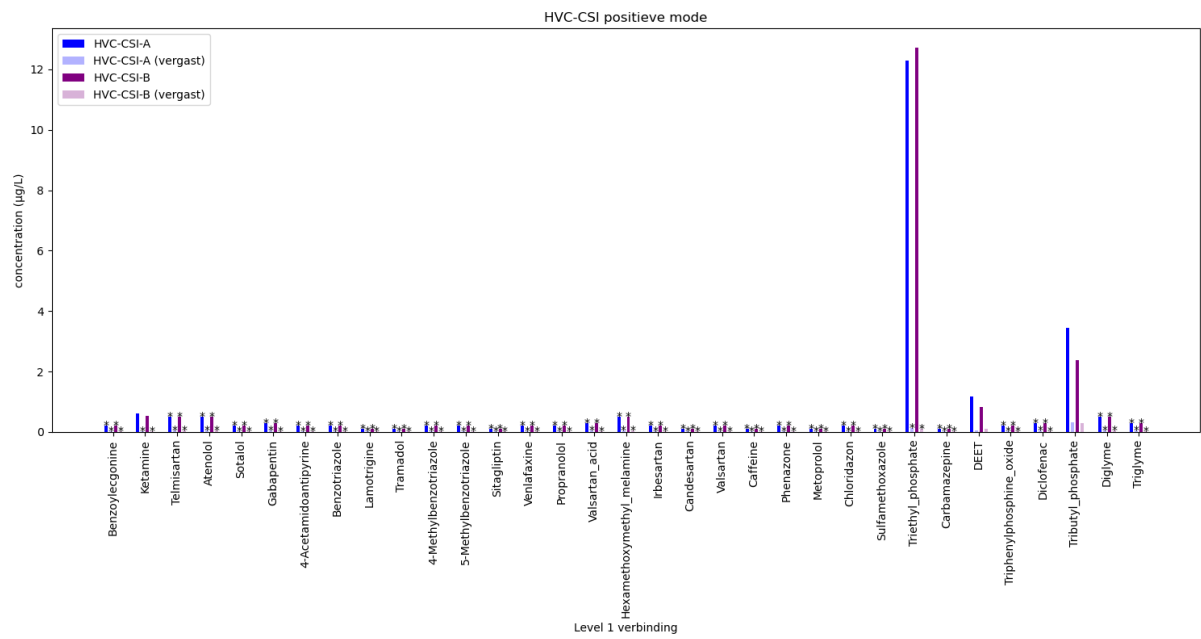
Figuur IV-17 Zoom-in resultaten van de target screening (negatieve mode) voor het sample HVC-CWC.



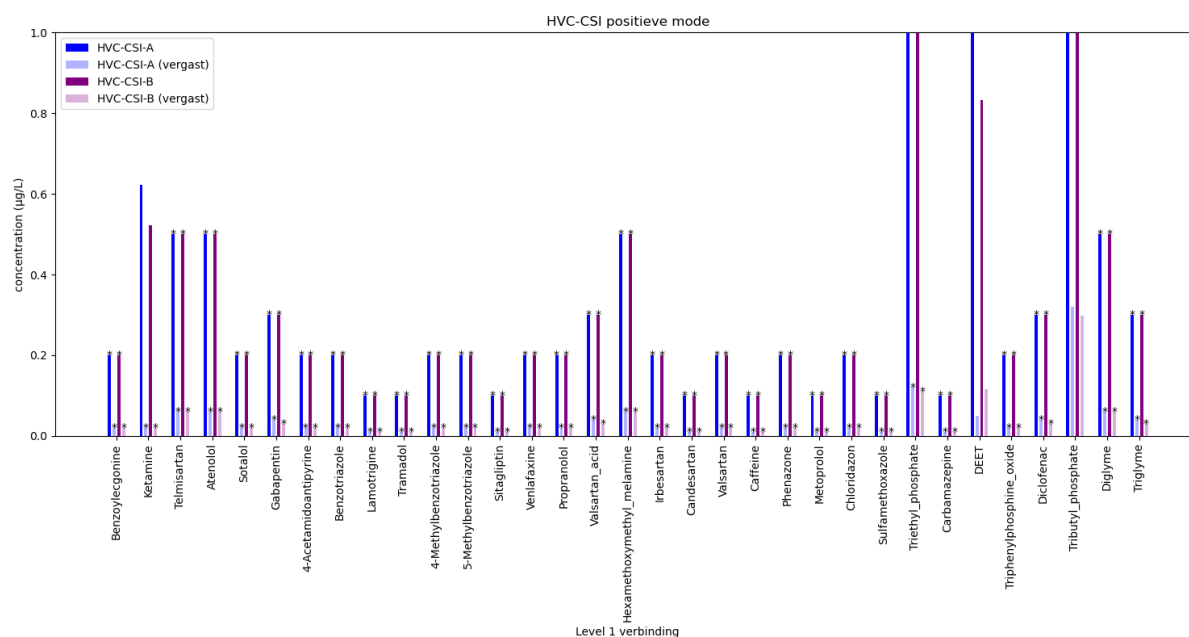
Figuur IV-18 Resultaten van de target screening (positieve mode) voor het sample HVC-CWC.



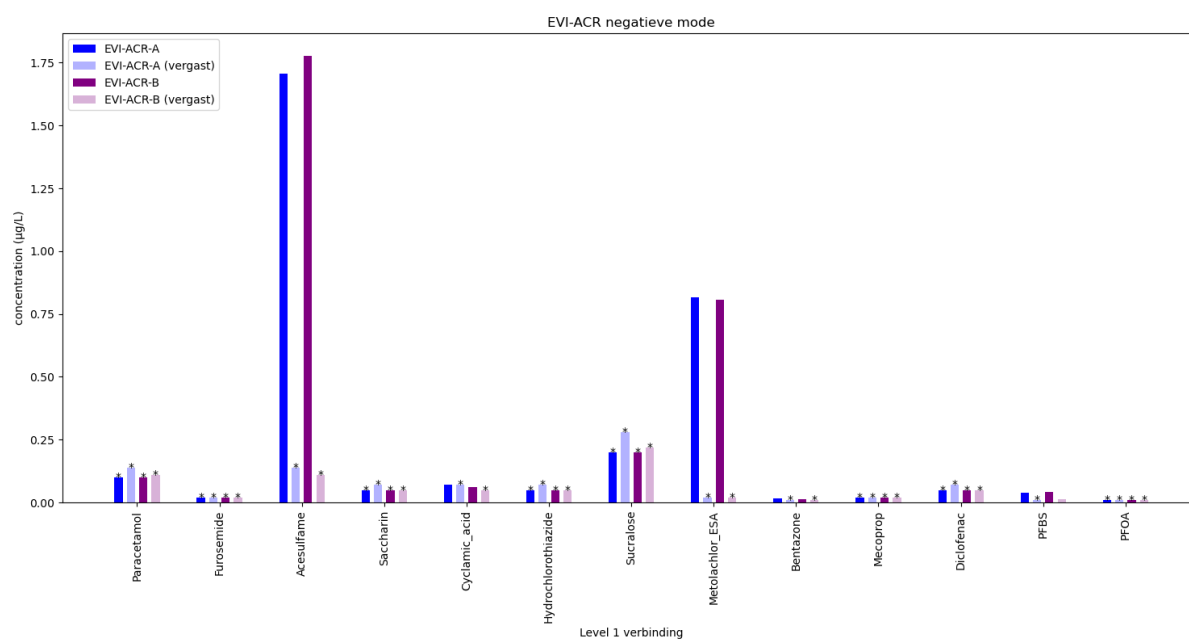
Figuur IV-19 Resultaten van de target screening (negatieve mode) voor het sample HVC-CSI.



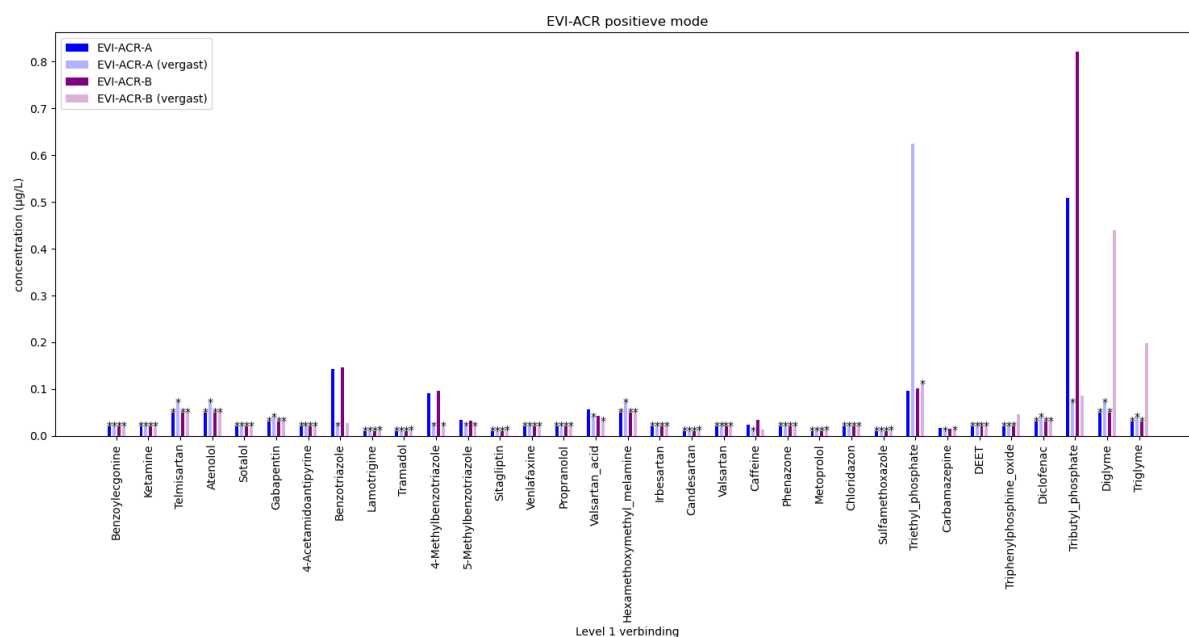
Figuur IV-20 Resultaten van de target screening (positieve mode) voor het sample HVC-CSI.



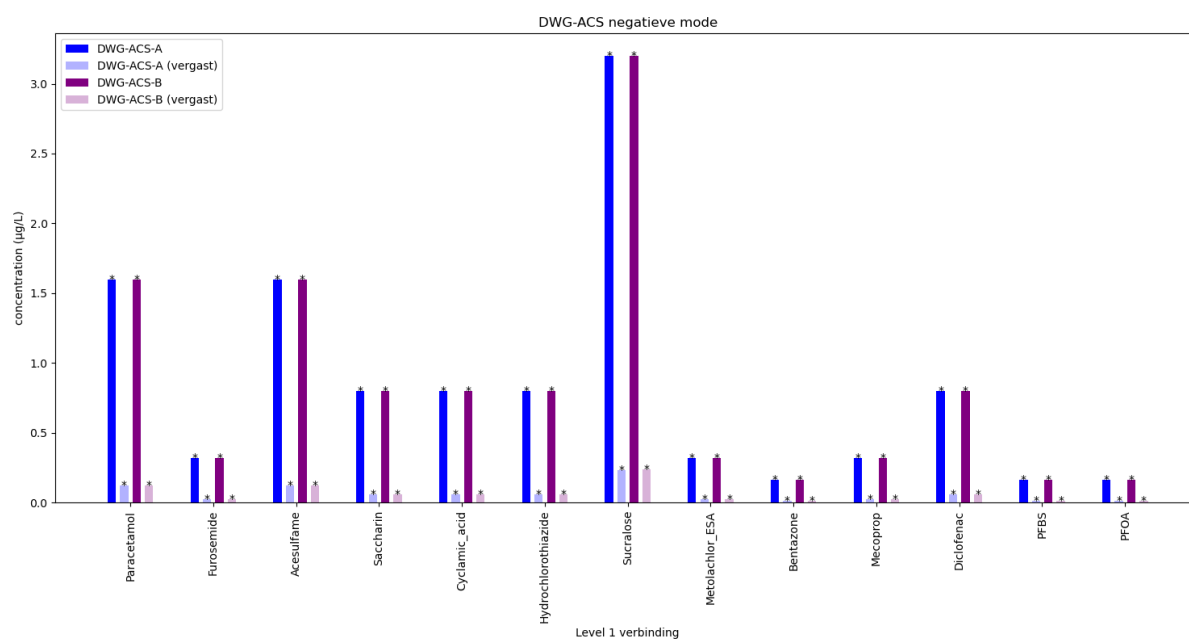
Figuur IV-21 Zoom-in resultaten van de target screening (positieve mode) voor het sample HVC-CSI.



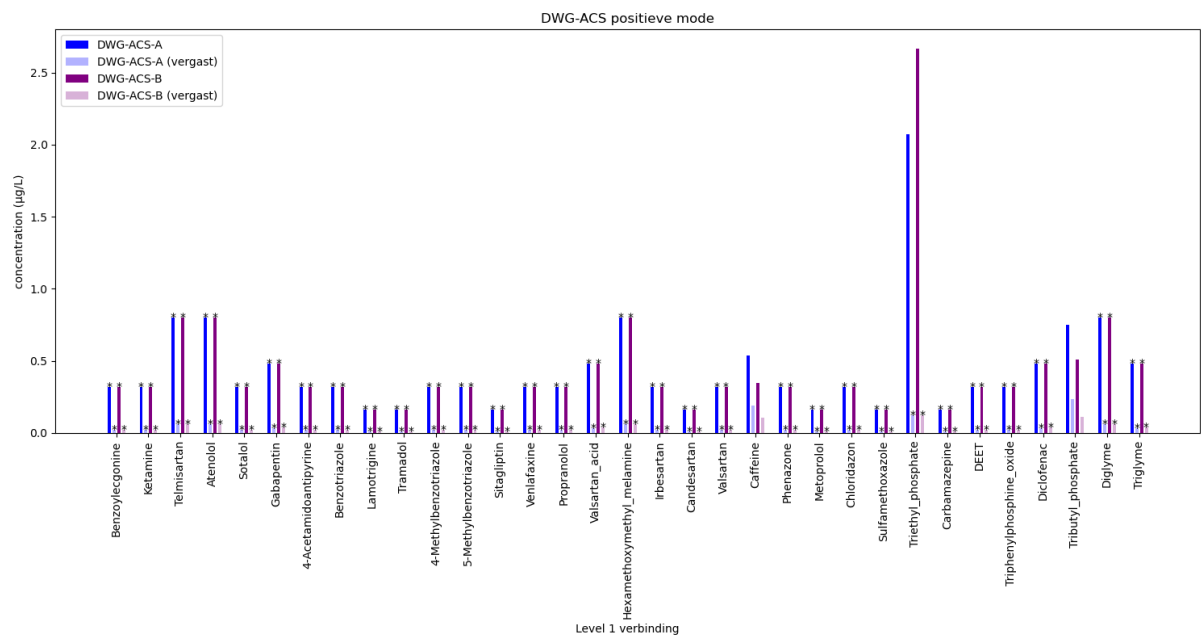
Figuur IV-22 Resultaten van de target screening (negatieve mode) voor het sample EVI-ACR.



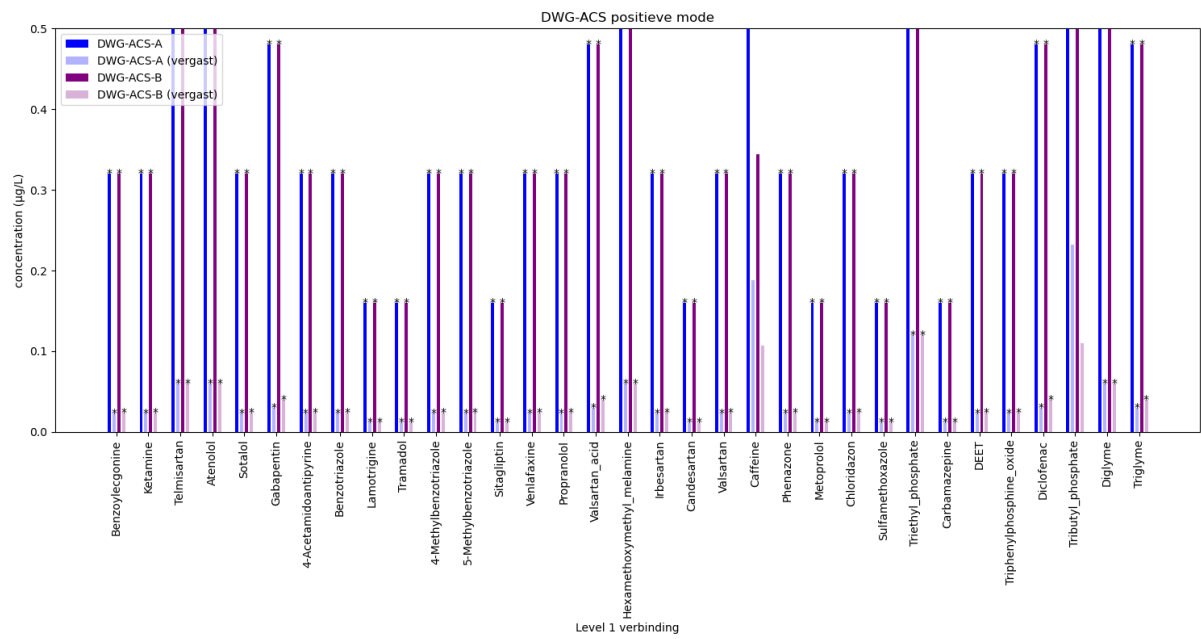
Figuur IV-23 Resultaten van de target screening (positieve mode) voor het sample EVI-ACR.



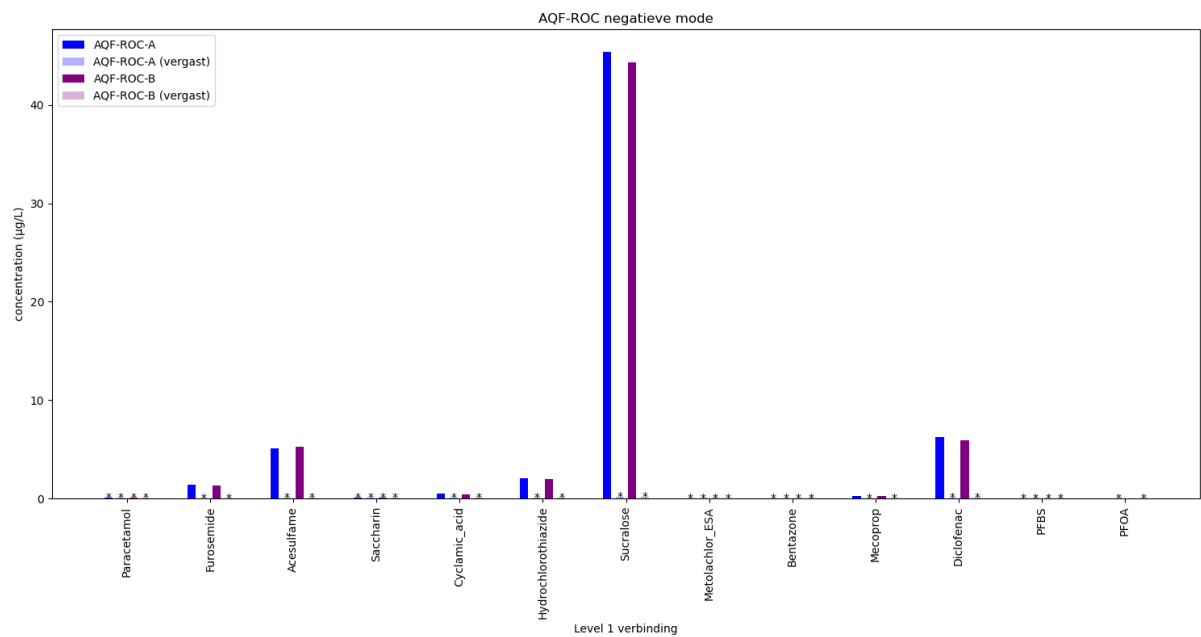
Figuur IV-24 Resultaten van de target screening (negatieve mode) voor het sample DWG-ACS.



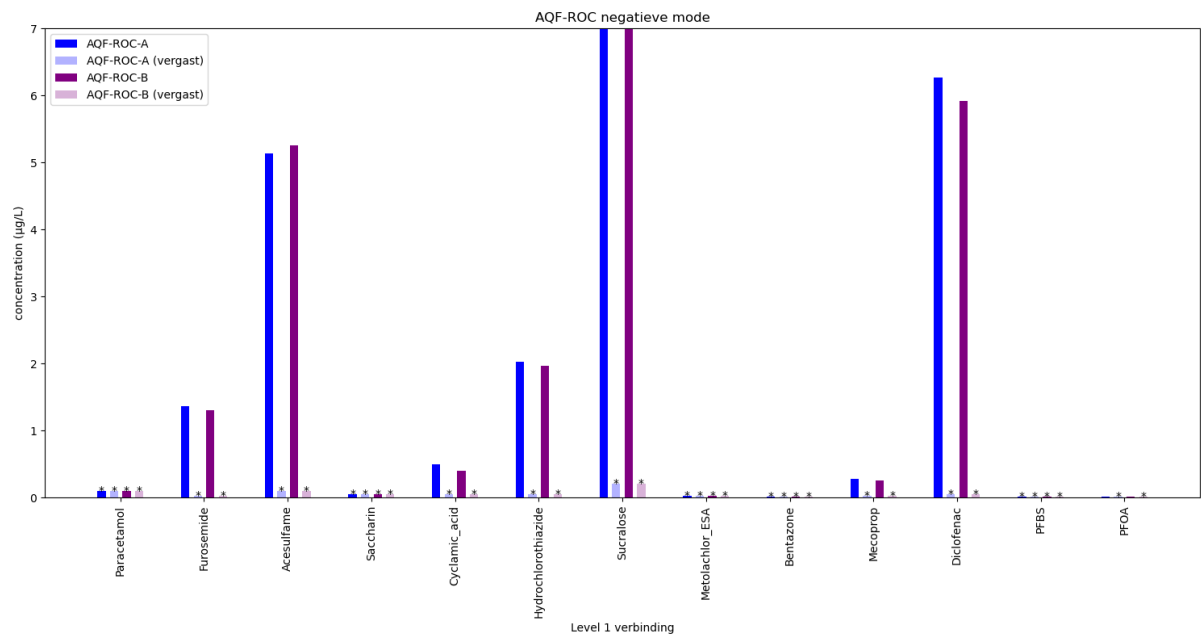
Figuur IV-25 Resultaten van de target screening (positieve mode) voor het sample DWG-ACS.



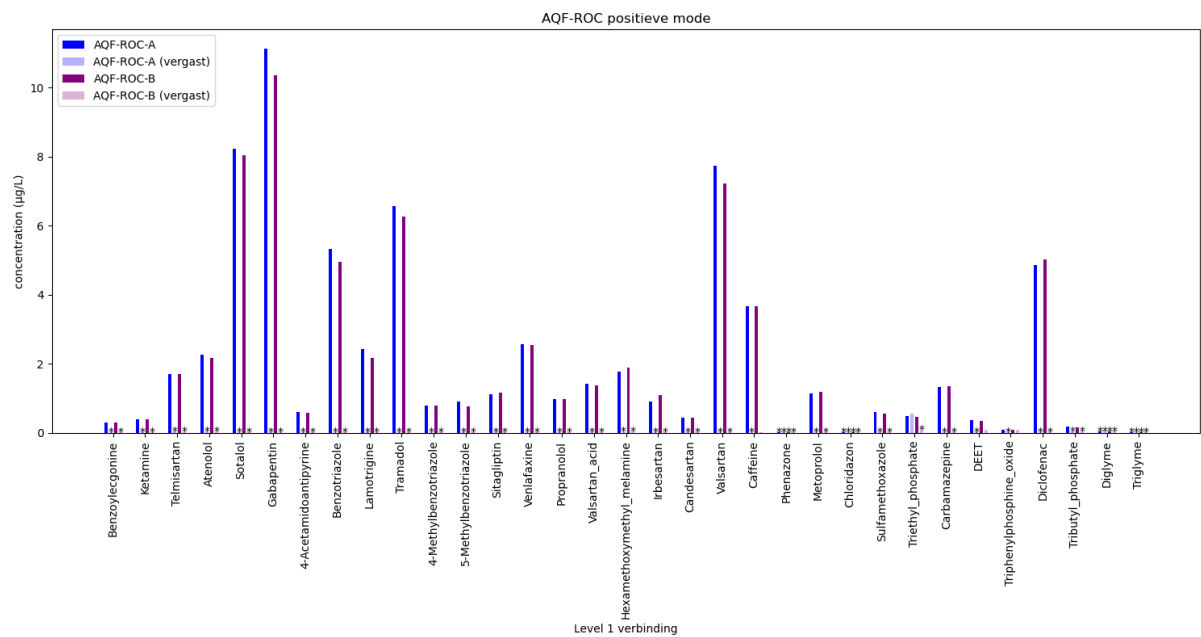
Figuur IV-26 Zoom-in resultaten van de target screening (positieve mode) voor het sample DWG-ACS.



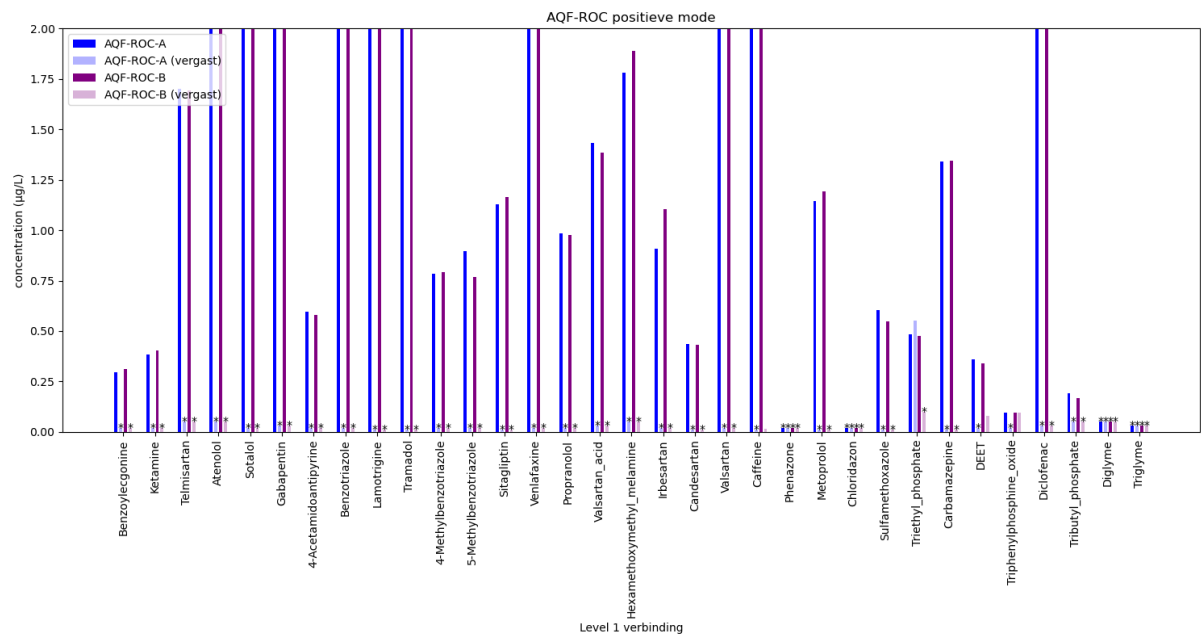
Figuur IV-27 Resultaten van de target screening (negatieve mode) voor het sample AQF-ROC.



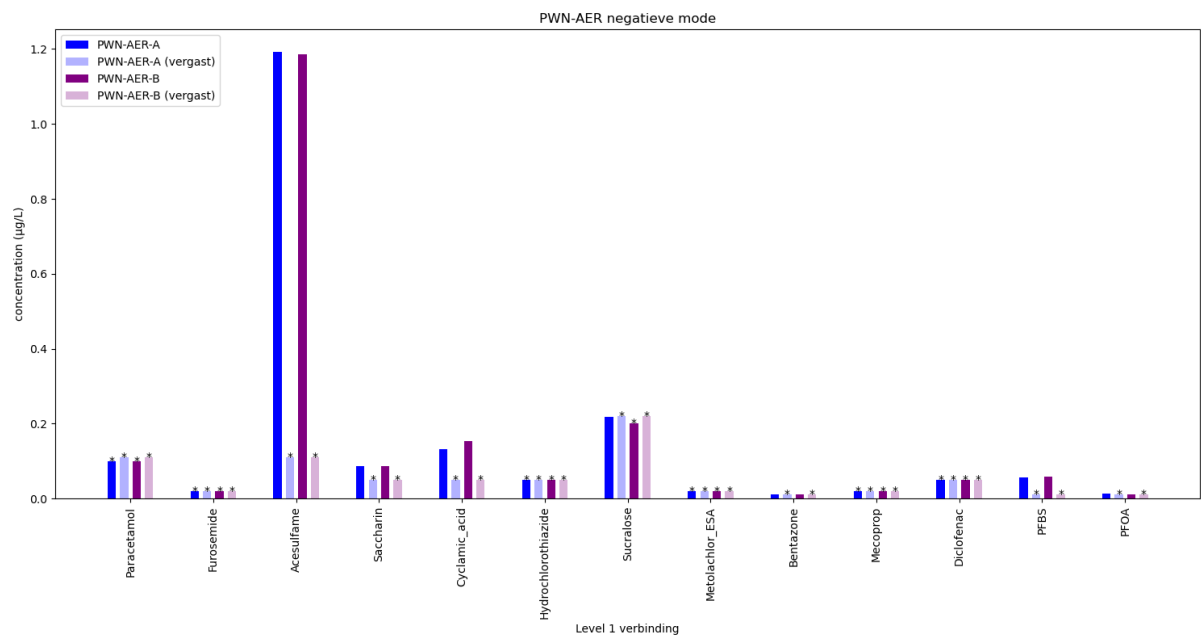
Figuur IV-28 Zoom-in resultaten van de target screening (negatieve mode) voor het sample AQF-ROC.



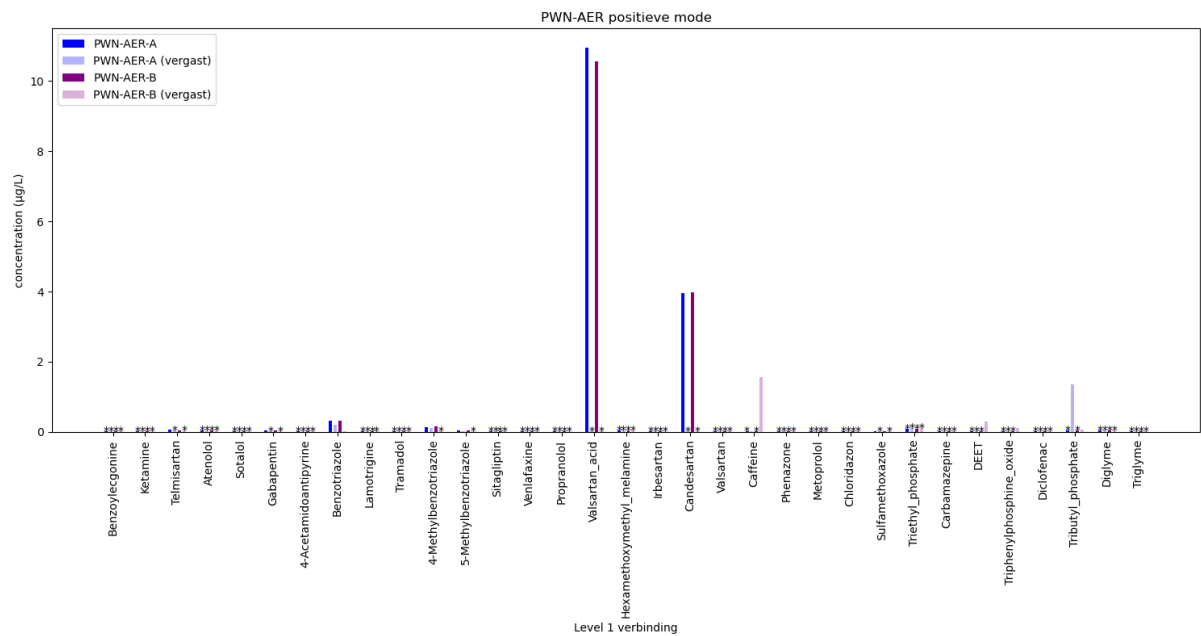
Figuur IV-29 Resultaten van de target screening (positieve mode) voor het sample AQF-ROC.



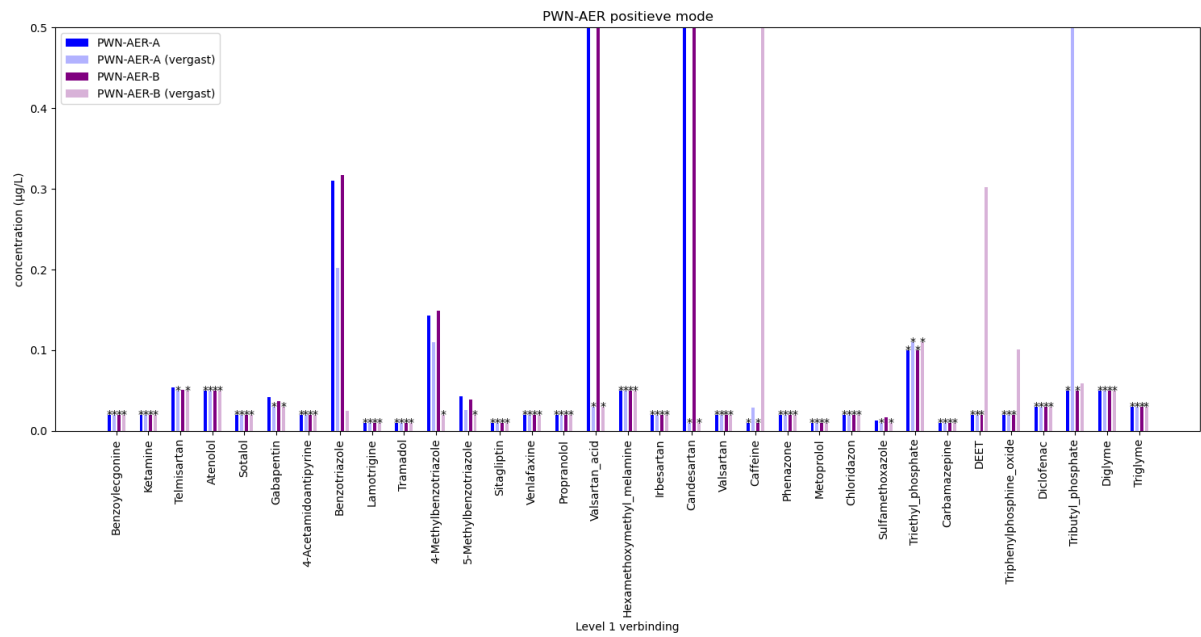
Figuur IV-30 Zoom-in resultaten van de target screening (positieve mode) voor het sample AQF-ROC.



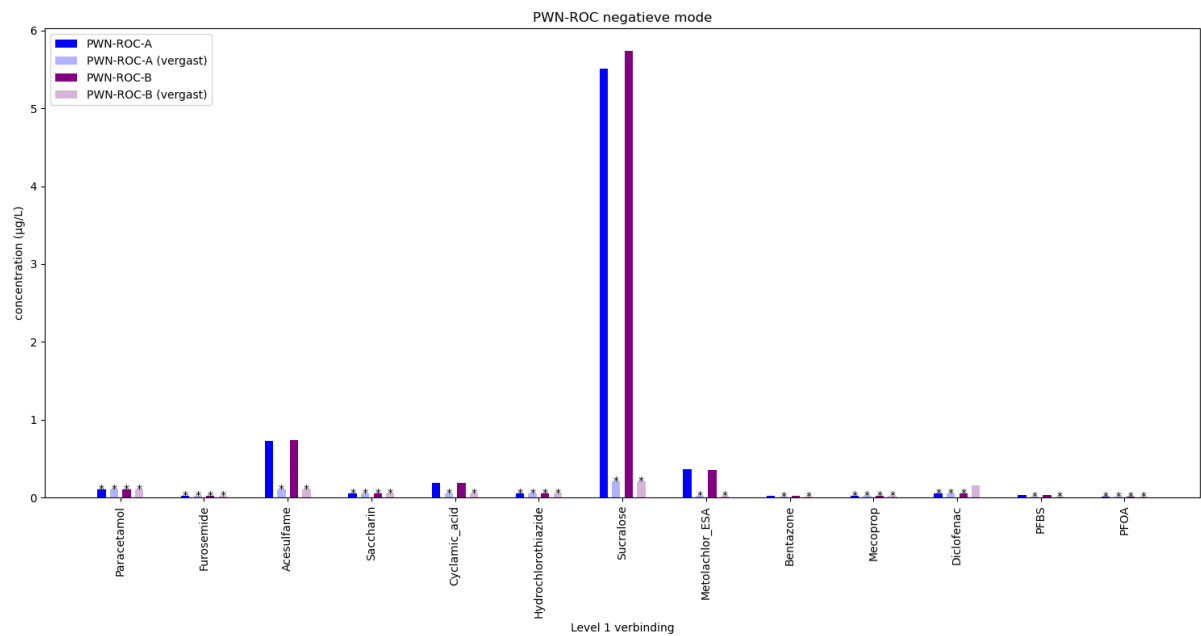
Figuur IV-31 Resultaten van de target screening (negatieve mode) voor het sample PWN-AER.



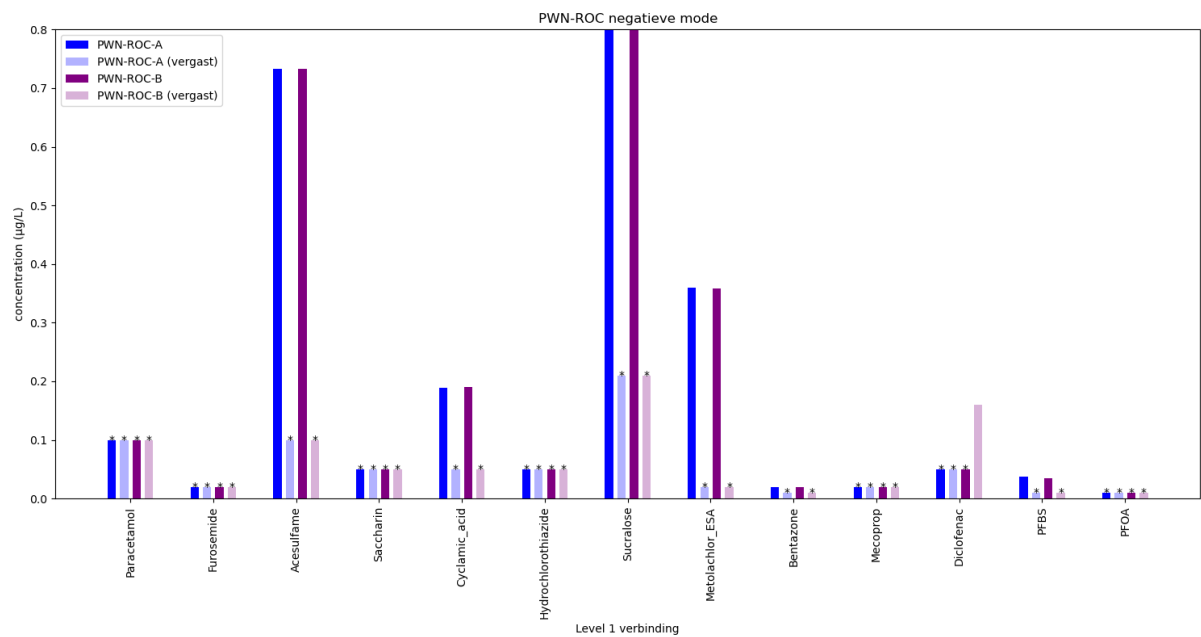
Figuur IV-32 Resultaten van de target screening (positieve mode) voor het sample PWN-AER.



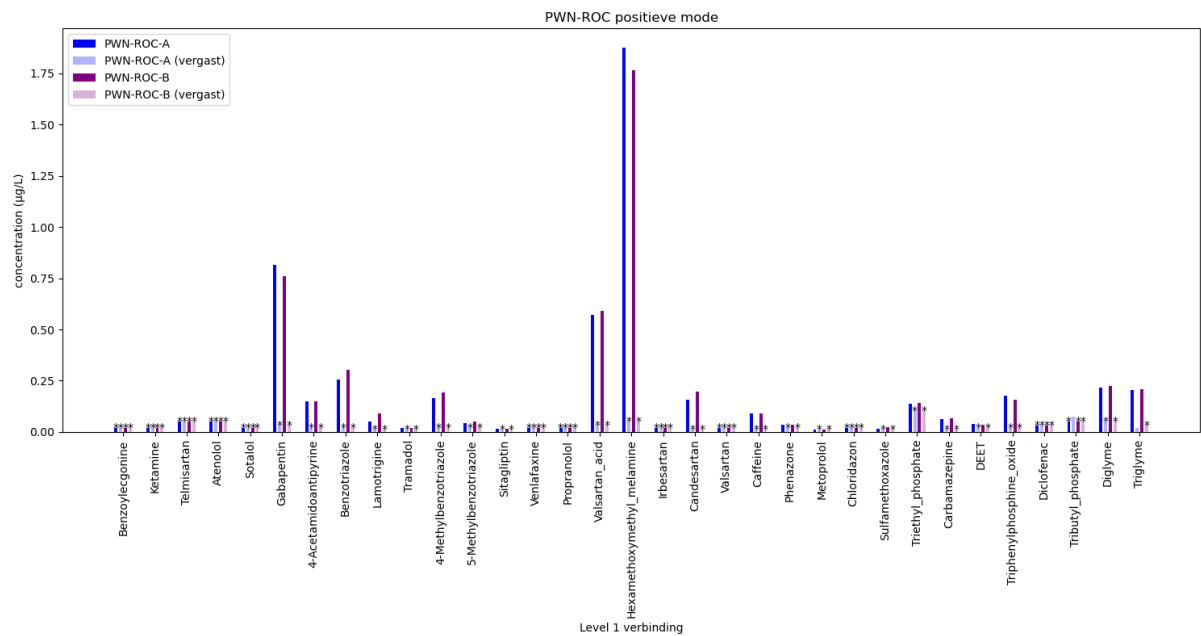
Figuur IV-33 Zoom-in resultaten van de target screening (positieve mode) voor het sample PWN-AER.



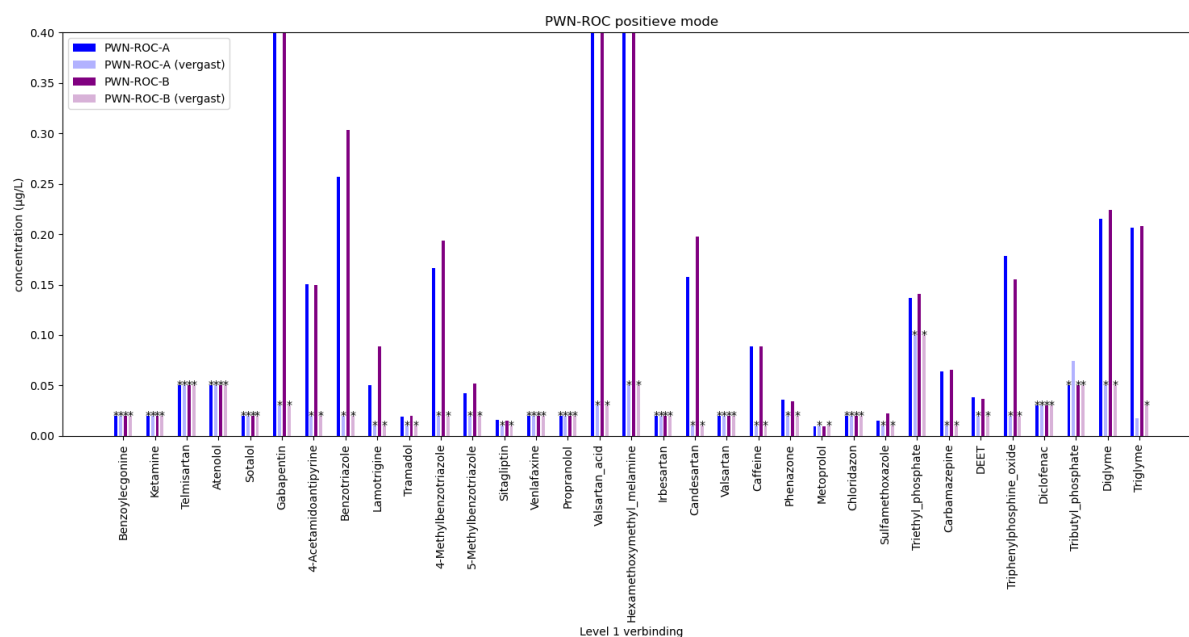
Figuur IV-34 Resultaten van de target screening (negatieve mode) voor het sample PWN-ROC.



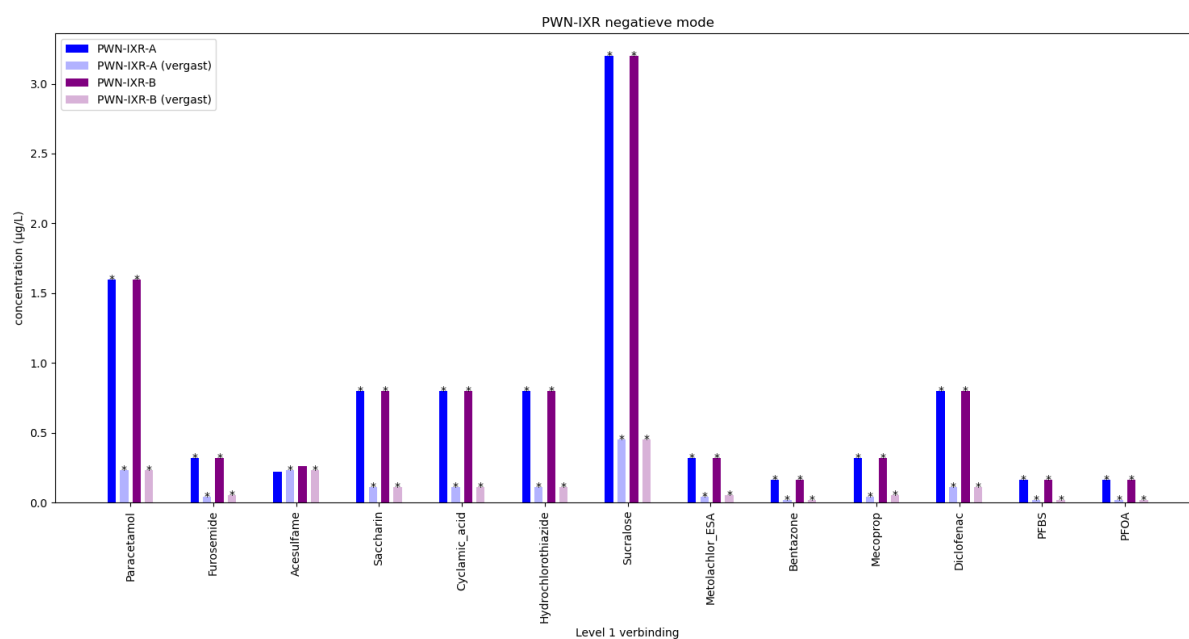
Figuur IV-35 Zoom-in resultaten van de target screening (negatieve mode) voor het sample PWN-ROC.



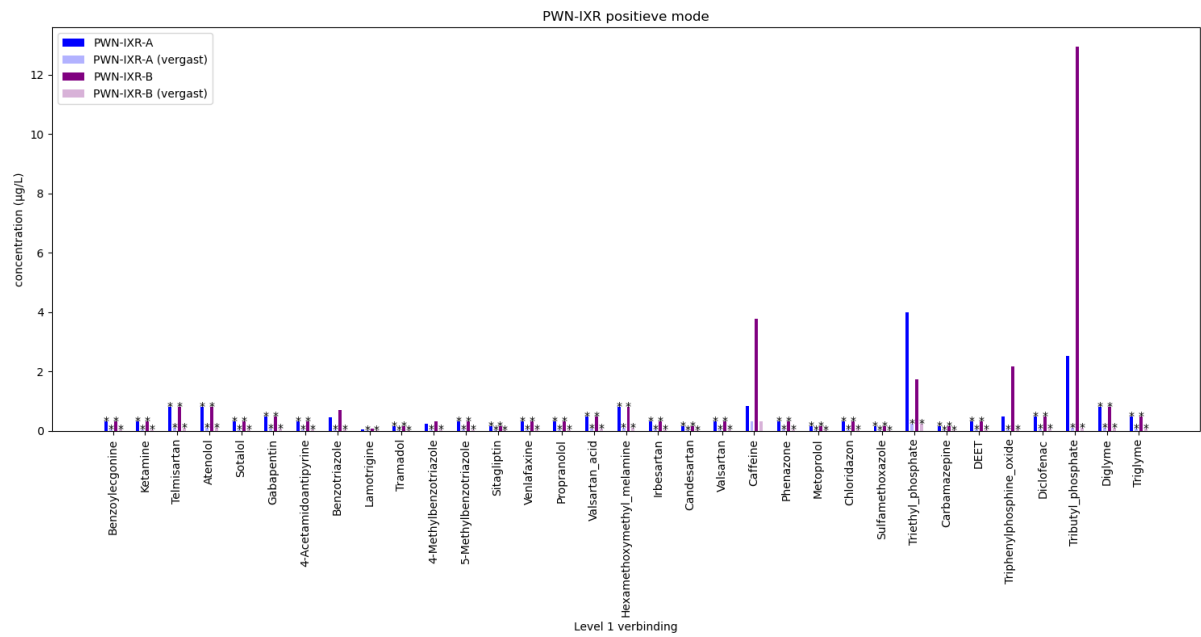
Figuur IV-36 Resultaten van de target screening (positieve mode) voor het sample PWN-ROC.



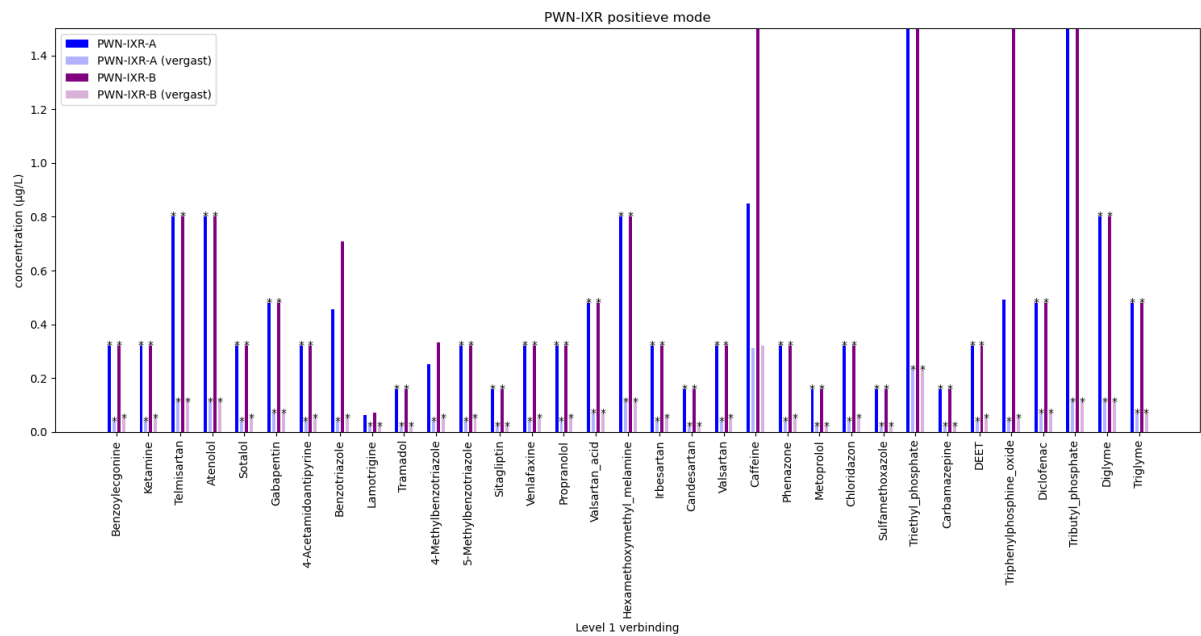
Figuur IV-37 Zoom-in resultaten van de target screening (positieve mode) voor het sample PWN-ROC.



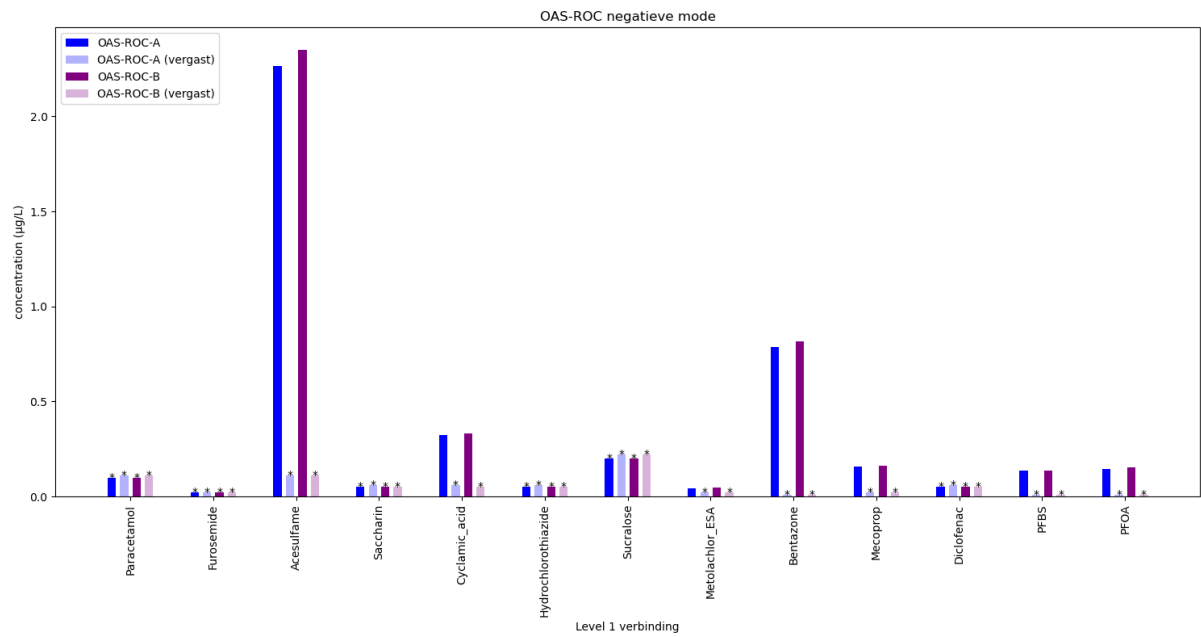
Figuur IV-38 Resultaten van de target screening (negatieve mode) voor het sample PWN-IXR.



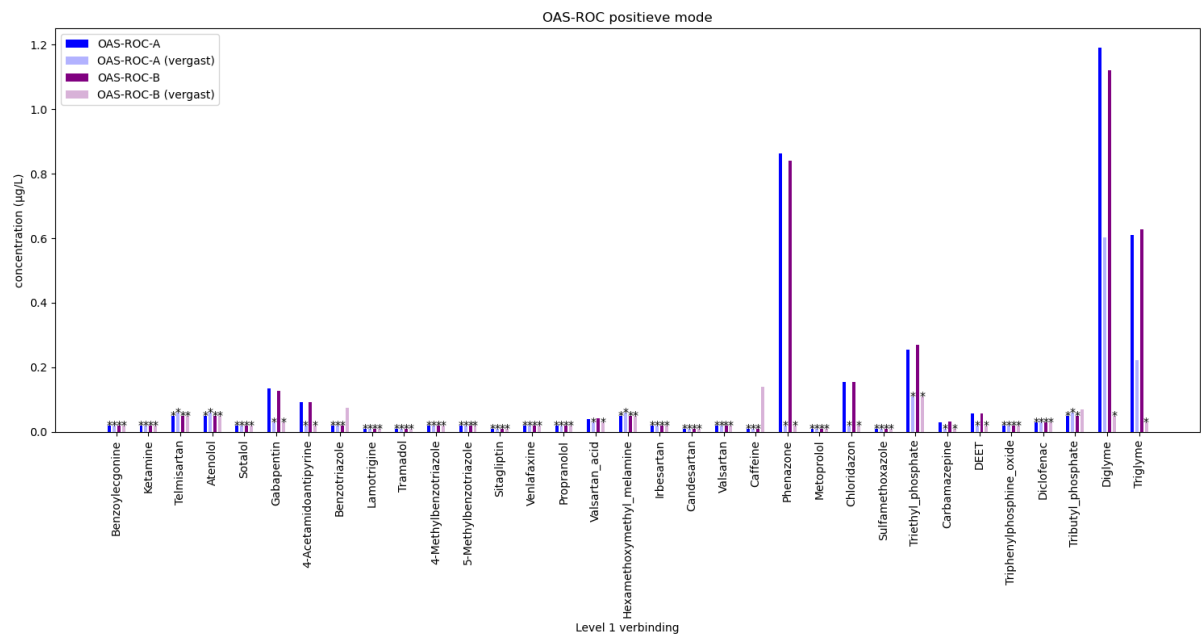
Figuur IV-39 Resultaten van de target screening (positieve mode) voor het sample PWN-IXR



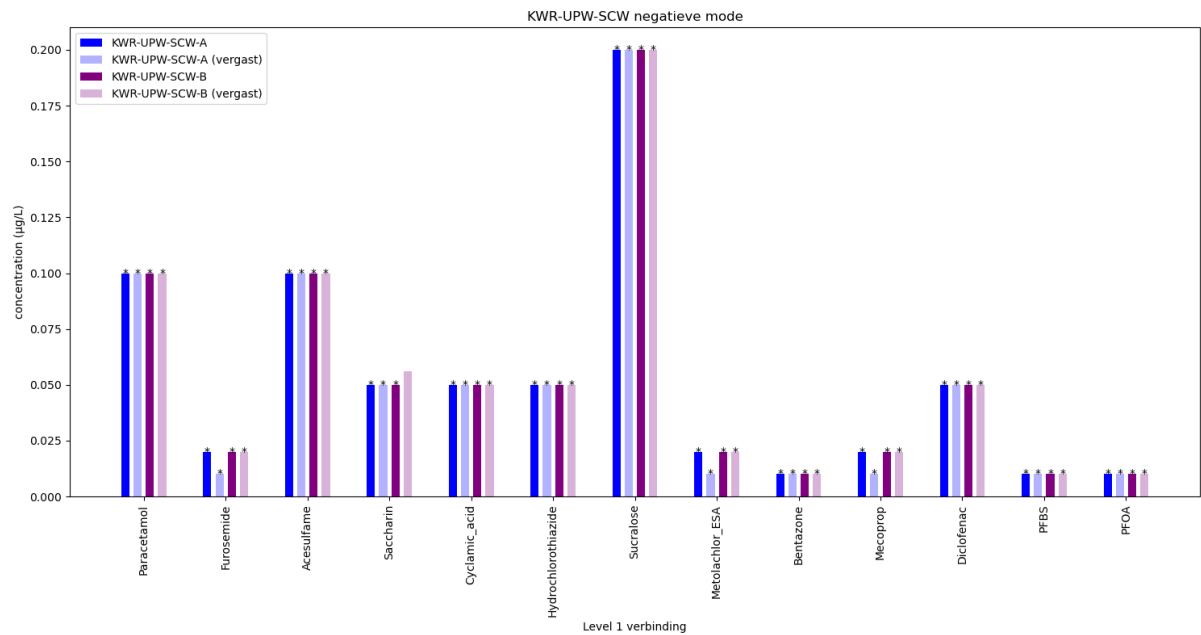
Figuur IV-40 Zoom-in resultaten van de target screening (positieve mode) voor het sample PWN-IXR.



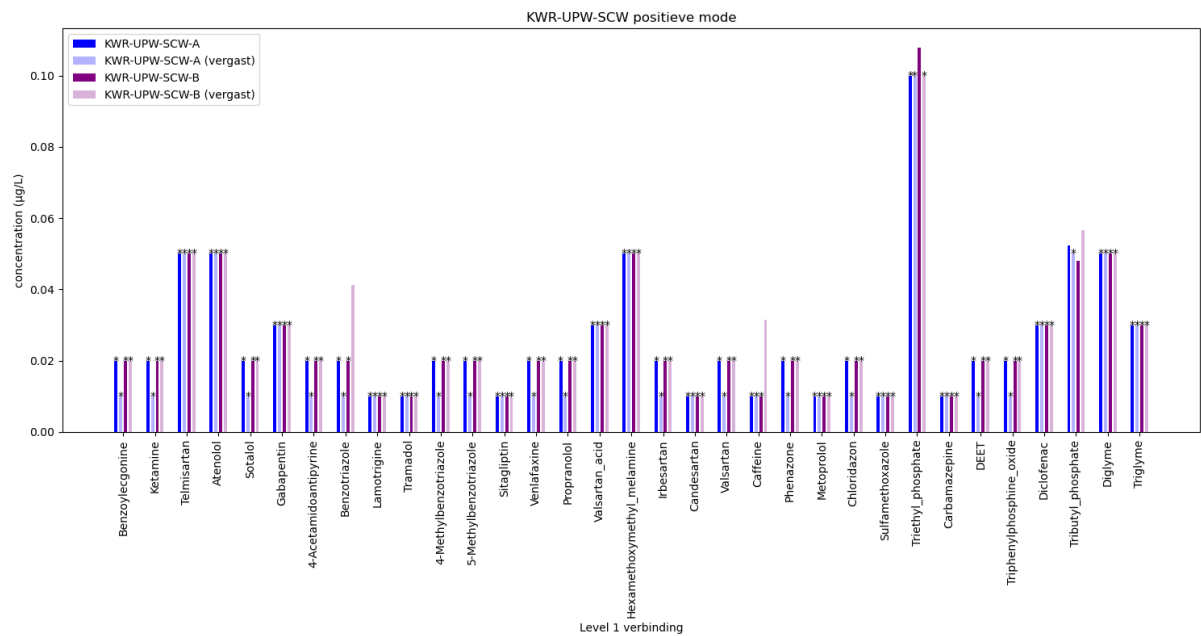
Figuur IV-41 Resultaten van de target screening (negatieve mode) voor het sample OAS-ROC.



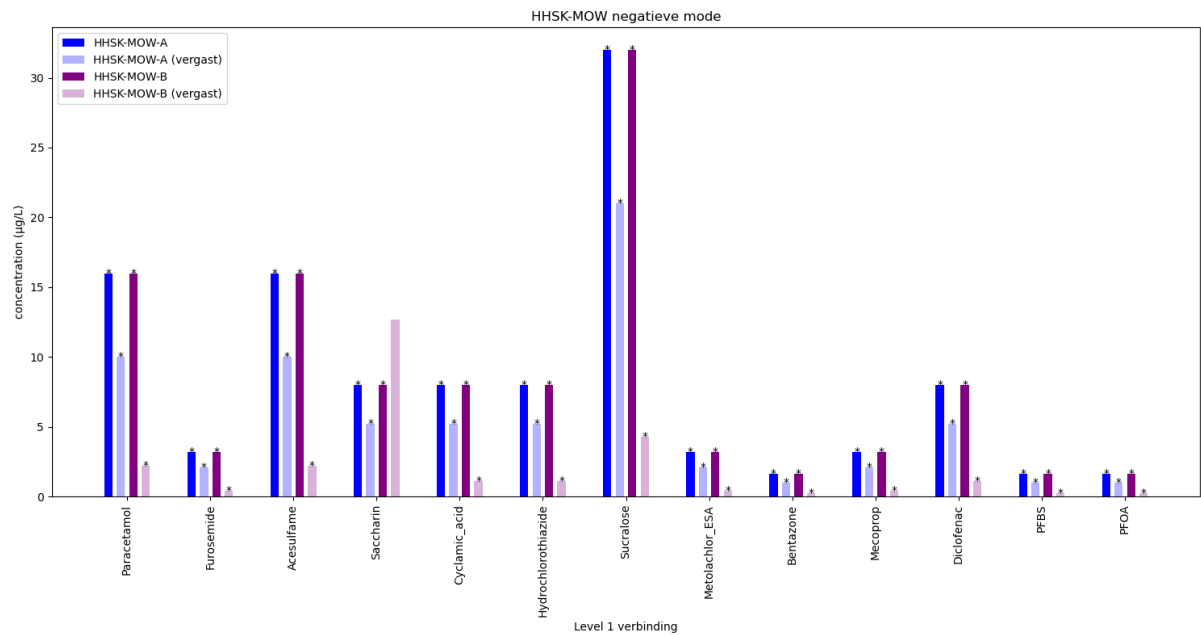
Figuur IV-42 Resultaten van de target screening (positieve mode) voor het sample OAS-ROC.



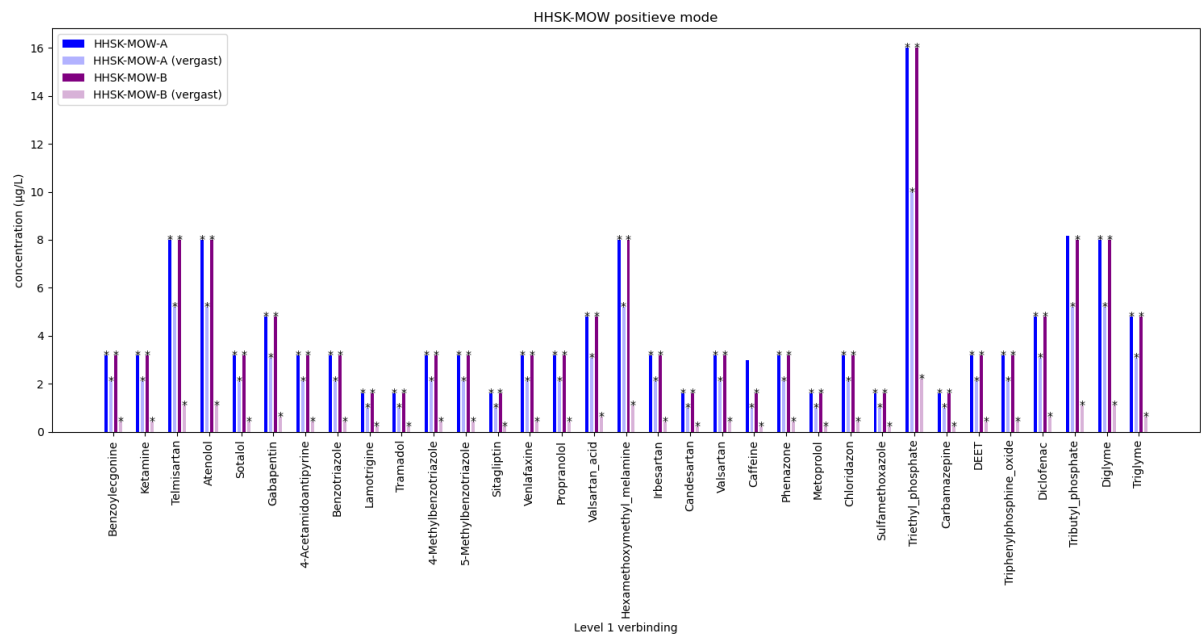
Figuur IV-43 Resultaten van de target screening (negatieve mode) voor het sample KWR-UPW-SCW.



Figuur IV-44 Resultaten van de target screening (positieve mode) voor het sample KWR-UPW-SCW.



Figuur IV-45 Resultaten van de target screening (negatieve mode) voor het sample HHSK-MOW.



Figuur IV-46 Resultaten van de target screening (positieve mode) voor het sample HHSK-MOW.

V Overzicht non-target screening resultaten

De tabellen hieronder geven de resultaten van de non-target screening van de samples na superkritische water behandeling in de aanwezigheid van zuurstof. De tabellen zijn voorzien van een legenda onderaan de tabel.

Tabel V-1 Overzicht van de resultaten van de non-target screening voor de level 1 verbindingen.

Verbinding	Mode	Level	SCW-GLY	AQM-SCR	AQM-SIE	HVC-PLA	HVC-OWF	HVC-CWW	HVC-CWC	HVC-CSI	EVI-ACR	DWG-ACS	AQF-ROC	PWN-AER	PWN-ROC	PWN-IXR	OAS-ROC	HHSK-MOW
1H-Benzotriazole	neg	1																
4-Hydroxybenzaldehyde	neg	1	x	x	x		x											x
Acesulfame	neg	1					x	x					x				x	
Bentazone	neg	1															x	
Camphorsulfonic acid	neg	1																
Candesartan	neg	1												x				
Cyclamic acid	neg	1		x		x	x											
Diclofenac	neg	1											x					
DL-Tryptophan	neg	1		x														
Furosemide	neg	1																
Hydrochlorothiazide	neg	1											x					
L-Phenylalanine	neg	1		x		x												
Mecoprop	neg	1																
Metolachlor ESA	neg	1									x							
P-TOLUENESULFONIC ACID	neg	1	x			x	x	x	x									
Perfluoro-1-butanesulfonic acid (PFBS)	neg	1															x	
Perfluorooctanoic acid (PFOA)	neg	1																
Saccharin	neg	1				x	x											
Salicylic acid	neg	1	x	x	x	x	x			x								x
Sucralose	neg	1	x	x									x					
Valsartan	neg	1		x									x					
Valsartan acid	neg	1											x	x				
4-Acetamidoantipyrine	pos	1											x					
4-Methylbenzotriazole	pos	1	x										x					
5-Methylbenzotriazole	pos	1	x										x					
Atenolol	pos	1											x					
Benzotriazole	pos	1	x										x					

Benzoyllecgonine	pos	1																
Cafeïne	pos	1	x				x						x					
Candesartan	pos	1											x	x				
Carbamazepine	pos	1											x					
Chloridazon	pos	1																
DEET	pos	1				x	x	x	x				x					
Denatonium	pos	1											x			x		
Diclofenac	pos	1											x					
Gabapentin	pos	1											x					
Hexamethoxymethyl melamine	pos	1																
Irbesartan	pos	1		x									x					
Ketamine	pos	1																
L-Phenylalanine	pos	1	x	x	x	x	x									x		x
Lamotrigine	pos	1											x					
Metoprolol	pos	1		x			x						x					
Paracetamol	pos	1				x												
Phenazone	pos	1														x		
Sitagliptin	pos	1											x					
Sotalol	pos	1											x					
Sulfamethoxazole	pos	1																
Telmisartan	pos	1											x					
Tramadol	pos	1											x					
Tributyl phosphate	pos	1	x								x							
Triethyl phosphate	pos	1	x							x								
Triphenylphosphine oxide	pos	1		x														
Valsartan	pos	1		x									x					
Valsartan acid	pos	1												x				
Venlafaxine	pos	1											x					

x	=	Intensiteit in beide duplo's <u>voor</u> de behandeling met superkritisch water >10 maal de drempelwaarde, i.e. verbinding is gedetecteerd met de toegepaste instellingen
	=	Verbinding geeft in beide duplo's voor de behandeling met superkritisch water een intensiteit >10 maal de drempelwaarde en na de behandeling een intensiteit <10 maal de drempelwaarde, i.e. de verbinding wordt waarschijnlijk afgebroken
	=	Verbinding geeft in beide duplo's voor de behandeling met superkritisch water een intensiteit <10 maal de drempelwaarde en na de behandeling een intensiteit >10 maal de drempelwaarde, i.e. de verbinding wordt waarschijnlijk gevormd of is een verontreiniging. Ook wanneer een verbinding voor en na behandeling een intensiteit >10 maal de drempelwaarde geeft maar de intensiteit is met een factor >100 toegenomen, wordt deze verbinding aangemerkt als gevormd/verontreiniging.
	=	Kan geen uitspraak gedaan worden of de verbinding afgebroken of gevormd wordt (de verbinding geeft zowel voor als na de behandeling een intensiteit <10 maal de drempelwaarde in beide duplo's, de verbinding geeft zowel voor als na de behandeling een intensiteit >10 maal de drempelwaarde in een of beide duplo's (wanneer de intensiteit toenam na behandeling is deze toename kleiner dan een factor 100))

Tabel V-2 Overzicht van de resultaten van de non-target screening voor de level 2 verbindingen

Verbinding	Mode	Level	SCW-GLY	AQM-SCR	AQM-SIE	HVC-PLA	HVC-OWF	HVC-CWW	HVC-CWC	HVC-CSI	EVI-ACR	DWG-ACS	AQF-ROC	PWN-AER	PWN-ROC	PWN-IXR	OAS-ROC	HHSK-MOW
2-Benzothiazolesulfonic acid	neg	2											x					
2-Naphthalenesulfonic acid	neg	2					x					x						
3-Phenyllactic acid	neg	2	x	x	x	x	x											x
Azelaic acid	neg	2	x	x	x	x	x			x		x				x		x
Citraconic acid	neg	2																
Flufenamic acid	neg	2											x					
Isophthalic acid	neg	2	x	x	x	x	x											
Losartan	neg	2											x					
Monomethyl phthalate	neg	2	x															
P-CRESOL SULFATE	neg	2								x								
Pimelic acid	neg	2	x	x	x	x	x											x
Suberic acid	neg	2	x	x	x	x	x											x
2-Hydroxyatrazine	pos	2																
2-Hydroxypropazine	pos	2																
3-(propan-2-yl)-octahydropyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione	pos	2	x															
3-METHYL-2-OXINDOLE	pos	2								x								
Amisulpride	pos	2											x					
Atenolol acid	pos	2		x	x								x					
Bisoprolol	pos	2	x										x					
Carbamazepine 10,11-epoxide	pos	2											x					
Centralite	pos	2																
Citroflex 4	pos	2				x												
D-Panthenol	pos	2				x	x											
Desmethylocitalopram	pos	2											x					
Dicyclohexylamine	pos	2	x															
Diglyme	pos	2																
Fenofibric acid	pos	2											x					

Fluconazole	pos	2												x				
Galaxolidone	pos	2												x				
Losartan	pos	2												x				
Maltol	pos	2	x	x	x													
N,N'-Diphenylguanidine	pos	2												x				
O-Desmethylvenlafaxine	pos	2												x				
o-Toluidine	pos	2									x							
Olmesartan	pos	2												x				
PANTOTHENIC ACID	pos	2		x	x	x	x											x
Paraxanthine	pos	2												x				
PEG n10	pos	2	x	x	x	x	x											
PEG n11	pos	2	x	x	x	x	x											
PEG n12	pos	2	x	x	x	x	x											
PEG n13	pos	2	x	x	x	x	x											
PEG n15	pos	2	x	x	x		x											
PEG n16	pos	2	x	x	x		x											
PEG n5	pos	2	x	x	x	x	x											
PEG n6	pos	2	x	x	x	x	x											
PEG n7	pos	2	x	x	x	x	x											
PEG n8	pos	2	x	x	x	x	x											
Piperine	pos	2	x				x	x										
Polyamide 6 dimer	pos	2	x				x	x										
PPG n10	pos	2	x	x	x		x							x				
PPG n6	pos	2	x	x	x		x		x					x				
PPG n7	pos	2	x	x	x		x											
PPG n8	pos	2	x	x	x		x											
PPG n9	pos	2	x	x	x	x	x							x				
Propranolol	pos	2												x				
Tapentadol	pos	2												x				
Triacetin	pos	2															x	

Triglyme	pos	2																
Tris(2-butoxyethyl) phosphate	pos	2		x		x	x						x					
Vanillin	pos	2	x															

x	=	Intensiteit in beide duplo's <u>voor</u> de behandeling met superkritisch water >10 maal de drempelwaarde, i.e. verbinding is gedetecteerd met de toegepaste instellingen
	=	Verbinding geeft in beide duplo's voor de behandeling met superkritisch water een intensiteit >10 maal de drempelwaarde en na de behandeling een intensiteit <10 maal de drempelwaarde, i.e. de verbinding wordt waarschijnlijk afgebroken
	=	Verbinding geeft in beide duplo's voor de behandeling met superkritisch water een intensiteit <10 maal de drempelwaarde en na de behandeling een intensiteit >10 maal de drempelwaarde, i.e. de verbinding wordt waarschijnlijk gevormd of is een verontreiniging. Ook wanneer een verbinding voor en na behandeling een intensiteit >10 maal de drempelwaarde geeft maar de intensiteit is met een factor >100 toegenomen, wordt deze verbinding aangemerkt als gevormd/verontreiniging.
	=	Kan geen uitspraak gedaan worden of de verbinding afgebroken of gevormd wordt (de verbinding geeft zowel voor als na de behandeling een intensiteit <10 maal de drempelwaarde in beide duplo's, de verbinding geeft zowel voor als na de behandeling een intensiteit >10 maal de drempelwaarde in een of beide duplo's (wanneer de intensiteit toenam na behandeling is deze toename kleiner dan een factor 100))

VI Calorische waarde

Verbrandingswarmte en dichtheid van de gassen zijn afkomstig van Combustion Heat (engineeringtoolbox.com) en Gases - Densities (engineeringtoolbox.com), respectievelijk.

Tabel VI-1 Verbrandingswarmte, dichtheid en calorische waarden voor verschillende gascomponenten samen met calorische waarden van het gasmengsel afkomstig van SKWV van HVC-PLA-B en HVC-OWF.

Gascomponent	Verbrandingswarmte (MJ/kg)	Dichtheid (kg/m ³)	Calorische waarde (MJ/m ³)	HVC-PLA-B	HVC-OWF
Methaan (CH ₄)	55,51	0,6925	38,4	20,0	9,8
Waterstof (H ₂)	141,58	0,0899	12,7	0,9	1,3
Ethaan (C ₂ H ₆)	51,89	1,264	65,6	11,8	4,6
Koolstofmono-oxide (CO)	10,1	1,2075	12,2	0	0,4
Ethyleen (C ₂ H ₄)	50,29	1,26	63,4	0,6	0,9
Propaan (C ₃ H ₈)	50,33	1,882	94,7	0	1,3
Propyleen (C ₃ H ₆)	48,9	1,748	85,5	0	0,9
Indicatieve calorische waarde van gasmengsel				33,3	19,3

Voor MQW-PFAS-55secRT-KOH was er niet genoeg gas gevormd voor een goede analyse van de samenstelling. Voor de overige samples opgevangen in KOH geeft Tabel de gassamenstelling. Tabel geeft de indicatieve calorische waarde.

Tabel VI-2 Gassamenstellingen voor de samples opgevangen in KOH voor de gascomponenten die relevant zijn voor de bepaling van de calorische waarde van het gas en CO₂.

Gascomponent	MQW-BNT-55secRT-KOH	MQW-BNT-130secRT-KOH	MQW-BNT-IPA-55secRT-KOH	MQW-BNT-IPA-130secRT-KOH	MQW-PFAS-130secRT-KOH	MQW-PFAS-IPA-55secRT-KOH	MQW-PFAS-IPA-130secRT-KOH
Methaan (CH ₄)	3,87%	8,60%	34,81%	33,40%	2,12%	35,30%	29,29%
Koolstofdioxide (CO ₂)	17,06%	28,14%	17,69%	18,51%	21,13%	18,09%	31,51%
Waterstof (H ₂)	62,00%	58,05%	38,60%	41,04%	74,20%	35,16%	34,69%
Ethaan (C ₂ H ₆)	0,12%	0,22%	2,84%	3,80%	0,03%	4,02%	3,74%
Koolstofmono-oxide (CO)	1,72%	0,20%	1,04%	0,50%	0,92%	1,21%	0,35%
Ethyleen (C ₂ H ₄)	-	-	-	-	-	-	-
Propaan (C ₃ H ₈)	0,00%	0,02%	0,56%	0,21%	0,00%	0,74%	0,02%
Propyleen (C ₃ H ₆)	0,02%	0,02%	1,87%	0,70%	0,02%	2,76%	0,02%

Tabel VI-3 Calorische waarden in MJ/m³ voor de gasmengsels geproduceerd in de continue SKWV-experimenten voor de samples opgevangen in KOH.

Gascomponent	MQW-BNT-55secRT-KOH	MQW-BNT-130secRT-KOH	MQW-BNT-IPA-55secRT-KOH	MQW-BNT-IPA-130secRT-KOH	MQW-PFAS-130secRT-KOH	MQW-PFAS-IPA-55secRT-KOH	MQW-PFAS-IPA-130secRT-KOH
--------------	---------------------	----------------------	-------------------------	--------------------------	-----------------------	--------------------------	---------------------------

Methaan (CH ₄)	1,49	3,31	13,38	12,84	0,82	13,57	11,26
Waterstof (H ₂)	7,89	7,39	4,91	5,22	9,44	4,48	4,41
Ethaan (C ₂ H ₆)	0,08	0,14	1,87	2,49	0,02	2,64	2,45
Koolstofmono-oxide (CO)	0,21	0,02	0,13	0,06	0,11	0,15	0,04
Ethyleen (C ₂ H ₄)							
Propaan (C ₃ H ₈)	0,00	0,02	0,53	0,20	0,00	0,70	0,02
Propyleen (C ₃ H ₆)	0,02	0,01	1,60	0,60	0,02	2,36	0,02
Indicatieve calorische waarde van gasmengsel	9,7	10,9	22,4	21,4	10,4	23,9	18,2

VII Doelstofanalyse

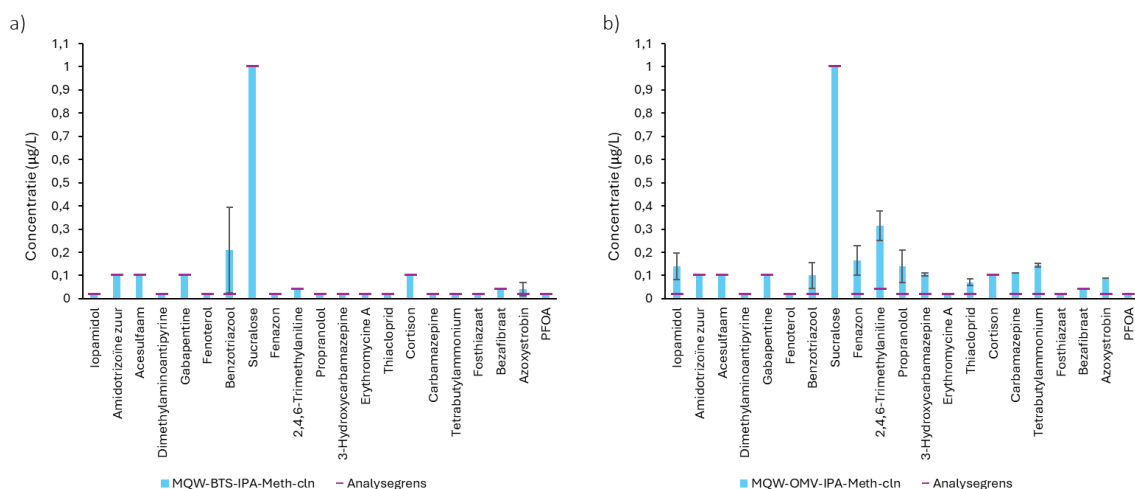
VII.1 Batch superkritische water oxidatie MQW-PFAS (hoge spike)

Tabel VII-1 Verwijderingspercentages PFAS-verbindingen voor het batch oxidatie-experiment met gespiked MilliQ (MQW-PFAS, 350 µg/L individueel PFAS). De verwijderingspercentages op basis van de doelstofanalyses zijn in één significant cijfer meer gegeven dan gebruikelijk (analyseresultaten werden in minimaal twee significante cijfers gegeven voor PFAS). Dit is aangegeven met een asterisk (*).

	MQW-PFAS-OX
4:2 FTS	99,4%*
6:2 FTS	99,5%*
8:2 FTS	99,8%*
DONA	99,8%*

HFPODA	99,8%*
PFBA	99,8%*
PFBS	95,7%*
PFDA	99,8%*
PFDS	99,6%*
PFHpA	99,8%*
PFHpS	97,4%*
PFHxA	99,8%*
L-PFHxS	96,5%*
PFNA	99,8%*
PFNS	99,4%*
L-PFOA	99,8%*
L-PFOS	98,6%*
PFPeA	99,8%*
PFPeS	95,8%*

VII.II Batch superkritische water vergassing

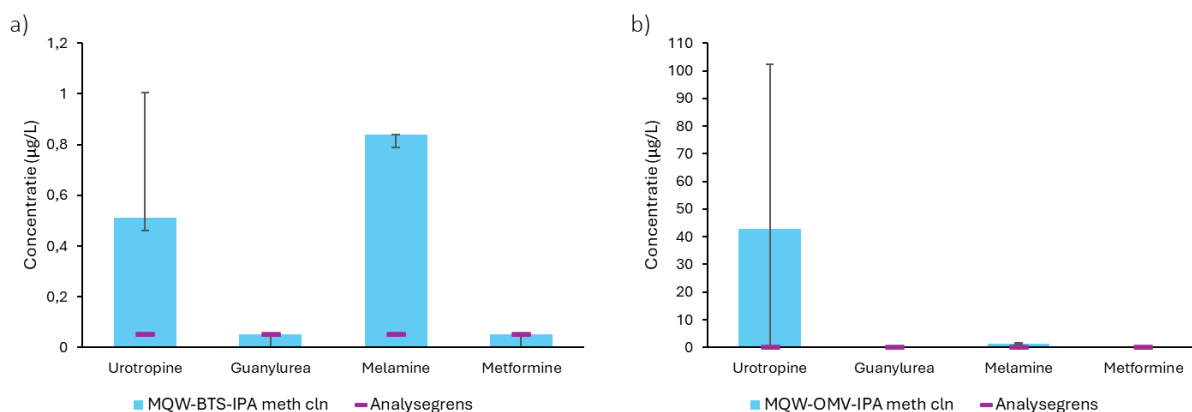


Figuur VII-1 Gemeten concentraties voor en na batch superkritische water vergassing van een selectie aan OMV's in het methanol-spoelwater (schoonmaakprocedure) van a) MQW-BTS-IPA en b) MQW-OMV-IPA.

Tabel VII-2 Verwijderingspercentages voor een selectie aan OMV's voor de batch SKWV-experimenten. De verwijderingspercentages zijn in één significant cijfer meer gegeven dan gebruikelijk (analyseresultaten werden in minimaal één significant cijfer gegeven). Dit is aangegeven met een asterisk (*). Voor verwijderingspercentage $\geq 99,5\%$ is $>99\%$ genoteerd, ongeacht of de verbinding tot onder de analysegrens is verwijderd of niet.

	MQW-BTS-IPA	MQW-OMV-IPA	PWN-FFC	ROC-OMV-IPA
lopamidol	$0 \pm 0,0^*$	$99 \pm 0,4^*$	$99 \pm 0,4^*$	$99 \pm 0,1^*$
Amidotrizoïne zuur	$0 \pm 0,0^*$	$>99 \pm 0,0^*$	$>99 \pm 0,0^*$	$>99 \pm 0,0^*$
Acesulfaam	$-80 \pm 28,3^*$	$98 \pm 0,4^*$	$99 \pm 0,7^*$	$99 \pm 0,2^*$
Dimethylaminoantipyrine	$0 \pm 0,0^*$	$99 \pm 0,0^*$	$99 \pm 0,6^*$	$>99 \pm 0,0^*$
Gabapentine	$0 \pm 0,0^*$	$>99 \pm 0,0^*$	$99 \pm 1,2^*$	$>99 \pm 0,0^*$
Fenoterol	$0 \pm 0,0^*$	$>99 \pm 0,0^*$	$>90 \pm 0,0^*$	$>99 \pm 0,0^*$
Benzotriazool	$-9800 \pm 8626,7^*$	$85 \pm 3,4^*$	$92 \pm 1,0^*$	$93 \pm 2,4^*$
Sucralose	$0 \pm 0,0^*$	$>99 \pm 0,0^*$	$>99 \pm 0,1^*$	$>99 \pm 0,0^*$

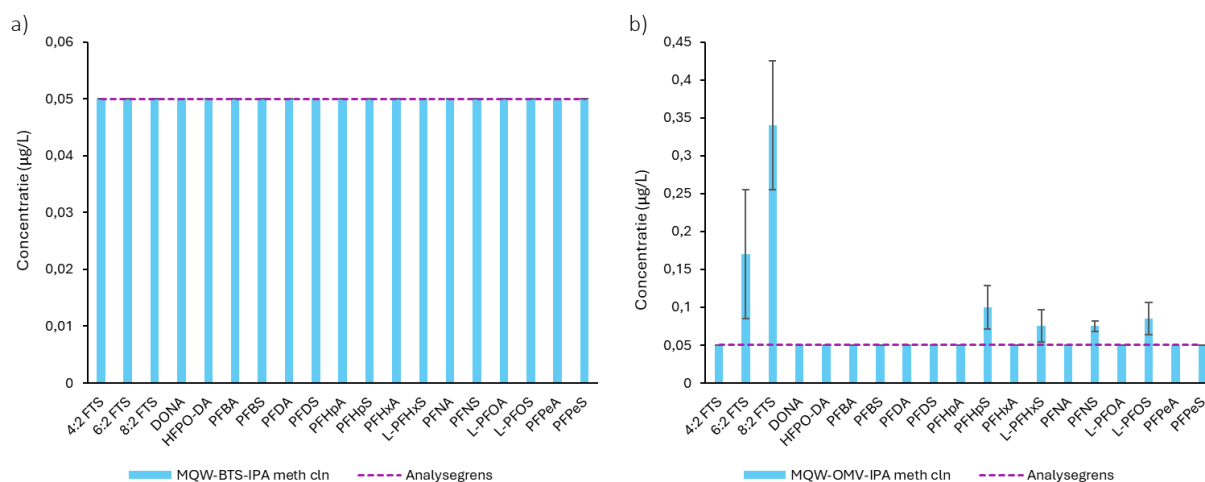
Fenazon	$0 \pm 0,0^*$	$85 \pm 4,4^*$	$85 \pm 0,2^*$	$89 \pm 3,7^*$
2,4,6-Trimethylaniline	$-50 \pm 70,7^*$	$85 \pm 2,2^*$	$68 \pm 22,7^*$	$97 \pm 0,3^*$
Propranolol	$0 \pm 0,0^*$	$98 \pm 1,2^*$	$98 \pm 0,9^*$	$>99 \pm 0,4^*$
3-Hydroxycarbamazepine	$0 \pm 0,0^*$	$98 \pm 0,0^*$	$98 \pm 1,0^*$	$98 \pm 0,9^*$
Erythromycine A	$0 \pm 0,0^*$	$>97 \pm 0,4^*$	$>99 \pm 0,1^*$	$>98 \pm 0,2^*$
Thiacloprid	$0 \pm 0,0^*$	$98 \pm 0,2^*$	$98 \pm 0,8^*$	$99 \pm 0,5^*$
Cortison	$0 \pm 0,0^*$	$>99 \pm 0,0^*$	$>89 \pm 1,2^*$	$>99 \pm 0,0^*$
Carbamazepine	$0 \pm 0,0^*$	$97 \pm 0,4^*$	$97 \pm 1,3^*$	$98 \pm 1,2^*$
Tetrabutylammonium	$0 \pm 0,0^*$	$98 \pm 0,1^*$	$97 \pm 1,1^*$	$98 \pm 0,8^*$
Fosthiazaat	$0 \pm 0,0^*$	$>99 \pm 0,0^*$	$>99 \pm 0,0^*$	$>99 \pm 0,0^*$
Bezafibraat	$0 \pm 0,0^*$	$>99 \pm 0,1^*$	$>99 \pm 0,0^*$	$>99 \pm 0,1^*$
Azoxystrobin	$-50 \pm 70,7^*$	$99 \pm 0,4^*$	$99 \pm 0,6^*$	$>99 \pm 0,3^*$
PFOA	$0 \pm 0,0^*$	$>99 \pm 0,1^*$	$0 \pm 0,0^*$	$>99 \pm 0,0^*$



Figuur VII-2 Gemeten concentraties voor en na batch superkritische water vergassing van hilic verbindingen in het methanol-spoelwater (schoonmaakprocedure) van a) MQW-BTS-IPA en b) MQW-OMV-IPA.

Tabel VII-3 Verwijderingspercentages Hilic componenten voor de batch SKWV-experimenten

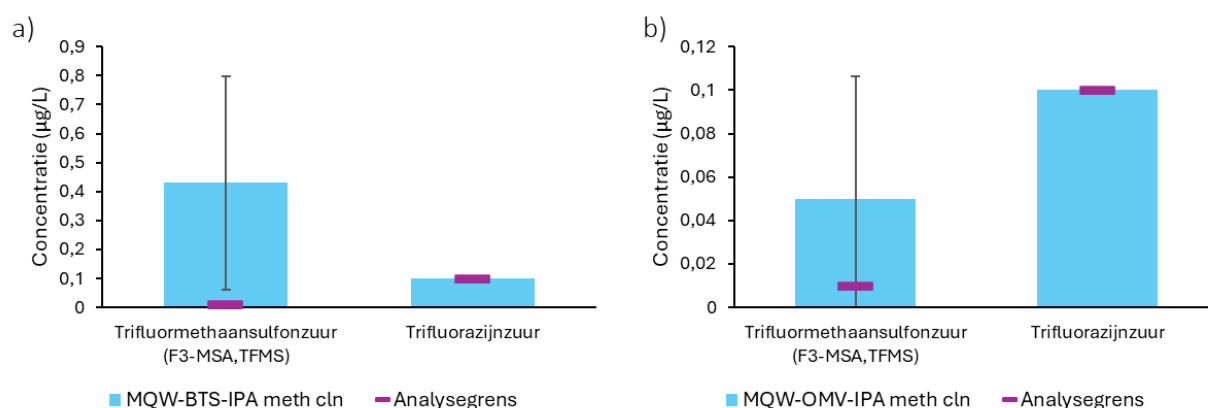
	MQW-BTS-IPA	MQW-OMV-IPA	PWN-FFC	ROC-OMV-IPA
Urotropine	$-8,5 \cdot 10^4 \pm 103803,3$	$-15 \pm 120,6$	$>99 \pm 0,1$	$>99 \pm 0,0$
Guanylurea	$0,0 \pm 0,0$	$>99 \pm 0,1$	$>99 \pm 0,1$	$>99 \pm 0,0$
Melamine	$-6,2 \cdot 10^3 \pm 989,9$	$85 \pm 6,0$	$85 \pm 0,1$	$88 \pm 4,6$
Metformine	$0,0 \pm 0,0$	$>99 \pm 0,1$	$>99 \pm 0,0$	$>99 \pm 0,0$



Figuur VII-3 Gemeten concentraties voor en na batch superkritische water vergassing van PFAS in het methanol-spoelwater (schoonmaakprocedure) van a) MQW-BTS-IPA en b) MQW-OMV-IPA.

Tabel VII-4 Verwijderingspercentages PFAS-verbindingen voor de batch SKWV-experimenten. De verwijderingspercentages voor EVI-ETH zijn in één significant cijfer meer gegeven dan gebruikelijk (analyseresultaten werden in minimaal één significant cijfer gegeven voor dit sample). Dit is aangegeven met een asterisk (*). Voor verwijderingspercentage $\geq 99,5\%$ is $>99\%$ genoteerd, ongeacht of de verbinding tot onder de analysegrens is verwijderd of niet.

	MQW-BTS-IPA	MQW-OMV-IPA	PWN-FFC	ROC-OMV-IPA	EVI-ETH
4:2 FTS	0,0 ± 0,0	95 ± 1,3	90 ± 2,6	96 ± 1,1	>67*
6:2 FTS	0,0 ± 0,0	95 ± 0,9	85 ± 1,3	96 ± 1,7	96*
8:2 FTS	0,0 ± 0,0	97 ± 1,8	87 ± 3,1	98 ± 1,0	>81*
DONA	0,0 ± 0,0	>88 ± 0,0	-	99 ± 0,1	14*
HFPODA	0,0 ± 0,0	>97 ± 0,2	-	>99 ± 0,0	>25*
PFBA	0,0 ± 0,0	>97 ± 0,0	>99 ± 0,1	>99 ± 0,0	>99*
PFBS	0,0 ± 0,0	87 ± 0,7	81 ± 1,0	80 ± 4,6	89*
PFDA	0,0 ± 0,0	>98 ± 0,0	>98 ± 0,3	>99 ± 0,0	>98*
PFDS	0,0 ± 0,0	95 ± 0,2	-	96 ± 0,7	-220*
PFHpA	0,0 ± 0,0	>98 ± 0,0	>99 ± 0,2	>99 ± 0,0	99*
PFHpS	0,0 ± 0,0	96 ± 0,5	70 ± 10,5	86 ± 5,6	56*
PFHxA	0,0 ± 0,0	>98 ± 0,0	-	>99 ± 0,0	99*
L-PFHxS	0,0 ± 0,0	93 ± 0,5	81 ± 2,3	83 ± 5,5	85*
PFNA	0,0 ± 0,0	>98 ± 0,0	>99 ± 0,5	>99 ± 0,0	>99*
PFNS	0,0 ± 0,0	96 ± 1,7	88 ± 3,1	93 ± 2,6	-720*
L-PFOA	0,0 ± 0,0	>99 ± 0,0	>99 ± 0,0	>99 ± 0,0	99*
L-PFOS	0,0 ± 0,0	96 ± 1,4	85 ± 0,9	89 ± 5,4	93*
PFPeA	0,0 ± 0,0	>97 ± 0,0	>98	>99 ± 0,0	99*
PFPeS	0,0 ± 0,0	88 ± 1,4	92 ± 0,0	78 ± 6,6	77*



Figuur VII-4 Gemeten concentraties voor en na batch superkritische water vergassing van TFA en TFMS in het methanol-spoelwater (schoonmaakprocedure) van a) MQW-BTS-IPA en b) MQW-OMV-IPA.

Tabel VII-5 Verwijderingspercentages voor TFA en TFMS voor de batch SKWV-experimenten. Voor de TFA resultaten zijn de verwijderingspercentages in één significant cijfer meer gegeven dan gebruikelijk (analyseresultaten werden in minimaal twee significante cijfers gegeven voor TFA). Dit is aangegeven met een asterisk (*). De TFMS analyseresultaten werden in twee significante cijfers aangeleverd voor alle samples op MQW-BTS-IPA na en dus zijn deze verwijderingspercentages ook in twee significante cijfers gegeven. Voor MQW-BTS-IPA is het TFMS-verwijderingspercentage in één significant cijfer meer gegeven dan gebruikelijk, dit is aangegeven met (*).

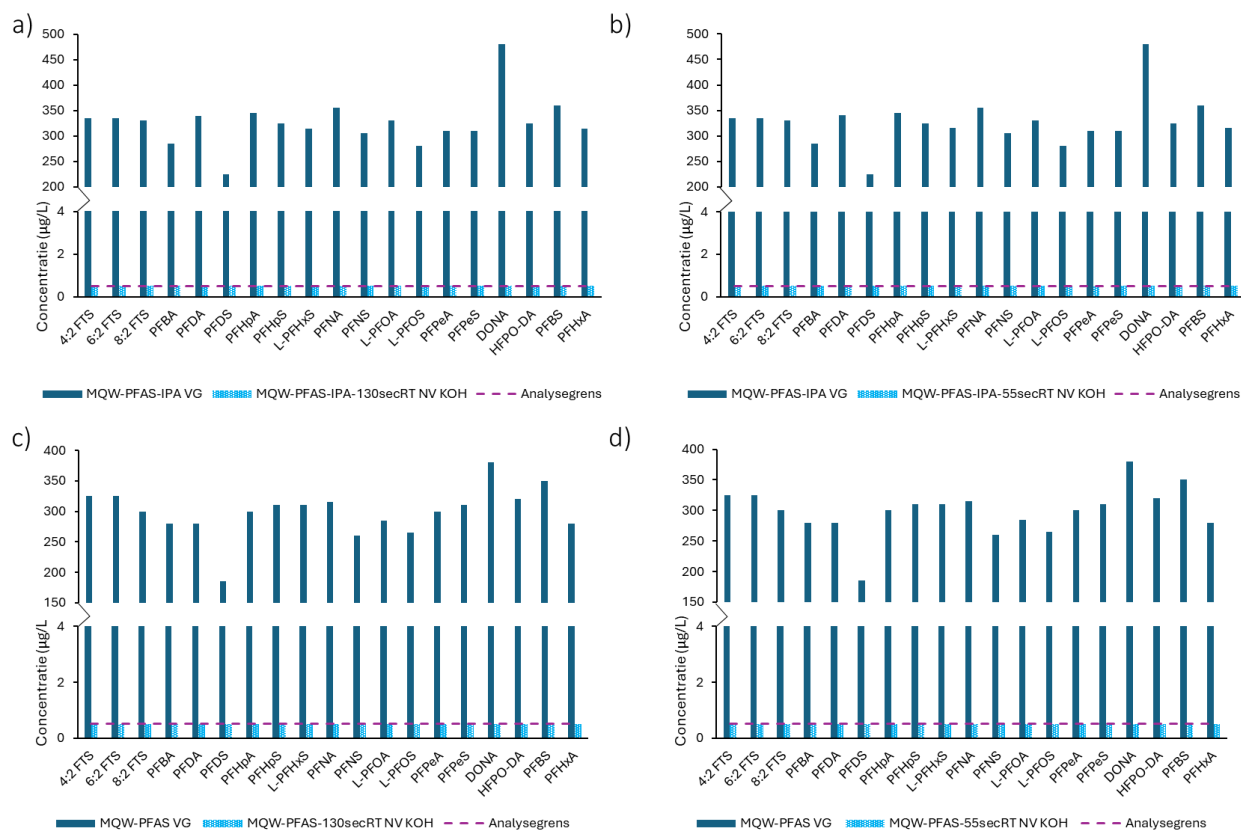
	MQW-BTS-IPA	MQW-OMV-IPA	PWN-FFC	ROC-OMV-IPA	EVI-ETH
TFMS	$-1,0 \cdot 10^4 \pm 9192,4^*$	$-2,5 \cdot 10^3 \pm 1979,9$	$83 \pm 0,9$	$80 \pm 5,0$	88
TFA	$0,00 \pm 0,00^*$	$99,4 \pm 0,06^*$	$99,7 \pm 0,06^*$	$99,7 \pm 0,07^*$	$98,1^*$

VII.III Continue superkritische water vergassing

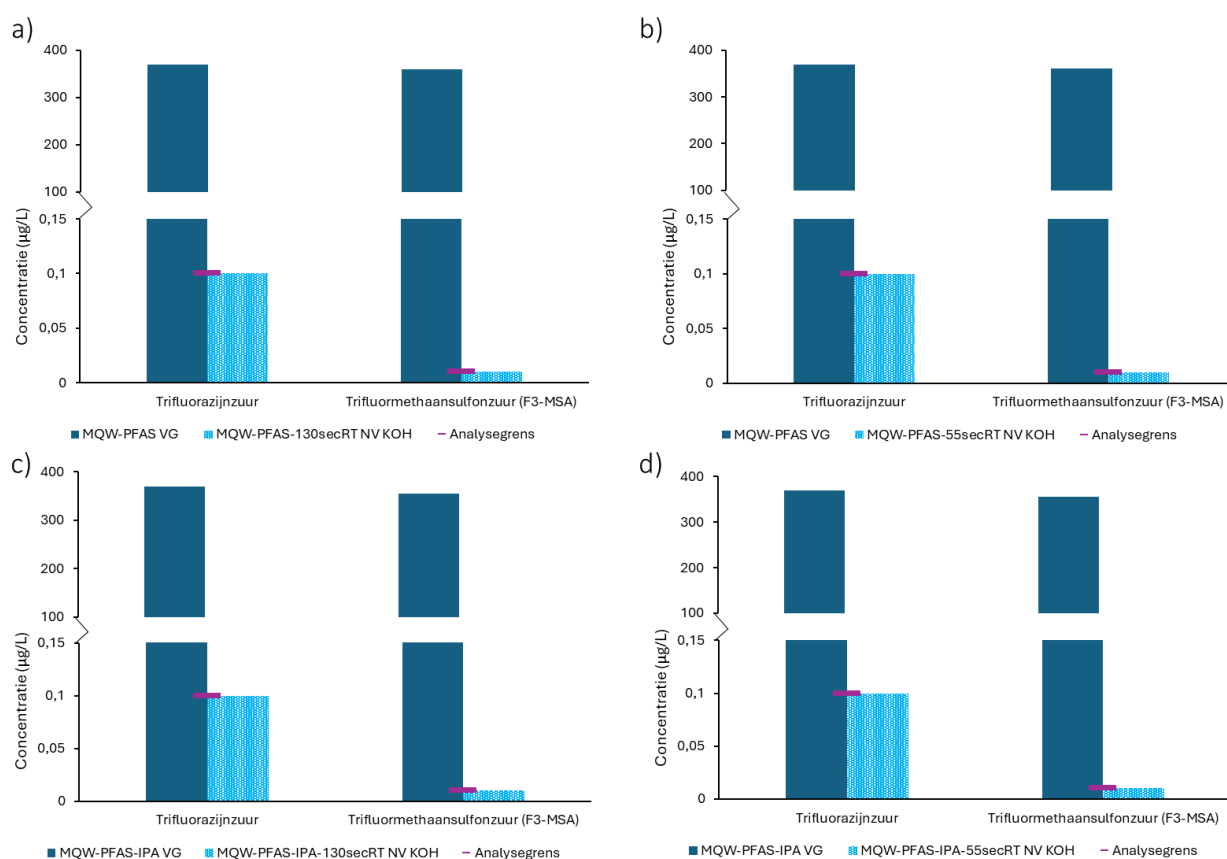
Tabel VII-6 Verwijderingspercentages voor PFAS voor de continue SKWV-experimenten. Doordat de 55 seconden en 130 seconden reactietijd experimenten met dezelfde startoplossing zijn uitgevoerd en voor alle PFAS de concentratie na SKWV voor zowel 55 seconden reactietijd als 130 seconden reactietijd onder de analysegrens lag (voor zowel direct opvangen als opvangen in KOH), gelden dezelfde verwijderingspercentages voor MQW-PFAS-IPA-55secRT, MQW-PFAS-IPA-55secRT-KOH, MQW-PFAS-IPA-130secRT en MQW-PFAS-IPA-130secRT-KOH (aangegeven in de tabel met MQW-PFAS-IPA) en dezelfde verwijderingspercentages voor MQW-PFAS-55secRT, MQW-PFAS-55secRT-KOH, MQW-PFAS-130secRT-KOH en MQW-PFAS-130secRT (aangegeven in de tabel met MQW-PFAS). De verwijderingspercentages zijn in één significant cijfer meer gegeven dan gebruikelijk (analyseresultaten werden in minimaal twee significante cijfers gegeven). Dit is aangegeven met een asterisk (*).

	MQW-PFAS-IPA	MQW-PFAS
4:2 FTS	>99,9%*	>99,8%*
6:2 FTS	>99,9%*	>99,8%*
8:2 FTS	>99,8%*	>99,8%*
PFBA	>99,8%*	>99,8%*
PFDA	>99,9%*	>99,8%*
PFDS	>99,8%*	>99,7%*
PFHpA	>99,9%*	>99,8%*
PFHpS	>99,8%*	>99,8%*
L-PFHxS	>99,8%*	>99,8%*
PFNA	>99,9%*	>99,8%*
PFNS	>99,8%*	>99,8%*
L-PFOA	>99,8%*	>99,8%*
L-PFOS	>99,8%*	>99,8%*
PFPeA	>99,8%*	>99,8%*
PFPeS	>99,8%*	>99,8%*
DONA	>99,9%*	>99,9%*
HFPO-DA	>99,8%*	>99,8%*

PFBS	>99,9%*	>99,9%*
PFHxA	>99,8%*	>99,8%*



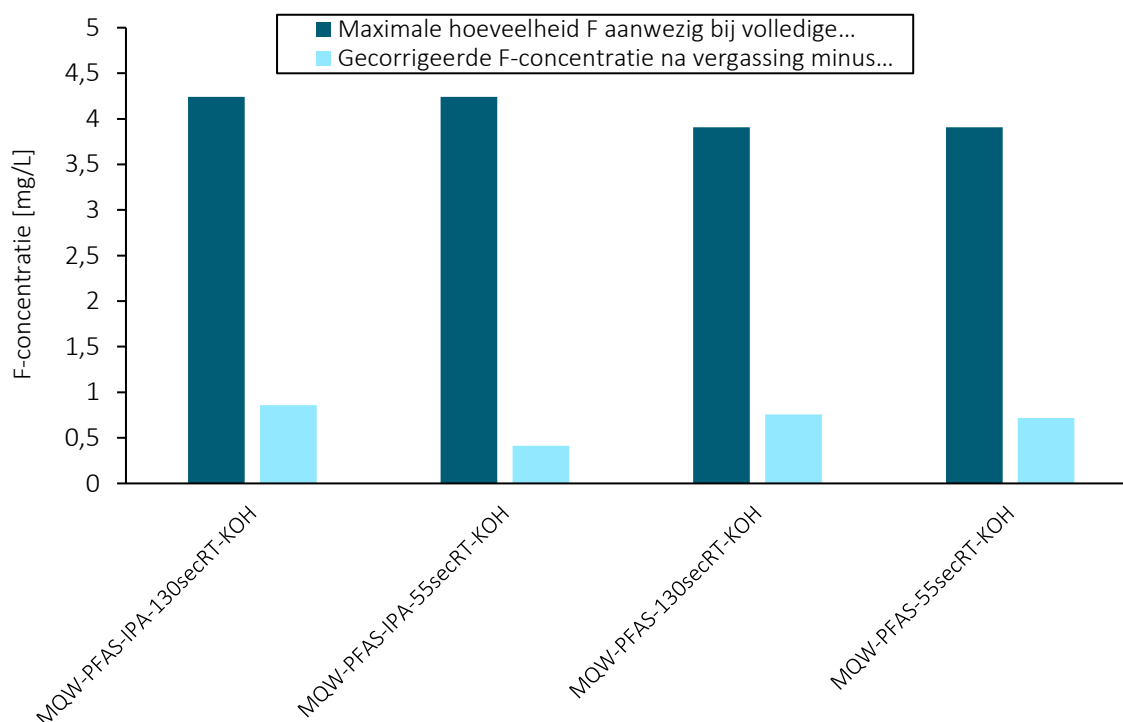
Figuur VII-5 Gemeten PFAS concentraties voor en na vergassing van het MQW-PFAS-IPA sample opgevangen in 0,01M KOH met a) 130 seconden reactietijd en b) 55 seconden reactietijd, en de gemeten PFAS concentraties voor en na vergassing van het MQW-PFAS sample opgevangen in 0,01M KOH met c) 130 seconden reactietijd en b) 55 seconden reactietijd. VG geeft voor vergassing aan en NV na vergassing.



Figuur VII-6 Gemeten TFA en TFMS concentraties voor en na vergassing van het MQW-PFAS sample opgevangen in 0,01M KOH met a) 130 seconden reactietijd en b) 55 seconden reactietijd, en de gemeten TFA en TFMS concentraties voor en na vergassing van het MQW-PFAS-IPA sample opgevangen in 0,01M KOH met c) 130 seconden reactietijd en d) 55 seconden reactietijd. VG geeft voor vergassing aan en NV na vergassing.

VIII Ionchromatografie KOH-samples

Deze bijlage bevat de resultaten van de ionchromatografiemetingen voor de samples opgevangen in 25 mL 0,01M KOH. In vergelijking met de resultaten voor de samples die direct in een lege monsterfles zijn opgevangen valt op dat de gemeten fluoride-concentraties voor de in KOH opgevangen samples aanzienlijk lager zijn, zie Figuur VIII-1.



Figuur VIII-1 F-concentraties gemeten voor de continue vergassingssamples waarbij het sample in 25 mL 0,01M KOH is opgevangen.

Tabel VIII-1 geeft de hoeveelheid teruggevonden F-atomen als fluoride. Bij doorbubbelen/opvangen in 0,01M KOH-oplossing wordt er slechts 10-20% van de F-atomen teruggevonden als fluoride.

Tabel VIII-1 Percentage aan F wat terug is gemeten als fluoride in de samples opgevangen in 0,01M KOH

Sample	Hoeveelheid F terug gemeten in sample als F ⁻ (fluoride) (%)
MQW-PFAS-IPA-130secRT-KOH	20%
MQW-PFAS-IPA-55secRT-KOH	10%
MQW-PFAS-130secRT-KOH	19%
MQW-PFAS-55secRT-KOH	18%

IX NMR analyse

Deze bijlage bevat het rapport met de NMR-analyses opgesteld door Dieter Buyst van Universiteit Gent.



KWR - PFAS MINERALISATION

EXPLORATORY ^{19}F NMR ANALYSIS @ 700MHZ

Date of report: 13/02/2025

Author(s): Buyst, Dieter

NMR Expertise Center

Faculty of Science
Department of Organic and Macromolecular Chemistry

E dieter.buyst@ugent.be

T +32-9-264 96 63

Campus Sterre
Krijgslaan 281 Building S4bis
9000 Ghent
Belgium

www.ugent.be/nmr



Report 01/2025 – February 2025

1 INTRODUCTION

At KWR there is an ongoing investigation into methods to allow decomposition of various perfluorinated organic compounds (PFAS) into its most basic rest product, fluoride ($^{19}\text{F}^-$), in water based matrices. The aim of the current study is dual in nature: firstly, it should answer the question whether NMR can provide a valuable insight into the composition of the treated and untreated samples. Secondly, if the fluorinated species can be measured and identified, establish which samples (coupled to certain treatment methods) show a significant conversion of the PFAS molecules into fluoride. Lastly and if possible, additional measures should be taken to measure quantitative spectra in order to allow establishing a quantitative estimate of the overall conversion, in order to describe the overall conversion efficiency.

2 MATERIALS & METHODS

Spectra recorded

For all samples, three different measurements were performed. Two of which are 1D ^{19}F spectra, each with a slightly different approach, while the third spectrum is a plain 1D ^1H spectrum, measured specifically for referencing purposes (see further).

For the ^{19}F spectra, two types of 1D spectra are considered: the first spectrum of choice is a 1D ^{19}F spectrum with so-called 'baseline suppression'. This in-house pulse program aims at minimizing the impact of the Teflon spectral background that is always present with typical NMR probe heads, being one of the main probe construction materials. Teflon-free probe heads do exist but are not available at Ghent University at the time of writing this report. Typically, the Teflon background shows itself as a wide, intense signal that ranges from -150 to about -200 ppm and due to its intensity can severely disrupt the overall baseline of the spectra and obscure other, less intense ^{19}F signals. In order to suppress the broad Teflon background, the baseline suppression pulse program employs a short spin-echo with composite pulses in order to allow the broad signal to relax (i.e. 'disappear') while refocusing any solution signals, keeping only the latter to be detected. As an important sidenote, while the baseline suppression method works and generally produces 'clean' 1D ^{19}F spectra, it has been observed that the signal intensities can be impacted and are generally lower than is the case with the regular 1D ^{19}F spectra. Hence in the discussion (section 3) by default the regular 1D ^{19}F spectra are used for interpretation and analysis.

Regular 1D ^{19}F spectra were also recorded, which consists of a simple 90° ^{19}F pulse followed by acquisition of the resulting free induction decay (FID). Here there is no suppression of the background during the actual measurement and other post-processing methods should be employed to eliminate the broad Teflon background as much as possible. Comparing the results of both ^{19}F spectra should allow to determine which method is best suited to observe as many signals as possible with the best sensitivity.

The 1D ^{19}F baseline suppression experiment was performed using the in-house "zgbs.nmrstr" pulse program (90° pulse-acquire sequence). The spectral width used was 240 ppm with 1024 scans of 131K data points each being accumulated, preceded by 4 dummy scans. A relaxation delay (d1) of 1s was used throughout the measurement resulting in qualitative spectra. The spectrometer excitation frequency (O1) was set to -100.0 ppm. Processing consisted of one order of zero filling to 131K real

data points, followed by exponential apodisation using a 6.0 Hz line broadening factor prior to Fourier transformation, followed by phase correction and a second order base line correction.

The 'regular' 1D ^{19}F experiment was performed using the standard "zg" pulse program (90° pulse-acquire sequence) from the Bruker standard pulse program library. The spectral width used was 160 ppm with 1024 scans of 64K data points each being accumulated, preceded by 4 dummy scans. A relaxation delay (d1) of 1s was used throughout the measurement resulting in qualitative spectra. The spectrometer excitation frequency (O1) was set to -80.0 ppm. Processing consisted of one order of zero filling to 64K real data points, followed by exponential apodisation using a 6.0 Hz line broadening factor prior to Fourier transformation, followed by an iterative phase and baseline correction using the recently implemented 'apbk' algorithm in Bruker Topspin. This processing macro consists of a more complex algorithm trained via machine learning and is able to correct more complex phasing and baseline distortions. While not optimal in all cases, this mostly resulted in adequate 1D ^{19}F spectra without too much distortion caused by the Teflon background.

Lastly, for all samples a simple 1D ^1H spectrum was measured as well and is used here to indirectly reference all the corresponding ^{19}F spectra by using the unified reference scale for NMR, as advised by IUPAC [1]. This method is ideally used for referencing heteronuclei if no suitable chemical shift reference compound is present for the nucleus in question. In this specific case, all 1D ^1H spectra are referenced using the residual solvent peak of methanol at 3.31 ppm. The corresponding spectral reference shift (SR value) for ^{19}F is then calculated from these 1D ^1H spectra using the 'xiref' macro available in Topspin.

The 'regular' 1D ^1H experiment was performed using the standard "noesygppr1d" pulse program (90° pulse-acquire sequence with a short NOESY and PRESAT block for efficient solvent suppression) from the Bruker standard pulse program library. The spectral width used was 20 ppm with 16 scans of 32K data points each being accumulated, preceded by 4 dummy scans. A relaxation delay (d1) of 2s was used throughout the measurement resulting in qualitative spectra. The spectrometer excitation frequency (O1) was set to 4.80 ppm, on resonance with the residual $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ signal. The mixing time in the NOESY pulse program element was set to 2ms. Processing consisted of one order of zero filling to 32K real data points, followed by exponential apodisation using a 0.30 Hz line broadening factor prior to Fourier transformation, followed by a manual phase correction and a second order base line correction.

Equipment

The 1D ^1H NMR spectrum was measured on a Bruker Avance II spectrometer operating at a ^1H frequency of 700.13 MHz equipped with a 5mm triple channel N_2 cryoprobe - $^1\text{H}/^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$ (Prodigy TCI-type). For the sample measurement, the sample temperature was set at 25° (and controlled within ± 0.1 °c with a Eurotherm 2000 VT controller).

While originally one of our 500MHz spectrometers with a 5mm $^1\text{H}/^{19}\text{F}/^{13}\text{C}$ TXO room temperature probe head was proposed, the decision was made to immediately use our 700MHz spectrometer with its cryoprobe, as this guaranteed measurements at maximum sensitivity levels.

Samples & Solvent

With exception of the blanco samples, all samples have gone through a preparation procedure at KWR to make them suitable (i.e. adequate concentration levels) for NMR analysis, following the actual treatment protocols to break down the PFAS start material. A summary of the procedure is described below:

- Pre-rinse regular PP conical tubes (minimum tube volume 20 mL) with undeuterated methanol (to wash away any contaminants)
- Accurately add 20 mL of sample (after gasification) to the PP conical tube
- Evaporate 20 mL of sample down to approximately 0.5 mL using gentle-flow heated nitrogen (50 degrees Celsius) *
- Add approximately 1 mL of MeOH and vortex the conical tube (to bring PFAS adhering to the tube walls down into the tube)
- Evaporate 1.5 mL (H₂O + MeOH) sample down to approximately 0.3 mL using gentle-flow heated nitrogen (50 degrees Celsius) *
- Label and then weigh dry LC-MS autosampler vials (500 µL, PP conical) / Eppendorf tubes (PP), record dry weights
- Fully transfer approximately 0.3 mL of sample into an LC-MS autosampler vial (500 µL, PP conical) / Eppendorf tube (PP), rinse the PP conical tube once more with approximately 0.2 mL MeOH after transfer
- Evaporate 0.5 mL (H₂O + MeOH) sample down to <0.1 mL using gentle-flow heated nitrogen (50 degrees Celsius) *
- Weigh filled LC-MS autosampler vials (500 µL, PP conical) / Eppendorf tubes (PP), record filled weights & calculate how many µL of sample is in each tube
- Prepare MilliQ blank LC-MS autosampler vials (500 µL, PP conical) / Eppendorf tubes (PP) and Methanol blank LC-MS autosampler vials (500 µL, PP conical) / Eppendorf tubes (PP) and add them to the samples.

*** Important:** Under no circumstances should the sample vials be completely evaporated to dryness; the volatile PFAS would be lost (which we specifically want to measure). If a vial does end up completely evaporating, add methanol, vortex, add a small amount of water, and evaporate all the methanol again. Make a note that this sample was completely dry (and that material has been lost).

Following this procedure, a total of 20 samples were delivered to NMR EC and stored at 4°C in their original sample containers. These in turn were subjected to an almost identical (from sample-to-sample perspective) procedure to end up with the corresponding NMR samples, ready for measurement:

- A new and clean 5mm NMR tube (Norell, type 507-HP-7) was weighed (without cap) and the scale was subsequently tared.
- From each respective sample container, the approximate 50µL sample solution was transferred to the corresponding NMR tube.
- Following the sample transfer, the sample container was subsequently rinsed three times with 165µL of deuterated solvent (MeOH-d₃, Eurisotop) in order to ensure a complete transfer of all sample material to the NMR tube. Here, MeOH-d₃ was chosen instead of MeOD-d₄ as the main interest for each sample is the ¹⁹F spectrum and hence the residual OH/HDO signal in the ¹H spectra are not intrusive for these measurements. Finally, by using three times 165µL of

MeOH-d₃ the total sample volume should just arrive below 550µL, close to the minimal sample amount required in a 5mm NMR tube (535 µL, according to Bruker specifications). This in addition also guarantees a maximal sample concentration without resorting to more specialized setups (e.g. Shigemi tubes, where the higher-than-standard glass bottom is cutting down on the required sample volume and is matched to the corresponding solvent properties).

- Following the sample transfer and container rinsing, the now filled NMR tube was weighed again to determine the corresponding sample mass (and thus sample quantity).
- After the sample weighing, the tubes were subjected to a short vortex session (approximately 15 seconds for each sample) to ensure an optimal mixing.
- Following the sample mixing, all samples were centrifuged by hand to make sure all sample material was pulled towards the bottom of the tube and ensuring an optimal sample height for all subsequent NMR measurements.

Not all samples were prepared or measured in a single session, nevertheless all remaining and prepared samples were always stored at a minimum of 4°C (fridge or cold storage room) and protected from any light source between the measurement and/or sample preparation sessions.

Additionally, while in the original proposed approach it was planned to also add a ¹⁹F standard to allow for quantification of any ¹⁹F species in the KWR samples, based on some preliminary ¹⁹F measurements it was decided to ultimately not continue with this approach as the ¹⁹F signals turned out to be already at the limit of detection for 'regular' (i.e. relatively short) 1D measurements. Referencing of the ¹⁹F spectra

During the intermediate discussions, some additional blank samples were proposed to eliminate some doubts regarding the KWR sample preparation procedure. As these were prepared with in-house materials, the sample preparation for these samples deviates from the 'regular' samples. These blank sample include:

- MilliQ H₂O (ultrapure water) sample, from UGent origin.
Prepared by mixing 275µL of MilliQ with 275µL of MeOH-d₃ as solvent in a 5mm NMR tube.
- Pure MeOH-d₃, from the same solvent batch as used in all other sample preparations.
Prepared by taking 550µL of pure deuterated solvent in a 5mm NMR tube.

Lastly, two types of additional samples were included as well. These do not classify as blank or actual samples:

- LMC-200173 – this sample contains the start mixture of prepared sample 'NMR 10'. This material has not been treated at KWR for PFAS mineralisation and is included to make sure no ¹⁹F material that is present at the treatment start is 'lost' by the end of the treatment. The delivered sample volume was estimated at around 2-3 mL, hence the corresponding NMR sample was prepared by mixing 500µL of sample with 150µL of MeOH-d₃. Here more sample material was used in the NMR sample preparation, in order to maximize the actual ¹⁹F species present. The reasoning being that this sample has not had any concentration increasing steps done, meaning the corresponding ¹⁹F material present is expected to be far lower than the treated samples.

- NaF reference samples – two pure NaF samples were prepared at different sample concentrations ('high' with 21.7mg of NaF and 'low' with 2.8mg of NaF) in order to determine the chemical shift of pure $^{19}\text{F}^-$ and subsequently also establish whether the NaF concentration itself does or does not impact the observed $^{19}\text{F}^-$ chemical shift.

In both cases, the corresponding NaF amount was determined by simply weighing the dry powder in a glass vial and subsequently adding 550 μL of MeOH- d_3 solvent. This was followed by a short vortex session to dissolve as much material as possible. Nevertheless, it was observed that in both cases not all the NaF completely was dissolved. In other words, the actual concentration of each sample will be lower than the theoretical maximum, based on the weighed sample amounts.

An overview of all samples studied here can be found in table 1 below. *Note: calculations based on the applied flows in the experiments showed that for the 1 minute reaction time experiments the actual reaction time was 55 seconds, and for the 5 minute reaction time experiments the actual reaction time was 130 seconds.*

Table 1. Overview of all NMR samples studied in the current analysis

KWR SAMPLES		
SAMPLE DESCRIPTION	LMC-code	Sample Code
KWR-BLANCO-METHANOL	LMC-200828-ONB	NMR-1
LMC-BLANCO-NMR = KWR-BLANCO-MILLIQ	LMC-200183-PROCESW	NMR-2
MQW-PFAS-OX-NMR	LMC-200184-PROCESW	NMR-3
MQW-BNT-IPA-5MINRT-A-VERGAST-NMR	LMC-200155-PROCESW	NMR-4
MQW-BNT-IPA-5MINRT-A-VERGAST-GAS-NMR	LMC-200156-PROCESW	NMR-5
MQW-BNT-IPA-1MINRT-A-VERGAST-NMR	LMC-200157-PROCESW	NMR-6
MQW-BNT-IPA-1MINRT-A-VERGAST-GAS-NMR	LMC-200158-PROCESW	NMR-7
MQW-PFAS-IPA-5MINRT-A-VERGAST-NMR	LMC-200159-PROCESW	NMR-8
MQW-PFAS-IPA-5MINRT-A-VERGAST-GAS-NMR	LMC-200160-PROCESW	NMR-9
MQW-PFAS-IPA-1MINRT-A-VERGAST-NMR	LMC-200173-PROCESW	NMR-10
MQW-PFAS-IPA-1MINRT-A-VERGAST-GAS-NMR	LMC-200174-PROCESW	NMR-11
MQW-BNT-5MINRT-A-VERGAST-NMR	LMC-200175-PROCESW	NMR-12
MQW-BNT-5MINRT-A-VERGAST-GAS-NMR	LMC-200176-PROCESW	NMR-13
MQW-BNT-1MINRT-A-VERGAST-NMR	LMC-200177-PROCESW	NMR-14
MQW-BNT-1MINRT-A-VERGAST-GAS-NMR	LMC-200178-PROCESW	NMR-15
MQW-PFAS-5MINRT-A-VERGAST-NMR	LMC-200179-PROCESW	NMR-16
MQW-PFAS-5MINRT-A-VERGAST-GAS-NMR	LMC-200180-PROCESW	NMR-17
MQW-PFAS-1MINRT-A-VERGAST-NMR	LMC-200181-PROCESW	NMR-18
MQW-PFAS-1MINRT-A-VERGAST-GAS-NMR	LMC-200182-PROCESW	NMR-19
KWR START MATERIAL	LMC-200173	NMR-20
UGENT SAMPLES		
NAF REFERENCE (HIGH CONCENTRATION)		

NAF REFERENCE (LOW CONCENTRATION)

MEOH-D3 BLANK

MILLIQ BLANK

3 RESULTS

In the following paragraph, the spectra of the different batches will be discussed mainly in terms of observations. The actual interpretation of the different signals is done at the end in paragraph 3.12. There also a more general approach in the assignment is proposed and discussed.

3.1 Blanco sample analysis & NaF reference sample

The spectra and mutual comparison for these samples can be observed in fig. 1, 2 and 3 in section 5.

Blanco samples

Comparison of the blank samples from KWR, NMR 1 (blanco methanol) & NMR 2 (blanco MilliQ): in each sample 4 clear signals can be observed at the following chemical shift values:

Peak	$\nu(F1)$ [ppm]
1	-82.36
2	-113.33
3	-122.49
4	-127.14

It appears that while no ^{19}F compounds are to be expected in these blank samples, each of them does show a non-negligible amount of fluoride species. If these samples have undergone the same treatment as all other samples, it shows that some fluoride background is introduced due to the treatment process. This might be due to residual ^{19}F compounds present in reactors or other equipment/containers used.

The fact that this fluoride 'contamination' is inherent to the processes at KWR is further supported by the blank spectra of MilliQ and MeOH-d3 from UGent, here the MeOH-d3 spectrum is as good as 'empty' (the 'signal' at around -153 ppm is a baseline correction artefact). The UGent MilliQ sample also shows no signals except for one minor one at -130.40 ppm. As these spectra are recorded with identical parameters, based on the signal intensity it may be clear that the overall quantity is most likely considerably lower than in the case of the KWR blank samples.

NaF reference sample

In order to determine the chemical shift of fluoride ($^{19}\text{F}^-$) in methanol, two NaF reference samples were prepared, one at high and one at low concentration. In both cases, the most intense signal resides at -150.30 ppm which corresponds to the actual fluoride anion in these conditions. In addition, the concentration does not seem to have an impact on the observed chemical shift as it is identical in both samples. As a sidenote, the observed chemical shift is the one for a pure NaF sample, it could be that depending on the matrices of other samples, there will still be some small shifts compared to this reference chemical shift value, i.e. 'matrix effects'.

Interestingly, in the NaF sample with lower concentration, the same four ^{19}F signals can be observed that were previously observed in the KWR blanco signals. This cannot be confirmed in the higher

concentrated NaF sample as the spectral width was not set large enough, causing part of the spectrum to be cut off. Nevertheless, for the two lowest ^{19}F signals they cannot be observed either despite the spectral width being large enough to pick them up in theory. Possibly this is due to the dynamic range being dominated by the much more intense fluoride signal, causing the much less intense signals to be lost in the spectral noise.

3.2 NMR 3 - MQW-PFAS-OX-NMR

The spectral comparison for these samples can be observed in fig. 4, section 5.

Sample 3 shows 3 additional signals compared to the ‘blanco’ samples’ signals: one at -76.91 ppm and the, by far most intense one, at -141.71 ppm. In terms of intensity, the signal at -76.91 ppm is more in line with the intensity of the other four **‘background’ signals, while the signal at -141.71ppm** is clearly the main fluor component of this sample. Based on chemical shift, this signal does not seem to be likely to be plain fluoride when compared to the NaF reference sample.

3.3 NMR 4 & NMR 8 - MQW-BNT/PFAS-IPA-5minRT-A-vergast-NMR

The spectral comparison for these samples can be observed in fig. 5, section 5.

Sample 4 shows no additional signals outside the 4 signals already observed previously in the **‘blanco’** samples. Sample 8 on the other hand **shows 3 additional signals outside of the 4 ‘blanco’ signals**, the signal at -154.05ppm is here the most intense signal.

Peak	$\nu(\text{F1})$ [ppm]
1	-82.51
2	-113.52
3	-122.71
4	-127.33
5	-146.08
6	-150.74
7	-154.05

In terms of identification, peak n°6 only differs 0.44ppm with the NaF fluoride reference chemical shift of -150.33ppm. While typically chemical shift differences of ± 0.1 ppm are considered to be significant, due to differences in the overall sample matrix with respect to the NaF reference sample, some deviation can be expected. A last notable observation is that this signal is also the least intense of all signals observed. If the interpretation is correct, the overall conversion rate into plain fluoride of the original sample feedstock is limited.

3.4 NMR 5 & NMR 9 - MQW-BNT/PFAS-IPA-5minRT-A-vergast-gas-NMR

The spectral comparison for these samples can be observed in fig. 6, section 5.

Both samples show one additional signal outside of the 4 ‘blanco’ signals at -143.01ppm for NMR 5 and -142.50 ppm for sample 9. This could be the same compound as the difference in chemical shift is only about 0.51 ppm but confirming this is not trivial. Sample 9 also shows an apparently less intense and asymmetrical broader signal around -153.75ppm, which is (again) an artefact of the baseline correction procedure and can be ignored from any further interpretation.

Peak $\nu(F1)$ [ppm]

1	-82.50
2	-113.44
3	-122.73
4	-127.34
5	-143.01 (sample 5, reference)
5	-142.50 (sample 9)

3.5 NMR 6 & NMR 10 - MQW-BNT/PFAS-IPA-1minRT-A-vergast-NMR

The spectral comparison for these samples can be observed in fig. 7, section 5.

Sample 10 also shows 3 additional signals outside of the 4 'blanco' signals, just like the case with sample 8. Similarly, the signal at -153.76 ppm is also here the most intense signal, followed by the signal at -145.83 and finally the -150.48ppm signal is the least intense of all signals, taking into account the ^{19}F background signals present in the 'blanco' samples. If this also here corresponds to plain fluoride, overall conversion rates are believed to be rather low, given the relative signal intensity of the corresponding signal.

Peak $\nu(F1)$ [ppm]

1	-82.27
2	-113.28
3	-122.47
4	-127.09
5	-145.83
6	-150.48
7	-153.76

While there is no direct match with the chemical shifts, the overall spectral 'signature' of sample 10 appears to be nearly identical to that of sample 8. The slight differences between these samples in chemical shifts are most likely due to differing matrix conditions.

3.6 NMR 7 & NMR 11 - MQW-BNT/PFAS-IPA-1minRT-A-vergast-gas-NMR

The spectral comparison for these samples can be observed in fig. 8, section 5.

For samples 7 and 11 only the baseline suppression spectra are shown as the regular 1D ^{19}F spectra in both cases suffer considerably from baseline suppression artefacts. From this comparison, both spectra look nearly identical with no new signals to be observed for sample 11. Like in all other cases, this does not mean that no other fluorine species are present necessarily, but they are below the limit of detection for the current methodology.

3.7 NMR 12 & NMR 16 - MQW-BNT/PFAS-5minRT-A-vergast-NMR

The spectral comparison for these samples can be observed in fig. 9, section 5.

Sample 12 shows no additional ^{19}F signals compared to the blank samples, again all 4 'expected' signals are present. In contrast, sample 16 shows 3 additional signals in the ^{19}F spectrum, similar to samples 8 and 10, with a slight difference in the overall intensity profile: the signal at -153.88 is now

the second most intense signal compared to the one at 146.01 ppm. However the signal at -150.65ppm, believed to correspond to 'free' fluoride, is still the least intense signal overall.

Peak	v(F1) [ppm]
1	-82.49
2	-113.50
3	-122.69
4	-127.31
5	-146.00
6	-150.65

7 -153.88

3.8 NMR 13 & NMR 17 - MQW-BNT/PFAS-5minRT-A-vergast-gas-NMR

The spectral comparison for these samples can be observed in fig. 10, section 5.

Both samples 13 and 17 show no additional signals outside of the set of four signals, identified earlier to be part of the background in the blank signals. As a sidenote, here three spectra are shown due to some incorrigible baseline artefacts in the regular 1D ^{19}F spectrum of sample 17. The green spectrum is also from sample 17 and corresponds to a 'baseline suppressed' 1D ^{19}F spectrum. Despite impacting the observed signal intensities (see also material and methods, section 2) this spectrum does show the same four background signals and no additional signals in the region below -140ppm. Hence while it is not impossible for any species to be present that would correspond to signals in this area, they are most likely below the limit of detection of the current method.

3.9 NMR 14 & 18 - MQW-BNT/PFAS-1minRT-A-vergast-NMR

The spectral comparison for these samples can be observed in fig. 11, section 5.

Samples 14 and 18 show a highly similar set of signals as is the case with samples 4 & 8, 6 & 10 with three additional signals outside of the four background ones. Once again, here the signal at -153.71 ppm is the most intense, followed by the one at -145.76, which is more in line with the background signals. Lastly the fluoride signal at -150.41ppm is the least intense of all.

Peak	v(F1) [ppm]
1	-82.21
2	-113.22
3	-122.41
4	-127.03
5	-145.76
6	-150.41
7	-153.71

3.10 NMR 15 & 19 - MQW-BNT/PFAS-1minRT-A-vergast-gas-NMR

The spectral comparison for these samples can be observed in fig. 12, section 5.

Sample 19 for the most part shows a highly similar picture when compared to sample 15, with no new signals to be observed. There is however an indication of a broadened signal at -139.44 ppm that is

not visible in the sample 15. Initially the broadened signal was estimated to be again an artefact of the baseline correction, however from the green spectrum it may be clear that the corresponding signal remains visible here as well. Indicating that it is in fact a 'real' resonance. Signal broadening might be either an indication of a large molecule which generally shows broader peaks due to more efficient relaxation or it can be a collection of many smaller signals that all differ little from one another in terms of chemical shift, which in turn all coalesce into a single broad signal. The interpretation of the latter then corresponds to a large set of molecules that differ little from each other, while each of these molecules is only present in small quantities. Overall, the signal intensity is very low and nothing else outside of its observation can be indicated.

Peak	$\nu(F1)$ [ppm]
1	-82.32
2	-113.24
3	-122.51
4	-127.14
5	-139.44

3.11 NMR 20 – LMC-200173 (no work-up)

This sample corresponds in origin to the 'NMR 10' sample batch, although this specific sample has not undergone any treatment at KWR. The goal of this sample is to see if any fluoride containing species that might be present at the start of the treatment process are not lost during the treatment.

From the corresponding 1D ^{19}F spectrum in fig. 13, section 5; only a single broad signal can be observed at -135.54 ppm. For almost all samples studied, the spectra were consisting of (reasonably) narrow singlets, without any noticeable scalar coupling patterns. This is to be expected if all material is perfluorinated and there is little to no difference in chemical environment of any of the fluorine atoms. This signal on the other hand is noticeably broader, meaning that it might correspond to a collection of slightly different fluorine containing molecules that all have a slightly different chemical shift (similar to sample 19, see section 3.10 above).

Outside of this single (collection of) signals, no additional resonances can be observed however. This might be a consequence of the lower concentrations compared to the treated samples, as with the latter several fractions have been combined and concentrated before the actual NMR sample preparation.

3.12 Interpretation and provisional assignment of ^{19}F signals

From the analysis of all samples and their corresponding blanks, the table below summarizes the main signals that can be identified in various samples. There is a slight variation in the observed chemical shifts from sample to sample, most likely this is due slight variations in sample preparation and sample composition. One possible method to account for this sample-to-sample variation is to calculate the average chemical shift value for all samples that show similar signals (i.e. less than 0.5 ppm of difference between signals) and use the standard deviation between these various shifts as a margin of error when comparing these values to chemical shifts from literature for identification.

This approach is summarized in table 2 below, complemented with potential candidates in terms of (specific) identity. The corresponding references are indicated and listed in section 6.

A number of discussion points surrounding these assignments are outlined below:

Sample 3 is the only sample to show a signal at -76.91 ppm, a ^{19}F compound believed to correspond to TFA (trifluoroacetic acid). While TFA is not a typical component in PFAS formulations, it is a common degradation product of certain PFAS compounds and thus can be an important marker for PFAS contamination and breakdown. In addition, literature shows that TFA is a breakdown product that is typically not retained by common solid phase extraction (SPE) sorbents and/or reversed phase columns for liquid chromatography [4]. As sample 3 is the result of a different treatment methodology compared to most other samples, this could indicate that either the TFA is not detected in other samples because it is further broken down in other components or that the TFA is simply not accounted for due to it not being retained in these other treatment procedures. Another unique signal for sample 3 resides at -141.71 ppm, while there is some doubt this could have been classified together with the average signal at -142.88 (samples 5, 7 and 9, see also further) the smallest chemical shift difference with sample 3 and any of the other three samples is almost 1 ppm (± 0.8 ppm) which is considered to be significant. An exact assignment for this signal could not be identified, however from general chemical shift observations, the area in question is typically reserved for di- and monofluoromethylene ($-\text{CF}_2-$; $-\text{CHF}-$; -90 to -200 ppm) or aromatic fluorine entities (-90 to -170 ppm). Another observation here is that the signal in question is of considerable intensity, meaning the overall amount of fluorine concentration is considerably higher than in other samples.

- The four background signals at -82.35; -113.32; -122.55 and -127.17 ppm (average values) that are present in all samples and also the KWR blanks are likely to correspond to medium to short chain perfluorinated linear chains. Especially the signals at -83.35 and -122.55 ppm are characteristic for these types of compounds. The presence of these compounds in all samples is probably related to a contamination of the reactor or reagent vessels used during the sample treatment process and not necessarily a sign of unreacted PFAS molecules, as otherwise they are not expected to also be present in the MilliQ and MeOH blanks of KWR.

The other two signals, i.e. -113.32 and -127.17 ppm are assigned to possibly correspond to fluorobenzene and boron trifluoride/ SiF_6^{2-} . As both of these compounds do not fit in the typical definition of PFAS, the assignment here is doubtful however. Another literature reference [5] mentions that $-\text{CF}_2-$ groups in the alpha position with respect to a terminal $-\text{CF}_3$ group can resonate in the area between -125 to -128 ppm, this in contrast to the other possibilities seems a more likely assignment.

- The observation that the four signals discussed above are a consequence of the treatment process at KWR is confirmed when observing the spectrum of a MilliQ sample from UGent: here no similar signals to the four observed earlier can be detected. Interestingly, there is a small but significant single signal at -130.40 ppm, however. At this point in time, it is not clear to what this signal could correspond to.
- For the remaining detected signals, the view is a bit more fragmented, except for a trio of signals at -145.92; -150.57 and -153.85 ppm. All of these signals can be identified in samples 8, 10, 16 and 18 and mostly in similar relative intensities. From this collection, the signal that resembles pure fluoride (-150.30 ppm) in MeOH- d_3 the closest, is the one at -150.57 ppm within a margin of ± 0.15 ppm. In each of these samples this signal is the least intense of the three, but if the assignment is correct, it does point to at least

some conversion of PFAS material in pure fluoride. The other two signals at -145.92 and -153.85 ppm are more abundant than the supposed fluoride signal and at this point, it is not clear what their identity is. From general chemical shift observations, this region is typically reserved for di- and monofluormethylene ($-\text{CF}_2-$; $-\text{CHF}-$; -90 to -200 ppm) or aromatic fluorine entities (-90 to -170 ppm).

- The last ^{19}F signal that appears in multiple samples, is the one at -142.88 ppm which can be observed in sample 5, 7 and 9. Here samples 5 and 9 can be compared to one another as they are part of the same protocol. These two samples are nearly identical, except for their respective signals around the average -142.88 ppm: in sample 9 this signal has a slightly lower chemical shift than in sample 5 and when scaling the four background signals at identical levels, the signal for sample 9 is also considerably more intense than in sample 5. A possible

assignment for this particular signal is difluoromethane (CF_2H_2) with a reference chemical shift of -143.60 ppm. This is not the best fit in terms of chemical shift value, however other possible matches include more 'exotic' structures such as $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiF}_2$ at -143.00 ppm which seem less likely.

Sample 7 also shows a signal that is classified within this 'cohort' however, given its identity as corresponding 'blank' signal, it is not entirely clear why or what this signal could correspond to. It is however the sample with the lowest intensity overall for this particular signal, i.e. the corresponding signal in samples 5 and 9 is considerably more intense.

- The last of the processed samples, NMR 19, shows a severely broadened but detectable signal at -139.44 ppm. As mentioned above, this signal could either correspond to a large molecule with efficient relaxation or a collection of highly similar, yet slightly different fluorinated molecules. Of all observed ^{19}F signals, this is probably the one with the least importance given its low intensity.

Sample 20 or untreated LMC-200173 was included to check whether no fluorine species that were present in the beginning, are lost during the treatment procedures. This sample however has not been concentrated as all other samples and as can be observed from the corresponding spectrum, it is mostly empty. One fairly intense and broad signal can be detected at around -135.54 ppm. Based on the specific chemical shift this could correspond to cyclic- C_4F_8 , however given that the signal is broad and fairly intense, this is probably more likely to correspond to a range of non-equivalent $-\text{CF}_2-$ units (range -80 to -140 ppm).

AV. CHEMICAL SHIFT (PPM)	STDDEV (PPM)	SAMPLES	ID	REF	REF CHEMICAL SHIFT (PPM)	ID (ALT)	REF	REF CHEMICAL SHIFT (PPM)
-76,91	n/a	3	CF ₃ COOH (dilute)	[3]	-76,53			
-82,35	0,10	blanco	CF ₃ CF ₂ CF ₂ CF ₃	[2]	-82,00			
-113,32	0,10	blanco	C ₆ H ₅ F	[2]	-113,15	Sulfonate α-Fluorine	[5]	-111 to -116
-122,55	0,11	blanco	CF ₃ CF ₂ (CF ₂) _n CF ₂ CF ₃	[2]	-122,00	Inner CF ₂	[5]	-120 to -125
-127,17	0,11	blanco	(CF ₂)-CF ₃	[5]	-125 to -128	BF ₃ // [SiF ₆] ⁻²	[2], [3]	-127,00
-130,40	n/a	MilliQ Ugent						
-135,54	n/a	20	cyclic-C ₄ F ₈	[2]	-135,00	F ₂ C=CF ₂	[3]	-135,00
-139,44	n/a	19	n-C ₆ F ₁₃ CF ₂ H	[2]	-138,00			
-141,71	n/a	3						
-142,88	0,33	5,7,9	CF ₂ H ₂	[2]	-143,60			
-145,92	0,15	8,10,16,18						
-150,57	0,15	8,10,16,18	F- in MeOH-d ₃	NaF reference	-150,30			
-153,85	0,15	8,10,16,18						

Table 2. Overview of all identified ¹⁹F signals in the various spectra and their average chemical shift across all relevant samples and the standard deviation. In addition, few possibilities for identification of these signals have been indicated wherever possible. These assignments are not always believed to be correct, for more information please see the discussion above.

4 CONCLUSIONS

From this analysis, a range of observations can be summarized below. Some of these can be important follow-up points for any future analyses that build on the current results.

- For all samples, the corresponding signal intensities are rather low. This was a concern at the beginning of the NMR study and it may be clear that the extensive sample preparation at KWR, including the combination of several fractions to achieve measurable concentrations is indeed required.
- Due to the overall low signal intensity, all spectra were processed using an exponential window function. This processing method has the advantage of increasing the signal-to-noise, however it also causes an increase in line width. This increase causes most of the scalar couplings to not be observable anymore. In case the sample concentration can be significantly increased, the information retained in the scalar couplings could also be included as an exponential windows function would no longer be necessary.
- Methanol was chosen as main solvent as there were concerns of the overall stability of the (partially) fluorinated compounds in other solvents. From the NaF reference sample preparations however, it is clear that while fluoride is partially soluble in methanol it might not be the best solvent overall, as even at low sample amounts (2-3 mg) the NaF material did not dissolve completely. A low(er) concentration limit in this solvent can be detrimental to detect all fluor species or make the samples measurable via NMR. If possible, a trail study is advised to check whether a more polar solvent such as water cannot be used in the future as the main solvent without (too much) degradation of the fluorinated species.

In this context, other studies have been performed in literature that showed that PFAS components do not degrade in MilliQ, methanol or isopropyl alcohol over a period of 30 days.

Degradation of some PFAS' components however was observed in polar aprotic solvents such as acetonitrile, acetone and dimethyl sulfoxide (DMSO) [6].

- Sample 3 is the result of a different methodology than all other treated samples and it is only here that a signal can be observed that most likely corresponds to TFA, a known product from the decomposition of PFAS. It should be doublechecked that TFA in other samples is not lost due to the work-up method e.g. liquid chromatography.
- All blanco samples show the same set of four signals that appear to correspond to linear, perfluorinated carbon chains. As these are also detected in all treated samples, care should be taken to identify a more robust method to clean the reactors and/or other containers used throughout the treatment procedures. If one would try to determine the quantitative fluor quantities of these samples, there will be an overestimation otherwise. It also further complicates the identification process of all fluorinated species in the samples as these signals could potentially overlap with or hide other, smaller fluorinated compounds' **signals**.

Report 01/2025 – February 2025

- If a follow-up study would be requested in the future, it might be a good idea to also prepare a few more concentrated samples of the original starting products. Comparison of the treated versus untreated samples in terms of NMR spectra, could potentially make it easier to identify which changes have been induced in the samples due to the applied treatment process. In this specific case, blank samples for each actual PFAS-treated sample have been included but the added value of these blanks is fairly limited compared to the more general blanco samples, i.e. they show mostly the same background signals.
- For future studies, a possible solution to make a distinction between organic and inorganic fluorine would be to record a ^{19}F - ^{13}C HMQC spectrum. This 2D spectrum would only show corresponding signals for those fluorine signals that are bound to carbon. By comparing the 1D ^{19}F with the 2D HMQC spectrum, those signals that show no corresponding 2D signal are most likely inorganic in nature. In order to make signal-to-noise issues not a problem, all samples should preferably be of significant higher concentration than those samples studied here.

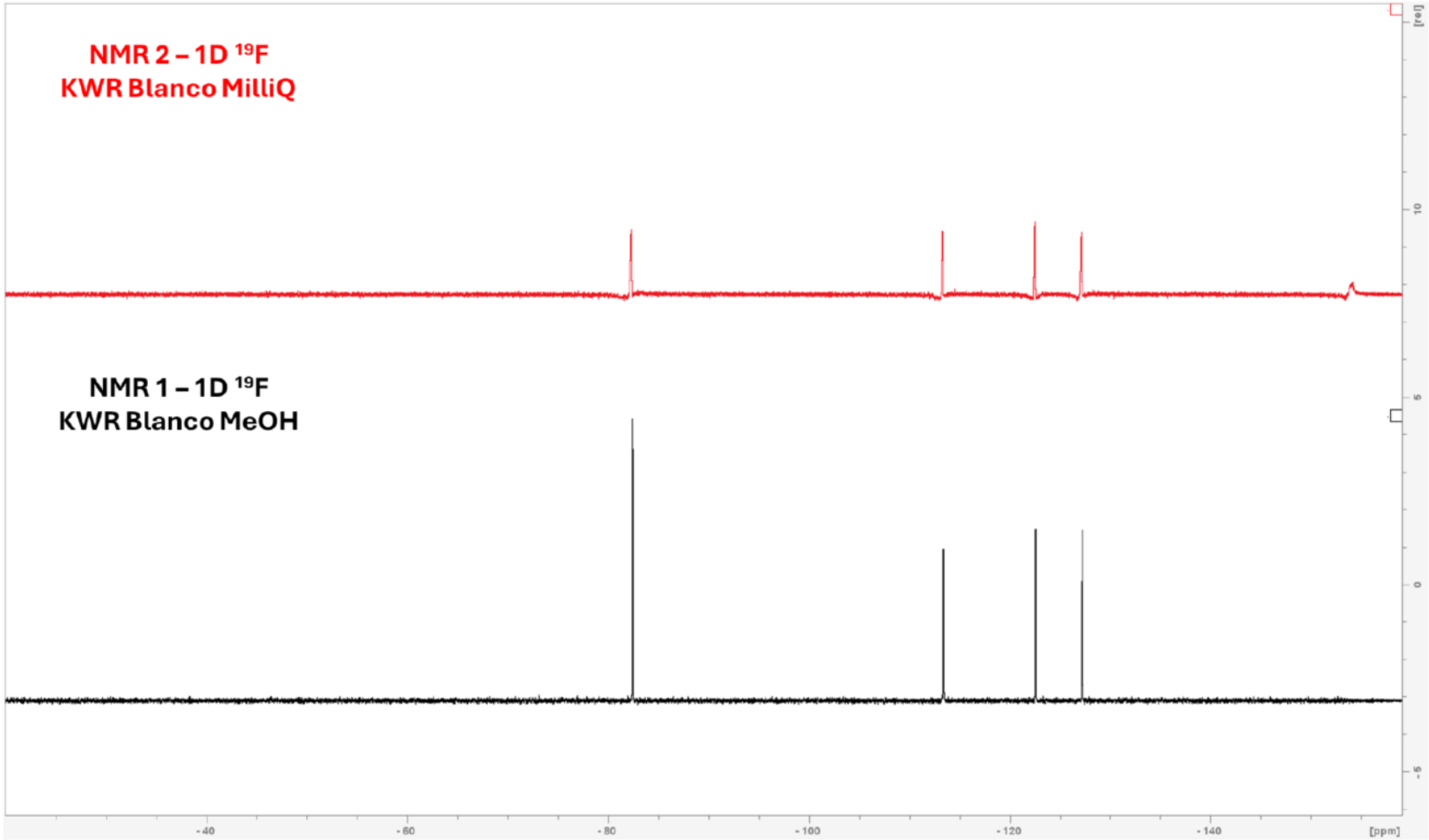


Figure 1. Comparison of 1D ¹⁹F spectra of samples NMR 1 and NMR 2 (700MHz, 298K, MeOH-d3)

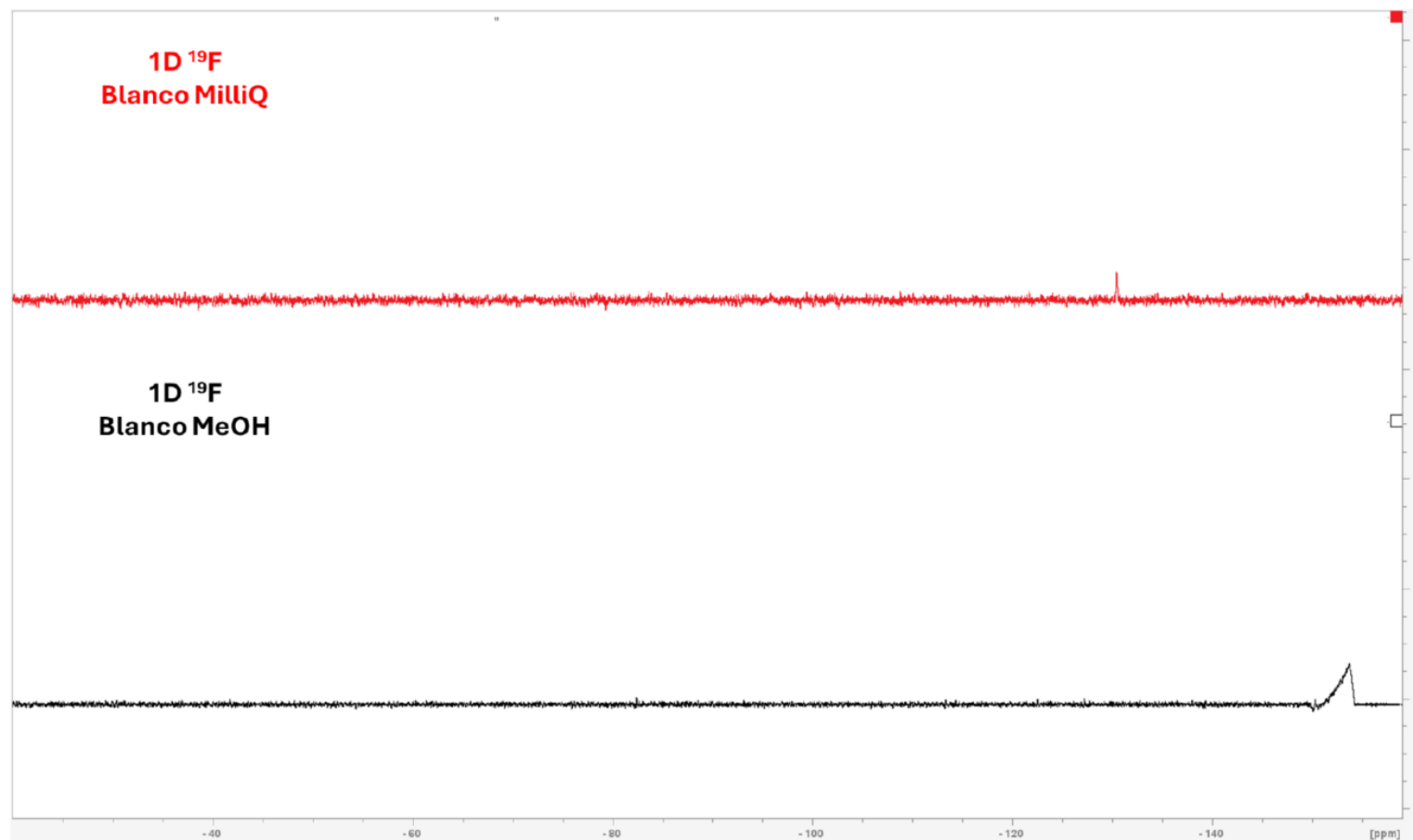


Figure 2. Comparison of $1D\ ^{19}F$ spectra of blanco samples prepared at UGent (700MHz, 298K, MeOH-d₃)

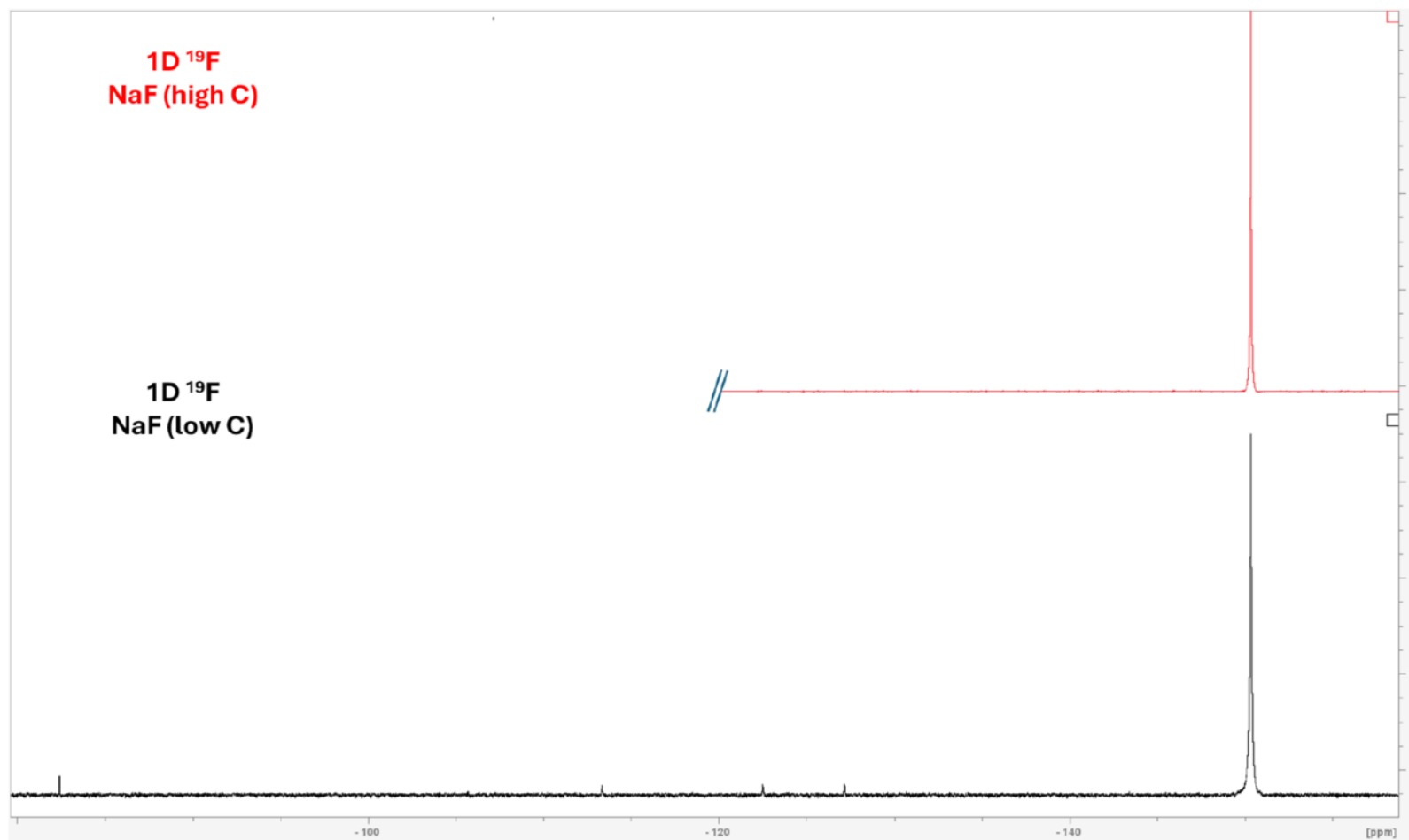


Figure 3. Comparison of $1D\ ^{19}\text{F}$ spectra of two NaF reference samples (700MHz, 298K, MeOH-d_3)³

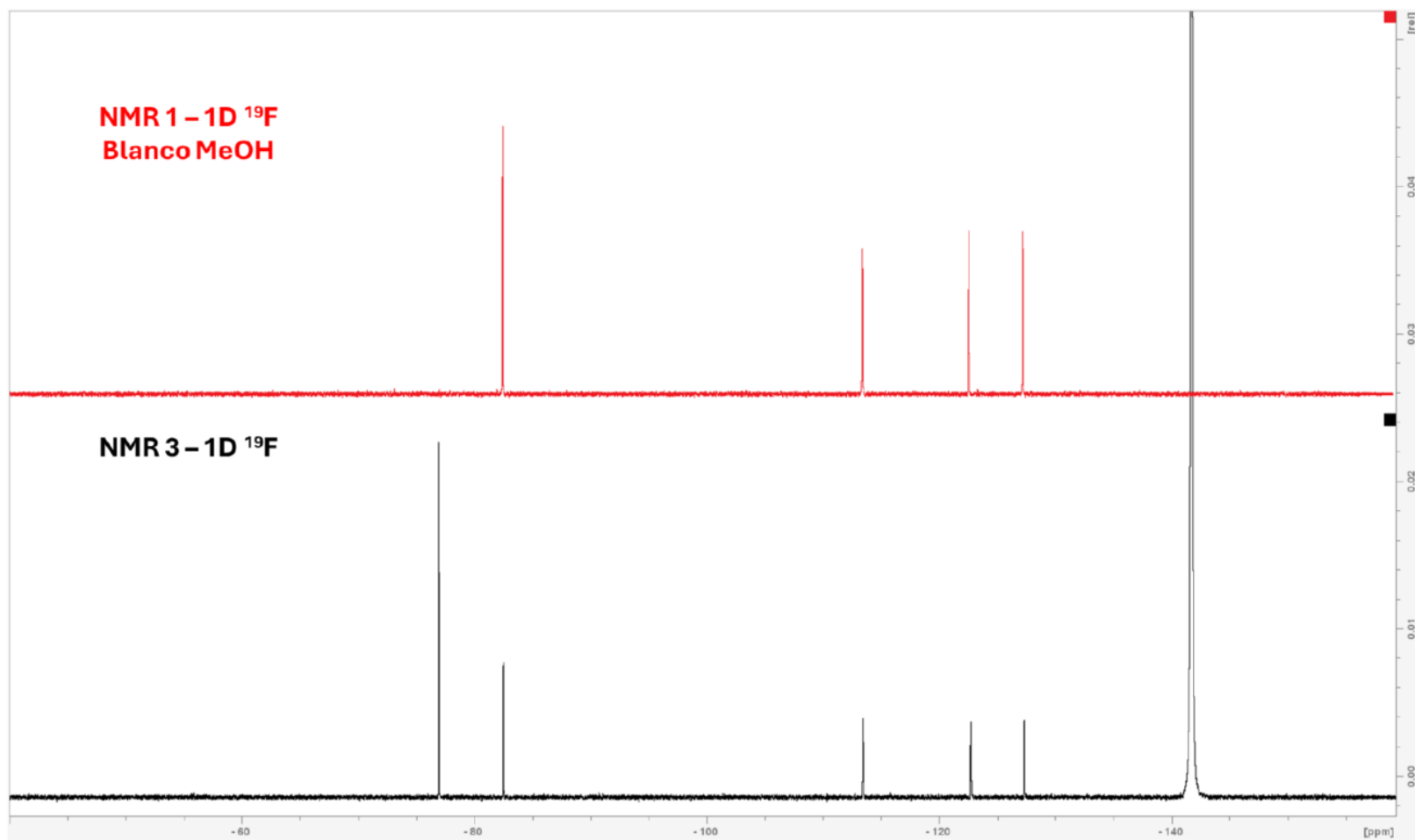


Figure 4. Comparison of 1D ${}^{19}\text{F}$ spectra of samples NMR 1 and NMR 3 (700MHz, 298K, MeOH- d_3)

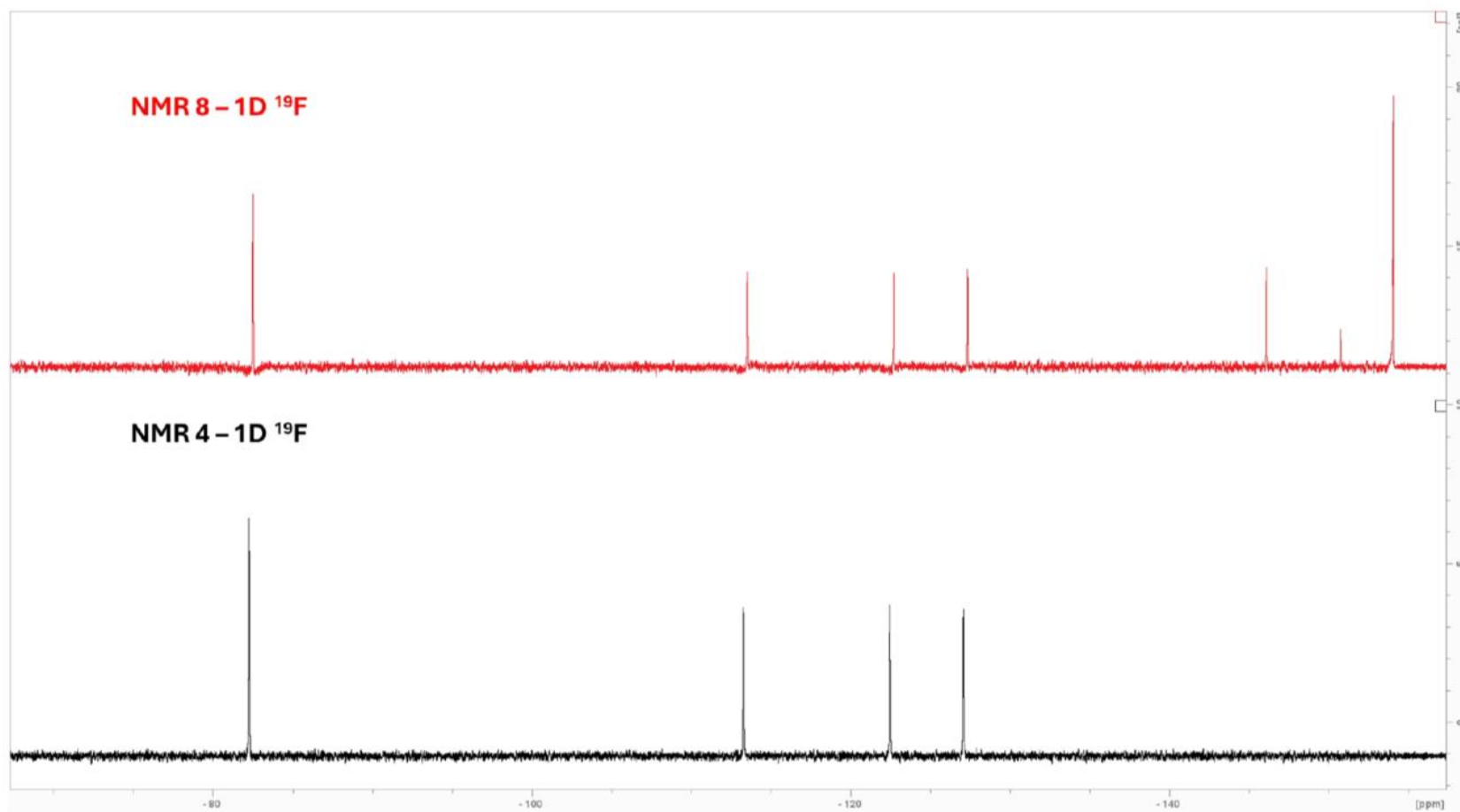


Figure 5. Comparison of 1D ^{19}F spectra of samples NMR 4 and NMR 8 (700MHz, 298K, MeOH-d₃)

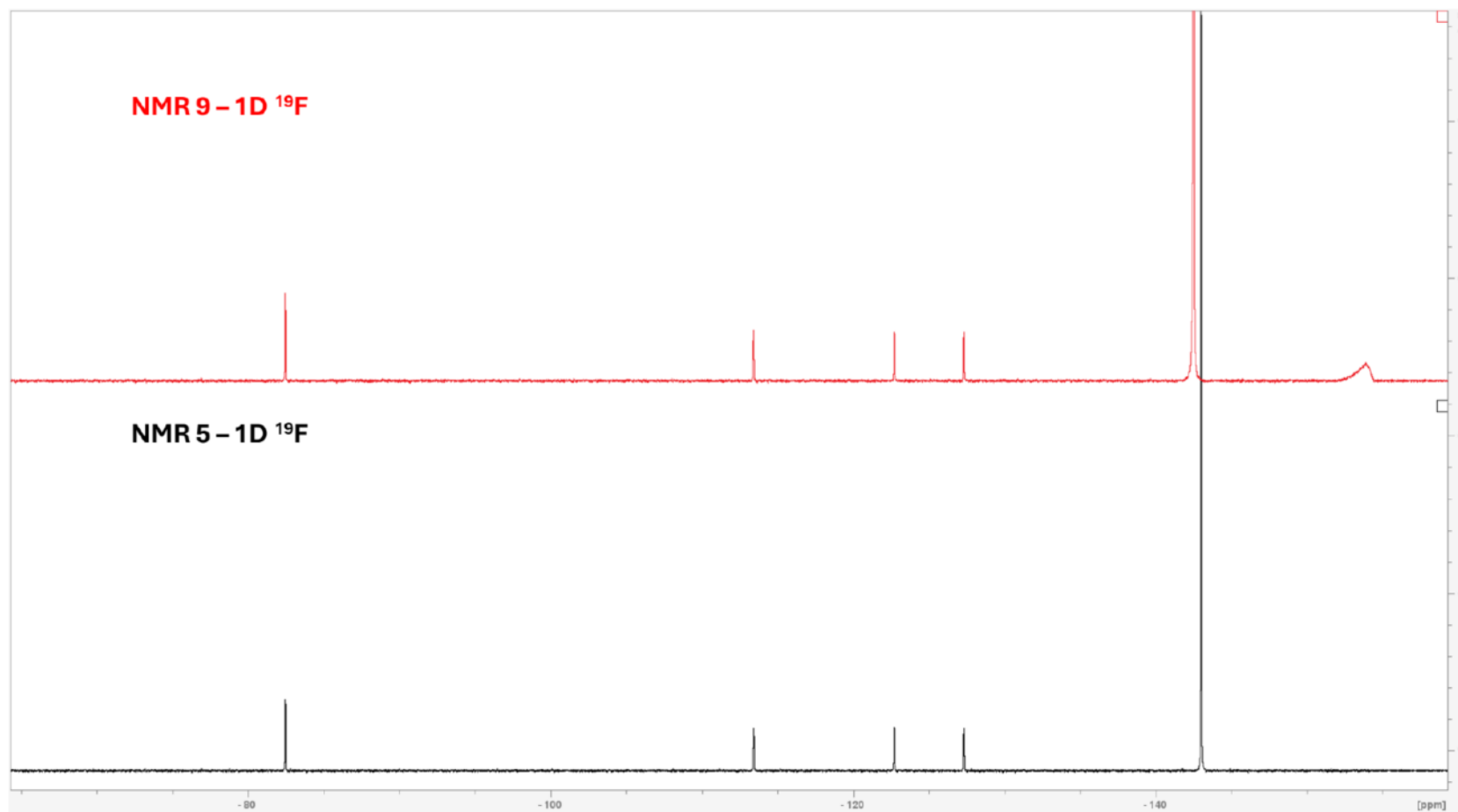


Figure 6. Comparison of 1D ^{19}F spectra of samples NMR 5 and NMR 9 (700MHz, 298K, MeOH-d₃)

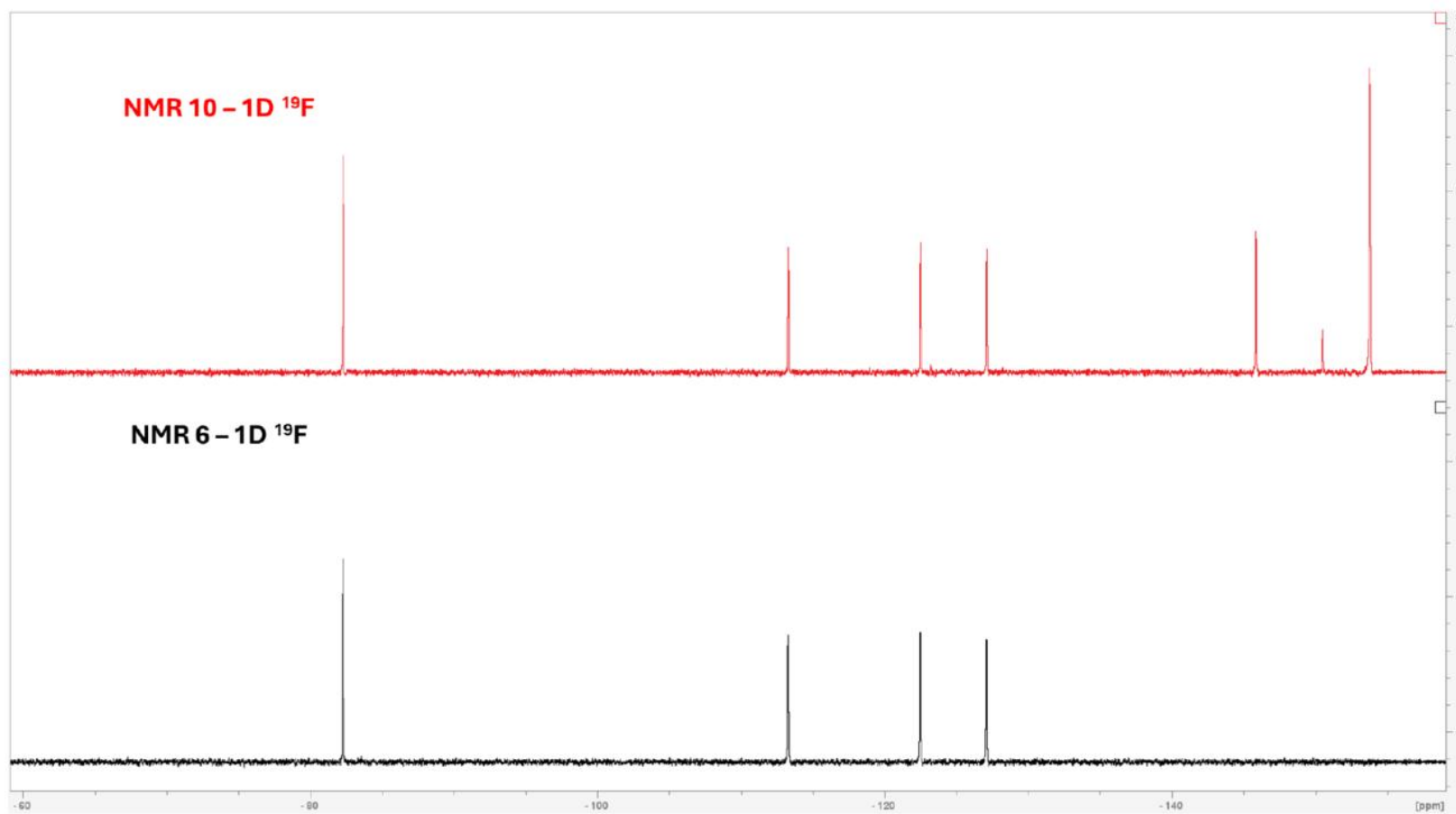


Figure 7. Comparison of 1D ${}^{19}\text{F}$ spectra of samples NMR 6 and NMR 10 (700MHz, 298K, MeOH- d_3)

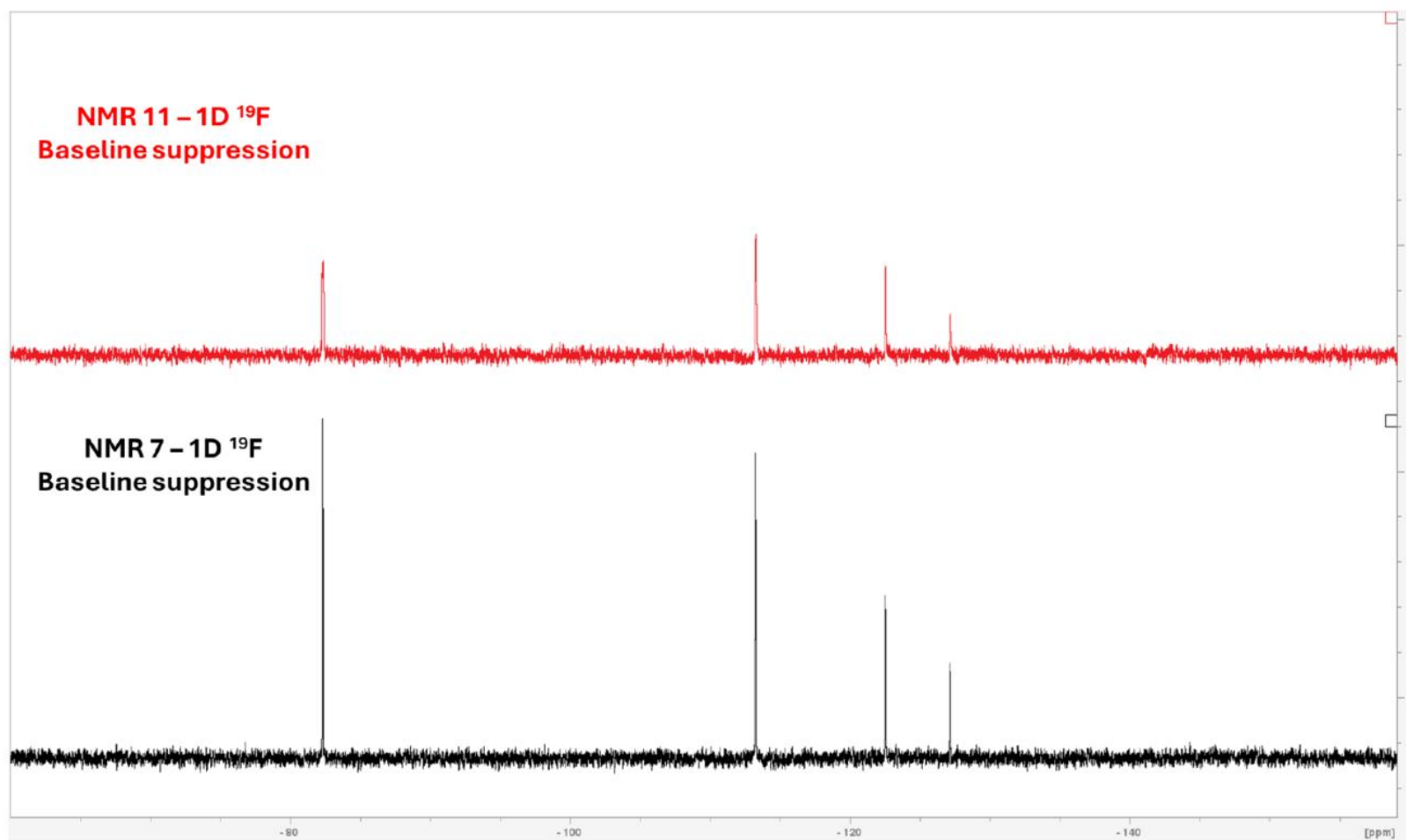


Figure 8. Comparison of 1D ^{19}F spectra of samples NMR 7 and NMR 11 (700MHz, 298K, MeOH-d₃)

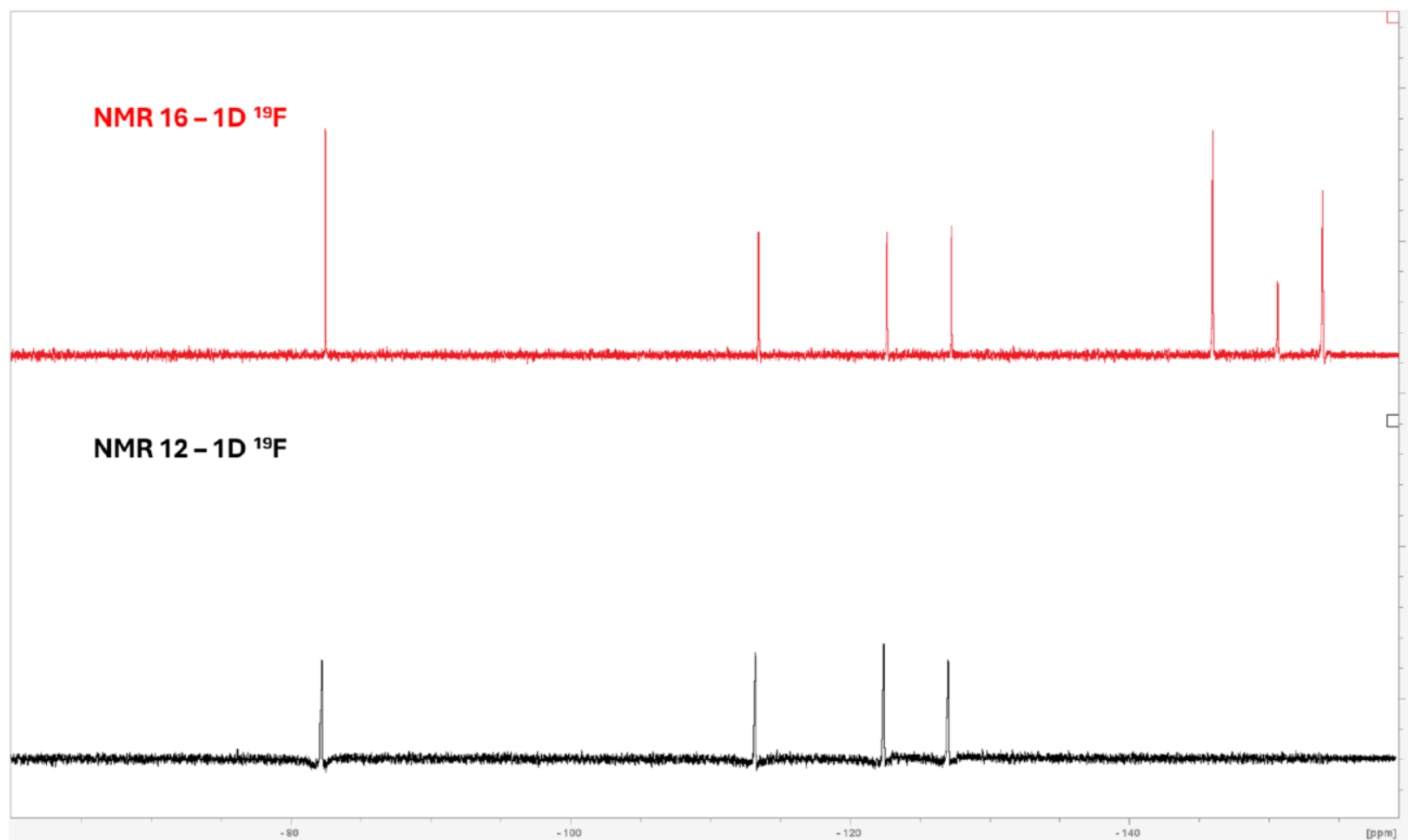


Figure 9. Comparison of 1D ${}^{19}\text{F}$ spectra of samples NMR 12 and NMR 16 (700MHz, 298K, MeOH- d_3)

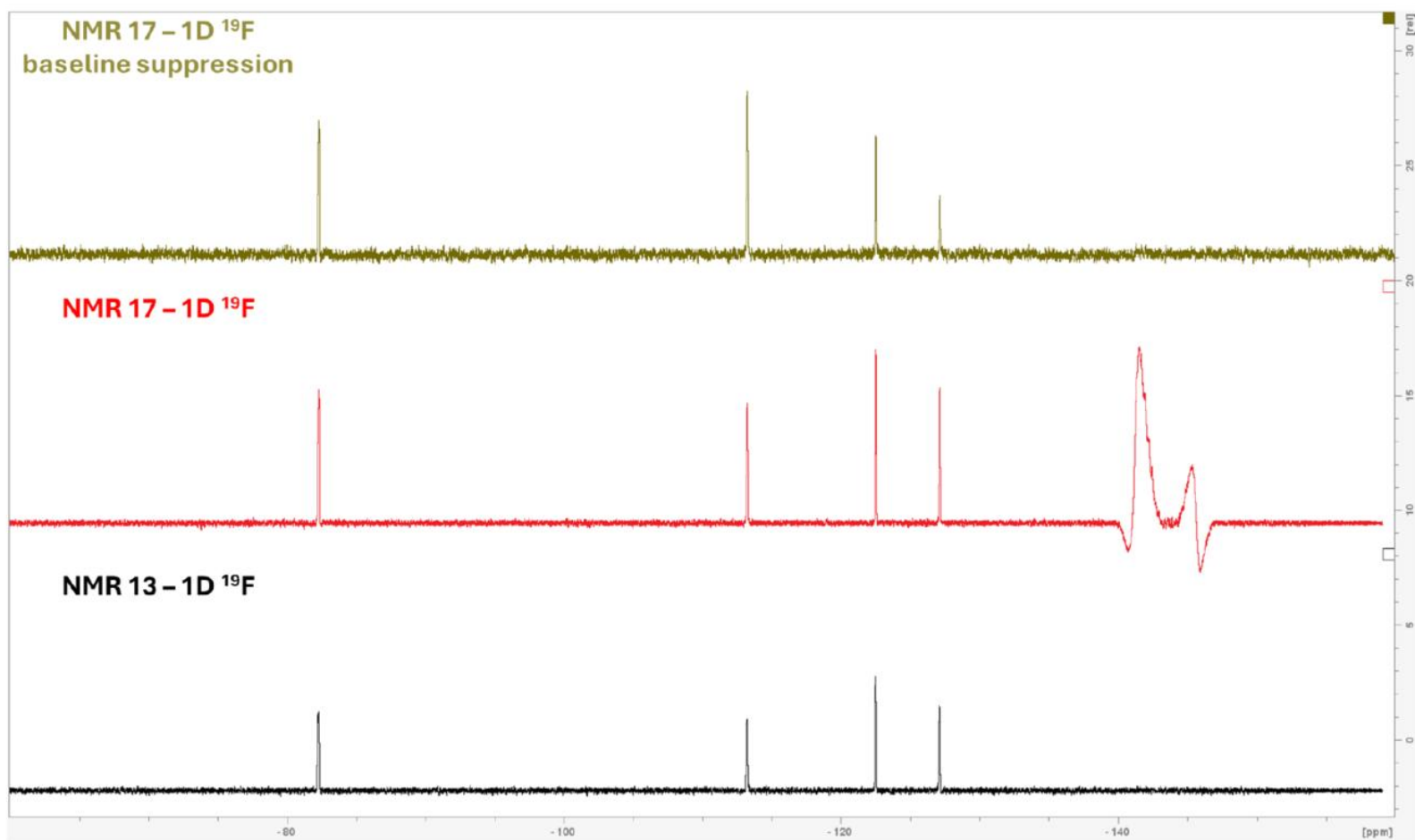


Figure 10. Comparison of 1D ^{19}F spectra of samples NMR 13 and NMR 17 (700MHz, 298K, MeOH- d_3)

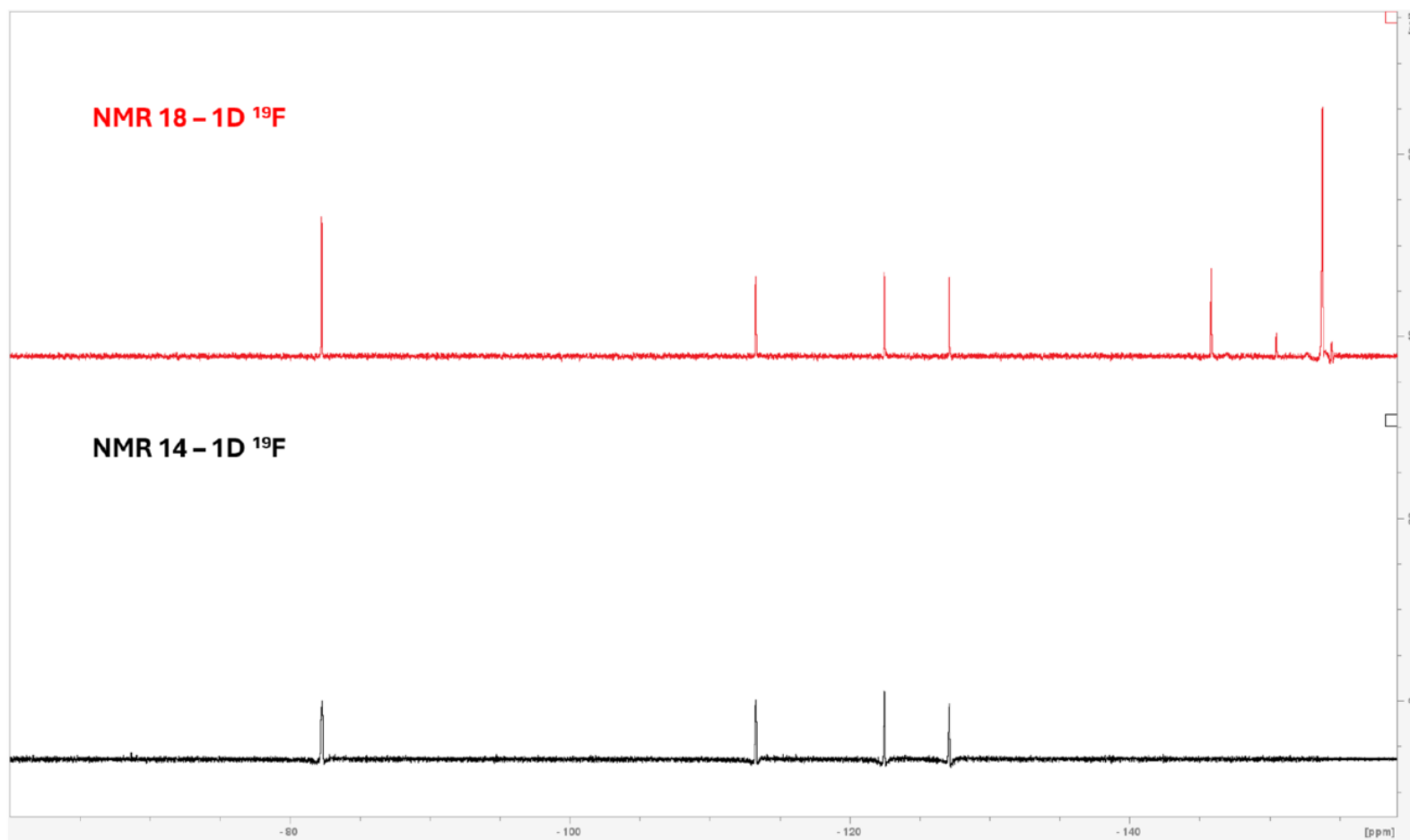


Figure 11. Comparison of 1D ${}^{19}\text{F}$ spectra of samples NMR 14 and NMR 18 (700MHz, 298K, MeOH-d₃)

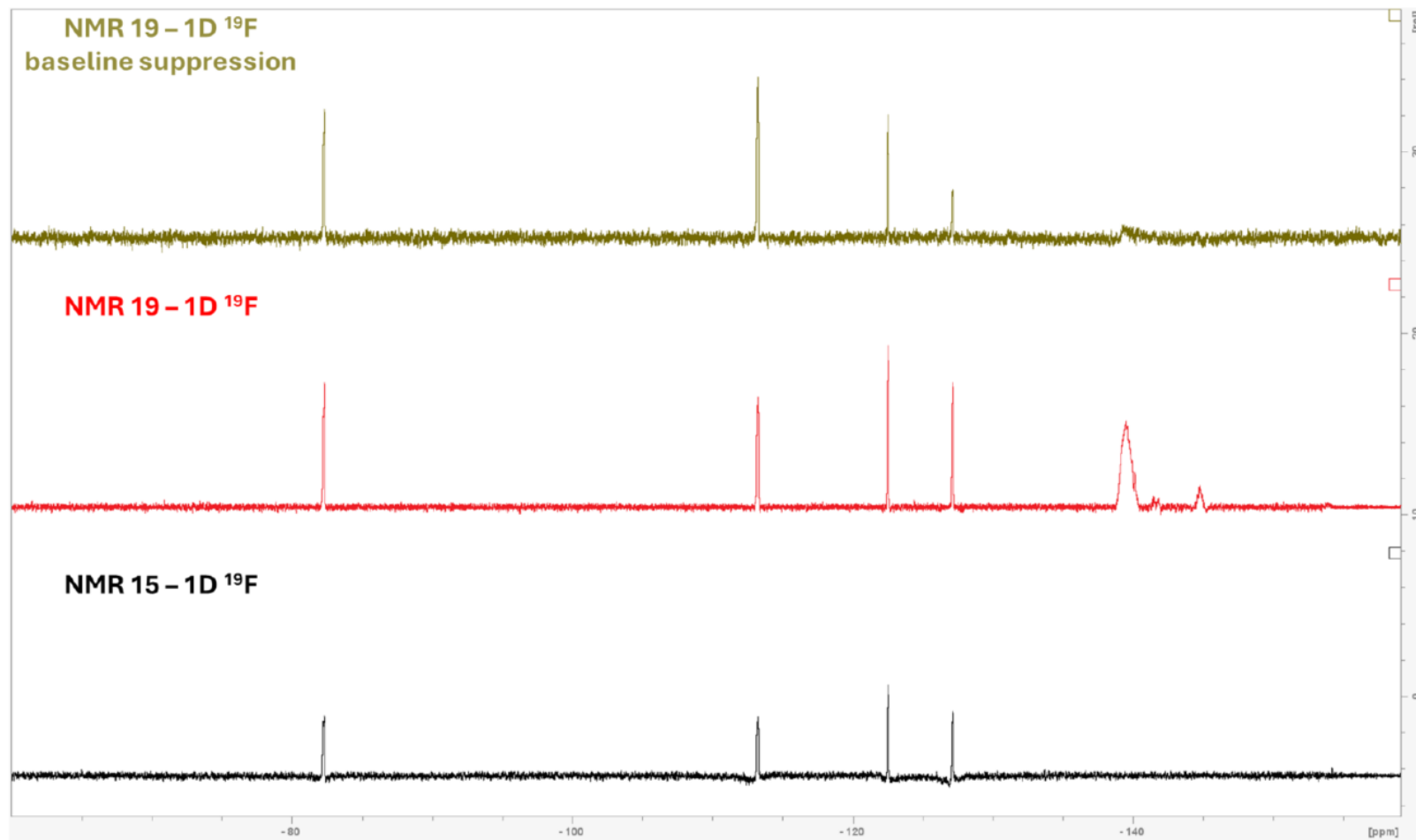


Figure 12. Comparison of 1D ^{19}F spectra of samples NMR 15 and NMR 19 (700MHz, 298K, MeOH- d_3)

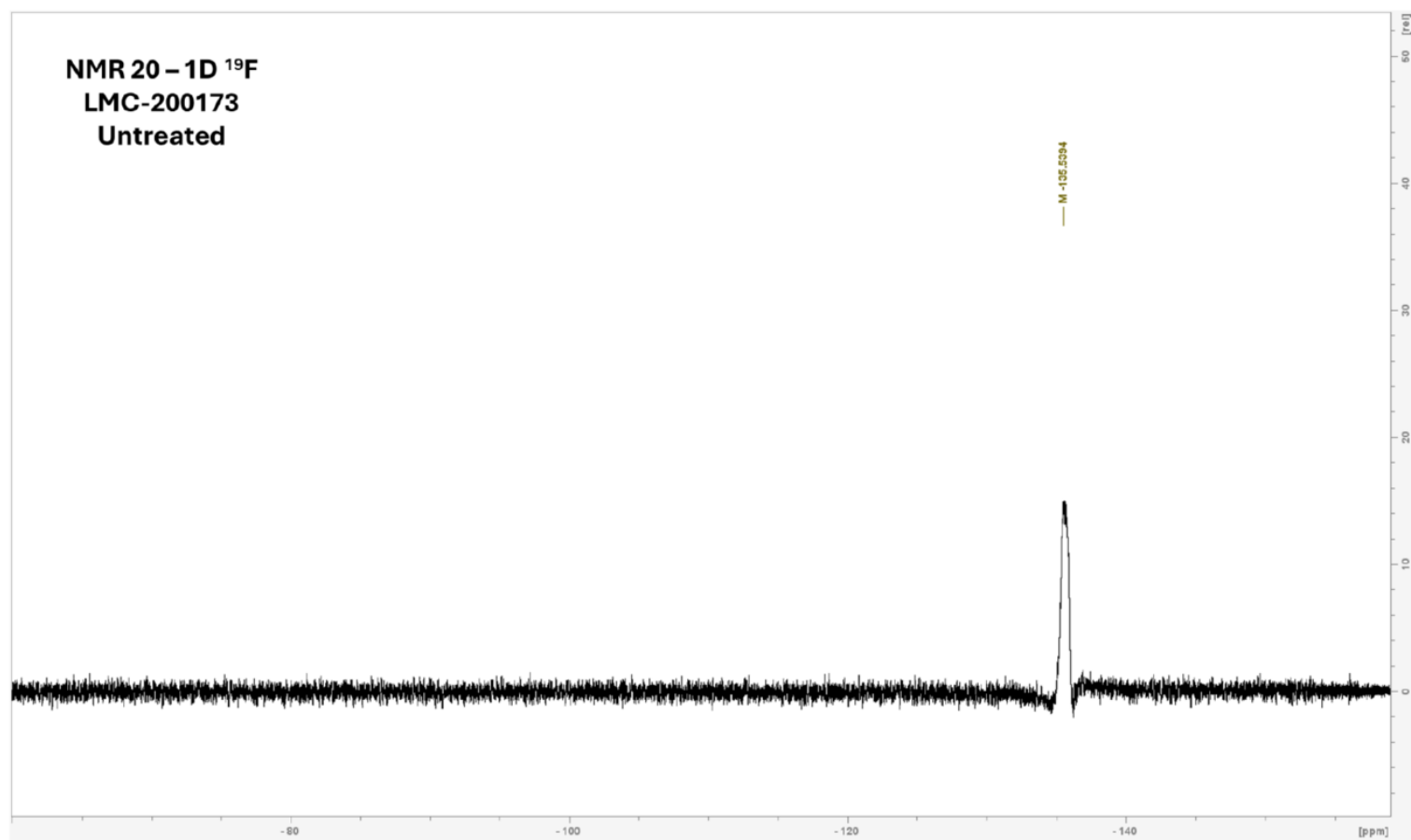


Figure 13. 1D ^{19}F spectrum of sample LMC-200173 that was untreated (700MHz, 298K, MeOH-d₃)

6 REFERENCES

1. Harris, R. K., Becker, E. D., de Cabral Menezes, S. M., Granger, P., Hoffman, R. E., & Zilm, K. W. (2008). Further Conventions for NMR shielding and chemical shifts (IUPAC recommendations 2008). *Magnetic Resonance in Chemistry*.
<https://doi.org/10.1002/mrc.2225>
2. *Hans Reich's Organic Chemistry Info/Data*. (n.d.). Retrieved March 2, 2021, from
<https://organicchemistrydata.org/hansreich/>
3. Claude H. Dungan, & John R. Van Wazer. (n.d.). *19F*. Compiled by Indiana University NMR Facility. Retrieved March 6, 2025, from <https://nmr.chem.ucsb.edu/docs/19Fshifts.html>
4. Camdzic, D., Dickman, R. A., Joyce, A. S., Wallace, J. S., Ferguson, P. L., & Aga, D. S. (2023). *Analytical Chemistry*, 95(13), 5484–5488.
https://doi.org/10.1021/ACS.ANALCHEM.2C05354/ASSET/IMAGES/LARGE/AC2C05354_0002.JPEG
5. Lewis, R. E., Huang, C. H., White, J. C., & Haynes, C. L. (2023). *ACS Nanoscience Au*, 3(5), 408–417.
https://doi.org/10.1021/ACSNANOSCIENCEAU.3C00022/ASSET/IMAGES/LARGE/NG3C00022_0009.JPEG
6. Zhang, C., McElroy, A. C., Liberatore, H. K., Alexander, N. L. M., & Knappe, D. R. U. (2021). *Environmental Science & Technology*, 56(10), 6103.
<https://doi.org/10.1021/ACS.EST.1C03979>

X NTS-data

Tabel X-1 geeft de resultaten (gedetecteerde features) van de C18 Non Target Screening voor de continue vergaste monsters. Alle gedetecteerde features komen ook voor in de diverse ANA samples. Features worden aangemerkt als mogelijk PFAS bijproduct wanneer de $m/C > 30$ en $ratio > 5$ en $p\text{-value} < 0.05$. Er zijn geen PFAS verbindingen gedetecteerd.

Tabel X-2 geeft de resultaten (gedetecteerde features) van de C18 Non Target Screening voor het batch geoxideerde monster. Veel van de gedetecteerde features komen ook voor in de diverse ANA samples. Features worden aangemerkt als mogelijk PFAS bijproduct wanneer de $m/C > 30$ en $ratio > 5$ en $p\text{-value} < 0.05$. Er zijn geen PFAS verbindingen gedetecteerd.

Tabel X-3 geeft de resultaten (gedetecteerde features) van de Ultra korte keten Non Target Screening voor de continue vergaste monsters. Features worden aangemerkt als mogelijk PFAS bijproduct wanneer de $m/C > 30$ en $ratio > 5$ en $p\text{-value} < 0.05$. Er zijn geen PFAS verbindingen gedetecteerd.

Tabel X-4 geeft de resultaten (gedetecteerde features) van de Ultra korte keten Non Target Screening voor het batch geoxideerde monster. Veel van de gedetecteerde features komen ook voor in de diverse ANA samples. Features worden aangemerkt als mogelijk PFAS bijproduct wanneer de $md/C > 30$ en $ratio > 5$ en $p\text{-value} < 0.05$. Er is één fluorhoudende stof gedetecteerd met een $m/C > 30$. Verbinding met MW 306.0300 met brutoformule $C_8H_7F_9O_2$. Daarnaast zijn 4 verbindingen gedetecteerd (MW 237.9486, 239.9278, 328.9133, 249.9404) met een m/C ratio > 30 , waarvoor geen brutoformule kan worden vastgesteld. Het kan niet worden vastgesteld of dit mogelijk PFAS verbindingen zijn.

Tabel X-1 Gedetecteerde features in de continue vergaste monsters met C18-NTS

Formula	RT [min]	Calc. MW	m/z	Area (Max.)	eC	m/C	md/C	F	maxF (EC)	maxF (CS)	maxF (ML)	Mass Defect: Standard MD	Mass Defect: Relative MD	Mass Defect: Kendrick MD [C F2]	Class Coverage: PFAS General from FluoroMatch Suite	Class Coverage: PFAS Fine signature fragment_lib	Reference Ion
C24H25ClN6O2	13,43	464,1733	463,1660	1007241	19,7	23,57	0,009	0	6	0	0	0,173	373	0,203	0	0	[M-H]-1
C15H22O6	4,57	298,1415	297,1342	815140	14,6	20,42	0,010	0	4	3	0	0,142	475	0,161	0	0	[M-H]-1
C13H19FN2O3	9,06	270,1386	269,1313	416358	10,7	25,19	0,013	1	2	1	0	0,139	513	0,156	0	0	[M-H]-1
	18,31	486,2905	485,2832	4788437	28,7	16,97	0,010	0	5	0	0	0,291	597	0,322	0	0	[M-H]-1
C10H8O	6,38	144,0575	143,0502	729825	7,9	18,20	0,007	0	0	0	0	0,057	399	0,067			[M-H]-1

Vervolg Tabel X-1 Gedetecteerde features in de continue vergaste monsters met C18-NTS

Formula	ANA-1	ANA-2	ANA-3	ANA-4	ANA-start	BNT-55secRT	BNT-55secRT-KOH	BNT-130secRT	BNT-130secRT-KOH	BNT-IPA-55secRT	BNT-IPA-55secRT-KOH	BNT-IPA-130secRT	BNT-IPA-130secRT-KOH	MQW-BNT	MQW-BNT-IPA
C24H25ClN6O2	41929	38807	24946	73333	14506	5276	5260	5100	5220	378643	5194	67404	5235	5132	5256
C15H22O6	41458	24538	26439	44400	27605	18943	18061	17687	14846	151778	11238	57293	10111	15282	11258
C13H19FN2O3	25516	5637	5632	66396	5695	10766	5590	5536	5559	5599	6358	5618	7046	11568	5631
	616846	122996	210432	652363	1376701	124042	1664159	163422	4016526	38217	3216817	12170	3237983	487055	983364
C10H8O	68601	100919	8567	18149	652035	90974	93624	252889	3318	39946	38730	355993	58581	3317	3276

Vervolg Tabel X-1 Gedetecteerde features in de continue vergaste monsters met C18-NTS

Formula	MQW-PFAS	MQW-PFAS-IPA	PFAS-55secRT	PFAS-55secRT-KOH	PFAS-130secRT	PFAS-130secRT-KOH	PFAS-IPA-55secRT	PFAS-IPA-55secRT-KOH	PFAS-IPA-130secRT	PFAS-IPA-130secRT-KOH	PFAS-OX
C24H25ClN6O2	13118	7583	659542	5322	274581	5186	942424	5158	467891	5140	5225
C15H22O6	23937	18229	547408	25520	136116	19886	670980	20465	316173	16036	20323
C13H19FN2O3	147825	119007	118984	5599	7254	5676	403651	10045	135611	12290	5599
	709446	812055	551069	4352298	204933	3484636	576823	3101940	630966	2751796	4554786
C10H8O	3263	3278	48736	3328	29932	3310	240654	152802	35411	3333	3387

Vervolg Tabel X-1 Gedetecteerde features in de continue vergaste monsters met C18-NTS

Formula	Group CV [%]: ANA-1	Group CV [%]: ANA-2	Group CV [%]: ANA-3	Group CV [%]: ANA-4	Group CV [%]: ANA- start	Group CV [%]: BNT- 55secRT	Group CV [%]: BNT- 55secRT- KOH	Group CV [%]: BNT- 130secRT	Group CV [%]: BNT- 130secRT- KOH	Group CV [%]: BNT-IPA- 55secRT	Group CV [%]: BNT-IPA- 55secRT- KOH	Group CV [%]: BNT-IPA- 130secRT	Group CV [%]: BNT-IPA- 130secRT- KOH	Group CV [%]: MQW- BNT	Group CV [%]: MQW-BNT- IPA
C24H25ClN6O2	42,89	35,60	9,43	36,84	72,93	77,33	1,02	2,00	0,65	36,36	1,34	18,18	1,69	0,85	0,43
C15H22O6	57,60	39,53	50,14	53,18	34,07	38,18	31,62	29,95	29,85	54,77	9,69	12,23	23,91	14,05	20,89
C13H19FN2O3	10,29	0,63	0,85	7,20	0,63	9,78	1,93	0,83	0,78	0,33	7,41	1,97	17,67	20,97	2,22
	10,66	61,30	19,72	9,48	76,64	9,80	9,40	11,92	10,42	59,85	10,33	24,32	12,24	6,51	5,66
C10H8O	12,31	13,26	23,59	7,36	13,28	10,74	4,29	5,71	7,90	26,07	12,38	2,29	4,82	1,62	1,05

Vervolg Tabel X-1 Gedetecteerde features in de continue vergaste monsters met C18-NTS

Formula	Group CV [%]: MQW-PFAS	Group CV [%]: MQW-PFAS- IPA	Group CV [%]: PFAS- 55secRT	Group CV [%]: PFAS- 55secRT-KOH	Group CV [%]: PFAS- 130secRT	Group CV [%]: PFAS- 130secRT-KOH	Group CV [%]: PFAS-IPA- 55secRT	Group CV [%]: PFAS-IPA- 55secRT-KOH	Group CV [%]: PFAS-IPA- 130secRT	Group CV [%]: PFAS-IPA- 130secRT-KOH	Group CV [%]: PFAS-OX
C24H25ClN6O2	62,00	19,68	1,61	0,44	69,44	1,01	35,34	1,54	74,66	1,65	1,01
C15H22O6	17,76	13,62	42,64	15,38	84,77	16,27	53,86	70,96	83,97	1,56	22,91
C13H19FN2O3	1,26	1,40	13,00	1,19	13,19	9,64	8,48	21,42	63,90	10,64	1,03
	6,82	3,70	10,47	9,63	7,89	8,11	4,59	2,29	61,47	9,19	9,45
C10H8O	3,84	1,18	4,10	1,06	13,08	1,95	2,78	6,44	128,75	7,64	2,23

Vervolg Tabel X-1 Gedetecteerde features in de continue vergaste monsters met C18-NTS

Formula	Ratio: (PFAS-55secRT) / (BNT-55secRT)	Ratio: (PFAS-55secRT-KOH) / (BNT-55secRT-KOH)	Ratio: (PFAS-130secRT) / (BNT-130secRT)	Ratio: (PFAS-130secRT-KOH) / (BNT-130secRT-KOH)	Ratio: (PFAS-IPA-55secRT) / (BNT-IPA-55secRT)	Ratio: (PFAS-IPA-55secRT-KOH) / (BNT-IPA-55secRT-KOH)	Ratio: (PFAS-IPA-130secRT) / (BNT-IPA-130secRT)	Ratio: (PFAS-IPA-130secRT-KOH) / (BNT-IPA-130secRT-KOH)	Ratio: (MQW-PFAS) / (MQW-BNT)	Ratio: (MQW-PFAS-IPA) / (MQW-BNT-IPA)	Ratio: (PFAS-OX) / (MQW-PFAS)
C24H25ClN6O2	125,0	1,0	53,8	1,0	2,5	1,0	6,9	1,0	2,6	1,4	0,4
C15H22O6	28,9	1,4	7,7	1,3	4,4	1,8	5,5	1,6	1,6	1,6	0,8
C13H19FN2O3	11,1	1,0	1,3	1,0	72,1	1,6	24,1	1,7	12,8	21,1	0,0
	4,4	2,6	1,3	0,9	15,1	1,0	51,8	0,9	1,5	0,8	6,4
C10H8O	0,5	0,0	0,1	1,0	6,0	3,9	0,1	0,1	1,0	1,0	1,0

Vervolg Tabel X-1 Gedetecteerde features in de continue vergaste monsters met C18-NTS

Formula	P-value: (PFAS- 55secRT) / (BNT- 55secRT)	P-value: (PFAS- 55secRT-KOH) / (BNT- 55secRT-KOH)	P-value: (PFAS- 130secRT) / (BNT- 130secRT)	P-value: (PFAS- 130secRT-KOH) / (BNT- 130secRT-KOH)	P-value: (PFAS-IPA- 55secRT) / (BNT-IPA- 55secRT)	P-value: (PFAS-IPA-55secRT- KOH) / (BNT-IPA- 55secRT-KOH)	P-value: (PFAS-IPA-130secRT) / (BNT-IPA- 130secRT)	P-value: (PFAS-IPA-130secRT- KOH) / (BNT-IPA- 130secRT-KOH)	P-value: (MQW-PFAS) / (MQW- BNT)	P-value: (MQW-PFAS- IPA) / (MQW- BNT-IPA)	P-value: (PFAS-OX) / (MQW-PFAS)
C24H25ClN6O2	2,5E-12	1	1,09E-08	1	0,968312	1	0,373543	1	0,52341	1	0,55203
C15H22O6	2,48E-05	1	0,075591	1	0,366617	1	0,917903	1	0,999986	0,999723	1
C13H19FN2O3	6,98E-07	1	0,999999	1	1E-15	0,999994	1,5E-06	0,968642	2,26E-08	2,67E-10	2,41E-11
	0,075853	0,796832	1	1	2,26E-06	1	5,43E-08	1	0,999999	1	0,004971
C10H8O	0,602924	1E-15	8,95E-11	1	5,8E-08	1,84E-05	1,33E-07	1E-15	1	1	1

Tabel X-2 Gedetecteerde features in het batch geoxideerde monster met C18-NTS

Formula	RT [min]	Calc. MW	m/z	Area (Max.)	eC	m/C	md/C	F	maxF (EC)	maxF (CS)	maxF (ML)	Mass Defect: Standard MD	Mass Defect: Relative MD	Mass Defect: Kendrick MD [C F2]	Class Coverage: PFAS General from FluoroMatch Suite	Class Coverage: PFAS Fine signature fragment_lib	Reference Ion
C14H28O2	17,99	228,2091	227,2019	42508015	14,1	16,18	0,015	0	0	0	0	0,209	916	0,224			[M-H]-1
C12H10O	7,62	170,0732	169,0659	38933474	12,3	13,85	0,006	0	0	0	0	0,073	430	0,084	0	0	[M-H]-1
C13H8O2	6,05	196,0526	195,0453	10984252	12,9	15,25	0,004	0	0	0	0	0,053	268	0,065	0	0	[M-H]-1
C14H10O	9,26	194,0732	193,0659	7539684	14,0	13,89	0,005	0	0	0	0	0,073	377	0,086	0	0	[M-H]-1
C13H8O2	6,72	196,0525	195,0452	6529836	13,0	15,10	0,004	0	0	0	0	0,052	268	0,065	0	0	[M-H]-1
C25H36N4O3	18,31	486,2905	485,2832	4788437	28,7	16,97	0,010	0	5	0	0	0,291	597	0,322	0	0	[M-H]-1
C20H32O6	14,07	368,2197	367,2125	2823159	19,9	18,53	0,011	0	3	0	0	0,220	597	0,243	0	0	[M-H]-1
C13H9NO	5,07	195,0685	194,0612	2790892	12,5	15,64	0,005	0	0	0	0	0,068	351	0,081	0	0	[M-H]-1
C22H26O8	6,24	418,1628	417,1556	2000780	21,9	19,14	0,007	0	4	3	0	0,163	389	0,190	0,12	0	[M-H]-1
C26H29FO2	17,99	392,2154	391,2081	1159494	18,2	21,58	0,012	1	6	1	0	0,215	549	0,240	0	0	[M-H]-1
C14H22O2	14,07	222,1619	221,1546	929184	13,6	16,34	0,012	0	0	0	0	0,162	729	0,176	0	0	[M-H]-1
C9H10O2	4,64	150,0680	149,0608	753512	9,3	16,17	0,007	0	0	0	0	0,068	453	0,078			[M-H]-1
C20H32O6	8,65	368,2197	367,2124	665296	19,8	18,64	0,011	0	4	0	0	0,220	597	0,243	0	0	[M-H]-1
C10H12O2	5,53	164,0837	163,0764	651663	8,8	18,65	0,010	0	0	0	0	0,084	510	0,094	0	0	[M-H]-1
C9H10O2	4,97	150,0681	149,0608	494366	9,9	15,20	0,007	0	0	0	0	0,068	453	0,078			[M-H]-1
C28H19P	17,88	386,1227	385,1154	403324	17,3	22,27	0,007	0	7	0	0	0,123	318	0,147	0	0	[M-H]-1

C11H8N2	4,85	168,0687	167,0615	380050	10,3	16,34	0,007	0	0	0	0	0,069	409	0,079	0	0	[M-H]-1
C13H18O3	4,48	222,1255	221,1183	368128	12,6	17,69	0,010	0	2	0	0	0,126	565	0,140	0	0	[M-H]-1
C23H32O8	6,21	436,2097	435,2024	234991	24,9	17,52	0,008	0	6	3	0	0,210	481	0,238	0	0	[M-H]-1
C15H11NO2	7,01	237,0749	236,0676	220380	11,2	21,11	0,007	0	2	0	0	0,075	316	0,090	0	0	[M-H]-1
C9H10O2	4,82	150,0680	149,0608	201971	5,7	26,30	0,012	0	0	0	0	0,068	453	0,078			[M-H]-1
C12H10O2	5,44	186,0681	185,0609	168225	13,6	13,64	0,005	0	0	2	0	0,068	366	0,080	0	0	[M-H]-1
C57H44	19,02	728,3463	727,3390	148542	38,0	19,17	0,009	0	5	0	0	0,346	475	0,393	0	0	[M-H]-1

Vervolg Tabel X-2 Gedetecteerde features in het batch geoxideerde monster met C18-NTS

Formula	ANA-1	ANA-2	ANA-3	ANA-4	ANA-start	BNT-55secRT	BNT-55secRT-KOH	BNT-130secRT	BNT-130secRT-KOH	BNT-IPA-55secRT	BNT-IPA-55secRT-KOH	BNT-IPA-130secRT	BNT-IPA-130secRT-KOH	MQW-BNT	MQW-BNT-IPA
C14H28O2	4473711	4175216	3875056	3859277	4793850	5054952	23375337	4180375	41553252	4546640	20131422	3698754	20593784	4643873	4296958
C12H10O	2651275	208646	131679	67335	36780013	1384003	858640	2731685	655717	149332	94666	224637	168529	5378	33876
C13H8O2	1241827	75560	57260	11156	10494759	707383	381487	506009	117888	22632	16973	51737	36893	3509	3538
C14H10O	1506920	408913	184894	233235	7090247	1551438	1205074	2038696	813077	243021	178911	302468	233874	7091	7155
C13H8O2	575964	56890	39043	5161	6310873	362444	200053	234854	63302	16849	9729	15806	11245	4325	4287
C25H36N4O3	616846	122996	210432	652363	1376701	124042	1664159	163422	4016526	38217	3216817	12170	3237983	487055	983364
C20H32O6	25967	27904	33527	24282	29734	69860	1507597	97235	1707882	27893	1404760	29073	1390153	106742	64360
C13H9NO	82938	3495	2459	2406	2668152	131036	34416	25858	2785	3944	2359	2355	2404	2445	2402
C22H26O8	157969	15475	34287	35617	1827120	93382	95972	80916	122615	33515	88061	28092	64153	23609	12617
C26H29FO2	101890	86549	85854	89853	92231	112844	621151	99593	1127174	78694	540797	74892	574634	109964	95237
C14H22O2	27273	25079	31703	32918	30289	41997	478157	47961	540700	58149	404546	33564	369916	57928	45702
C9H10O2	12079	5729	3748	3813	37872	11675	6618	3840	3864	11420	9963	8625	8680	4482	3601
C20H32O6	30275	33488	29438	28247	40457	43168	165394	40172	308655	52759	217437	40395	224200	36338	40045
C10H12O2	5806	5817	5756	5798	11487	9880	10652	13919	8814	5785	5827	5747	5702	7080	5780
C9H10O2	2979	4850	5389	3833	11606	9570	8119	6645	7540	10504	7410	14261	3646	6893	2724
C28H19P	27675	32298	30239	39290	21398	35234	55219	43472	24957	26714	29087	26956	36655	40347	34081
C11H8N2	2731	2615	2697	2665	2757	2657	2616	2654	2680	2597	2641	2603	2628	2628	2649
C13H18O3	3073	3006	2976	2932	8389	3118	8537	3121	7640	2777	3176	2776	2804	3163	2808
C23H32O8	3059	3020	2984	2994	3045	2947	3003	2984	2968	3297	2966	2973	2961	3001	3007
C15H11NO2	3759	3723	3746	3812	3823	3725	3729	3748	3753	3663	3743	3751	3706	3873	3816

C9H10O2	3536	4456	3386	3890	7487	13852	4423	4635	4576	5576	3462	4705	3367	4002	3380
C12H10O2	35981	10264	11629	2961	159344	42520	25978	39909	9872	4831	13787	6695	4746	2611	2565
C57H44	4576	11204	8046	2666	2838	2913	19737	2652	21575	2262	29526	3496	37807	2566	2562

Vervolg Tabel X-2 Gedetecteerde features in het batch geoxideerde monster met C18-NTS

Formula	MQW-PFAS	MQW-PFAS-IPA	PFAS-55secRT	PFAS-55secRT-KOH	PFAS-130secRT	PFAS-130secRT-KOH	PFAS-IPA-55secRT	PFAS-IPA-55secRT-KOH	PFAS-IPA-130secRT	PFAS-IPA-130secRT-KOH	PFAS-OX
C14H28O2	4492586	4237112	4802988	28118662	3937238	28298070	4394495	12613724	4031195	15513904	34594061
C12H10O	9599	17273	90337	85347	92323	66333	70560	52905	58023	25648	610846
C13H8O2	3481	3563	24209	30455	18644	12064	9161	8095	3855	3565	250647
C14H10O	25847	22451	195785	161912	176197	119118	199707	115635	121483	75194	626708
C13H8O2	8839	9739	11627	22551	17883	6852	5617	4672	4275	4310	239892
C25H36N4O3	709446	812055	551069	4352298	204933	3484636	576823	3101940	630966	2751796	4554786
C20H32O6	38791	23669	39538	2180289	39328	1786129	32665	1547054	26275	1487360	2415106
C13H9NO	5041	3818	2436	2389	2439	2437	2386	2433	2407	2424	679910
C22H26O8	14729	17676	30710	142910	23953	140024	19012	69744	25411	93964	232858
C26H29FO2	102694	110229	107313	763799	91355	771547	103183	331577	94190	404110	904193
C14H22O2	31025	23981	39028	654015	41748	571346	37527	467469	33948	436338	802511
C9H10O2	3794	5821	4243	3822	4278	5740	13060	5532	4033	6013	748426
C20H32O6	29613	24567	37782	250826	43527	283193	30298	119463	36376	172101	582639
C10H12O2	29477	9027	11296	12145	12742	11847	13914	9776	5726	5641	640958
C9H10O2	3327	3546	8689	9567	5584	7304	6836	8763	5934	6192	494088
C28H19P	36644	35949	42693	39746	28161	42659	39926	37475	32275	28314	402945
C11H8N2	2664	2730	2673	2646	2665	2676	2668	2713	2626	2644	342665
C13H18O3	4629	3083	3009	5668	3012	4844	3008	5851	3076	3078	348560
C23H32O8	3000	2985	3018	3016	8758	6393	2988	2984	3004	2962	234504
C15H11NO2	3727	3720	3747	3705	3805	3715	3784	3663	3810	3766	209439
C9H10O2	3399	3561	3475	3499	4587	3998	6365	8924	3396	3504	191936
C12H10O2	3065	3051	7894	7835	5533	3497	2640	2599	5330	2640	102366
C57H44	2725	2164	2539	30356	2547	33097	2942	18244	2230	28424	118297

Vervolg Tabel X-2 Gedetecteerde features in het batch geoxideerde monster met C18-NTS

Formula	Group CV [%]: ANA-1	Group CV [%]: ANA-2	Group CV [%]: ANA-3	Group CV [%]: ANA-4	Group CV [%]: ANA- start	Group CV [%]: BNT- 55secRT	Group CV [%]: BNT- 55secRT- KOH	Group CV [%]: BNT- 130secRT	Group CV [%]: BNT- 130secRT- KOH	Group CV [%]: BNT- 130secRT- KOH	Group CV [%]: BNT- IPA-55secRT- KOH	Group CV [%]: BNT- IPA- 130secRT	Group CV [%]: BNT- IPA-130secRT- KOH	Group CV [%]: MQW-BNT	Group CV [%]: MQW- BNT-IPA
C14H28O2	4,18	2,93	4,70	10,82	21,69	17,94	6,56	1,92	5,50	5,99	8,06	7,68	7,01	5,88	6,45
C12H10O	10,35	11,89	11,15	7,79	10,55	7,65	6,83	8,14	7,88	10,32	5,79	5,97	12,56	27,95	4,59
C13H8O2	9,37	11,71	17,58	6,42	12,27	5,42	7,38	8,21	10,35	3,96	15,49	9,90	9,89	2,58	0,76
C14H10O	10,00	12,83	14,25	11,12	12,14	5,89	5,02	8,35	6,76	9,16	8,26	0,01	8,67	1,61	1,18
C13H8O2	12,55	15,93	17,50	12,60	12,33	4,88	6,84	7,28	2,55	9,17	12,28	1,58	15,80	0,04	0,31
C25H36N4O3	10,66	61,30	19,72	9,48	76,64	9,80	9,40	11,92	10,42	59,85	10,33	24,32	12,24	6,51	5,66
C20H32O6	14,11	20,86	20,96	12,78	21,87	25,12	3,58	29,06	26,53	13,90	39,44	4,84	33,77	53,63	48,10
C13H9NO	12,61	23,53	1,24	0,66	11,79	9,95	12,85	11,05	4,30	10,51	1,63	1,47	2,20	0,74	1,15
C22H26O8	12,37	20,06	14,50	12,57	13,20	4,58	10,72	12,22	1,26	17,47	6,26	11,52	10,85	24,81	10,64
C26H29FO2	31,70	13,35	6,10	1,85	4,50	19,00	8,22	30,01	5,24	29,60	7,78	17,66	6,98	13,88	10,99
C14H22O2	80,23	60,18	5,12	9,34	64,39	8,36	3,81	24,33	25,15	62,81	36,39	4,88	31,62	20,87	27,41
C9H10O2	59,72	41,60	29,67	28,57	1,81	16,89	28,70	30,87	20,76	16,75	58,63	23,03	40,65	8,92	0,27
C20H32O6	16,91	13,24	8,55	9,75	22,98	16,26	34,98	21,55	47,01	30,01	56,97	12,42	44,26	10,61	12,58
C10H12O2	1,18	2,00	1,68	0,90	8,57	12,48	8,64	87,46	6,04	0,29	1,06	0,30	0,07	58,97	1,24
C9H10O2	54,90	34,24	101,78	71,73	41,41	73,09	63,27	34,83	47,56	22,21	53,95	66,11	36,15	24,39	43,35
C28H19P	37,37	31,90	4,73	10,08	37,33	11,53	29,95	9,84	25,03	32,50	19,52	2,32	23,11	19,67	7,03
C11H8N2	2,15	1,21	0,79	1,66	9,97	3,73	0,72	1,61	3,26	1,52	2,24	0,75	1,20	0,93	0,59
C13H18O3	30,94	0,96	0,81	0,71	33,91	32,02	39,61	47,16	18,08	1,91	9,73	0,34	3,37	12,08	1,02
C23H32O8	1,65	72,86	1,52	2,11	54,53	2,49	1,36	0,23	0,38	8,84	1,81	0,08	1,22	2,40	0,46
C15H11NO2	1,16	1,36	0,79	1,87	1,88	0,63	0,71	0,61	0,80	1,10	0,74	0,67	1,07	3,47	2,58
C9H10O2	14,65	17,84	0,77	63,64	57,76	47,03	10,09	17,49	18,09	4,59	8,65	43,69	28,36	9,62	1,36
C12H10O2	22,58	21,82	10,14	10,50	14,35	12,65	13,86	3,43	134,90	73,14	35,62	2,54	22,04	0,55	1,37
C57H44	44,15	64,30	62,70	17,34	61,04	38,10	46,79	63,87	26,22	20,00	65,72	33,03	77,80	16,04	17,16

Vervolg Tabel X-2 Gedetecteerde features in het batch geoxideerde monster met C18-NTS

Formula	Group CV [%]: MQW- PFAS	Group CV [%]: MQW- PFAS-IPA	Group CV [%]: PFAS- 55secRT	Group CV [%]: PFAS- 55secRT-KOH	Group CV [%]: PFAS- 130secRT	Group CV [%]: PFAS- 130secRT-KOH	Group CV [%]: PFAS-IPA- 55secRT	Group CV [%]: PFAS-IPA- 55secRT-KOH	Group CV [%]: PFAS-IPA- 130secRT	Group CV [%]: PFAS-IPA- 130secRT-KOH	Group CV [%]: PFAS-OX
C14H28O2	9,52	4,99	14,58	4,69	2,84	2,81	8,09	5,12	1,52	4,98	2,25
C12H10O	17,65	6,50	5,48	1,20	11,25	5,80	11,60	6,62	76,44	18,47	3,51
C13H8O2	0,70	1,94	1,94	13,87	5,76	7,04	11,52	21,19	138,81	1,03	5,54
C14H10O	20,36	11,02	8,67	7,01	11,09	3,80	8,28	8,30	47,69	8,33	1,20
C13H8O2	5,98	1,56	18,22	12,72	33,48	24,60	16,30	21,27	69,65	1,20	3,74
C25H36N4O3	6,82	3,70	10,47	9,63	7,89	8,11	4,59	2,29	61,47	9,19	9,45
C20H32O6	7,54	22,15	15,81	12,53	11,35	9,16	19,37	34,43	15,35	39,30	9,77
C13H9NO	10,26	5,09	2,33	0,99	0,33	1,38	0,99	1,64	1,20	1,26	3,06
C22H26O8	5,86	7,94	9,30	10,91	5,35	3,80	10,93	12,00	7,64	6,54	8,08
C26H29FO2	18,89	15,89	22,42	4,44	4,01	3,25	2,00	6,50	10,70	5,68	3,02
C14H22O2	2,98	39,11	8,08	13,76	25,20	8,60	17,11	29,80	55,26	35,93	9,78
C9H10O2	3,06	15,13	13,46	26,36	68,25	31,58	28,72	36,24	52,66	25,06	4,61
C20H32O6	13,38	8,60	15,56	17,70	13,80	37,55	8,72	41,50	13,32	41,85	30,44
C10H12O2	70,93	50,06	24,70	16,60	27,15	25,86	42,12	21,92	1,00	45,35	3,94
C9H10O2	20,25	25,83	15,30	47,84	12,82	7,52	35,28	39,56	27,92	28,62	1,54
C28H19P	16,01	10,44	14,87	29,41	23,77	19,93	21,97	26,68	26,81	15,17	6,47
C11H8N2	1,46	2,54	1,69	2,18	3,14	2,60	1,08	0,67	0,93	2,12	10,36
C13H18O3	28,99	1,54	2,77	36,41	0,62	61,68	0,33	41,18	1,64	18,26	3,26
C23H32O8	1,45	0,76	8,72	16,20	49,53	33,88	0,68	2,89	5,58	0,74	0,46
C15H11NO2	0,58	0,70	1,69	0,69	1,70	0,30	1,22	1,75	0,40	2,11	4,97
C9H10O2	2,15	32,13	8,47	7,69	70,78	46,29	34,11	44,37	1,22	14,71	4,49
C12H10O2	28,55	17,42	11,03	21,53	39,23	6,12	1,93	1,78	45,16	20,06	7,74
C57H44	10,32	4,84	42,86	17,80	2,90	52,49	8,22	51,73	9,78	69,55	54,83

Vervolg Tabel X-2 Gedetecteerde features in het batch geoxideerde monster met C18-NTS

Formula	Ratio: (PFAS-55secRT) / (BNT-55secRT)	Ratio: (PFAS-55secRT-KOH) / (BNT-55secRT-KOH)	Ratio: (PFAS-130secRT) / (BNT-130secRT)	Ratio: (PFAS-130secRT-KOH) / (BNT-130secRT-KOH)	Ratio: (PFAS-IPA-55secRT) / (BNT-IPA-55secRT)	Ratio: (PFAS-IPA-55secRT-KOH) / (BNT-IPA-55secRT-KOH)	Ratio: (PFAS-IPA-130secRT) / (BNT-IPA-130secRT)	Ratio: (PFAS-IPA-130secRT-KOH) / (BNT-IPA-130secRT-KOH)	Ratio: (MQW-PFAS) / (MQW-BNT)	Ratio: (MQW-PFAS-IPA) / (MQW-BNT-IPA)	Ratio: (PFAS-OX) / (MQW-PFAS)
C14H28O2	0,95	1,203	0,942	0,681	0,967	0,627	1,09	0,753	0,967	0,986	7,7
C12H10O	0,065	0,099	0,034	0,101	0,473	0,559	0,258	0,152	1,785	0,51	63,6
C13H8O2	0,034	0,08	0,037	0,102	0,405	0,477	0,075	0,097	0,992	1,007	72,0
C14H10O	0,126	0,134	0,086	0,147	0,822	0,646	0,402	0,322	3,645	3,138	24,2
C13H8O2	0,032	0,113	0,076	0,108	0,333	0,48	0,27	0,383	2,044	2,272	27,1
C25H36N4O3	4,443	2,615	1,254	0,868	15,093	0,964	51,846	0,85	1,457	0,826	6,4
C20H32O6	0,566	1,446	0,404	1,046	1,171	1,101	0,904	1,07	0,363	0,368	62,3
C13H9NO	0,019	0,069	0,094	0,875	0,605	1,031	1,022	1,008	2,062	1,59	134,9
C22H26O8	0,329	1,489	0,296	1,142	0,567	0,792	0,905	1,465	0,624	1,401	15,8
C26H29FO2	0,951	1,23	0,917	0,684	1,311	0,613	1,258	0,703	0,934	1,157	8,8
C14H22O2	0,929	1,368	0,87	1,057	0,645	1,156	1,011	1,18	0,536	0,525	25,9
C9H10O2	0,363	0,578	1,114	1,486	1,144	0,555	0,468	0,693	0,846	1,617	197,2
C20H32O6	0,875	1,517	1,084	0,918	0,574	0,549	0,901	0,768	0,815	0,613	19,7
C10H12O2	1,143	1,14	0,915	1,344	2,405	1,678	0,996	0,989	4,164	1,562	21,7
C9H10O2	0,908	1,178	0,84	0,969	0,651	1,183	0,416	1,698	0,483	1,302	148,5
C28H19P	1,212	0,72	0,648	1,709	1,495	1,288	1,197	0,772	0,908	1,055	11,0
C11H8N2	1,006	1,011	1,004	0,998	1,028	1,027	1,009	1,006	1,014	1,031	128,6
C13H18O3	0,965	0,664	0,965	0,634	1,083	1,842	1,108	1,098	1,463	1,098	75,3
C23H32O8	1,024	1,004	2,935	2,154	0,906	1,006	1,01	1,001	1	0,993	78,2
C15H11NO2	1,006	0,993	1,015	0,99	1,033	0,979	1,016	1,016	0,962	0,975	56,2
C9H10O2	0,251	0,791	0,989	0,874	1,142	2,578	0,722	1,041	0,85	1,053	56,5
C12H10O2	0,186	0,302	0,139	0,354	0,546	0,189	0,796	0,556	1,174	1,189	33,4
C57H44	0,872	1,538	0,961	1,534	1,3	0,618	0,638	0,752	1,062	0,844	43,4

Vervolg Tabel X-2 Gedetecteerde features in het batch geoxideerde monster met C18-NTS

Formula	P-value: (PFAS- 55secRT) / (BNT- 55secRT)	P-value: (PFAS- 55secRT-KOH) / (BNT-55secRT- KOH)	P-value: (PFAS- 130secRT) / (BNT- 130secRT)	P-value: (PFAS- 130secRT-KOH) / (BNT-130secRT- KOH)	P-value: (PFAS-IPA- 55secRT) / (BNT-IPA- 55secRT)	P-value: (PFAS- IPA-55secRT- KOH) / (BNT-IPA- 55secRT-KOH)	P-value: (PFAS-IPA- 130secRT) / (BNT-IPA- 130secRT)	P-value: (PFAS- IPA-130secRT- KOH) / (BNT-IPA- 130secRT-KOH)	P-value: (MQW-PFAS) / (MQW- BNT)	P-value: (MQW-PFAS- IPA) / (MQW- BNT-IPA)	P-value: (PFAS-OX) / (MQW-PFAS)
C14H28O2	0,999997	0,213686	0,999999	0,000591	1	4,25E-06	0,999981	0,009787	1	1	1E-15
C12H10O	1E-15	1E-15	1E-15	1E-15	0,00136	0,046185	1,72E-06	1E-15	0,677321	0,005741	1E-15
C13H8O2	1E-15	1,96E-12	1E-15	3,44E-10	0,073436	0,477752	3,56E-08	1,77E-10	1	1	1E-15
C14H10O	1E-15	1E-15	1E-15	1E-15	0,791634	0,054343	7,2E-06	1,3E-11	4,08E-12	1,3E-10	1E-15
C13H8O2	1E-15	1E-15	1E-15	1E-15	2,97E-05	0,074723	4,53E-05	0,000372	0,004744	0,001219	1E-15
C25H36N4O3	0,075853	0,796832	1	1	2,26E-06	1	5,43E-08	1	0,999999	1	0,004971
C20H32O6	0,769758	0,994198	0,124626	1	1	1	1	1	0,050329	0,397827	1E-15
C13H9NO	1E-15	1E-15	1E-15	0,937609	2,33E-07	1	1	1	1E-15	1,24E-06	1E-15
C22H26O8	1E-15	0,160246	1E-15	0,999855	0,000277	0,959498	0,999998	0,015957	0,010608	0,149873	1E-15
C26H29FO2	0,988802	0,960084	1	0,427002	0,732073	0,054749	0,965445	0,485776	0,999764	1	1E-15
C14H22O2	1	0,999986	1	1	0,999458	1	1	1	0,994107	0,577875	1,27E-11
C9H10O2	0,081039	0,999999	0,999993	0,99989	1	0,551497	0,95526	1	1	0,992094	1E-15
C20H32O6	1	0,996562	1	1	0,998828	0,574716	1	0,999911	1	0,829356	1E-15
C10H12O2	1	1	0,819182	1	0,867913	0,941324	1	1	0,202615	0,985646	1E-15
C9H10O2	0,999974	1	1	1	0,999997	1	0,907584	0,999997	0,999805	1	1E-15
C28H19P	1	1	0,919111	0,244716	0,983964	0,99996	1	1	1	1	1E-15
C11H8N2	1	1	1	1	1	0,999862	1	1	1	1	1E-15
C13H18O3	0,999999	0,853062	0,999329	1	1	0,038855	1	0,999999	0,999858	1	1E-15
C23H32O8	1	1	0,012161	0,111374	1	1	1	1	1	1	1E-15
C15H11NO2	1	1	0,999997	1	0,674003	0,999997	0,999954	0,883386	0,995403	1	1E-15
C9H10O2	0,029646	0,999998	0,999998	1	1	0,743134	0,999998	1	1	1	1E-15
C12H10O2	0,000669	0,032801	4,79E-05	0,000153	0,533111	0,004384	0,999999	0,999907	0,999999	1	1E-15
C57H44	1	0,999539	1	1	1	1	1	0,999983	1	1	4,28E-08

Tabel X-3 Gedetecteerde features in de continue vergaste monsters met Ultra kurzen keten NTS.

Formula	RT [min]	Calc. MW	m/z	Area (Max.)	eC,	m/C	md/C	F	maxF (EC)	maxF (CS)	maxF (ML)	Mass Defect: Standard MD	Mass Defect: Relative MD	Mass Defect: Kendrick MD [C F2]	Class Coverage: PFAS General from FluoroMatch Suite	Class Coverage: PFAS Fine signature fragment_lib	Reference Ion
	6,45	162,0675	161,0603	296868,41	8,82	18,38	0,01	0	0	0	0	0,06754311	417	0,07789535	0	0	[M-H]-1

Vervolg Tabel X-3 Gedetecteerde features in de continue vergaste monsters met Ultra kurzen keten NTS.

Formula	ANA-1	ANA-2	ANA-3	ANA-4	ANA-start	BNT- 55secRT	BNT- 55secRT-KOH	BNT- 130secRT	BNT- 130secRT-KOH	BNT-IPA- 55secRT	BNT-IPA- 55secRT-KOH	BNT-IPA- 130secRT	BNT-IPA- 130secRT-KOH	MQW- BNT	MQW- BNT-IPA
	2850	2864	2799	2796	2795	2794	2845	2840	2797	7890	2830	2855	2822	2831	2822

Vervolg Tabel X-3 Gedetecteerde features in de continue vergaste monsters met Ultra kurzen keten NTS.

Formula	MQW-PFAS	MQW-PFAS- IPA	PFAS- 55secRT	PFAS- 55secRT-KOH	PFAS- 130secRT	PFAS- 130secRT-KOH	PFAS-IPA- 55secRT	PFAS-IPA- 55secRT-KOH	PFAS-IPA- 130secRT	PFAS-IPA- 130secRT-KOH	PFAS-OX
	2817	2820	5554	2775	2780	2814	287189	3493	2865	2797	2825

Vervolg Tabel X-3 Gedetecteerde features in de continue vergaste monsters met Ultra kurzen keten NTS.

Formula	Group CV [%]: ANA-1	Group CV [%]: ANA-2	Group CV [%]: ANA-3	Group CV [%]: ANA-4	Group CV [%]: ANA-start	Group CV [%]: BNT- 55secRT	Group CV [%]: BNT- 55secRT- KOH	Group CV [%]: BNT- 130secRT	Group CV [%]: BNT- 130secRT- KOH	Group CV [%]: BNT- IPA-55secRT- KOH	Group CV [%]: BNT- IPA-130secRT- KOH	Group CV [%]: BNT- IPA-130secRT- KOH	Group CV [%]: BNT- IPA-130secRT- KOH	Group CV [%]: MQW- BNT	Group CV [%]: MQW- BNT-IPA
	1,349707	1,90615	0,761833	1,506914	1,653408	1,073221	1,908787	1,648601	0,966365	36,80535	1,747508	0,310024	0,427811	1,036921	0,724407

Vervolg Tabel X-3 Gedetecteerde features in de continue vergaste monsters met Ultra kurzen keten NTS.

Verloop Tabel A 5: Geometrische features in de continue vergaste monsters met 0,04 korten keten HVS.											
Formula	Group CV [%]: MQW-PFAS	Group CV [%]: MQW- PFAS-IPA	Group CV [%]: PFAS- 55secRT	Group CV [%]: PFAS- 55secRT-KOH	Group CV [%]: PFAS- 130secRT	Group CV [%]: PFAS- 130secRT-KOH	Group CV [%]: PFAS- IPA-55secRT	Group CV [%]: PFAS-IPA- 55secRT-KOH	Group CV [%]: PFAS- IPA-130secRT	Group CV [%]: PFAS-IPA- 130secRT-KOH	Group CV [%]: PFAS-OX
	1.25493	1.625272	6.457877	0.848349	0.286686	0.250286	7.267959	12.21958	0.545816	0.539186	1.075433

Vervolg Tabel X-3 Gedetecteerde features in de continue vergaste monsters met Ultra kurzen keten NTS.

Formula	Ratio: (PFAS- 55secRT) / (BNT- 55secRT)	Ratio: (PFAS- 55secRT-KOH) / (BNT-55secRT- KOH)	Ratio: (PFAS- 130secRT) / (BNT- 130secRT)	Ratio: (PFAS- 130secRT-KOH) / (BNT-130secRT- KOH)	Ratio: (PFAS- IPA-55secRT) / (BNT-IPA- 55secRT)	Ratio: (PFAS-IPA- 55secRT-KOH) / (BNT-IPA- 55secRT-KOH)	Ratio: (PFAS-IPA- 130secRT) / (BNT-IPA- 130secRT)	Ratio: (PFAS-IPA- 130secRT-KOH) / (BNT-IPA- 130secRT-KOH)	Ratio: (MQW-PFAS) / (MQW- BNT)	Ratio: (MQW-PFAS- IPA) / (MQW- BNT-IPA)	Ratio: (MQW- PFAS) / (PFAS-OX)
	1,988	0,976	0,979	1,006	36,4	1,234	1,004	0,991	0,995	0,999	0,997

Vervolg Tabel X-3 Gedetecteerde features in de continue vergaste monsters met Ultra korten keten NTS.

Formula	P-value: (PFAS-55secRT) / (BNT-55secRT)	P-value: (PFAS-55secRT-KOH) / (BNT-55secRT-KOH)	P-value: (PFAS-130secRT) / (BNT-130secRT)	P-value: (PFAS-130secRT-KOH) / (BNT-130secRT-KOH)	P-value: (PFAS-IPA-55secRT) / (BNT-IPA-55secRT)	P-value: (PFAS-IPA-55secRT-KOH) / (BNT-IPA-55secRT-KOH)	P-value: (PFAS-IPA-130secRT) / (BNT-IPA-130secRT)	P-value: (PFAS-IPA-130secRT-KOH) / (BNT-IPA-130secRT-KOH)	P-value: (MQW-PFAS) / (MQW-BNT)	P-value: (MQW-PFAS-IPA) / (MQW-BNT-IPA)	P-value: (MQW-PFAS) / (PFAS-OX)
	1,87E-10	1	1	1	1E-15	0,964044	1	1	1	1	1

Tabel X-4 Gedetecteerde features in het batch geoxideerde monster met Ultra korten keten NTS.

Name	Formula	RT [min]	Calc. MW	m/z	Area (Max.)	eC	m/C	md/C	F	maxF (EC)	maxF (CS)	maxF (ML)	Mass Defect: Standard MD	Mass Defect: Relative MD	Mass Defect: Kendrick MD [C F2]	Class Coverage: PFAS General from FluoroMatch Suite	Class Coverage: PFAS Fine signature fragment_lib	Reference Ion
Hydrogen iodide	HI	9,56	127,9121	126,9048	231253969	0	0	0	0	0	0	0	-0,088	-687	-0,080	0	0	[M-H]-1
		9,65	361,7214	360,7141	12279122	0	0	0	0	0	0	0	-0,279	-770	-0,255	0	0	[M-H]-1
		9,66	317,7459	316,7387	13323538	0	0	0	0	0	0	0	-0,254	-800	-0,234	0	0	[M-H]-1
		9,41	225,8104	224,8031	1231074,5	0	0	0	0	0	0	0	-0,190	-840	-0,175	0	0	[M-H]-1
		8,08	179,8222	178,8149	3104536,6	0	0	0	0	0	0	0	-0,178	-989	-0,166	0	0	[M-H]-1
		8,12	223,7718	222,7645	1508231,8	0	0	0	0	0	0	0	-0,228	-1020	-0,214	0	0	[M-H]-1
		8,12	155,8564	154,8491	1060495,2	0	0	0	0	0	0	0	-0,144	-922	-0,134	0	0	[M-H]-1
		8,10	141,9264	140,9191	567046,83	0	0	0	0	0	0	0	-0,074	-519	-0,065	0	0	[M-H]-1
	C13H9NO	5,32	195,0681	194,0608	1097230,1	12,99	15,0	0,005	0	0	0	0	0,068	349	0,081	0	0	[M-H]-1
	C9H10O2	4,57	150,0678	149,0605	405995,58	8,49	17,7	0,008	0	0	0	0	0,068	451	0,077	0	0	[M-H]-1
	C9H16O4	10,93	188,1045	187,0972	2378646,3	8,29	22,7	0,013	0	0	0	0	0,104	555	0,116	0	0	[M-H]-1
	C10H18O4	11,54	202,1202	201,1130	984715,28	8,82	22,9	0,014	0	0	0	0	0,120	595	0,133	0	0	[M-H]-1
	C24H30N2O2S	8,15	410,2024	409,1951	381836,91	15,67	26,2	0,013	0	7	0	0	0,202	493	0,229	0	0	[M-H]-1
	C8H14O4	10,56	174,0888	173,0815	1003731,1	5,92	29,4	0,015	0	0	0	0	0,089	510	0,100	0	0	[M-H]-1
	C5H8O4	10,86	132,0420	131,0348	1603329,3	4,14	31,9	0,010	0	0	0	0	0,042	318	0,050	0	0	[M-H]-1
	C8H7F9O2	2,70	306,0300	305,0227	28612890	7,75	39,5	0,004	0	9	9	9	0,030	98	0,049	0	0	[M-H]-1
		7,77	237,9486	236,9413	1035590,1	5,04	47,2	0,010	3	4	0	0	-0,051	-216	-0,036	0	0	[M-H]-1
	C5H5IO2	7,26	223,9330	222,9257	1186841,2	4,16	53,8	0,016	3	4	0	0	-0,067	-299	-0,053	0	0	[M-H]-1

		7,11	239,9278	238,9206	444470,31	3,10	77,3	0,023	-	3	4	0	0	-0,072	-301	-0,057	0	0	[M-H]-1
	C6F15O4P	3,42	451,9288	450,9215	19948795	4,53	99,8	0,016	-	15	0	1	15	-0,071	-158	-0,042	0	0	[M-H]-1
		9,56	328,9133	327,9061	23446827	3,11	105,9	0,028	-	0	0	0	0	-0,087	-263	-0,066	0	0	[M-H]-1
	CH4O4S	7,17	111,9827	110,9755	2744665,4	0,96	117,1	0,018	-	0	0	0	0	-0,017	-154	-0,010	0	0	[M-H]-1
Methane-sulfonic acid?	CH4O3S	5,66	95,9879	94,9807	460393,07	0,82	117,4	0,015	-	0	0	0	0	-0,012	-126	-0,006	0	0	[M-H]-1
		10,15	249,9404	248,9331	32772844	0,10	2439,1	0,582	-	0	0	1	0	-0,060	-239	-0,044	0	0	[M-H]-1

Vervolg Tabel X-4 Gedetecteerde features in het batch geoxideerde monster met Ultra korten keten NTS.

Name	Formula	ANA-1	ANA-2	ANA-3	ANA-4	ANA-start	BNT-55secRT	BNT-55secRT-KOH	BNT-130secRT	BNT-130secRT-KOH	BNT-IPA-55secRT	BNT-IPA-55secRT-KOH	BNT-IPA-130secRT	BNT-IPA-130secRT-KOH	MQW-BNT	MQW-BNT-IPA
Hydrogen iodide	HI	794542	588964	555255	555095	1042249	805194	555180	552962	628244	497604	455933	242167	515230	695579	573755
		3058	3078	3011	3097	3070	3029	3029	3032	3053	3121	3115	3070	3126	3138	3026
		8545	8580	8657	8691	8558	8531	8573	8497	8453	8706	8716	8601	8652	8686	8641
		442470	420699	415743	375008	485867	84740	82640	69336	71749	520095	345571	875459	705181	66788	328281
		514370	484816	449000	384030	537946	263830	309203	255778	245358	479693	364499	1872467	695137	248339	326422
		5192	5038	5071	5163	5147	5092	5155	5040	5046	5084	5122	5138	5109	4999	5202
		28820	26434	27625	31221	27074	31426	29402	11044	32156	28121	29606	11940	26807	17637	31087
		6613	8518	7903	9493	6651	7411	9904	10235	6608	10659	5957	5879	5868	5720	6056
	C13H9NO	21845	2264	2241	2220	876489	30569	7757	4659	2183	2232	2250	2200	2258	2217	2185
	C9H10O2	10277	9617	4811	5619	20173	3936	3748	3700	3738	5638	6004	4457	5725	3726	3840
	C9H16O4	268297	253845	255710	262815	257949	274260	251897	267353	299658	244982	270067	214730	248952	243166	259713
	C10H18O4	55848	48240	50045	44021	46621	54433	58503	51865	51719	46472	49620	43769	43591	45850	55075
	C24H30N2O2S	3300	3254	3253	3270	3288	3294	3296	3265	3269	3256	3270	3228	3271	3222	3258
	C8H14O4	168001	165289	152287	149540	153545	170040	165608	153526	155426	151526	147283	125646	145276	141280	157030
	C5H8O4	200141	265012	268660	238885	247350	213117	168313	222038	225135	158338	252216	213447	206971	198902	211038
	C8H7F9O2	92229	97817	113387	127076	113431	109082	417219	155192	485692	402406	506819	277325	393595	80912	132103

		3586	3594	3616	3588	3597	3560	3589	3576	3594	3636	3587	3604	3619	3581	3609
	C5H5IO2	3604	3604	3613	3559	3595	3574	3591	3601	3602	3573	3595	3576	3595	3616	3622
		3628	3620	3617	3630	3663	3601	3600	3588	3595	3619	3617	3624	3596	3632	3584
	C6F15O4P	1556226	1653662	1713078	1735320	1451150	2086618	5114915	2081293	6440827	1893264	6484160	1838456	5598208	2113076	1842175
		7771	7753	7832	7928	7785	7730	7801	7684	7695	7874	7876	7806	7933	7855	7809
	CH4O4S	3758	3717	3743	3745	3946	3811	3713	3747	6275	4683	4360	27465	3717	3741	3738
Methane-sulfonic acid?	CH4O3S	4136	4064	4012	4110	6683	4027	4012	4441	4055	4136	4057	4169	4122	4143	4096
		4710	4709	4686	4757	4699	4741	4714	4681	4644	4798	4731	4720	4744	4838	4698

Vervolg Tabel X-4 Gedetecteerde features in het batch geoxideerde monster met Ultra korten keten NTS.

Name	Formula	MQW-PFAS	MQW-PFAS-IPA	PFAS-55secRT	PFAS-55secRT-KOH	PFAS-130secRT	PFAS-130secRT-KOH	PFAS-IPA-55secRT	PFAS-IPA-55secRT-KOH	PFAS-IPA-130secRT	PFAS-IPA-130secRT-KOH	PFAS-OX
Hydrogen iodide	HI	216524	204319	649227	579008	644398	690056	674535	590233	738203	502903	226645604
		2898	2951	3078	2970	3120	3036	3052	3090	3050	3096	11981624
		11672	12193	8520	8473	8636	8496	8491	8647	8536	8695	13133453
		99453	122024	252288	220932	78464	67698	287593	288965	276458	279675	1158125
		240401	299987	254463	246829	282928	253463	262935	256237	284019	280073	2985103
		5071	5142	5059	5130	5146	5110	5047	5128	5046	5110	1401921
		28122	33681	27632	6082	11003	22669	35884	22137	35491	34165	1053846
		7990	6868	8659	5870	6744	9142	8387	5845	8017	5846	529291
	C13H9NO	2210	2226	2195	2176	2221	2180	2179	2211	2209	2207	185458
	C9H10O2	3781	3823	3732	3691	3779	3770	3774	3735	3732	3733	370252
	C9H16O4	229916	247315	235460	254617	253778	245754	255352	244431	272881	263810	2242080
	C10H18O4	27213	34740	49044	45381	47543	48931	46813	54329	51049	52584	915851
	C24H30N2O2S	3232	3221	3246	3965	3225	4523	3300	3298	3324	3278	380247
	C8H14O4	127311	115754	140739	153691	135791	147908	142634	155666	156032	155393	936158
	C5H8O4	152668	178852	155942	196710	225250	165202	167310	180419	230712	192330	1503137
	C8H7F9O2	90013	94353	110486	176228	336178	359160	139229	345328	139607	238088	27614045
		3584	3636	3552	3558	3582	3552	3581	3554	3646	3573	1014960
	C5H5IO2	3620	3583	3570	3618	3619	3531	3569	3583	3609	3541	1138371

		3572	3623	3602	3638	3578	3601	3627	3627	3609	3587	441007
	C6F15O4P	2113769	2049544	2131274	6134836	2025060	6113614	2047691	6220618	2016020	6000783	19482861
		10814	11041	7669	7718	7804	7745	7714	7744	7747	7858	22701645
	CH4O4S	3758	3830	3736	4717	4070	3844	3728	3762	3776	9143	2437746
Methane-sulfonic acid?	CH4O3S											
		4077	4034	4077	4017	4072	4040	4054	4057	4105	4131	433325
		4697	4720	4772	4671	4690	4578	4759	4729	4762	4737	31865454

Vervolg Tabel X-4 Gedetecteerde features in het batch geoxideerde monster met Ultra korten keten NTS.

Name	Formula	Group CV [%]: ANA-1	Group CV [%]: ANA-2	Group CV [%]: ANA-3	Group CV [%]: ANA-4	Group CV [%]: ANA-start	Group CV [%]: BNT-55secRT	Group CV [%]: BNT-55secRT-KOH	Group CV [%]: BNT-130secRT	Group CV [%]: BNT-130secRT-KOH	Group CV [%]: BNT-IPAA-55secRT	Group CV [%]: BNT-IPAA-55secRT-KOH	Group CV [%]: BNT-IPAA-130secRT	Group CV [%]: BNT-IPAA-130secRT-KOH	Group CV [%]: MQW-BNT	Group CV [%]: MQW-BNT-IPAA
Hydrogen iodide	HI	15,73	5,91	11,64	15,92	22,62	24,73	4,47	9,68	10,08	11,48	22,99	13,23	22,60	9,80	20,81
		0,79	0,76	1,09	0,96	0,76	2,36	1,31	0,26	1,23	0,49	1,05	0,71	1,19	0,29	1,09
		0,51	0,45	0,92	0,72	1,06	1,52	1,29	0,57	0,43	0,26	0,67	0,43	1,10	0,29	0,37
		54,49	3,53	5,62	63,52	0,14	96,42	93,53	81,67	5,81	8,98	12,94	64,10	64,81	5,60	57,99
		2,34	62,27	2,71	7,17	0,80	21,15	8,14	4,66	4,05	8,83	5,14	13,62	21,12	3,78	0,60
		0,76	0,77	1,31	0,75	0,29	1,00	1,77	0,74	0,55	1,50	0,73	1,49	0,29	0,90	2,08
		2,25	24,14	65,10	18,60	56,66	42,36	63,33	78,54	69,80	9,58	58,48	73,30	62,94	47,60	32,33
		15,39	18,39	20,87	18,86	13,39	17,37	26,81	35,71	42,95	32,46	32,35	1,49	5,54	0,63	56,89
	C13H9NO	5,18	2,53	1,21	0,15	14,41	3,92	9,21	13,23	1,34	1,28	2,17	1,69	1,84	0,68	1,85
	C9H10O2	58,05	53,74	8,40	14,59	17,62	9,89	1,87	0,69	9,70	9,14	31,09	18,27	26,01	1,77	24,01
	C9H16O4	4,25	4,96	2,18	4,42	9,09	12,94	14,39	12,71	11,79	4,14	3,85	5,22	7,36	9,52	5,85
	C10H18O4	8,50	10,83	11,19	7,75	13,25	12,46	14,79	3,49	4,12	4,49	4,39	5,39	15,01	9,33	10,35
	C24H30N2O2S	1,47	13,32	1,35	0,76	0,61	1,91	6,57	55,41	0,36	1,54	0,93	0,67	1,42	1,56	0,20
	C8H14O4	12,31	12,06	14,03	14,74	12,96	8,13	25,83	13,82	17,86	9,24	4,45	6,64	6,18	9,14	12,54
	C5H8O4	19,65	28,64	38,05	9,60	11,57	3,90	37,99	11,32	28,85	19,06	18,53	14,84	18,62	27,24	31,93
	C8H7F9O2	7,77	1,00	10,09	12,73	23,04	26,32	51,00	9,33	14,66	30,97	27,53	10,62	30,51	18,79	22,20
		0,35	1,47	0,73	1,01	1,59	2,91	1,11	0,90	0,22	1,10	1,43	0,61	1,12	0,61	1,67
	C5H5IO2	0,62	1,63	0,19	0,44	0,57	1,72	1,08	0,60	1,57	0,49	0,43	0,94	1,58	1,67	0,77

		0,66	0,55	1,46	1,73	0,39	0,34	0,87	1,09	0,37	0,59	0,20	1,81	1,90	0,47	0,94
	C6F15O4P	1,38	2,10	1,01	2,33	1,94	1,33	1,61	0,65	4,53	0,65	5,78	1,93	5,64	0,89	1,44
		1,30	0,12	0,60	0,71	0,71	0,56	0,61	1,58	0,52	0,52	1,42	0,16	1,15	0,41	0,37
	CH4O4S	43,33	0,57	0,92	1,87	15,13	2,15	27,33	1,23	23,87	159,78	122,27	104,50	58,14	0,35	0,18
Methane-sulfonic acid?	CH4O3S															
		8,82	0,58	0,69	1,12	18,17	1,67	0,52	6,51	0,99	0,51	1,21	1,32	6,40	1,37	0,62
		1,32	0,95	0,69	0,88	1,95	0,60	0,53	2,00	0,57	1,14	0,45	0,53	1,20	2,12	3,09

Vervolg Tabel X-4 Gedetecteerde features in het batch geoxideerde monster met Ultra korten keten NTS.

Name	Formula	Group CV [%]: MQW-PFAS	Group CV [%]: MQW-PFAS-IPA	Group CV [%]: PFAS-55secRT	Group CV [%]: PFAS-55secRT-KOH	Group CV [%]: PFAS-130secRT	Group CV [%]: PFAS-130secRT-KOH	Group CV [%]: PFAS-IPA-55secRT	Group CV [%]: PFAS-IPA-55secRT-KOH	Group CV [%]: PFAS-IPA-130secRT	Group CV [%]: PFAS-IPA-130secRT-KOH	Group CV [%]: PFAS-OX
Hydrogen iodide	HI	29,20	7,74	3,09	12,83	29,73	15,23	19,96	17,66	11,13	11,35	1,24
		1,04	1,69	1,19	1,01	2,02	0,76	0,32	1,46	0,46	0,54	3,34
		2,13	1,46	1,16	0,84	1,25	1,00	1,07	0,63	0,63	0,95	1,69
		15,83	5,20	8,97	55,25	9,43	1,85	55,30	11,09	17,89	5,02	3,88
		30,57	3,59	1,21	1,42	2,09	3,38	2,92	0,05	1,70	3,85	3,63
		0,48	1,22	0,57	1,33	1,31	0,42	1,44	0,34	1,65	2,56	10,05
		27,26	2,66	11,63	99,76	78,61	60,38	60,78	61,92	7,50	9,95	3,71
		18,92	55,58	29,03	13,42	34,80	32,79	35,94	21,41	14,64	28,98	8,44
	C13H9NO	1,33	0,29	0,54	1,99	2,10	1,39	1,00	0,36	0,71	1,76	4,21
	C9H10O2	1,52	2,50	2,41	0,93	2,42	0,93	14,74	14,95	2,58	0,97	6,82
	C9H16O4	3,15	3,68	4,68	4,01	8,58	5,52	5,77	6,24	6,48	7,71	6,42
	C10H18O4	6,90	1,57	5,25	2,02	3,00	7,01	18,41	3,58	11,93	9,03	6,58
	C24H30N2O2S	1,15	1,46	0,79	21,42	0,51	26,35	24,23	4,27	19,26	2,50	3,82
	C8H14O4	12,97	12,24	3,37	6,16	15,19	3,29	10,14	7,01	6,47	12,16	7,31
	C5H8O4	19,39	13,95	15,53	15,79	2,21	22,66	36,83	5,54	13,09	32,09	10,34
	C8H7F9O2	22,20	4,39	5,34	16,98	50,79	43,59	6,92	7,69	8,93	5,83	2,79
		0,95	0,09	0,47	0,26	0,66	0,29	1,47	0,79	1,21	1,41	8,63
	C5H5IO2	0,98	0,94	0,75	0,95	1,15	2,32	1,38	0,77	1,46	0,53	8,43

		1,22	0,01	1,99	1,40	0,54	1,22	0,19	0,38	1,08	0,42	1,32
	C6F15O4P	0,76	0,92	1,16	3,25	4,20	0,96	1,84	1,29	1,08	5,12	3,07
		0,82	1,35	0,59	0,12	1,25	0,51	0,75	0,59	1,24	1,30	3,29
	CH4O4S	1,37	18,48	0,91	38,31	35,61	13,49	0,97	25,36	124,33	49,54	21,54
Methane-sulfonic acid?	CH4O3S											
		1,58	2,22	0,91	1,17	0,71	1,50	1,33	0,69	1,34	0,23	4,04
		0,70	1,15	1,14	0,53	0,88	0,20	0,34	0,36	0,99	0,23	5,78

Vervolg Tabel X-4 Gedetecteerde features in het batch geoxideerde monster met Ultra korten keten NTS.

Name	Formula	Ratio: (PFAS-55secRT) / (BNT-55secRT)	Ratio: (PFAS-55secRT-KOH) / (BNT-55secRT-KOH)	Ratio: (PFAS-130secRT) / (BNT-130secRT)	Ratio: (PFAS-130secRT-KOH) / (BNT-130secRT-KOH)	Ratio: (PFAS-IPA-55secRT) / (BNT-IPA-55secRT)	Ratio: (PFAS-IPA-55secRT-KOH) / (BNT-IPA-55secRT-KOH)	Ratio: (PFAS-IPA-130secRT) / (BNT-IPA-130secRT)	Ratio: (PFAS-IPA-130secRT-KOH) / (BNT-IPA-130secRT-KOH)	Ratio: (MQW-PFAS) / (MQW-BNT)	Ratio: (MQW-PFAS-IPA) / (MQW-BNT-IPA)	Ratio: (MQW-PFAS) / (PFAS-OX)
Hydrogen iodide	HI	0,806	1,043	1,165	1,098	1,356	1,295	3,048	0,976	0,311	0,356	0,001
		1,016	0,981	1,029	0,994	0,978	0,992	0,994	0,99	0,924	0,975	0,000
		0,999	0,988	1,016	1,005	0,975	0,992	0,992	1,005	1,344	1,411	0,001
		2,977	2,673	1,132	0,944	0,553	0,836	0,316	0,397	1,489	0,372	0,086
		0,964	0,798	1,106	1,033	0,548	0,703	0,152	0,403	0,968	0,919	0,081
		0,994	0,995	1,021	1,013	0,993	1,001	0,982	1	1,014	0,989	0,004
		0,879	0,207	0,996	0,705	1,276	0,748	2,972	1,274	1,594	1,083	0,027
		1,169	0,593	0,659	1,384	0,787	0,981	1,364	0,996	1,397	1,134	0,015
	C13H9NO	0,072	0,28	0,477	0,999	0,976	0,983	1,004	0,977	0,997	1,019	0,012
	C9H10O2	0,948	0,985	1,022	1,008	0,669	0,622	0,837	0,652	1,015	0,996	0,010
	C9H16O4	0,859	1,011	0,949	0,82	1,042	0,905	1,271	1,06	0,946	0,952	0,103
	C10H18O4	0,901	0,776	0,917	0,946	1,007	1,095	1,166	1,206	0,594	0,631	0,030
	C24H30N2O2S	0,985	1,203	0,988	1,384	1,014	1,009	1,03	1,002	1,003	0,989	0,009
	C8H14O4	0,828	0,928	0,884	0,952	0,941	1,057	1,242	1,07	0,901	0,737	0,136
	C5H8O4	0,732	1,169	1,014	0,734	1,057	0,715	1,081	0,929	0,768	0,847	0,102
	C8H7F9O2	1,013	0,422	2,166	0,739	0,346	0,681	0,503	0,605	1,112	0,714	0,003
		0,998	0,991	1,002	0,988	0,985	0,991	1,012	0,987	1,001	1,007	0,004
	C5H5IO2	0,999	1,007	1,005	0,98	0,999	0,997	1,009	0,985	1,001	0,989	0,003

		1	1,01	0,997	1,002	1,002	1,003	0,996	0,998	0,984	1,011	0,008
	C6F15O4P	1,021	1,199	0,973	0,949	1,082	0,959	1,097	1,072	1	1,113	0,108
		0,992	0,989	1,016	1,006	0,98	0,983	0,992	0,991	1,377	1,414	0,000
	CH4O4S	0,98	1,27	1,086	0,613	0,796	0,863	0,137	2,46	1,004	1,025	0,002
Methane-sulfonic acid?	CH4O3S											
		1,013	1,001	0,917	0,996	0,98	1	0,985	1,002	0,984	0,985	0,009
		1,007	0,991	1,002	0,986	0,992	1	1,009	0,999	0,971	1,005	0,000

Vervolg Tabel X-4 Gedetecteerde features in het batch geoxideerde monster met Ultra korten keten NTS.

Name	Formula	P-value: (PFAS-55secRT) / (BNT-55secRT)	P-value: (PFAS-55secRT-KOH) / (BNT-55secRT-KOH)	P-value: (PFAS-130secRT) / (BNT-130secRT)	P-value: (PFAS-130secRT-KOH) / (BNT-130secRT-KOH)	P-value: (PFAS-IPA-55secRT) / (BNT-IPA-55secRT)	P-value: (PFAS-IPA-55secRT-KOH) / (BNT-IPA-55secRT-KOH)	P-value: (PFAS-IPA-130secRT) / (BNT-IPA-130secRT)	P-value: (PFAS-IPA-130secRT-KOH) / (BNT-IPA-130secRT-KOH)	P-value: (MQW-PFAS) / (MQW-BNT)	P-value: (MQW-PFAS-IPA) / (MQW-BNT-IPA)	P-value: (MQW-PFAS) / (PFAS-OX)
Hydrogen iodide	HI	1	1	1	1	0,990164	1	5,3E-07	1	4,07E-09	2,78E-06	1E-15
		1	0,909731	0,992003	1	0,872302	0,999561	1	1	9,69E-07	0,915146	1E-15
		1	1	0,998842	1	0,68976	1	1	1	1E-15	1E-15	1E-15
		0,997696	1	1	1	0,868065	1	0,99452	1	0,999992	0,994926	0,000205
		0,999946	0,983627	1	1	0,002047	0,32695	1E-15	9,07E-08	0,987693	1	1E-15
		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1E-15
		1	0,999998	1	1	1	1	0,956307	0,999831	1	1	1,07E-06
		1	0,999879	1	1	1	1	0,997719	1	0,999992	1	1E-15
	C13H9NO	1E-15	1E-15	1E-15	1	1	1	1	1	1	1	1E-15
	C9H10O2	1	1	1	1	0,913825	0,992974	0,999997	0,989455	1	1	1E-15
	C9H16O4	0,539558	1	1	0,166518	1	0,999981	0,091717	1	0,98501	0,999998	1E-15
	C10H18O4	1	0,116668	1	1	0,999996	0,999958	1	0,942684	4,35E-06	3,17E-06	1E-15
	C24H30N2O2S	1	0,995837	0,555043	0,649647	0,999994	1	0,999995	1	1	1	1E-15
	C8H14O4	0,993845	0,822162	1	0,999998	1	1	0,573605	1	0,974172	0,263789	1E-15
	C5H8O4	0,999966	1	1	0,87123	1	0,999809	1	1	0,832619	0,998514	1E-15
	C8H7F9O2	1	0,954201	0,899552	0,66821	0,000653	0,999388	0,150015	0,924354	1	0,991092	1E-15
		1	1	1	1	1	1	1	0,999989	1	1	1E-15
	C5H5IO2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1E-15

		0,999694	1	1	1	1	1	1	0,999987	0,957587	1	1E-15
	C6F15O4P	1	1,98E-07	1	0,745407	0,035142	0,999497	0,027572	0,961195	1	0,001303	1E-15
		1	0,999989	1	1	0,735594	0,94886	1	1	1E-15	1E-15	1E-15
	CH4O4S	1	1	1	1	0,698918	0,999969	0,983709	1	1	1	1E-15
Methane- sulfonic acid?	CH4O3S											
		1	1	0,979897	1	1	1	1	1	1	1	1E-15
		1	1	1	0,999999	1	1	1	1	0,999146	1	1E-15

XI Non-target screening KOH-samples

De resultaten van de non-target screening PFAS voor de samples opgevangen in 0,01M KOH zijn hieronder gegeven. In geen enkel sample dat opgevangen is in KOH zijn transformatieproducten gevonden. Dit hoeft niet te betekenen dat er ook geen transformatieproducten aanwezig zijn. Mogelijk is de concentratie dusdanig laag dat de verbindingen niet opgepikt worden tijdens de analyse.

Tabel XI-1 Overzicht NTS resultaten voor de continue vergassingsamples opgevangen in 0,01M KOH

Sample	Aantal mogelijk gedetecteerde transformatieproducten	Waarvan PFAS
	C18 PFAS	
MQW-PFAS-55secRT-KOH	0	0
MQW-PFAS-130secRT-KOH	0	0
MQW-PFAS-IPA-55secRT-KOH	0	0
MQW-PFAS-IPA-130secRT-KOH	0	0
Ultra short chain		
MQW-PFAS-55secRT-KOH	0	0
MQW-PFAS-130secRT-KOH	0	0
MQW-PFAS-IPA-55secRT-KOH	0	0
MQW-PFAS-IPA-130secRT-KOH	0	0