



KWR 2016.053 | Juli 2016

## Reductie emissie gewasbeschermings- middelen

Omzetting van gewas-  
beschermingsmiddelen met  
geavanceerde oxidatie

Onderzoeksrapport TKI Watertechnologie



# Reductie emissie gewasbeschermingsmiddelen

## Omzetting van gewasbeschermingsmiddelen met geavanceerde oxidatie

### Onderzoeksrapport TKI Watertechnologie

KWR 2016.053 | Juli 2016

#### Opdrachtnummer

400994/001

#### Projectmanager

Erwin Beerendonk

#### Opdrachtgever

LTO Glaskracht Nederland, Witteveen+Bos, Van  
Remmen UV Techniek

#### Kwaliteitsborger

Roberta Hofman-Caris

#### Auteurs

Jessy Rietdijk (W+B), Sytze Terwisscha van Scheltinga  
(W+B), Kirsten Baken (KWR), Danny Harmsen (KWR),  
Ellen Beerling (WUR Glastuinbouw), Jim van Ruijven  
(WUR Glastuinbouw), Roberta Hofman-Caris (KWR)

#### Verzonden aan

LTO Glaskracht Nederland, Witteveen+Bos, Van  
Remmen UV Techniek, Wageningen University

Jaar van publicatie  
2016

#### Meer informatie

Kirsten Baken  
T 0031 30 6069703  
E kirsten.baken@kwrwater.nl

PO Box 1072  
3430 BB Nieuwegein  
The Netherlands

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



KWR 2016.053 | Juli 2016 © KWR

Alle rechten voorbehouden.

Niets uit deze uitgave mag worden veelevoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen, of enig andere manier, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de uitgever.



# Samenvatting

Het doel van dit onderzoek was het beantwoorden van de vraag in hoeverre de kwaliteit van geloosd spuiwater met gewasbeschermingsmiddelen verbetert door het toepassen van (geavanceerde) oxidatietechnieken, en om zicht te krijgen op mogelijke negatieve bijwerkingen van deze technieken op het ecosysteem. Hiervoor zijn verschillende technieken vergeleken:

- Waterstofperoxide
- Waterstofperoxide + Lage druk UV
- Waterstofperoxide + middendruk UV
- Waterstofperoxide + ozon
- Ozon + lage druk UV
- Waterstofperoxide + ozon + lage druk UV

Deze technieken werden toegepast op twee typen water: één met een UV-transmissie van 11% ('lage UV-T'), en één met een transmissie van 55% ('hoge UV-T').

Bij deze vergelijking werd niet alleen gekeken naar het rendement van de omzetting van gewasbeschermingsmiddelen, maar ook naar de hiervoor benodigde energie, en naar mogelijke effecten op waterorganismen. Voor dit laatste doel zijn ecotoxiciteits- en mutageniteitstesten (Ames fluctuatietesten) uitgevoerd.

Uit het onderzoek bleek dat oxidatieprocessen gebaseerd op ozon of ozon/waterstofperoxide de minste energie vragen. Hiervoor zijn wel relatief grote hoeveelheden ozon en waterstofperoxide nodig, waardoor de veiligheid van het proces (en het vervoer van chemicaliën) extra aandacht zou vragen. Daarom is het mogelijk beter een combinatie met UV te maken, ondanks dat dergelijke processen iets meer energie vragen. Die hoeveelheid energie is sterk afhankelijk van de waterkwaliteit: hoe hoger de UV-transmissie, hoe lager het energieverbruik. Het energieverbruik bij het gebruik van middendruk lampen is onder alle omstandigheden significant hoger dan bij lage druk UV-lampen.

Over het algemeen is het proces waarin alle technieken worden gecombineerd (waterstofperoxide/ozon/UV) het meest effectief voor de afbraak van gewasbeschermingsmiddelen, met een gemiddeld zuiveringsrendement van >95%, zelfs bij lage UV-T. Bij hogere UV-T (55%) geldt dit echter ook bij toepassing van ozon/UV en waterstofperoxide/UV (mits een lage druk UV-lamp wordt gebruikt). Geen van de (combinaties van) technieken resulteerde echter in een zuiveringsrendement van >95% voor alle 12 de onderzochte gewasbeschermingsmiddelen.

Bij geen van de toegepaste processen werd acute ecotoxiciteit gevonden. Wel werd na toepassen van UV-straling (zowel middendruk als lage druk) een verhoogde mutagene activiteit van het water gemeten. Hierbij moet worden aangetekend dat het "standaardwater" dat voor de experimenten werd gebruikt ook al een positieve respons gaf in de mutageniteitstest. Bovendien wil een positieve respons niet automatisch zeggen dat er gevaar bestaat voor het aquatisch milieu waarin het water zou worden geloosd of voor de humane gezondheid: het betekent alleen dat er stoffen gevormd worden die wellicht

mutageen zijn. Of ze dat in de praktijk ook zijn, en in welke mate, zal nader onderzoek moeten uitwijzen. Bovendien moet worden vastgesteld in hoeverre dit de waterkwaliteit nadelig beïnvloedt in vergelijking met het niet behandelen van het spuiwater. Uit de testen is gebleken dat bij blootstelling aan de lucht de mutageniteit snel afneemt, en uit andere experimenten is ook bekend dat mutagene bijproducten in de regel goed via filtratie te verwijderen zijn.

Over het algemeen kan worden geconcludeerd dat, afhankelijk van de waterkwaliteit, geavanceerde oxidatieprocessen gebaseerd op UV geschikt kunnen zijn om gewasbeschermingsmiddelen af te breken. Indien water veel nutriënten en organische vervuilingen bevat en de UV-transmissie als gevolg lager is, zijn er minder technieken in staat om gemiddeld >95% afbraak te realiseren. Geen van de onderzochte (geavanceerde) oxidatietechnieken resulteerde in een zuiveringsrendement van >95% voor alle onderzochte gewasbeschermingsmiddelen.

# Inhoud

<b>Samenvatting</b>	<b>3</b>
<b>Inhoud</b>	<b>5</b>
<b>1 Inleiding</b>	<b>7</b>
1.1 Aanleiding	7
1.2 Doel	8
1.3 Opbrengsten	8
1.4 Aanpak	8
1.5 Leeswijzer	9
1.6 Afkortingen	9
<b>2 Methodiek</b>	<b>10</b>
2.1 Instellingen AOP technieken	10
2.2 Standaardwater	11
2.3 Metingen	13
2.4 Aanvullend onderzoek	15
2.5 E <sub>EO</sub> -analyse	16
<b>3 Resultaten</b>	<b>18</b>
3.1 Vergelijking van AOP-technieken	18
3.2 Aanvullend onderzoek	23
3.3 E <sub>EO</sub> berekeningen	25
<b>4 Discussie</b>	<b>31</b>
4.1 Instellingen AOP-technieken	31
4.2 Samenstelling standaardwater	31
4.3 Zuiveringsrendementen GBM's	32
4.4 Effecten op waterorganismen	33
4.5 E <sub>EO</sub>	35
<b>5 Conclusies en aanbevelingen</b>	<b>37</b>
5.1 Conclusies	37
5.2 Aanbevelingen	38
<b>Literatuur</b>	<b>39</b>
<b>Bijlage I Samenstelling standaardwater</b>	<b>40</b>
<b>Bijlage II Meetresultaten GBM's</b>	<b>44</b>
<b>Bijlage III Resultaten Ames testen</b>	<b>53</b>
<b>Bijlage IV Resultaten Ames testen aanvullend onderzoek</b>	<b>63</b>

<b>Bijlage V Foto's Proefopstelling</b>	<b>65</b>
<b>Bijlage VI Analysemethoden en detectielimieten</b>	<b>66</b>
<b>Bijlage VII Data analyse Ames testen</b>	<b>67</b>
<b>Bijlage VIII Berekening Electrical energy per order</b>	<b>69</b>



# 1 Inleiding

## 1.1 Aanleiding

De emissie van gewasbeschermingsmiddelen (GBM's) uit de glastuinbouw naar het milieu moet de komende jaren aanzienlijk worden gereduceerd teneinde normoverschrijdingen in het oppervlaktewater terug te dringen. Dit is vastgelegd in het 'Hoofdlijnenakkoord waterzuivering in de glastuinbouw'<sup>1</sup>, waarin wordt gesteld dat via het Activiteitenbesluit per 1 januari 2018 een zuiveringsplicht met een rendement van tenminste 95% gaat gelden voor individuele GBM's. Momenteel zijn er circa 130<sup>2</sup> 'werkzame stoffen toegelaten voor gebruik in de glastuinbouw. Daarnaast is door het College Toelating Gewasbeschermingsmiddelen (Ctgb) bij de herbeoordeling van een vijftal middelen een zuiveringsplicht op het etiket opgenomen. Naar verwachting zal het aantal toegelaten GBM's de komende jaren afnemen, doordat toelatinghouders middelen niet meer ter (her)beoordeling aanbieden vanwege een steeds minder gunstige kosten-baten verhouding.

Naar de verwijdering van GBM's uit spuiwater is de afgelopen jaren al veel onderzoek uitgevoerd (o.a. door TNO, WUR Glastuinbouw en CEW, Van Ruijven, et al. 2014) op zogenaamd standaardwater met zuiveringstechnologieën als actieve-koolfiltratie, membraanfiltratie, ozonisatie en UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Deze onderzochte technologieën (en/of combinaties daarvan) tonen meestal een voldoende verwijdering voor de geteste GBM's, echter tegen relatief hoge kosten voor de individuele tuinder.

In het kader van het TKI project 'Reductie emissie GBM's circulaire watervoorziening (glas)tuinbouw' is verder onderzoek gedaan naar de verwijdering van GBM's uit spuiwater met de bekende zuiveringstechnieken om ook de effecten op (eco)toxicologisch vlak vast te stellen. Voor de glastuinbouw lijkt op basis van eerder onderzoek de toepassing van geavanceerde oxidatie (AOP, Advanced Oxidation Processes) technisch haalbaar te zijn. Hierbij is niet uitsluitend gekeken naar UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, zoals in de drinkwaterbereiding wordt toegepast, maar zijn ook alternatieven zoals O<sub>3</sub>/UV en O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> onderzocht. Er is geen besluit over toepassing van actieve koolfiltratie (AKF) achter AOP; als de zuivering voldoende efficiënt is en AKF niet nodig is, dan ligt de voorkeur daar gezien de toename in kosten die AKF met zich meebrengt. Zowel de emissie van GBM's als de inzetbaarheid van zuiveringsmogelijkheden voor GBM's zijn nog onderhevig aan beleidsmatige beslissingen. Deze zijn niet meegenomen in de eerdere onderzoeksprojecten en de huidige studie.

Het hier gerapporteerde TKI project richt zich op de verwijdering van GBM's door AOP en de mogelijke invloed op de kwaliteit van het behandelde water doordat bij toepassing van AOP transformatieproducten<sup>3</sup> worden gevormd. Hiervoor zijn bioassays ingezet die een totaaleffect van vele stoffen op levende organismen meten. Transformatieproducten zouden namelijk even actief kunnen zijn als de moederstoffen of mogelijk zelfs schadelijk(er) kunnen zijn voor het aquatisch milieu en voor de mens. Tevens zou een effect op de gewasgroei kunnen optreden in het geval dat spuiwater na toepassing van AOP zou worden

<sup>1</sup> Akkoord van LTO Glaskracht Nederland, Nederlandse Stichting voor Fytofarmacie (Nefyto), Unie van Waterschappen (UvW), Vereniging van Nederlandse Gemeenten (VNG), College voor de toelating van gewasbeschermingsmiddelen en biociden (Ctgb), Ministerie van Economische Zaken (EZ) en Ministerie van Infrastructuur en Milieu (IenM) over de waterzuivering in de glastuinbouw, oktober 2015.

<sup>2</sup> Ctgb jaarverslag 2015.

<sup>3</sup> De term 'transformatieproducten' wordt gebruikt en niet 'metabolieten' omdat het laatste begrip feitelijk verwijst naar enzymatische omzettingen die door (micro)organismen gevormd worden.

hergebruikt. Er is/zijn, voor zover bekend, geen wetgeving of richtlijnen voor het lozen van transformatieproducten.

## 1.2 Doel

In dit onderzoek is de vraag beantwoord in hoeverre de kwaliteit van geloosd spuiwater, waarvoor 'standaardwater' model staat, verbetert door toepassing van AOP. Er is onderzocht of lozen van het behandelde spuiwater negatieve effecten heeft op de (ecologische) kwaliteit van het oppervlaktewater. Daarnaast is er vastgesteld in welke mate een selectie aan GBM's wordt afgebroken door de verschillende AOP-technieken, waarbij ernaar wordt gestreefd het voorgeschreven zuiveringsrendement per 1 januari 2018 van 95% te behalen.

Het onderzoek moet gezien worden als een verkenning. Daar binnen het beschikbare budget geen ruimte bestond voor duplo of triplo metingen zijn de conclusies gebaseerd op enkelvoudige bepalingen.

## 1.3 Opbrengsten

1. Overzicht van chemische parameters in het behandelde standaardwater;
2. Zuiveringsrendement voor 12 geselecteerde GBM's bij toepassing van 7 (combinaties van) AOP-technieken;
3. Indruk van het effect van de AOP-technieken op de toxiciteit voor waterorganismen;
4. Inzicht in de vorming van potentieel genotoxische verbindingen in het standaardwater onder invloed van AOP.

## 1.4 Aanpak

Er zijn experimenten uitgevoerd waarbij de afbraak van de GBM's bij toepassing van verschillende AOP technieken is vergeleken. De experimenten zijn uitgevoerd met het 'standaardwater' zoals gedefinieerd in het WUR rapport (Van Ruijven, Beerling et al. 2014). Dit water wordt als model voor spuiwater gebruikt bij het beoordelen van de toepasbaarheid van technieken in de glastuinbouwsector, waarbij gekozen is voor een 'realistic worse case' scenario voor wat betreft de nutriënten en organische vervuilingen (o.a. humuszuren). Aangezien het standaardwater een zeer lage UV-Transmissie (UV-T) heeft (20%) zijn er ook testen uitgevoerd met standaardwater met een hogere UV-T (50 - 65 %), zoals bij afvalwater uit de glastuinbouw gemiddeld voorkomt. Het is overigens mogelijk om water met een lage UV-T zodanig voor te behandelen dat de UV-T aanzienlijk toeneemt. Hierdoor nemen de effectiviteit en de efficiëntie van geavanceerde oxidatieprocessen significant toe.

De volgende (bekende) AOP -zuiveringstechnieken zijn vergeleken:

- $H_2O_2$  + Lage Druk UV kwik lampen (UV-LD)
- $H_2O_2$  + Midden Druk UV kwik lampen (UV-MD)
- $H_2O_2$
- $O_3$  + UV-LD
- $H_2O_2$  +  $O_3$  + UV-LD

Deze AOP-technieken worden veel toegepast bij de afbraak van organische microverontreinigingen in het algemeen (o.a. bij drinkwaterzuivering). Er is, bij UV/ $H_2O_2$ , gekozen voor zowel UV-LD als UV-MD om de invloed van het type UV-lamp op de afbraak van GBM's te bestuderen. Ook zijn de testen uitgevoerd met alleen toevoeging van  $H_2O_2$ .

Daarnaast is de combinatie  $O_3$  + UV-LD getest om vast te stellen welk effect deze AOP-techniek heeft. Sommige stoffen worden wel door UV verwijderd maar niet of gedeeltelijk door  $O_3$  en vice versa. Er is voor UV-LD gekozen omdat UV-LD makkelijker beschikbaar is

binnen de sector, waardoor deze combinatie eerder als praktijkinstallatie geproduceerd kan worden. Daarnaast zijn LD-lampen energie-efficiënter, hebben ze een langere verwachte levensduur, en produceren ze minder hitte wat voordelen op installatieniveau geeft (scaling, opwarming).

Tevens is  $O_3 + H_2O_2 + UV$ -LD onderzocht, het AOP waarin de oxidatieprocessen worden gecombineerd: omzetting door radicalen, omzetting door fotonen en omzetting door ozon. Door het bemonsteren na elke stap tijdens de testen, waarbij de een combinatie van technieken wordt toegepast, is ook  $O_3$  en  $H_2O_2 + O_3$  onderzocht.  $H_2O_2 + O_3$  zou een hogere omzetting geven dan  $H_2O_2$  of  $O_3$  alleen (Medellin-Castillo *et al.* 2013; Kim & Rhee 2014), en bovendien geeft de combinatie minder bromaatvorming (Khan *et al.* 2013). In totaal zijn hiermee 7 technieken afzonderlijk onderzocht.

Bij toepassing van oxidatietechnieken bestaat er een risico dat er afbraakproducten ontstaan die schadelijk zijn voor het watermilieu. De effectiviteitstesten die voor de beoordeling van de technologieën worden uitgevoerd houden hier geen rekening mee, omdat dan alleen naar de reductie van de vracht GBM wordt gekeken. Uit een oriënterend onderzoek met gebruik van watervlooiën kwam naar voren dat ecotoxiciteit bij toepassing van UV niet uit te sluiten is, maar dat nader onderzoek nodig is om hardere uitspraken te kunnen doen (van Ruijven *et al.* 2013). Om die reden is een bredere verkenning uitgevoerd hoe groot het risico op het ontstaan van schadelijke afbraakproducten feitelijk is bij toepassing van AOP. Het standaardwater voor en na diverse behandelingen is gescreend met bioassays die genotoxische en ecotoxische effecten meten. Voor screening op genotoxiciteit is de Ames fluctuatietest ingezet. Deze test is een moderne versie van de klassieke Ames plaattest, en wordt al geruime tijd door KWR toegepast om genotoxische verbindingen in water op te sporen. De test is gevalideerd en internationaal erkend (Reifferscheid *et al.* 2012) en in staat gebleken om vorming van potentieel mutagene nevenproducten van waterbehandeling met AOP processen aan te tonen (Heringa *et al.* 2011; Hofman *et al.* 2015).

## 1.5 Leeswijzer

Hoofdstuk 2 beschrijft de gehanteerde methodiek. De resultaten van de chemische analyses en bioassays staan in hoofdstuk 3, gevolgd door de discussie in hoofdstuk 4. Hoofdstuk 5 bevat de conclusies en aanbevelingen.

## 1.6 Afkortingen

AKF	Actief-koolfiltratie
AOP	Geavanceerde oxidatie processen
Ctgb	College Toelating Gewasbeschermingsmiddelen
EC <sub>10/50</sub>	Effective concentration at 10/50% inhibition
E <sub>EO</sub>	Electrical Energy per Order
GBM	Gewasbeschermingsmiddelen
NOEC	No Observed Effect Concentration
SPE	Solid Phase Extraction
UV	Ultraviolet
UV-LD	Lage druk UV kwik lamp
UV-MD	Midden druk UV kwik lamp
UV-T	UV-Transmissie

## 2 Methodiek

### 2.1 Instellingen AOP technieken

De volgende AOP-zuiveringstechnieken zijn met elkaar vergeleken:

1. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + Lage Druk UV kwik lampen (UV-LD)
2. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + Midden Druk UV kwik lampen (UV-MD)
3. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
4. O<sub>3</sub>
5. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + O<sub>3</sub>
6. O<sub>3</sub> + UV-LD
7. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + O<sub>3</sub> + UV-LD

In Tabel 2-1 zijn de geteste instellingen per AOP-techniek weergegeven, waarbij ook de monsternamenpunten zijn benoemd. De instellingen zijn zo gekozen dat de resultaten kunnen worden vergeleken met eerder WUR-onderzoek. In totaal zijn er drie influentmonsters genomen en zeven monsters na behandeling.

TABEL 2-1 OVERZICHT UITGEVOERDE EXPERIMENTEN EN GEKOZEN INSTELLINGEN

Techniek	Instellingen			monstername
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> concentratie mg/L	UV Dosis mJ/cm <sup>2</sup>	O <sub>3</sub> concentratie mg/L	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + UV-LD	20	500		Influent en effluent
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + UV-MD	20	500		Influent en effluent
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	20		5	effluent <sup>1</sup>
O <sub>3</sub> + UV-LD		500	5	na O <sub>3</sub> en effluent <sup>2</sup>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub> + UV-LD	20	500	5	Influent, na H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub> en effluent

<sup>1</sup> De testen met H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zijn samen met de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + UV-LD testen uitgevoerd. Het influent van de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + UV-LD testen is ook van toepassing voor H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

<sup>2</sup> De testen met O<sub>3</sub> + UV-LD zijn samen met de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + O<sub>3</sub> + UV-LD testen uitgevoerd. Het influent van de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + O<sub>3</sub> + UV-LD testen is ook van toepassing voor O<sub>3</sub> + UV-LD.

De initiële experimenten zijn uitgevoerd bij Dunea te Bergambacht. Afbeeldingen van de onderzoekopstellingen zijn opgenomen in Bijlage V. De leveranciers en de specificaties van de installaties zijn hieronder weergegeven:

- De UV-LD installatie is geleverd door Van Remmen UV Techniek. Specificaties van de installatie zijn:
  - Reactor uitvoering: W11 (Custom; dubbele flowplaat)
  - Lamp type: NNI 300 XL (325W input power)
  - Lamp serie nr: 123251.001 07/15
  - UV sensor device: ÖNORM M5873-1
- De UV-MD installatie is geleverd door Best UV. Het betreft een Alfaline UV-systeem:
  - AM1.700L3 met C700 lamp; vermogen 831,6W
- De O<sub>3</sub>-installatie is geleverd door Xylem Wedeco:
  - Reactor uitvoering: ozon loop reactor
  - O<sub>3</sub> gas meter: BMT964 ozon analyser

## 2.2 Standaardwater

De experimenten zijn uitgevoerd met het 'standaardwater' zoals gedefinieerd door WUR (Van Ruijven, et al. 2013, 2014). Het standaardwater bevat een mix van gewasbeschermingsmiddelen (12 werkzame stoffen, 11 GBM), meststoffen, humuszuren en illiet. Dit water staat model voor spuiwater bij het huidige gebruik van GBM's in de glastuinbouw.

Het standaardwater is bereid met RO-permeaat. KWR heeft de beschikking over een 4040 testbank met twee horizontale NanoH2O RO-membranen. Met deze testbank kunnen via twee straten twee 4040 RO-membranen worden gevoed voor de productie van RO-permeaat. Deze installatie is ingezet op de locatie Bergambacht. Het snelfiltraat (SF) van de zuiveringslocatie Bergambacht diende als voedingswater voor de RO testbank. De testbank is weergegeven in Figuur 2-1. Alle stoffen (ook de GBM's) zijn van tevoren afgewogen of afgemeten door de WUR, en zijn een dag voordat de testen werden uitgevoerd toegevoegd aan 10 m<sup>3</sup> RO permeaat. Eerst zijn de stoffen één voor één opgelost in 5 - 10 liter RO permeaat. Deze oplossingen zijn vervolgens aan de tank (10 m<sup>3</sup>) met RO permeaat toegevoegd. Nadat alle stoffen zijn toegevoegd is de oplossing gedurende 24 uur in het vat gemengd met behulp van een dompelpomp.



FIGUUR 2-1 4040 TESTBANK MET 2 HORIZONTALE MEMBRANEN

In Tabel 2-2 zijn de hoeveelheden GBM's weergegeven die aan 10 m<sup>3</sup> RO-permeaat zijn toegevoegd. In Tabel 2-3 worden de hoeveelheden van de overige stoffen die zijn toegevoegd aan het standaardwater getoond. Zoals al benoemd heeft het standaardwater een zeer lage UV-T (20%, 'realistic worst case scenario'). Om de effecten van een hogere UV-T te onderzoeken zijn er ook testen uitgevoerd met standaardwater met een hogere UV-T (50 - 65%). De UV-transmissie is aangepast door het verlagen van de concentratie humuszuren en ijzerchelaten:

- Standaardwater 1 met lage UV-T: 20 mg/L humuszuren en 40 mg/L ijzerchelaten
- Standaardwater 1a met hoge UV-T: 5 mg/L humuszuren en 10 mg/L ijzerchelaten

TABEL 2-2 TOEGEVOEGDE HOEVEELHEID GBM AAN RO PERMEAAT (STANDAARDWATER 1 EN 1A)

Product	Werkzame stof	Type	Concentratie in product		Totaal toegevoegd	
Ortiva	azoxystrobine	vloeistof	250	g/L	80,0	µL
Collis	boscalid	vloeistof	200	g/L	200,0	µL
	kresoxim-methyl	vloeistof	100	g/L		
Topsin M	carbendazim	vloeistof	500	g/L	40,0	µL
Mesurool	methiocarb	vloeistof	500	g/L	40,0	µL
Admire	imidacloprid	korrel	700	g/kg	28,6	mg
Rovral aquaflo	iprodion	vloeistof	500	g/L	40,0	µL
Runner	methoxyfenozide	vloeistof	240	g/L	83,3	µL
Pirimor	pirimicarb	korrel	500	g/kg	40,0	mg
Plenum 50 WG	pymetrozine	korrel	500	g/kg	40,0	mg
Calypso	thiacloprid	vloeistof	480	g/L	41,7	µL
Rizolex	tolclofos-methyl	vloeistof	500	g/L	40,0	µL

TABEL 2-3 TOEGEVOEGDE HOEVEELHEID STOFFEN AAN RO PERMEAAT

	Standaardwater			
	1		2	
pH	5,5		5,5	
HCO <sub>3</sub>	1,0	mmol/L	1,0	mmol/L
EC	3,0	mS/cm	3,0	mS/cm
NH <sub>4</sub>	0,5	mmol/L	0,5	mmol/L
P (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )	0,7	mmol/L	0,7	mmol/L
Na	6,0	mmol/L	6,0	mmol/L
Ca	8,0	mmol/L	8,0	mmol/L
Mg	3,5	mmol/L	3,5	mmol/L
K	7,0	mmol/L	7,0	mmol/L
Cl	6,0	mmol/L	6,0	mmol/L
SO <sub>4</sub>	6,0	mmol/L	6,0	mmol/L
NO <sub>3</sub>	17,0	mmol/L	17,0	mmol/L
Fe	50	µmol/L	12,5	µmol/L
Mn	20	µmol/L	20	µmol/L
Zn	5	µmol/L	5	µmol/L
B	50	µmol/L	50	µmol/L
Cu	2	µmol/L	2	µmol/L
Mo	1	µmol/L	1	µmol/L
<b>Organische en minerale vervuiling</b>				
Humuszuren <sup>1</sup>	20	g/L	5	g/L
Illiet	6	g/L	6	g/L

<sup>1</sup> POWHUMUS WSG-85, Humintech GmbH, Düsseldorf, Duitsland

Door voor elke test de samenstelling van het influent te analyseren, is gekeken in hoeverre de gemeten concentraties GBM's, meststoffen, ijzerchelaten en illiet overeenkomen met de (beoogde) gedoseerde concentraties van de hierboven genoemde stoffen. Een compleet

overzicht van de samenstelling van het standaardwater, zoals gedefinieerd door WUR, en de eisen waaraan het moet voldoen is opgenomen in Bijlage I.

### 2.3 Metingen

In standaardwater 1 en 1a zijn chemische parameters bepaald om de waterkwaliteit te toetsen. Voor alle monsters voor en na behandeling (Tabel 2-1) zijn GBM analyses en bioassays uitgevoerd. Voor het verwijderen van H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zijn de monsters voor een aantal analyses geneutraliseerd:

- De monsters voor de analyse van GBM's en de Ames fluctuatietest zijn geneutraliseerd met Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (1 g/L). Het protocol van het Ministerie geeft aan 5 g/L, maar in dit geval zou 1 g/L voldoende moeten zijn om het H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> te "neutraliseren". Bovendien is uit eerder onderzoek bekend dat de aanwezigheid van natriumsulfiet stoort bij de analyse van de stoffen, en daarom is ervoor gekozen in dit onderzoek 1 g/L toe te voegen.
- De monsters voor de analyse met watervlooiën en de Microtox<sup>©</sup> test zijn geneutraliseerd met mangaanoxide (met enkele spatelpunten filtermateriaal met een MnOx-laagje).
- De monsters waarin waterkwaliteitsanalyses zijn uitgevoerd zijn niet geneutraliseerd.

Het bovenstaande is conform eerdere neutralisatiemethoden toegepast door de WUR bij vergelijkbare testen.

#### 2.3.1 Chemische analyses

De samenstelling van het standaardwater met zowel lage als hoge UV-T is vastgesteld door middel van chemisch analytische kwantificering van de volgende chemische parameters: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en UV-T<sub>254nm</sub> (gemeten op locatie m.b.v. handmeter van Van Remmen UV Techniek; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Prominent Dulcotest DT3B, UV-T: Real tech UVT p110), TOC, pH, EC, NO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>, K, Na, Ca, Mg, Cl, SO<sub>4</sub>, HCO<sub>3</sub>, P, Fe, Mn, Zn, B, Cu, en Mo zijn geanalyseerd door de laboratoria van KWR (Nieuwegein) en Vitens (Leeuwarden) volgens standaard analysemethoden.

De concentratie van de 12 GBM's is vastgesteld vóór en na toepassing van de 7 gespecificeerde AOP-technieken. De GBM analyses zijn uitgevoerd door Eurofins Lab Zeeuws-Vlaanderen (Graauw) volgens standaard analysemethoden. Een overzicht van de prestatiekenmerken van de GBM analyses is opgenomen in Bijlage VI.

Het zuiveringsrendement van de GBM's wordt als volgt berekend:

$$\frac{C_i - C_e}{C_i} * 100$$

waarbij:

- C<sub>i</sub> is de concentratie GBM in het influent;
- C<sub>e</sub> is de concentratie GBM in het effluent.

Indien de concentratie in het effluent lager is dan de rapportagegrens wordt de rapportagegrens door 5 gedeeld en ingevuld als effluentconcentratie. Over het algemeen wordt, indien de gemeten waarde onder de rapportagegrens ligt, ofwel de helft hiervan als "concentratie" aangehouden (onder de statistische aanname dat elke concentratie onder de

rapportagegrens even vaak kan voorkomen), ofwel de rapportagegrens als “concentratie” aangehouden (waarbij in feite dus de minimale omzetting wordt berekend). In dit geval is hiervan afgeweken om de resultaten beter te kunnen vergelijken met de eerder gerapporteerde resultaten (van Ruijven et al., 2013, 2014). Voor de berekeningen zijn de influenten genomen die corresponderen met de effluenten van de op dat tijdstip bemonsterde techniek en niet de gemiddelde waarden.

### 2.3.2 Bioassays

#### 2.3.2.1 Ecotoxiciteit

De ecotoxiciteit van het onbehandelde en behandelde water is getest middels bioassays, om zo het totaaleffect van de GBM's vóór en na AOP-behandeling in kaart te brengen. De analyses zijn uitgevoerd door Grontmij. Er zijn twee ecotoxiciteitstesten uitgevoerd, één met watervlooien (*Daphnia Magna*) en de Microtox<sup>©</sup>-test.

De ecotoxiciteitstest met watervlooien (*Daphnia Magna*) is uitgevoerd conform ISO 6341. De test met watervlooien is over twee tijdspannes uitgevoerd: 24 uur en 48 uur, waarbij drie parameters zijn bepaald: NOEC (No Observed Effect Concentration), ‘effective concentration at 10% inhibition’ (EC<sub>10</sub>) en ‘effective concentration at 50% inhibition’ (EC<sub>50</sub>).

De Microtox<sup>©</sup> test is een bacterieel alternatief voor het testen op gewervelde vissen, uitgevoerd conform ISO 11348-3. In de Microtox test zijn de EC<sub>10</sub> en EC<sub>50</sub> bepaald. Alvorens de testen zijn uitgevoerd, is de geleidbaarheid van het water gemeten om te kijken of de watermonsters aan de saliniteitseis (2% conform ISO 11348-3) voldoen. Als dit niet het geval is, zijn de watermonsters aangezout met 0,2 gram NaCl per 10 mL.

#### 2.3.2.2 Genotoxiciteit

De genotoxiciteit is gemeten middels de Ames fluctuatietest. De Ames fluctuatietest maakt zichtbaar in hoeverre er DNA mutaties kunnen optreden in bacteriestammen na in contact te zijn geweest met het geconcentreerde water. De test maakt gebruik van *Salmonella typhimurium* bacteriën die genetisch gemodificeerd zijn, waardoor ze afhankelijk zijn van toegediend histidine om te groeien. Blootstelling aan mutagene stoffen kan een zogeheten ‘terugmutatie’ veroorzaken, die ertoe leidt dat de bacteriën zich ook zonder histidine vermenigvuldigen. De bacteriegroei na blootstelling aan waterextracten, die aangetoond wordt door een kleurindicator in het groeimedium zonder histidine, is daarom evenredig met de mate van mutagene activiteit in het onderzochte monster.

De Ames fluctuatietest is uitgevoerd zoals beschreven door Heringa et al. (2011) met de volgende aanpassingen:

- Watermonsters werden 10.000 maal geconcentreerd met behulp van solid phase extraction (SPE) in plaats van 20.000 keer;
- De test werd uitgevoerd met bacteriestammen TA98, om frameshift mutaties te detecteren, en TA100, om base-paar substituties te detecteren, in plaats van met TA98 en TAMix.

Ames fluctuatietesten zijn in triplo uitgevoerd, waarbij elk individueel monster is verdeeld over 48 wells. Waterextracten zijn daarnaast geanalyseerd in aan- en afwezigheid van een S9 mix van leverenzymen, om stoffen, waarvoor metabole activering tot mutagene verbindingen plaatsvindt, eveneens te kunnen detecteren. In elke testconditie is een positieve controle (verbinding die een mutagene respons bewerkstelligt), negatieve controle (Evian water) en procedure controle (Evian water dat de monstervoorbewerking en Ames fluctuatietest heeft



doorlopen, waarmee eventuele introductie van contaminatie tijdens de testprocedure kan worden opgespoord) geanalyseerd. Daarnaast heeft voor alle monsters een cytotoxiciteitscontrole plaatsgevonden, waarmee eventuele vals negatieve resultaten, veroorzaakt door acute toxiciteit van het watermonster voor de bacteriën, kunnen worden uitgesloten. De cytotoxiciteit wordt bepaald aan de hand van de bacteriedichtheid, die fotospectrometrisch is bepaald.

Ter analyse en verwerking van de uitkomsten van de Ames-testen heeft Witteveen+Bos een uniforme statistische systematiek toegepast. Deze systematiek is beschreven in Bijlage VI. Met deze methodiek worden staafdiagrammen gemaakt met op de x-as het aantal positieve responsen (van de  $3 \times 48 = 144$  wells) inclusief 95% betrouwbaarheidsinterval en op de y-as alle geanalyseerde monsters. Een verschil tussen twee metingen is significant wanneer de betrouwbaarheidsintervallen elkaar niet overlappen.

## 2.4 Aanvullend onderzoek

Om meer informatie te verkrijgen over de invloed van de verschillende bestanddelen in het standaardwater (gewasbeschermingsmiddelen versus organische componenten zoals humuszuren) afzonderlijk op het resultaat van de genotoxiciteitstesten zijn aanvullende experimenten uitgevoerd. Door het standaardwater met en zonder gewasbeschermingsmiddelen afzonderlijk te analyseren vóór en na  $H_2O_2$  + UV-LD behandeling kunnen de resultaten van de Ames fluctuatietest beter worden geïnterpreteerd. Daarnaast werden nog twee extra waterbehandelingsstappen onderzocht: (i) recirculatie van het behandelde water tijdens  $H_2O_2$  + UV-LD behandeling en (ii)  $H_2O_2$  + UV-LD gevolgd door blootstelling van het behandelde water gedurende een week aan buitenlucht (overdekt) om de natuurlijke afbraak van transformatieproducten van GBM's, waarvan verhoogde biologische afbreekbaarheid verwacht kan worden, te toetsen. Deze experimenten werden uitgevoerd bij Van Remmen UV Techniek.

De vijf oplossingen in Tabel 2-4 werden bereid in RO permeaat afkomstig uit een RO installatie beschikbaar bij Van Remmen UV Techniek. De RO installatie wordt gevoed met kraanwater. Het gebruikte standaardwater heeft dezelfde samenstelling als het standaardwater dat is gebruikt tijdens de eerdere testen bij Dunea (zie paragraaf 2.2). De WUR leverde opnieuw de stoffen aan voor de bereiding van het standaardwater.

TABEL 2-4 OPLOSSINGEN BEREID VOOR AANVULLEND ONDERZOEK

Oplossing	Samenstelling
A	GBM
B	Standaardwater UV-t 11% zonder GBM
C	Standaardwater UV-t 55% zonder GBM
D	Standaardwater UV-t 11% met GBM
E	Standaardwater UV-t 55% met GBM

Van Oplossing A, B en C werd  $1 \text{ m}^3$  aangemaakt in RO permeaat. Na homogeniseren zijn er monsters genomen voor de Ames fluctuatietest. Daarna werden de GBM aan de oplossingen B en C toegevoegd en verder gehomogeniseerd (oplossing D en E).

Oplossing A, D en E werden vervolgens behandeld met  $H_2O_2$ +UV-LD waarbij de  $H_2O_2$  concentratie  $20 \text{ mg/L}$  was en de UV-dosis  $500 \text{ mJ/cm}^2$ . Deze instellingen komen overeen met de instellingen die zijn gebruikt tijdens de testen bij Dunea. Monsters voor de Ames fluctuatietest en GBM analyse werden genomen voor en na behandeling met  $H_2O_2$ +UV-LD.

Oplossing A, D en E zijn vervolgens aanvullend behandeld. Oplossing D en E werden na behandeling met H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+UV-LD opgevangen in een vat. Uit dit vat werd 100 liter overgebracht in een kleiner vat. De oplossing in het kleine vat is gedurende 1 week overdekt blootgesteld aan de lucht en daarna bemonsterd voor de Ames fluctuatietest en GBM analyse.

De overgebleven oplossing D en E en oplossing A na AOP zijn vervolgens een tweede maal gecirculeerd over het UV-LD systeem en bemonsterd voor de Ames fluctuatietest en GBM analyse. In Tabel 2-5 is de proefopzet samengevat.

Alle monsters werden geneutraliseerd met 1 g/L Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Tevens zijn tijdens de testen de UV-T, opgenomen vermogen en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentratie bepaald m.b.v. de meetapparatuur van Van Remmen UV Techniek.

TABEL 2-5 TOEGEPASTE WATERBEHANDELING EN BEMONSTERING VOOR AMES FLUCTUATIE TEST EN GBM ANALYSE IN VERVOLGEXPERIMENTEN

Opl.	Ames & GBM	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> mg/L	UV-dosis mj/cm <sup>2</sup>	Ames & GBM	Recirculatie over UV-LD	Ames & GBM	Open lucht dagen	Ames & GBM
A	1	20	500	1	2x	1		
B	1							
C	1							
D	1	20	500	1	2x	1	7	1
E	1	20	500	1	2x	1	7	1

## 2.5 E<sub>EO</sub>-analyse

De E<sub>EO</sub> staat voor de Electrical Energy per Order (Hofman-Caris et al, 2014). De E<sub>EO</sub> legt een verband tussen het vermogen van de oxidatie-installatie en het zuiveringsrendement van doelparameters. Een hoge waarde van de E<sub>EO</sub> staat voor een hoge energie-inbreng om een component af te breken. E<sub>EO</sub> wordt berekend middels de volgende formule:

$$EEO = \frac{P}{Q \cdot \log\left(\frac{C_i}{C_e}\right)}$$

Vaak wordt deze formule toegepast op UV-reactoren, waarin voor een UV-lamp geldt:

- P is het vermogen van de UV lamp in kW;
- Q is het debiet in m<sup>3</sup>/uur;
- C<sub>i</sub> is de concentratie in het influent;
- C<sub>e</sub> is de concentratie in het effluent.

Om het vermogen van de lamp te bepalen is tijdens de testen de stekpower gemeten met behulp van een vermogensmeter (Volcraft Energy Monitor 3000).

In de hier beschreven processen wordt vaak niet alleen een UV-lamp gebruikt maar ook ozon in combinatie met UV of alleen ozon, eventueel in combinatie met H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. De generatie van ozon vraagt ook energie, en voor een goede vergelijking van het totale proces moet dus ook dat energieverbruik in de berekening worden meegenomen. Voor de ozongeneratie is uitgegaan van gegevens uit een eerder onderzoek bij Dunea, waarbij dezelfde ozongenerator

werd toegepast (Lekkerkerker-Teunissen *et al.* 2012). Deze ozongenerator verbruikt ongeveer 0,018 W per mg O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>. In dit onderzoek werd een ozonconcentratie van 5 mg/L toegepast, wat dus betekent dat het benodigde vermogen 90 W was. Voor de berekening van de E<sub>E0</sub> van het proces is het gebruikte vermogen evenredig genomen aan het gebruikte debiet, en vervolgens opgeteld bij het vermogen van de UV-lamp. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wordt in deze analyse beschouwt als een toegevoegd chemicalie. Uiteraard kosten de productie en het vervoer hiervan ook energie, maar dat is niet meegenomen in de E<sub>E0</sub>-berekening. Om een goed idee te krijgen over de totale impact van de processen zou eigenlijk een "life cycle analysis"(LCA) moeten worden uitgevoerd, waarin het energieverbruik en de milieu-impact van alle processen en toegevoegde chemicaliën worden meegenomen.

## 3 Resultaten

### 3.1 Vergelijking van AOP-technieken

#### 3.1.1 Samenstelling standaardwater

In Bijlage I zijn de chemische samenstelling van het standaardwater 1 (lage UV-T) en 1a (hoge UV-T) en de GBM's concentraties weergegeven zoals gemeten in het influent (bemonsterd met een tussenperiode van enkele dagen). Tijdens de testen zijn er drie influenten bemonsterd. In Bijlage I staan ook de eisen waaraan het standaardwater (chemische samenstelling en GBM's concentraties) moet voldoen, met een streefwaarde en een onder- en bovengrens.

De resultaten laten zien dat er relatief weinig variatie zit in gemeten chemische samenstelling en de gemeten concentraties GBM's van de verschillende influenten. Dit duidt erop dat het standaardwater gedurende de onderzoeksperiode stabiel is gebleven. Dit is zowel het geval voor standaardwater 1 als 1a.

De samenstelling van het influent wijkt op de volgende punten af van de samenstelling van het standaardwater:

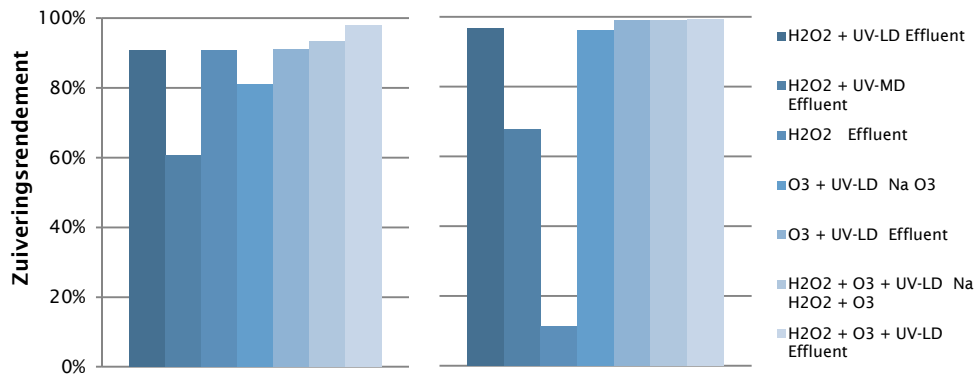
- De pH van het gebruikte standaardwater 1 en 1a is hoger dan voorgeschreven. Dit zou in principe enige invloed kunnen hebben gehad op ozonreacties, maar rond deze pH zal dat effect relatief gering zijn geweest. In elk geval is de pH te hoog om bijvoorbeeld een effectief Fentonproces te kunnen verkrijgen (daarvoor ligt het optimum bij pH 3).
- Voor zowel standaardwater 1 als 1a wijken de concentraties van  $\text{NH}_4$ , P en B af ten opzichte van het voorgeschreven standaardwater.
- Voor standaardwater 1 wijken daarbij de concentraties van K en  $\text{SO}_4$  af ten opzichte van de voorgeschreven standaardwater.
- In het algemeen zijn de GBM's concentraties in het gebruikte standaardwater 1 en 1a lager (tussen de 25 en 80%) dan voorgeschreven. De gevonden concentraties liggen in de meeste gevallen tussen de 25 - 80% van de streefwaarde van 2  $\mu\text{g/L}$ . De enige uitzondering hierop is imidacloprid. Een verklaring hiervoor kan gezocht worden in de binding van GBM's aan humuszuren en illiet in combinatie met wijze van verwerking van de monsters t.b.v. chemische de analyse. Het is minder waarschijnlijk dat in oplossing de toegevoegde stoffen worden omgezet in andere verbindingen.
- In standaardwater 1 wordt in het influent van  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_3 + \text{UV-LD}$  geen thiacloprid teruggevonden. Daarom is besloten om in dit ene geval een gemiddelde te nemen van de twee influenten die wel zijn gemeten ( $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV-LD}$  en  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV-LD}$ ).
- Naast de 12 GBM's die zijn voorgeschreven door de WUR wordt ook thiophanate-methyl, dat aan standaardwater is toegevoegd als precursor van carbendazim (wat een hydrolyseproduct van thiophanate-methyl is), gemeten in het standaardwater. Dit wijst op onvolledige omzetting van thiophanate-methyl in carbendazim.

Uit de transmissie-metingen blijkt:

- de gemiddelde UV-T van standaardwater 1 is 11%;
- de gemiddelde UV-T van standaardwater 1a is 55%.

### 3.1.2 Zuiveringsrendementen GBM's

In **Error! Reference source not found.** zijn de gemiddelde zuiveringsrendementen voor de 12 "werkzame stoffen" per AOP techniek weergegeven voor standaardwater 1 (UV-T 11%) en standaardwater 1a (UV-T 55%).



FIGUUR 3-1 GEMIDDELDE ZUIVERINGSRENDEMENTEN VOOR DE 12 GBM'S PER AOP VOOR STANDAARDWATER 1 (UV-T 11%, LINKS) EN 1A (UV-T 55%, RECHTS)

Figuur 3-1 laat het volgende zien:

- De zuiveringsrendementen van de technieken zijn gemiddeld hoger bij water met een UV-T van 55% ten opzichte van water met een UV-T van 11%. Een uitzondering is H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: het gemiddelde zuiveringsrendement bij die behandeling is 90,9% bij een lage UV-T en 11,1% bij een hoge UV-T.
- Bij een UV-T van 11% ligt het gemiddelde zuiveringsrendement tussen de 81,2% en 98,1% met uitzondering van H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + UV-MD waarvoor een zuiveringsrendement van 67,7% is gemeten en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Alleen met de combinatie van H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + O<sub>3</sub> + UV-LD wordt een gemiddeld zuiveringsrendement hoger dan 95% behaald.
- Bij een UV-T van 55% ligt het gemiddelde zuiveringsrendement tussen de 96,2% en 99,4% met uitzondering van H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + UV-MD waarvoor een zuiveringsrendement van 60,6% is gemeten.

Bijlage II bevat de meetgegevens voor individuele GBM's voor en na behandeling, met daarbij ook de verwijderingsrendementen van de afzonderlijke GBM's. Hieruit blijkt dat in standaardwater 1 (UV-T 11%) bij de combinatie van H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + O<sub>3</sub> + UV-LD voor 9 GBM's een zuiveringsrendement van minstens 95% wordt behaald. Voor de overige GBM's is het zuiveringsrendement bij deze AOP-techniek 90 tot 95%. Pymetrozine werd niet aangetoond in het effluent maar bij de geldende rapportagegrens kan maximaal een zuiveringsrendement van 93% worden aangetoond. In werkelijkheid kan het zuiveringsrendement hoger liggen. Voor 7 middelen wordt bij één of meerdere andere technieken eveneens een rendement van 95% of meer bereikt. In standaardwater 1a (UV-T 55%) wordt voor 10 GBM's een rendement van minstens 95% behaald met alle AOP-technieken waarin O<sub>3</sub> wordt gebruikt. Voor thiacloprid wordt bij toepassen van alleen O<sub>3</sub> 74% verwijdering gehaald terwijl de overige combinaties met O<sub>3</sub> een rendement hebben van minstens 95%. Voor pymetrozine geldt ook hier dat er maximaal 93% verwijdering kon worden aangetoond. Een rendement van 95% wordt voor 8 stoffen ook bereikt bij toepassing van H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + UV-LD.

### **3.1.3 Effecten op waterorganismen**

#### **3.1.3.1 Ecotoxiciteit testen**

In

Tabel 3-1 is de ecotoxiciteit van de watermonsters zoals bepaald m.b.v. watervlooiën (24 en 48 uur) en de Microtox test weergegeven, waarbij de NOEC, EC<sub>10</sub> en EC<sub>50</sub> zijn gespecificeerd. Dit is geanalyseerd voor de testen met standaardwater met een UV-T van 11% en 55%. Uit de tabel is het volgende af te lezen:

- In alle ecotoxiciteitstesten met de watervlooiën, na zowel 24 uur als 48 uur, zijn bij een concentratie van 100% en lager geen toxische effecten afwezig. Dit betekent dat het behandelde water door de geteste AOP-technieken geen acuut toxisch effect heeft voor de watervlooiën.
- De Microtox test resulteerde altijd in een EC waarde van >90%, met uitzondering van een UV-T van 11% en toepassing van H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + UV-LD, waarbij een EC<sub>10</sub> van 67,7% werd bepaald. De EC<sub>50</sub> was voor dit monster >90%, wat erop duidt dat dit monster slechts een lichte toxiciteit (in minder dan 50% van de testorganismen) bewerkstelligt. Een EC van >90% (de maximale concentratie i.v.m. aanzouten) betekent dat het behandelde water door de geteste AOP-technieken geen acuut ecotoxisch effect heeft voor een vastgesteld percentage van de aquatische organismen.
- Bij het merendeel van de Microtox testen, ongeacht de AOP-techniek, is er sprake van hormesis, ofwel een positief effect van een toxische stof bij een (zeer) lage concentratie.

TABEL 3-1 RESULTATEN ECOTOXICITEITSTESTEN MET WATERVLOOIEN (*DAPHNIA MAGNA*), BIJ 24 48 UUR, EN MET DE MICROTOX® TEST, PER AOP-TECHNIEK BIJ STANDAARDWATER 1 EN 1A (UV-T 11% EN UV-T 55%)

Standaard water	Behandeling	Monsterpunt	Watervlooiën (24u)			Watervlooiën (48u)			Microtox test	
			NOEC	EC <sub>10</sub>	EC <sub>50</sub>	NOEC	EC <sub>10</sub>	EC <sub>50</sub>	EC <sub>10</sub>	EC <sub>50</sub>
UV-T 11%	Verduunningswater		100%	>100%	>100%	100%	>100%	>100%	>90%*	>90%*
UV-T 55%			100%	>100%	>100%	100%	>100%	>100%	>90%*	>90%*
UV-T 11%	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + UV-LD	Influent	100%	>100%	>100%	100%	>100%	>100%	>90%*	>90%*
UV-T 55%			100%	>100%	>100%	100%	>100%	>100%	>90%*	>90%*
UV-T 11%	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + UV-LD	Effluent	100%	>100%	>100%	100%	>100%	>100%	67,7%	>90%
UV-T 55%			100%	>100%	>100%	100%	>100%	>100%	>90%*	>90%*
UV-T 11%	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + UV-MD	Influent	100%	>100%	>100%	100%	>100%	>100%	>90%	>90%
UV-T 55%			100%	>100%	>100%	100%	>100%	>100%	>90%*	>90%*
UV-T 11%	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + UV-MD	Effluent	100%	>100%	>100%	100%	>100%	>100%	>90%*	>90%*
UV-T 55%			100%	>100%	>100%	100%	>100%	>100%	>90%*	>90%*
UV-T 11%	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Effluent	100%	>100%	>100%	100%	>100%	>100%	>90%	>90%
UV-T 55%			100%	>100%	>100%	100%	>100%	>100%	>90%*	>90%*
UV-T 11%	O <sub>3</sub> + UV-LD	Na O3	100%	>100%	>100%	100%	>100%	>100%	>90%*	>90%*
UV-T 55%			100%	>100%	>100%	100%	>100%	>100%	>90%*	>90%*
UV-T 11%	O <sub>3</sub> + UV-LD	Effluent	100%	>100%	>100%	100%	>100%	>100%	>90%*	>90%*
UV-T 55%			100%	>100%	>100%	100%	>100%	>100%	>90%*	>90%*
UV-T 11%	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub> + UV-LD	Influent	100%	>100%	>100%	100%	>100%	>100%	>90%*	>90%*
UV-T 55%			100%	>100%	>100%	100%	>100%	>100%	>90%*	>90%*
UV-T 11%	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub> + UV-LD	Na H2O2 + O3	100%	>100%	>100%	100%	>100%	>100%	>90%*	>90%*
UV-T 55%			100%	>100%	>100%	100%	>100%	>100%	>90%	>90%
UV-T 11%	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub> + UV-LD	Effluent	100%	>100%	>100%	100%	>100%	>100%	>90%	>90%
UV-T 55%			100%	>100%	>100%	100%	>100%	>100%	>90%*	>90%*

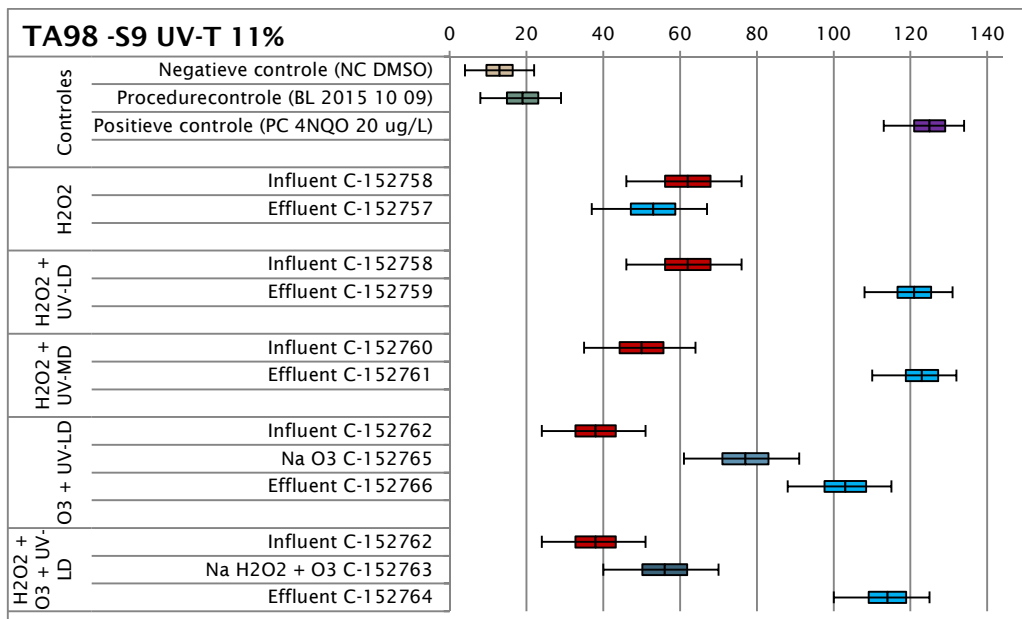
\*Hormesis

### 3.1.3.2 Genotoxiciteitstesten

Naast acute toxiciteit voor waterorganismen is ook de aanwezigheid van potentieel mutagene verbindingen onderzocht. Aangezien de bacteriedichtheid van de wells waaraan watermonsters zijn toegevoegd een gelijkmatige spreiding vertoont en niet significant afwijkt van de negatieve controle, en de Ames test bovendien geen negatieve resultaten laat zien, kan worden aangenomen dat er geen acute toxische effecten zijn opgetreden tijdens de Ames fluctuatietest.

De meetresultaten van de Ames fluctuatietest zijn opgenomen in Bijlage III. Met name de resultaten in bacteriestam TA98 -S9 bij UV-T 11% laten verschillen in mutageniteit zien tussen de onderzochte monsters en zijn ook hieronder in Figuur 3-2 weergegeven. De resultaten zijn verwerkt in boxplots met het gemiddelde plus en min de standaarddeviatie van het aantal positieve wells (d.w.z. dat er een kleuromslag van de indicator heeft plaatsgevonden en er dus mutaties zijn opgetreden) per monster met 95% betrouwbaarheidsintervallen (zie Bijlage VII). Per toegepaste AOP-techniek zijn de resultaten van het influent en effluent onder elkaar weergegeven. Wanneer de 95% betrouwbaarheidsintervallen van twee metingen elkaar *niet* overlappen, is er sprake van een significant verschillend testresultaat.





FIGUUR 3-1 RESULTATEN VAN DE AMES FLUCTUATIE TEST IN TA98 -S9 BIJ UV-T 11%, WEERGEGEVEN IN BOXPLOTS MET HET GEMIDDELDE +/- DE STANDAARDDEVIATIE VAN HET AANTAL POSITIEVE WELLS PER MONSTER MET 95% BETROUWBAARHEIDSINTERVAL.

Uit de resultaten van de Ames fluctuatietest is het volgende af te leiden:

- Het influent vertoont een verhoogde mutageniteit (frameshift) ten opzichte van de negatieve controle.
- Het water dat behandeld is met UV vertoont een verhoogde mutageniteit (frameshift) ten opzichte van het influent. De mate van mutageniteit van het water dat behandeld is met UV is hoger naarmate de UV transmissie hoger is.
- Er is geen onderling verschil waargenomen in mutageniteit na UV-LD en UV-MD behandeling.
- Er is nauwelijks verschil waargenomen tussen de mutagene respons zonder en met toevoeging van S9 mix, wat er op duidt dat metabole omzetting van componenten in de onderzochte monsters niet tot (in)activatie van mutagene eigenschappen leidt.

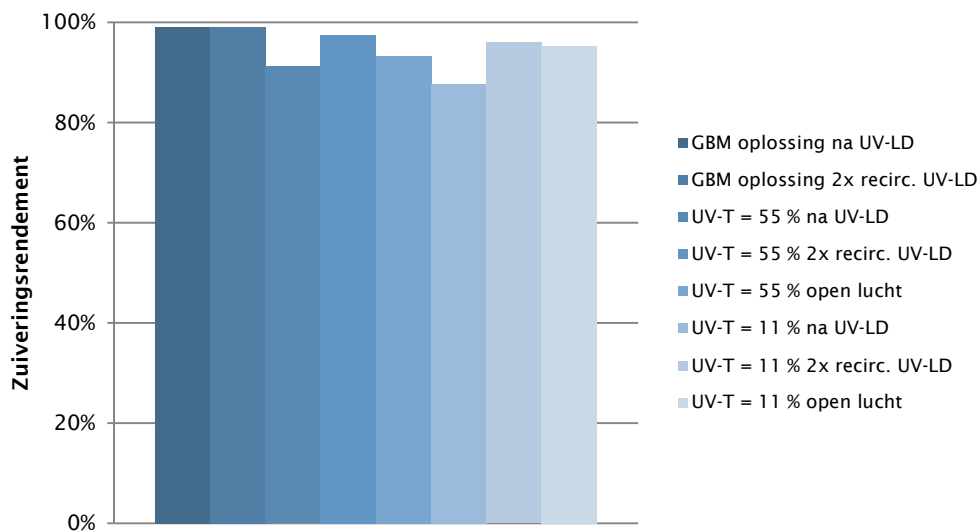
### 3.2 Aanvullend onderzoek

#### 3.2.1 Zuiveringsrendementen GBM's

Om meer inzicht te krijgen in de invloed van de verschillende bestanddelen in het standaardwater op de aanwezigheid van mutagene activiteit vóór en na toepassing van de AOP-technieken, en het effect van additionele waterbehandeling op de mutageniteit te verkennen, is aanvullend onderzoek uitgevoerd. Ter controle zijn opnieuw de zuiveringsrendementen van de GBM's geanalyseerd. Figuur 3-3 geeft de gemiddelde zuiveringsrendementen in het aanvullend onderzoek weer voor de 12 werkzame stoffen in standaardwater 1 (UV-T 11%) en standaardwater 1a (UV-T 55%). De zuiveringsrendementen voor de individuele GBM's zijn te vinden in Bijlage II. Iprodion werd niet gedetecteerd in het influent. Daarnaast werd carbendazim in het influent van standaardwater 1 en pymetrozine in het influent van standaardwater 1a niet teruggevonden. Voor deze stoffen kon het zuiveringsrendement niet bepaald worden. Inmiddels is bekend dat natriumsulfiet, dat wordt toegediend om de oxidatieve stoffen uit het water weg te nemen voor chemische analyse, een effect heeft op de analyse van een aantal stoffen. In Bijlage II is verder te zien dat na

blootstelling aan open lucht naast de 12 GBM's nog aanvullende stoffen werden aangetroffen, waaronder pirimicarb-desmethyl-formamido, pirimicarb-desmethyl en methiocarb-sulfoxide. Dit zijn natuurlijke afbraakproducten van respectievelijk pirimicarb en methiocarb

In de monsters die enkel oplossingen van de GBM's bevatten, was het zuiveringsrendement gemiddeld 99% na zowel H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + UV-LD behandeling als na recirculatie door het UV-LD systeem. In standaardwater 1 en 1a werd tijdens H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + UV-LD behandeling al een aanzienlijk deel van de GBM's afgebroken - 88 en 91% voor respectievelijk standaardwater 1 (UV-T 11%) en standaardwater 1a (UV-T 55%) - en werd gemiddeld >95% zuiveringsrendement bereikt na additionele circulatie door het UV-LD systeem. Blootstelling aan open lucht leverde eveneens extra afbraak van GBM's op en resulteerde in standaardwater 1 in gemiddeld 95% zuiveringsrendement.

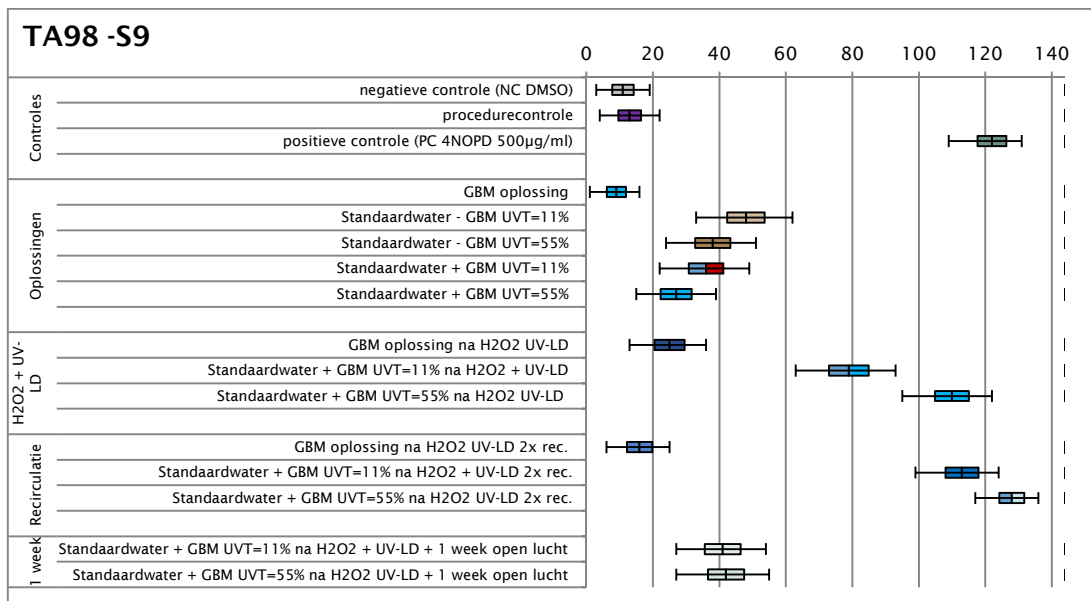


FIGUUR 3-3 GEMIDDELDE ZUIVERINGSRENDEMENTEN VOOR DE 12 GBM'S PER MONSTER EN BEHANDELING IN HET AANVULLEND ONDERZOEK

De zuiveringsrendementen 9 van de 12 werkzame stoffen in standaardwater 1 (UV-T 11%) na H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + UV-LD (Bijlage II) blijken onder het vereiste zuiveringsrendement van 95% te liggen. In standaardwater 1a (UV-T 55%) is dit voor 8 van de 12 stoffen het geval. Na recirculatie over de UV-LD reactor, waarmee de UV dosis ruim wordt verdubbeld (doordat bij de eerste passage de UV-T van het water toeneemt, wordt de toegepaste UV-dosis tijdens de tweede passage hoger), wordt bij beide standaardwaters voor 8 GBM's het vereiste 95% rendement gehaald.

### 3.2.2 Genotoxiciteitstesten

Bijlage IV bevat de resultaten van de Ames fluctuatietest in het aanvullend onderzoek. De resultaten in bacteriestam TA98 -S9, die opnieuw de meeste verschillen tussen de monsters liet zien, zijn ook hieronder in Figuur 3-4 weergegeven.



FIGUUR 3-4 RESULTATEN VAN DE AMES FLUCTUATIE TEST IN TA98 -S9 IN HET AANVULLEND ONDERZOEK WEERGEGEVEN IN BOXPLOTS MET HET GEMIDDELDE +/- DE STANDAARDDEVIATIE VAN HET AANTAL POSITIEVE WELLS PER MONSTER MET 95% BETROUWBAARHEIDSINTERVAL.

Er werd opnieuw verhoogde mutageniteit geconstateerd in de influenten ten opzichte van de negatieve controle (zowel in TA98 als TA100) en in het standaardwater met GBM na H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + UV-LD behandeling ten opzichte van de influenten (frameshift mutaties in bacteriestam TA98, met name bij 55% transmissie). Wanneer de GBM oplossing en het standaardwater afzonderlijk werden getest vóór behandeling, bleken de GBM geen mutageniteit te induceren en het standaardwater (zonder GBM) met zowel 11% als 55% transmissie wel (nog meer dan standaardwater mét GBM). Na H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + UV-LD behandeling nam de mutageniteit niet tot nauwelijks toe in de GBM oplossing (standaardwater zonder GBM werd niet behandeld). De verhoogde mutageniteit in standaardwater met GBM voor en na H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + UV-LD behandeling lijkt dus gerelateerd te zijn aan componenten in het standaardwater. Het effect dat wordt gezien na UV-behandeling wordt veroorzaakt door transformatieproducten, die waarschijnlijk zijn ontstaan uit organisch materiaal, maar waarbij niet kan worden uitgesloten dat ook reacties van transformatieproducten van GBM hierbij betrokken zijn. Wanneer standaardwater met GBM voor een tweede keer met H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + UV-LD werd behandeld, nam de mutagene respons in stam TA98 nog verder toe, en ook hier was de respons in standaardwater met een transmissie van 55% hoger dan in het water met lagere transmissie. In het standaardwater met GBM dat een week lang werd blootgesteld aan buitenlucht nam de mutageniteit juist af, tot ongeveer het niveau in het influent in TA98 en lager dan het uitgangsniveau in TA100.

### 3.3 E<sub>EO</sub> berekeningen

In Tabel 3-2 is de E<sub>EO</sub> voor de UV-reactor weergegeven per AOP techniek met UV bij een transmissie van 11% en bij een transmissie van 55%. De E<sub>EO</sub> staat voor de Electrical Energy per Order (Hofman-Caris et al, 2014). De E<sub>EO</sub> legt een verband tussen het energieverbruik van het oxidatieproces en het zuiveringsrendement van doelparameters. Voor de berekening van de E<sub>EO</sub> van het hele proces moet ook het energieverbruik van de generatie van ozon worden meegenomen, indien ozon wordt toegepast. De E<sub>EO</sub> is hierbij berekend aan de hand van de verwijderingsrendementen van de verschillende GBM's, want afhankelijk van hun aard is de E<sub>EO</sub> hoger of lager. Hierbij moet worden opgemerkt dat de bevindingen zijn gebaseerd op een zeer beperkte dataset met grote meetonzekerheid.

TABEL 3-2 E<sub>EO</sub> PER AOP TECHNIEK BIJ UV-T 11% EN UV-T 55%. IN SOMMIGE GEVALLEN KON DE E<sub>EO</sub> NIET WORDEN BEREKEND OF WERD EEN NEGatieve WAARDE VERKREGEN. WAT WERD VEROORZAAKT DOOR ONNAUWKEURIGHEDEN IN DE METINGEN OF CONCENTRATIES DIE ONDER DE RAPORTRAGEGREN S LAGEN.

GBM	E <sub>EO</sub> bij UV-T = 11%				E <sub>EO</sub> bij UV-T = 55%			
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + LD-UV	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + MD-UV	O <sub>3</sub> + LD-UV	O <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +LD-UV	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + LD-UV	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + MD-UV	O <sub>3</sub> + LD-UV	O <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +LD-UV
Iprodion	1,74	8,54	5,16	0,95	0,67	2,22	0,29	0,28
Azoxystrobine	0,92	4,30	0,43	0,46	0,31	1,36	0,21	0,21
Boscalid	1,19	5,89	1,43	0,72	0,44	2,07	0,28	0,25
Carbendazim	2,84	34,28	2,41	0,69	0,67	3,58	0,35	0,35
Imidacloprid	0,75	4,18	0,82	0,60	0,32	3,04	0,20	0,19
Kresoxim-methyl	0,88	4,99	0,86	0,56	0,34	1,41	0,21	0,20
Methiocarb	0,96	6,32	0,43	0,46	0,38	1,59	0,21	0,20
Methoxyfenozide	1,06	5,03	1,24	0,59	0,43	2,00	0,22	0,20
Pirimicarb	1,21	7,05	0,42	0,60	0,46	2,13	0,23	0,21
Pymetrozine	1,08	9,79	1,11	1,18	0,52	0,73	0,53	0,54
Thiacloprid	1,83	15,49	-0,59	-0,82	0,67	2,93	0,45	0,20
Tolclofos-methyl	1,41	7,90	1,48	1,30	0,46	1,48	0,26	0,25
Thiophanate-methyl	1,23	2,35	1,18	1,25	0,55	0,85	0,56	0,63
Pirimicarb-desmethyl- formamido	-7,30	-1,61	1,50	1,60	-0,83	-0,57	#DIV/0!	0,75
Methiocarb-sulfoxide	1,12	#DIV/0!	-0,88	1,93	0,67	-1,05	0,69	0,76
Pirimicarb-desmethyl	-1,06	-1,88	-1,49	-6,87	-0,39	-0,51	#DIV/0!	0,61
Prothiocarb hydrochloride					0,93	--	0,95	--
Gemiddelde E <sub>EO</sub> <sup>*)</sup>	1,30	8,93	1,42	0,92	0,52	1,95	0,38	0,36

\*) gemiddelde bepaald op data >0, aannemende dat waarden <0 niet realistisch zijn, en worden veroorzaakt door onnauwkeurigheden in de analyses.

De E<sub>EO</sub>-berekeningen met de van toepassing zijnde uitgangspunten zijn opgenomen in Bijlage VIII.

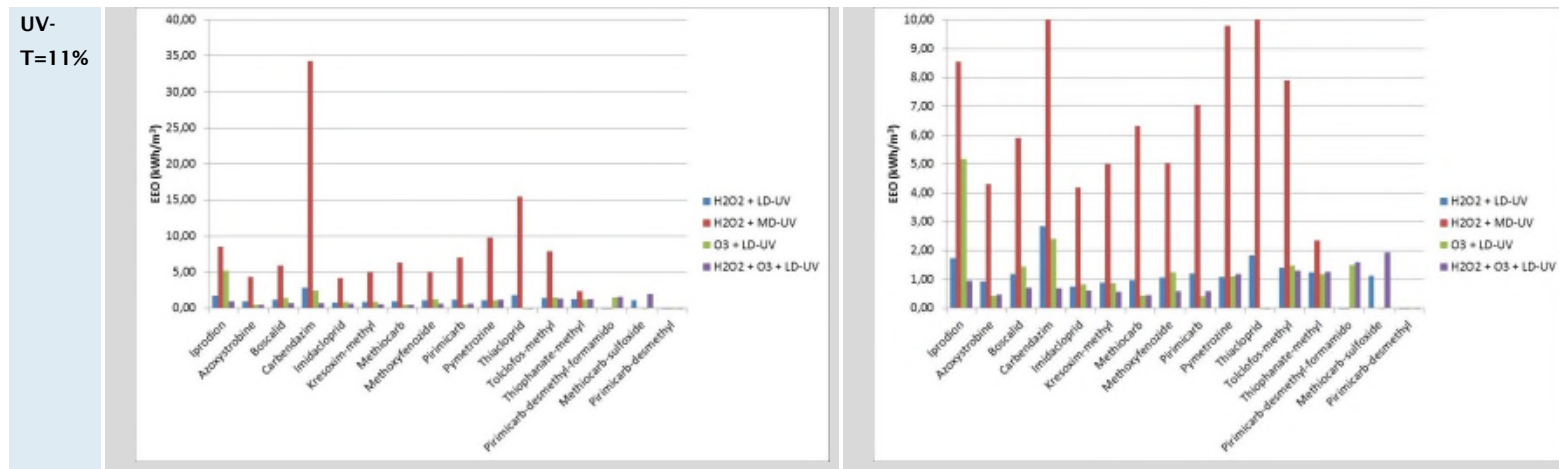
TABEL 3-3: E<sub>EO</sub> VOOR H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> EN ALLEEN O<sub>3</sub> BIJ UV-T 11% EN UV-T 55%. IN SOMMIGE GEVALLEN KON DE E<sub>EO</sub> NIET WORDEN BEREKEND OF WERD EEN NEGatieve WAARDE VERKREGEN. DIT WERD VERoorZAakt DOOR ONNAUWKEURIGHEDEN IN DE METINGEN OF CONCENTRATIES DIE ONDER DE RAPORtAGEGRENs LAGEN.

GBM	E <sub>EO</sub> bij UV-T = 11%		E <sub>EO</sub> bij UV-T = 55%	
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / O <sub>3</sub>	O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / O <sub>3</sub>	O <sub>3</sub>
Iprodion	0,022	0,027	0,008	0,013
Azoxystrobine	0,011	0,006	0,006	0,006
Boscalid	0,014	0,028	0,008	0,010
Carbendazim	0,021	0,062	0,010	0,010
Imidacloprid	0,018	0,035	0,005	0,012
Kresoxim-methyl	0,011	0,022	0,006	0,007
Methiocarb	0,006	0,006	0,006	0,006
Methoxyfenozide	0,011	0,023	0,006	0,008
Pirimicarb	0,009	0,006	0,006	0,006
Pymetrozine	0,016	0,016	0,015	0,015
Thiacloprid	-0,008	-0,007	0,011	0,031
Tolclofos-methyl	0,017	0,024	0,012	0,007
Thiophanate-methyl	0,017	0,017	0,018	0,018
Pirimicarb-desmethyl- formamido	-0,045	-0,054	-0,045	0,021
Methiocarb-sulfoxide	-0,024	-0,022	0,021	0,021
Pirimicarb-desmethyl	-0,033	-0,016	0,017	0,017
Prothiocarb hydrochloride			---	--
Gemiddelde E <sub>EO</sub> <sup>*)</sup>	0,014	0,023	0,010	0,013

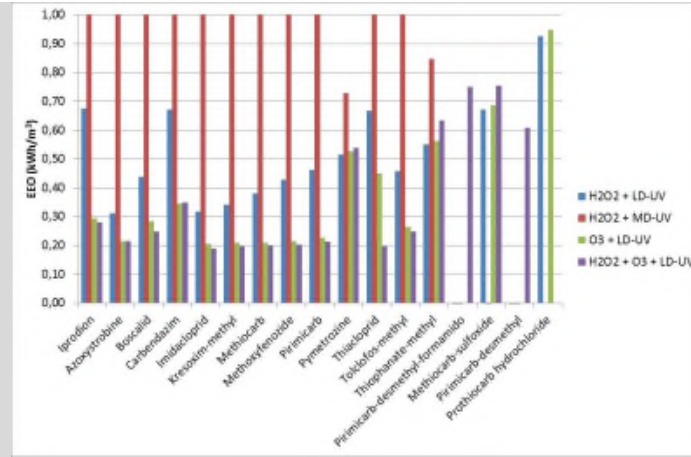
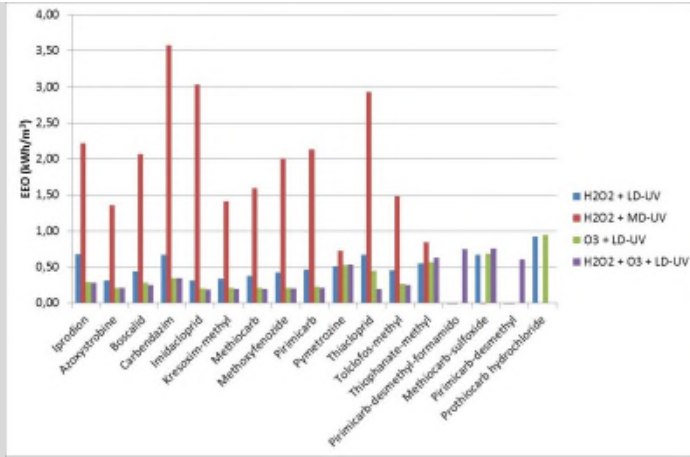
\*) gemiddelde bepaald op data >0, aannemende dat waarden <0 niet realistisch zijn, en worden veroorzaakt door onnauwkeurigheden in de analyses.

De resultaten voor de  $E_{EO}$ -berekeningen zijn tevens grafisch weergegeven in **Error! Reference source not found.5**. Omdat er een groot verschil is in  $E_{EO}$ -waarden voor verschillende stoffen, zijn de grafieken op twee verschillende schalen weergegeven, zodat de verschillen bij lage  $E_{EO}$ -waarden duidelijker zichtbaar worden.

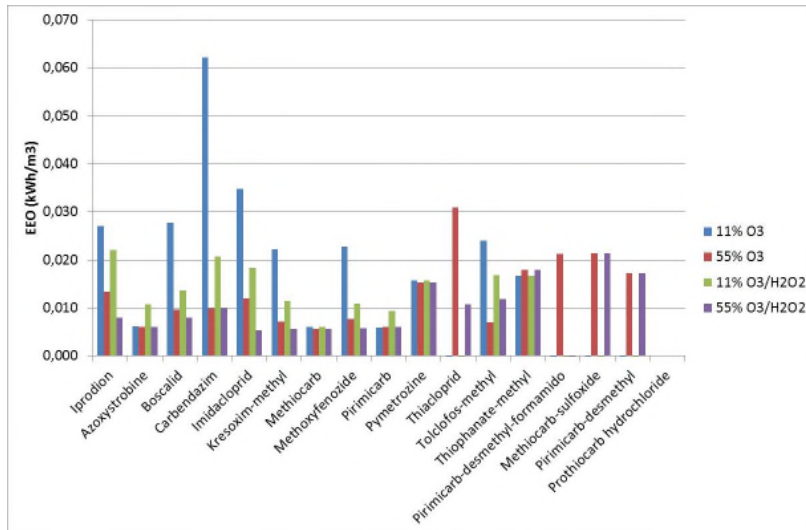
FIGUUR 3-5:  $E_{EO}$ -WAARDEN BIJ UV-T = 11% EN 55% VOOR VERSCHILLENDE PROCESSEN EN GBM. TWEE VERSCHILLENDE VERTICALE ASSEN, OM VERSCHIL IN  $E_{EO}$ -WAARDEN AAN TE GEVEN.



UV-  
T=55%



In **Error! Reference source not found.** is de  $E_{EO}$  van  $O_3$  en  $O_3/H_2O_2$  weergegeven. De  $E_{EO}$  van alleen  $H_2O_2$  kon niet berekend worden, omdat hier geen energieverbruik van bekend was. In de berekeningen is  $H_2O_2$  dus als een toegevoegd chemicaliën meegenomen, waarvan productie en transport buiten beschouwing zijn gelaten.



FIGUUR 3-6:  $E_{EO}$  VAN  $O_3$  EN  $O_3/H_2O_2$  PROCESSEN BIJ EEN UV-T VAN 11% EN VAN 55%.

Uit **Error! Reference source not found.** blijkt dat de  $E_{EO}$  van processen zonder UV significant minder energie kosten dan processen met UV. Er is echter wel veel ozon en/of  $H_2O_2$  nodig om op deze manier voldoende omzetting te verkrijgen, en dat heeft ook direct gevolgen voor bv. logistiek (de aanvoer van  $H_2O_2$ ) en de veiligheid (bij de generatie van zoveel ozon, en de aanvoer en opslag van grote hoeveelheden  $H_2O_2$ ). Het is dan ook niet goed om alleen te kijken naar de  $E_{EO}$  van verschillende processen.



## 4 Discussie

### 4.1 Instellingen AOP-technieken

De onderstaande overwegingen zijn gemaakt bij het vaststellen van de geteste instellingen van de AOP-technieken:

- $H_2O_2$ : De testen zijn uitgevoerd bij een  $H_2O_2$ -dosering van 20 mg/L. Voor  $H_2O_2$  is 10 mg/L een concentratie die veel wordt toegepast bij AOP-onderzoek in drinkwaterzuivering. Tijdens de experimenten die eerder zijn uitgevoerd door de WUR (Van Ruijven, Beerling et al. 2013, 2014) zijn hogere concentraties  $H_2O_2$  gebruikt (maximaal 50 mg/L). Uit onderzoek is gebleken dat er een optimale  $H_2O_2$ -concentratie bestaat: bij hogere  $H_2O_2$ -concentratie gaan de gevormde  $H_2O_2$ -radicalen optreden als radicaalvanger (Kim & Rhee 2014). De omzetting van GBM's zal hierdoor worden tegengewerkt. Indien lagere  $H_2O_2$ -concentraties worden toegepast, wordt scavenging door de OH-radicalen zelf tegengegaan. In onderling overleg is besloten derhalve een  $H_2O_2$ -dosering van 20 mg/L aan te houden.
- $O_3$ : Op basis van literatuur en pilotonderzoek (Pešoutová et al. 2014; Sato et al. 2014) zou een  $O_3$ -concentratie van 20 mg/L toegepast moeten worden, waarbij is uitgegaan van een doseerverhouding  $H_2O_2 : O_3$  van 0,5:1. Er is echter gekozen voor een  $O_3$  concentratie van 5 mg/L om in lijn met eerder WUR-onderzoek te blijven, waarbij relatieve lager concentraties zijn toegepast ( $\ll$  20 mg/L).
- UV: Voor zowel UV-LD als UV-MD is gekozen voor een UV-dosis van 500 mJ/cm<sup>2</sup>. Deze dosis wordt ook toegepast bij de omzetting van organisch microverontreinigingen in (grootschalige) drinkwaterzuivering. Daarnaast is deze dosis ook gebruikt tijdens het eerdere WUR-onderzoek.

Binnen de kaders van het huidige project was het niet mogelijk om de instellingen van de  $H_2O_2$  en  $O_3$  dosering en de UV-dosis te variëren. Het herhalen van de testen met andere instellingen (variatie in  $H_2O_2$ - en  $O_3$ -concentratie en UV-dosis) zou beter inzicht geven in de prestaties van de technieken en de effecten op de waterorganismen. Zoals hierboven al aangegeven, zou op basis van de literatuur mogelijk een hogere ozonconcentratie (20 mg/L i.p.v. 5 mg/L) een hogere omzetting geven.

### 4.2 Samenstelling standaardwater

Het standaardwater is gemaakt conform de voorschriften van de WUR, zoals in paragraaf 2.2 is beschreven. Uit de resultaten (paragraaf 3.1) blijkt echter dat enkele componenten, en dan vooral de GBM's, afwijken van de beoogde waarden. De GBM's zijn toegevoegd aan standaardwater 1 en 1a volgens de voorgeschreven hoeveelheden. Afgezien van imidacloprid zijn de GBM's concentraties in het voor de testen aangemaakte standaardwater 1 en 1a lager dan voorgeschreven. Er zijn twee waarschijnlijke oorzaken voor deze afwijking:

- Binding van GBM aan de humuszuren en illiet die in het standaardwater aanwezig zijn. Deze gebonden middelen komen maar beperkt beschikbaar voor de analyse waardoor de recovery lager dan 100% is. Dit wordt bovendien beïnvloed door de wijze waarop de monsters worden voorbereid voor de analyse (zeven, schudden, bovenstaande vloeistof, etc).

- Direct na bemonstering wordt aan de monsters natriumsulfiet toegevoegd om de reactie te stoppen. Het is recent gebleken dat natriumsulfiet de analyse van sommige stoffen in hoge mate kan beïnvloeden.

Daarnaast kunnen andere oorzaken in beperkte mate een rol spelen:

- Bij analyse is een aanzienlijke meetonzekerheid waardoor het resultaat tot 50% kan afwijken van de feitelijke concentratie. De monsters zijn niet in duplo genomen waardoor er ook geen controle is op uitbijters of administratieve fouten (zie Bijlage VI).
- De GBM zijn voor de analyse gedeeltelijk omgezet/vervallen in een andere stof en wordt derhalve niet gemeten; de concentratie van thiophanate-methyl wijst in deze richting.
- De toegevoegde concentraties van de GBM's zijn te laag geweest. Dit is echter onwaarschijnlijk (wordt regelmatig gecontroleerd).
- Er wordt aangenomen dat een GBM een bepaalde hoeveelheid werkzaam middel bezit. In de praktijk kan die hoeveelheid lager zijn, al zijn dergelijke afwijkingen volgens de producent normaliter minimaal.

Wanneer de resultaten van de GBM analyses worden vergeleken met eerder WUR onderzoek komt een vergelijkbaar beeld naar voren.

Bij de resultaten is al aangegeven dat er relatief weinig variatie zit tussen de samenstelling van de drie verschillende influentstromen. Op basis van deze informatie mag worden geconcludeerd dat het standaardwater gedurende alle testen stabiel is gebleven en dat de resultaten van de verschillende technieken met elkaar kunnen worden vergeleken.

Het is bekend dat er, indien er bromide aanwezig is in het water, bromaat kan worden gevormd na behandeling met  $O_3$ . Aangezien het standaardwater uit RO-permeaat wordt bereid en er geen bromide wordt gedoseerd is de verwachting dat er geen bromide aanwezig was, en er dus geen bromaat wordt gevormd. Bromaat is daarom niet geanalyseerd.

#### 4.3 Zuiveringsrendementen GBM's

De zuiveringsrendementen zijn in deze studie gebaseerd op een beperkte dataset en enkelvoudige bepalingen. Afgaande op de resultaten in paragraaf 3.2 kan het volgende worden bediscussieerd met betrekking tot de reductie van de GBM's:

- Het is opvallend dat het zuiveringsrendement van GBM's met enkel  $H_2O_2$  hoger is bij een UV-T van 11% vergeleken met een UV-T van 55%. Een verklaring zou het optreden van het fenton-proces kunnen zijn ((Van Ruijven *et al.* 2014). Bij het fenton-proces is ijzer een katalysator voor  $H_2O_2$ . Het standaardwater 1 met een UV-T van 11% bevat meer ijzer doordat meer ijzerchelaten zijn toegevoegd, zie paragraaf 2.2. Hiertegen spreekt echter dat fentonprocessen minder goed functioneren in aanwezigheid van zuurstof, en eigenlijk beter verlopen bij een lage pH (pH 3). Daarnaast zijn er ook recente aanwijzingen dat een oxidator als  $H_2O_2$  of  $O_3$  in combinatie met organisch materiaal leidt tot een vrij effectieve omzetting van "organische microverontreinigingen".
- Bij de overige technieken waar  $H_2O_2$  in combinatie met UV en/of  $O_3$  wordt toegepast is de GBM verwijdering beter bij een UV-T van 55% dan van 11%. Dit is conform de verwachting, want aangezien er vrij veel nitraat aanwezig is, kan fotolyse hiervan ook tot de vorming van radicalen leiden, die uiteindelijk weer afbraak van de GBM geeft.
- UV-MD +  $H_2O_2$  lijkt minder goed te presteren dan UV-LD +  $H_2O_2$ . Blijkbaar is 254 nm dus een heel geschikte golflengte voor het omzetten van de GBM's.

- Toepassing van O<sub>3</sub> in combinatie met UV-LD en/of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> geeft de hoogste zuiveringsrendementen.
- In het algemeen is te zeggen dat een combinatie van technieken de hoogste zuiveringsrendementen geeft.
- Recirculatie door het LD-UV systeem geeft in dit onderzoek slechts een zeer beperkte aanvullende afbraak van GBM's (zie ook paragraaf 4.4.2). Van Ruijven et al (2014) laten zien dat met 8 passages minimaal 95% afbraak per stof kan worden bereikt.
- Tijdens blootstelling aan open lucht gedurende 7 dagen na H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + LD-UV behandeling werd nog 7,5% (UV-T 11%) tot 2% (UV-T 55%) van de GBM extra afgebroken, maar ook werden enkele nieuwe stoffen aangetroffen na blootstelling aan open lucht die kunnen resulteren uit afbraak van de GBM's of wellicht als contaminatie via de lucht in het water terecht zijn gekomen.
- Geen van de AOP-technieken resulteerde in een zuiveringsrendement van >95% voor alle 12 de GBM's. In standaardwater 1 (UV-T 11%) werd voor het grootste aantal GBM's het vereiste zuiveringsrendement van 95% behaald met de combinatie van H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + O<sub>3</sub> + UV-LD (9 stoffen >95%, overige GBM's 90 tot 95%). In standaardwater 1a (UV-T 55%) werd met de AOP-technieken waarin O<sub>3</sub> werd toegepast het rendement van >95% voor de meeste stoffen (10 GBM's) behaald. Voor het certificeren van technieken is het standaardwater inmiddels aangepast, want door de rapportagegrens van de analyses kon in sommige gevallen de echte omzetting niet goed worden bepaald. Met het nieuwe standaardwater, waarin de concentraties GBM in veel gevallen hoger zijn dan in standaardwater 1/1a, kan een zuiveringsrendement van 95% wel worden aangetoond.

#### 4.4 Effecten op waterorganismen

##### 4.4.1 Ecotoxiciteit testen

Zowel voor als na AOP behandeling zijn er geen acute effecten voor waterorganismen waargenomen. Een uitzondering is de microtox test waarin de EC<sub>10</sub> zich bevindt bij een concentratie van 67,7% voor het effluent van AOP met H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + UV-LD bij standaardwater 1 met een UV transmissie van 11%. Mogelijk zijn onder deze specifieke condities dus transformatieproducten gevormd die toxisch kunnen zijn voor waterorganismen. De EC<sub>50</sub> ligt in dit watermonster wel boven de maximale concentratie van 90%. De concentraties GBM's in standaard water (2-4 µg/L) zijn ook lager dan de concentraties van de individuele stoffen die volgens de literatuur toxiciteit induceren in watervlooiën (EC<sub>50</sub> 19-88.000 µg/l). Er zijn geen additieve of synergistische effecten van GBM's waargenomen. Om ook ecotoxische effecten op de lange termijn uit te sluiten zouden aanvullende chronische ecotoxiciteitstesten kunnen worden uitgevoerd en testen die effecten op de voortplanting en op nakomelingen evalueren.

##### 4.4.2 Genotoxiciteitstesten

De Ames fluctuatietest is in dit onderzoek in enkelvoud uitgevoerd, maar vergelijkbare effecten zijn waargenomen bij twee bacteriestammen, in twee watertypen en in twee testseries. Aan de hand van de resultaten van het onderzoek bij Dunea en het aanvullend onderzoek bij Van Remmen UV Techniek kan het volgende worden opgemerkt:

- Een opvallende bevinding is de verhoogde respons t.o.v. de controle die werd waargenomen in standaardwater met en zonder toevoeging van GBM's vóór toepassing van de AOP-technieken. Het standaardwater (met en zonder GBM's) vertoont daarnaast een verhoogde mutageniteit bij een lage transmissie (11%) ten opzichte van de influenten met een hoge transmissie (55%). Het aanvullend onderzoek liet zien dat de oplossing met enkel GBM's in RO permeaat geen mutageniteit vertoont. Hieruit is te concluderen dat het standaardwater één of meerdere

componenten bevat, anders dan GBM, die een mutagene respons in TA98 en TA100 teweegbrengen.

- LD-UV en MD-UV behandelingen van standaardwater in combinatie met  $H_2O_2$  leidden tot toename van mutageniteit in TA98 (frameshift mutaties). Na recirculatie door het UV-LD systeem in het aanvullend onderzoek nam de mutageniteit nog verder toe. Tijdens de eerste behandeling werd 88% (UV-T 11%) tot 91% (UV-T 55%) van de GBM afgebroken en tijdens de tweede behandeling nog 6 tot 8% van de oorspronkelijke concentratie. In de oplossing met enkel GBM's werden de GBM's eveneens grotendeels afgebroken door  $H_2O_2$  + UV-LD behandeling maar was daarentegen nauwelijks (na een enkele UV-LD behandeling) tot geen (na recirculatie) mutageniteit waar te nemen. Uit deze resultaten kan afgeleid worden dat componenten in het standaardwater een cruciale rol spelen in het ontstaan van mutageniteit onder invloed van UV +  $H_2O_2$  behandeling. Resterend  $H_2O_2$  kan geen rol hebben gespeeld in het detecteren van mutageniteit in UV-behandeld standaardwater, ook omdat de monsters na behandeling werden geneutraliseerd.
- Van componenten uit organisch materiaal, zoals humuszuren, is bekend dat deze kunnen dienen als precursors voor bijproducten van AOP-technieken (Kleiser and Frimmel 2000). Organisch materiaal is, zeker bij een UV-T van 11%, in relatief hoge concentraties in standaardwater aanwezig. Eerder onderzoek heeft daarnaast laten zien dat mutageniteit kan ontstaan doordat er nevenproducten gevormd worden uit de reactie van (fotolyseproducten van) nitraat (waaronder nitriet) en organisch materiaal onder invloed van UV-straling (Hofman et al. 2015). In die studie leidde UV-LD weliswaar niet of nauwelijks tot vorming van bijproducten uit deze componenten, maar de nitraatconcentratie was daar maximaal 15 mg/L. Het standaardwater bevat daarentegen ongeveer 1 g/L nitraat (naast een lage concentratie Cl<sup>-</sup>), waarvan een gedeelte dan toch onder invloed van UV-LD wordt omgezet (zowel bij de eerste behandeling als bij recirculatie). De absorptie van LD-UV-straling door nitraat is weliswaar laag, maar bij deze hoge concentraties kan toch een significante omzetting van nitraat plaatsvinden. Wanneer deze reacties inderdaad optreden zou ook nitriet worden gevormd. Tijdens de testen is de vorming van nitriet niet bepaald, aangezien dit niet nauwkeurig te meten is in (behandeld) standaardwater. Het kleine verschil dat in deze studie werd waargenomen tussen mutagene activiteit na behandeling met UV-LD en UV-MD wordt mogelijk verklaard doordat de hoeveelheid humuszuren waarmee reactie plaatsvindt een beperkende factor is.  
In principe is de UV-dosis, d.w.z. de hoeveelheid UV-energie die de om te zetten componenten ontvangen, bij een UV-T van 11% gelijk aan die bij een UV-T van 55%, omdat de bestralingstijd op de UV-T wordt aangepast. Om deze reden, naast het feit dat water met UV-T 55% minder organisch materiaal bevat, is het dan ook opmerkelijk dat de mutageniteit bij een UV-T van 55% hoger is dan bij 11%. Mogelijk is de uitgevoerde correctie bij deze samenstelling niet geheel juist, en vindt er bv. relatief meer fotolyse van nitraat plaats bij hogere transmissie. Dit leidt dan tot de vorming van meer stikstofradicalen, waardoor het proces effectiever verloopt dan eigenlijk werd verwacht bij deze UV-dosis. Dat er (tevens) reacties kunnen optreden tussen producten van nitraatfotolyse en van GBM afbraak, die bij een UV-T van 55% meer optreedt dan bij 11%, waarbij mutagene producten worden gevormd, is niet uit te sluiten, omdat de mutageniteit van standaardwater zonder GBM's na LD-UV behandeling niet is onderzocht in het aanvullend onderzoek.
- Blootstelling van het behandelde water aan de open lucht gedurende zeven dagen zorgde voor het verdwijnen van de door  $H_2O_2$  + UV-LD behandeling toegevoegde mutageniteit. De mutagene reactieproducten zullen in die periode verder hebben gereageerd tot inactieve componenten, gedegradeerd of vervluchtigd zijn; het precieze mechanisme is op basis van deze resultaten echter niet te achterhalen.

- De minimale verschillen tussen de mutagene respons zonder en met metabole activatie kunnen worden verklaard doordat er een mengsel aan bijproducten wordt gevormd waarvan sommige componenten een verhoogde mutagene activiteit vertonen na omzetting door S9 enzymen en andere juist worden geïnactiveerd.

Een positieve respons in de Ames fluctuatietest is een signaal voor aanwezigheid van potentieel mutagene verbindingen; het exacte risico voor het ecosysteem en de humane gezondheid kan niet uit de resultaten worden afgeleid. Het aantreffen van mutageniteit in afvalwater en oppervlaktewater en na AOP- technieken die gebruik maken van UV is vaker gerapporteerd (Ohe et al., 2004; Heringa et al. 2011; Hofman et al. 2015). In lijn met het onderzoek van WUR (Ruijven et al, 2014) kan worden geconcludeerd dat het voor de zekerheid nodig kan zijn om een extra zuiveringsstap (zoals AKF) achter een AOP-techniek toe te passen, met name bij toepassing van UV-AOP. Om te kunnen vaststellen of er inderdaad sprake is van een genotoxisch risico voor (water)organismen, en zo ja in welke mate, zou het nodig zijn om de exacte aard van de stoffen die de mutageniteit veroorzaken te achterhalen. Daarnaast moet worden opgemerkt dat een eventuele mutageniteit in de Ames test op zichzelf geen informatie geeft over het eventuele effect in oppervlaktewater, en hoe zich een mogelijk negatief effect op dit terrein verhoudt tot het gunstige effect van een lagere concentratie GBM in het effluent.

#### 4.5 $E_{EO}$

Uit Tabel 3-2 is het volgende af te lezen voor het energieverbruik van de gebruikte UV-reactoren:

- De  $E_{EO}$  ligt bij een UV-T van 11% 3 à 4 maal hoger dan bij UV-T van 55%. Dit bewijst dat een hogere UV-T inderdaad leidt tot een significant lager energieverbruik van de UV-reactor.
- De  $E_{EO}$  ligt met toepassing van UV-LD 4 à 5 maal lager dan bij de UV-MD. LD-lampen vragen dus significant minder energie dan MD-lampen. Bovendien hebben LD-lampen een langere levensduur dan MD-lampen. Een nadeel is wel dat het vermogen van LD-lampen veel lager is dan dat van MD-lampen, waardoor meer lampen nodig zijn, die dus ook meer plaats innemen. Overigens geldt niet altijd dat de  $E_{EO}$  voor LD-lampen lager is dan voor MD-lampen. Bij stoffen die erg gevoelig zijn voor fotolyse bij een bepaalde golflengte kan het net andersom zijn, maar dat is bij de hier bestudeerde verbindingen niet het geval.
- Het verschil in  $E_{EO}$  van  $O_3 + LD-UV$  en van  $O_3+H_2O_2+LD-UV$  is niet groot, en afhankelijk van de specifieke stof. Voor sommige is de  $E_{EO}$  bij het ene proces iets groter, bij andere bij het andere proces. De oorzaak hiervoor is dat de gevoeligheid van de componenten voor reactie met ozon varieert (alleen elektronenrijke verbindingen kunnen direct met ozon reageren), terwijl de meeste stoffen wel reageren met hydroxylradicalen, die bij combinatie van  $O_3$  en/of  $H_2O_2$  met UV worden gevormd. Uiteraard zijn er echter ook kosten verbonden aan het gebruik van  $H_2O_2$ , maar die worden niet verdisconteerd in de  $E_{EO}$ -berekening.

Uit **Error! Reference source not found.**5 blijkt dat in alle gevallen de MD-UV lamp de hoogste  $E_{EO}$  geeft. Bij alle experimenten blijkt dat carbendazim bij MD-lampen verreweg de hoogste  $E_{EO}$  heeft, en dat ook die van thiachloprid hoog is (met andere woorden: dat afbraak van deze stoffen met behulp van een UV-proces relatief veel energie kost). Bij een UV-T van 11% is voor sommige stoffen de  $E_{EO}$  bij  $O_3/LD-UV$  lager dan bij  $H_2O_2/LD-UV$ , en bij andere stoffen is dat andersom. Het systeem waarbij alles gecombineerd wordt,  $O_3/H_2O_2/LD-UV$ , is niet in alle gevallen het beste, wat waarschijnlijk te maken heeft met de gevoeligheid van

bepaalde stoffen voor UV of ozon. Bij een UV-T van 55% blijkt het H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/LD-UV systeem een hogere E<sub>E0</sub> te geven dan de combinaties met ozon. Mogelijk heeft dit te maken met de vorming van radicalen door fotolyse van nitraat, die kunnen reageren met hydroxylradicalen die gevormd worden door H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, waardoor het totale proces minder effectief is.

## 5 Conclusies en aanbevelingen

### 5.1 Conclusies

Tabel 5-1 vat de resultaten van het onderzoek samen.

TABEL 5-1 SAMENVATTING VAN HET GEMIDDELDE ZUIVERINGSRENDEMENT, MUTAGENITEIT IN DE AMES FLUCTUATIE TEST EN GEMIDDELDE E<sub>EO</sub> PER TOEGEPASTE TECHNIEK

Techniek	Transmissie	Afbraak GBM*		Mutageniteit**		E <sub>EO</sub>	
		11%	55%	11%	55%	11%	55%
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		+	-	0	0		
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +UV-MD		-	-	1	2	8.93	1.95
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +UV-LD		+	++	1	2	1.30	0.52
O <sub>3</sub>		+/-	++	0/1	0	0.023	0.013
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>		+	++	0	0	0.014	0.010
O <sub>3</sub> + UV-LD		+	++	1	1	1.42	0.38
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub> + UV-LD		++	++	1	2	0.92	0.36
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +UV-LD + recirculatie		++	++	2	3		
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +UV-LD + blootstellen aan open lucht		++	+	0	0		

\* *gemiddeld zuiveringsrendement* ++ >95% ; + >85% ; +/- >75% ; - <75%

\*\**mate van verhoging van respons ten opzichte van influent op een schaal van 0 tot 3*

Aan de hand van deze resultaten kunnen de volgende conclusies worden getrokken met betrekking tot het zuiveringsrendement van GBM's:

1. Voor standaardwater 1 met een UV-T van 11% wordt enkel met de combinatie van H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + O<sub>3</sub> + UV-LD een *gemiddeld* zuiveringsrendement van >95% behaald.
2. Voor standaardwater 1a met een UV-T van 55% wordt met alle technieken waarbij O<sub>3</sub> en/of UV-LD is toegepast een *gemiddeld* zuiveringsrendement van >95% behaald.
3. Geen van de geteste technieken resulteert in een zuiveringsefficiëntie van >95% voor alle GBM's in het standaardwater.
4. De E<sub>EO</sub> voor O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processen is het laagste, gevolgd door die van O<sub>3</sub> processen. Hoewel deze processen minder energie vragen dan processen gebaseerd op UV, zijn die laatste in de praktijk beter toepasbaar, doordat ze bijvoorbeeld minder bromaatvorming veroorzaken, en doordat voor de productie en toepassing van ozon speciale veiligheidsmaatregelen nodig zijn. Voor UV-processen geldt bij de hier onderzochte stoffen dat MD-UV lampen een hoger energieverbruik hebben dan LD-lampen, en dat de combinatie van O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en LD-UV over het algemeen de minste energie vraagt in verhouding tot de geleverde omzetting. Het energieverbruik is sterk afhankelijk van de UV-T: hoe hoger de UV-T, hoe lager het energieverbruik.
5. Er zijn geen aanwijzingen gevonden dat na behandeling met de verschillende AOP-technieken acute ecotoxiciteit optreedt.
6. Toepassing van H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+ UV-LD en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+ UV-MD leidt onder de geteste condities tot een verhoogde mutageniteit in de Ames fluctuatietest, die mogelijk veroorzaakt wordt door vorming van bijproducten uit reacties tussen nutriënten (bv nitraat) en organisch materiaal. Standaardwater zonder behandeling vertoont ook al mutageniteit. Dit betekent echter niet dat het water daarmee ook risico's voor de waterkwaliteit en dat dit effect zeker een nadeel zou moeten zijn bij lozing op riool of oppervlaktewater:

om dit vast te stellen is verder onderzoek naar de aard van de mutagene verbindingen noodzakelijk. Waarschijnlijk kunnen eventuele mutagene stoffen, indien nodig, via adsorptie verwijderd worden. Verder bleek uit de experimenten dat de mutageniteit kan worden gereduceerd door blootstelling aan open lucht.

## 5.2 Aanbevelingen

Aan de hand van dit onderzoek kunnen de volgende aanbevelingen worden gedaan:

1. Verder onderzoek naar de invloed van procescondities (UV dosis, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosering, ozondosis, pH, Fe-chelaat etc.) en samenstelling van het spuiwater (concentraties van organisch materiaal, UV-T en GBM's) op het zuiveringsrendement en de mutagene activiteit na behandeling wordt aanbevolen.
2. Op basis van het hierboven beschreven onderzoek kan worden bepaald of verhoging van de UV-T in een voorzuivering, bijvoorbeeld door het toepassen van coagulatie, flocculatie in combinatie met vlokafscheiding, zou kunnen resulteren in hogere zuiveringsrendementen van GBM's en mogelijk ook in minder energie- en chemicaliëngebruik en lagere kosten.
3. Gezien de belangrijke rol die de samenstelling van het standaardwater lijkt te hebben in de vorming van mutageniteit onder invloed van UV-LD + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, verdient het specifiek aanbeveling om de vorming van mutagene bijproducten uit de individuele componenten onder invloed van UV-LD + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nader te onderzoeken. Het meten van nitriet na UV-LD behandeling kan aanduiden of er inderdaad omzetting van nitraat plaatsvindt bij de nitraatconcentraties in het standaardwater, maar het is zeer waarschijnlijk dat dit het geval is.
4. Daarnaast kunnen ook de duurzaamheidsaspecten (energie-, en chemicaliënverbruik) en de kosten van de verschillende technieken bij een vervolgonderzoek in kaart worden gebracht. Naast de beschouwing van de E<sub>60</sub> zou het goed zijn om voor de impact van het totale proces een complete "life cycle analysis" uit te voeren, waarin ook de milieu-effecten van de generatie van ozon en de productie en het vervoer van H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> worden meegenomen..
5. De GBM afbraak, introductie van mutageniteit, veiligheidsaspecten (m.n. bij toepassing van ozon), en beschikbare ruimte (UV-MD heeft minder ruimte nodig dan UV-LD) per AOP-techniek kunnen tegen elkaar worden afgewogen om de meest geschikte techniek voor specifieke locaties te bepalen.
6. De onderzoeksresultaten laten zien dat bij toepassing van H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> misschien het fenton proces een rol zou kunnen spelen in de GBM afbraak, hoewel de pH van de oplossing en de zuurstofconcentratie hiervoor eigenlijk te hoog zijn. Het is echter ook mogelijk dat dit effect wordt veroorzaakt door oxidatie van humuszuren, waarbij organische radicalen en singlet zuurstof worden gevormd, die ook effectief zijn in de afbraak van organische microverontreinigingen. Nader onderzoek is nodig om dit vast te stellen.
7. De mutagene activiteit die na toepassing van technieken met H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+ UV-LD en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+ UV-MD is geconstateerd kan waarschijnlijk effectief verwijderd worden door gebruik van actieve kool in een nageschakelde zuiveringsstap. De effectiviteit van blootstelling aan open lucht voor dit doeleinde en het precieze mechanisme van reductie van mutageniteit tijdens deze stap dient nader te worden onderzocht. Ook is het raadzaam om de invloed van riool- en oppervlaktewater en condities zoals tijdsduur en temperatuur op de afname van de mutagene respons in met UV-LD/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> behandeld water, alsook alternatieve opties voor biodegradatie zoals een helofytenfilter, te onderzoeken en de relevantie hiervan voor de praktijk te bepalen. Het is onbekend in welke mate en met welke snelheid de mutageniteit van effluenten zal afnemen als het water in contact komt met een oppervlaktewaterlichaam.



# Literatuur

- Heringa, M. B., Harmsen, D. J., Beerendonk, E. F., Reus, A. A., Krul, C. A., Metz, D. H., Ijpelaar, G. F.. Formation and removal of genotoxic activity during UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-GAC treatment of drinking water. *Water Res.* 2011 Jan;45(1):366-74.
- Hofman-Caris, R. C., Harmsen, D. J., Puijker, L., Baken, K. A., Wols, B. A., Beerendonk, E. F., Keltjens, L. L.. Influence of process conditions and water quality on the formation of mutagenic byproducts in UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes. *Water Res.* 2015 May 1;74:191-202.
- Khan J. A., He X., Khan H. M., Shah N. S. and Dionysiou D. D. (2013). Oxidative degradation of atrazine in aqueous solution by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>, UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/Fe<sup>2+</sup> and UV/H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>/Fe<sup>2+</sup> processes: A comparative study. *Chemical Engineering Journal* **218**, 376-83.
- Kim K. W. and Rhee D. S. (2014). Ozon/hydrogen peroxide system for degradation of humic acid in water. In: *2nd International Conference on Material Science and Environmental Engineering, MSEE 2014*, Trans Tech Publications, Changsha, Hunan, pp. 620-3.
- Lekkerkerker-Teunissen K., Knol A. H., Van Altena L. P., Houtman C. J., Verberk J. Q. J. C. and Van Dijk J. C. (2012). Serial ozone/peroxide/low pressure UV treatment for synergistic and effective organic micropollutant conversion. *Separation and Purification Technology* **100**, 22-9.
- Medellin-Castillo N. A., Ocampo-Pérez R., Leyva-Ramos R., Sanchez-Polo M., Rivera-Utrilla J. and Méndez-Díaz J. D. (2013). Removal of diethyl phthalate from water solution by adsorption, photo-oxidation, ozonation and advanced oxidation process (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>/activated carbon). *Science of the Total Environment* **442**, 26-35.
- Pešoutová R., Stříteský L. and Hlavínek P. (2014). A pilot scale comparison of advanced oxidation processes for estrogenic hormone removal from municipal wastewater effluent. *Water Science and Technology* **70**(1), 70-5.
- Sato N., Xie R., Yoneda T., Xing Y., Noro A., Robinson K. and Villalobos R. (2014). Water Quality Improvement by Combined UF, RO, and Ozone/Hydrogen Peroxide System (HiPOx) in the Water Reclamation Process. *Ozone: Science and Engineering* **36**(2), 153-65.
- Van Ruijven J. P. M., Van Os E. A., Van Der Staaij M. and Beerling E. A. M. (2014). Evaluation of technologies for purification of greenhouse horticultural discharge water. In: *Acta Horticulturae*, International Society for Horticultural Science, pp. 133-40.
- Van Ruijven, J., Van Os, E., Van der Staaij, M., Beerling, E. (2013). Evaluatie zuiveringstechniek voor verwijdering gewasbeschermingsmiddelen uit lozingswater glastuinbouw. Wageningen UR Glastuinbouw Rapport GTB-1222.
- Van Ruijven J., Beerling E., Van Os E., Van der Staaij M. (2014) Evaluatie zuiveringstechniek voor verwijdering gewasbeschermingsmiddelen II. Wageningen UR Glastuinbouw Rapport GTB-1334.

# Bijlage I Samenstelling standaardwater

TABEL I-1 CHEMISCHE SAMENSTELLING VAN HET STANDAARDWATER, ZOALS GEDEFINIEERD DOOR WUR (VAN RUIJVEN, ET AL. 2013)

		Streefconcentraties Standaardwater		
		Gemiddelde	Minimaal	Maximaal
pH	(-)	5,5	5	6
HCO <sub>3</sub>	mmol/L	1,0	0,1	1,0
EC	mS/cm	3,0	2,5	3,5
NH <sub>4</sub>	mmol/L	0,5	0,1	0,5
P	mmol H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /L	0,7	0,5	1,5
Na	mmol/L	6,0	1	8
Ca	mmol/L	8,0	5	8
Mg	mmol/L	3,5	2,5	4,5
K	mmol/L	7,0	5	8
Cl	mmol/L	6,0	1	8
SO <sub>4</sub>	mmol/L	6,0	3,5	6,5
NO <sub>3</sub>	mmol/L	17,0	13	21
Fe	µmol/L	50	40	60
Mn	µmol/L	20	15	25
Zn	µmol/L	5	3	10
B	µmol/L	50	35	65
Cu	µmol/L	2	0,5	3,5
Mo	µmol/L	1	0,5	1,5

TABEL I-2 CHEMISCHE SAMENSTELLING STANDAARDWATER 1 TIJDENS TESTEN

		<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+ UV-LD</b>	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+O<sub>3</sub>+ UV-LD</b>	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+ UV-MD</b>	<b>gem.</b>	<b>rsd</b>
Temp.	°C	16,9	17,05	17,74	17,23	0,45
UV-T	%	10,9	10,6	11,1	10,87	0,25
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	mg/L	18	18	20,5	18,83	1,44
TOC	mg C/L	13,2	13,5	13,1	13,27	0,21
pH	(-)	6,42	6,4	6,6	6,47	0,11
HCO <sub>3</sub>	mmol/L	0,723	0,721	0,726	0,723	0,003
EC	mS/cm	3,42	3,43	3,41	3,42	0,01
NH <sub>4</sub>	mmol/L	0,571	0,582	0,582	0,578	0,006
P	mmol H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /L	1,96	1,95	1,87	1,93	0,05
Na	mmol/L	6,39	6,44	6,35	6,39	0,04
Ca	mmol/L	7,68	7,68	7,61	7,66	0,04
Mg	mmol/L	3,55	3,53	3,48	3,52	0,03
K	mmol/L	8,64	7,65	7,80	8,03	0,54
Cl	mmol/L	5,92	5,92	5,64	5,83	0,16
SO <sub>4</sub>	mmol/L	6,56	6,56	6,56	6,56	0,00
NO <sub>3</sub>	mmol/L	16,94	17,74	17,26	17,31	0,41
Fe	µmol/L	50,49	51,75	50,31	50,85	0,78
Mn	µmol/L	20,02	20,02	19,84	19,96	0,11
Zn	µmol/L	5,83	5,83	5,75	5,80	0,04
B	µmol/L	74,56	73,45	73,82	73,94	0,57
Cu	µmol/L	2,01	2,03	2,08	2,04	0,03
Mo	µmol/L	1,36	1,34	1,33	1,34	0,01

TABEL I-3 CHEMISCHE SAMENSTELLING STANDAARDWATER 1A TIJDENS TESTEN

		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + UV-MD	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + UV-LD	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +O <sub>3</sub> + UV-LD	gem.	rsd
Temp.	°C	16,3	16,39	16,27	16,32	0,06
UV-T	%	54,5	54,6	54,3	54,47	0,15
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	mg/L	23	19		21,00	2,83
TOC	mg C/L	3,03	3,24	2,89	3,05	0,18
pH	(-)	6,47	6,48	6,49	6,48	0,01
HCO <sub>3</sub>	mmol/L	0,692	0,685	0,683	0,687	0,004
EC	mS/cm	3,45	3,45	3,46	3,45	0,01
NH <sub>4</sub>	mmol/L	0,565	0,565	0,565	0,565	0,000
P	mmol H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /L	1,90	1,92	1,92	1,91	0,01
Na	mmol/L	6,18	6,18	6,09	6,15	0,05
Ca	mmol/L	7,68	7,66	7,58	7,64	0,05
Mg	mmol/L	3,46	3,45	3,40	3,43	0,03
K	mmol/L	7,24	8,13	7,31	7,56	0,50
Cl	mmol/L	5,92	5,92	5,92	5,92	0,00
SO <sub>4</sub>	mmol/L	6,25	6,45	6,45	6,38	0,12
NO <sub>3</sub>	mmol/L	17,42	17,26	16,94	17,20	0,25
Fe	µmol/L	11,03	11,07	11,07	11,05	0,02
Mn	µmol/L	20,02	19,84	19,84	19,90	0,11
Zn	µmol/L	5,93	5,69	5,72	5,78	0,13
B	µmol/L	72,71	72,34	70,77	71,94	1,03
Cu	µmol/L	1,59	1,56	1,55	1,56	0,02
Mo	µmol/L	1,09	1,08	1,07	1,08	0,01

TABEL I-4 GBM CONCENTRATIES VAN HET STANDAARDWATER, ZOALS GEDEFINIEERD DOOR WUR (VAN RUIJVEN, ET AL. 2014)

		Streefconcentraties standaardwater µg/L
Iprodion	µg/L	2
Azoxystrobine	µg/L	2
Boscalid	µg/L	4
Carbendazim	µg/L	2
Imidacloprid	µg/L	2
Kresoxim-methyl	µg/L	2
Methiocarb	µg/L	2
Methoxyfenozide	µg/L	2
Pirimicarb	µg/L	2
Pymetrozine	µg/L	2
Thiacloprid	µg/L	2
Tolclofos-methyl	µg/L	2
<b>Totaal</b>	<b>µg/L</b>	<b>26</b>

TABEL I-5 GBM CONCENTRATIES STANDAARDWATER 1 TIJDENS TEST

		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + UV-MD	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + UV-LD	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +O <sub>3</sub> + UV-LD	gem.	rsd
Iprodion	µg/L	0,47	0,29	0,37	0,38	0,09
Azoxystrobine	µg/L	1,5	1,74	1,7	1,65	0,13
Boscalid	µg/L	4,2	3,9	3,7	3,93	0,25
Carbendazim	µg/L	0,36	0,33	0,37	0,35	0,02
Imidacloprid	µg/L	3,1	2,5	2,4	2,67	0,38
Kresoxim-methyl	µg/L	1,3	1,7	1,8	1,60	0,26
Methiocarb	µg/L	1,2	1	0,9	1,03	0,15
Methoxyfenozide	µg/L	1,5	1,9	1,6	1,67	0,21
Pirimicarb	µg/L	1,3	1,2	1,1	1,20	0,10
Pymetrozine	µg/L	1,2	1,6	1,4	1,40	0,20
Thiacloprid	µg/L	0,78	0,82	0,005	0,54	0,46
Tolclofos-methyl	µg/L	0,54	0,51	0,62	0,56	0,06
Thiophanate-methyl	µg/L	0,88	1,1	1,2	1,06	0,16
<b>Totaal</b>	<b>µg/L</b>	<b>18,33</b>	<b>18,59</b>	<b>17,17</b>	<b>18,03</b>	<b>0,76</b>

TABEL I-6 GBM CONCENTRATIES STANDAARDWATER 1A TIJDENS TEST

		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + UV-MD	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + UV-LD	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +O <sub>3</sub> + UV-LD	gem.	rsd
Iprodion	µg/L	0,3	0,31	0,36	0,32	0,03
Azoxystrobine	µg/L	2,5	1,7	1,8	2,00	0,44
Boscalid	µg/L	3,6	3,6	3,5	3,57	0,06
Carbendazim	µg/L	0,33	0,36	0,26	0,32	0,05
Imidacloprid	µg/L	3,5	2,2	4,4	3,37	1,11
Kresoxim-methyl	µg/L	1,5	1,6	1,7	1,60	0,10
Methiocarb	µg/L	1,5	1,5	1,5	1,50	0,00
Methoxyfenozide	µg/L	1,2	1,2	1,3	1,23	0,06
Pirimicarb	µg/L	0,85	0,86	0,93	0,88	0,04
Pymetrozine	µg/L	1,8	1,8	1,5	1,70	0,17
Thiacloprid	µg/L	1,3	1,6	1,6	1,50	0,17
Tolclofos-methyl	µg/L	0,65	0,66	0,7	0,67	0,03
Thiophanate-methyl	µg/L	1,5	1,2	1	1,23	0,25
<b>Totaal</b>	<b>µg/L</b>	<b>20,53</b>	<b>18,59</b>	<b>20,55</b>	<b>19,89</b>	<b>1,13</b>

## Bijlage II Meetresultaten GBM's

TABEL II-1 ONBEWERKTE DATASET GBM'S\* NA AOP TECHNIEKEN BIJ WATER MET UV-T 11%

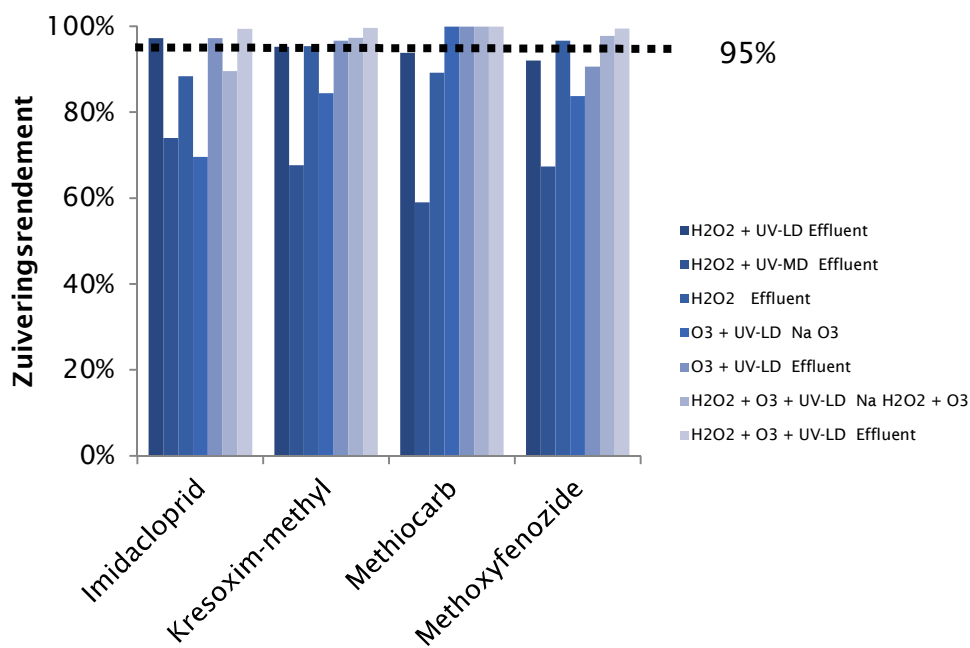
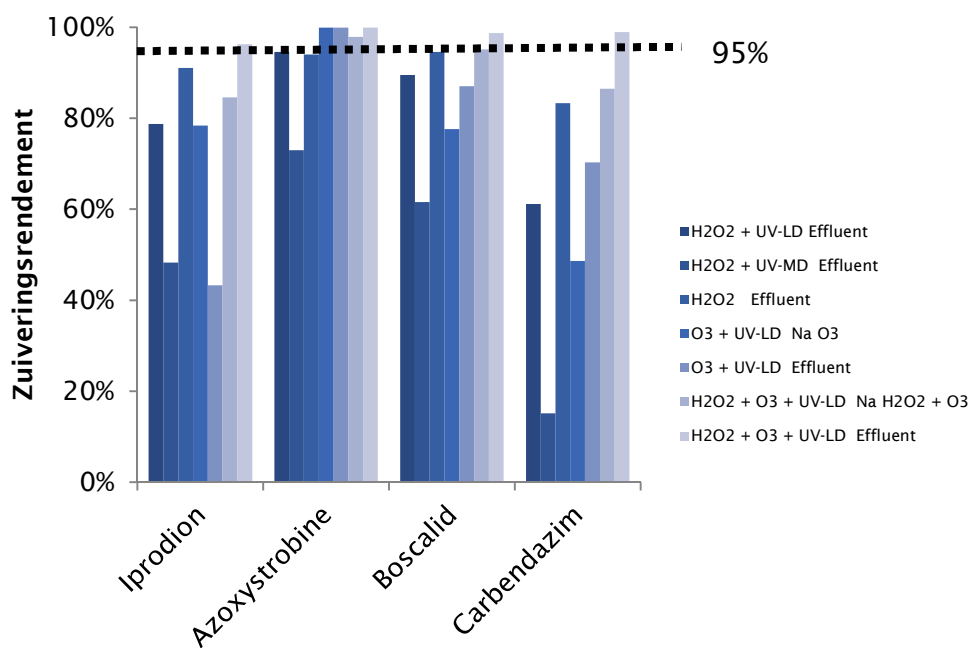
		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + UV-LD		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + UV-MD		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub> + UV-LD			O <sub>3</sub> + UV-LD	
		Influent	Effluent	Effluent	Influent	Effluent	Influent	Na H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +O <sub>3</sub>	Effluent	Na O <sub>3</sub>	Effluent
Iprodion	µg/L	0,47	0,1	0,042	0,29	0,15	0,37	0,057	0,014	0,08	0,21
Azoxystrobine	µg/L	1,5	0,082	0,09	1,74	0,47	1,7	0,036	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Boscalid	µg/L	4,2	0,44	0,23	3,9	1,5	3,7	0,18	0,048	0,83	0,48
Carbendazim	µg/L	0,36	0,14	0,06	0,33	0,28	0,37	0,05	< 0,02	0,19	0,11
Imidacloprid	µg/L	3,1	0,085	0,36	2,5	0,65	2,4	0,25	0,014	0,73	0,067
Kresoxim-methyl	µg/L	1,3	0,062	0,06	1,7	0,55	1,8	0,048	0,007	0,28	0,06
Methiocarb	µg/L	1,2	0,074	0,13	1	0,41	0,9	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Methoxyfenozide	µg/L	1,5	0,12	0,05	1,9	0,62	1,6	0,036	0,008	0,26	0,15
Pirimicarb	µg/L	1,3	0,14	0,092	1,2	0,54	1,1	0,013	0,006	< 0,005	< 0,005
Pymetrozine	µg/L	1,2	< 0,50	< 0,50	1,6	0,9	1,4	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50
Thiacloprid	µg/L	0,78	0,18	0,32	0,82	0,57	< 0,005	0,25	0,044	0,42	0,14
Tolclofos-methyl	µg/L	0,54	0,08	0,053	0,51	0,25	0,62	0,053	0,057	0,11	0,086
Thiophanate-methyl	µg/L	0,88	< 0,5	< 0,5	1,1	< 0,5	1,2	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Pirimicarb-desmethyl-formamido	µg/L	0,018	0,026	0,043	< 0,010	0,066	0,014	0,035	< 0,010	0,03	< 0,01
Methiocarb-sulfoxide	µg/L	0,011	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,005	0,029	< 0,005	0,033	0,14
Pirimicarb-desmethyl	µg/L	0,008	0,1	0,75	0,005	0,1	0,007	0,025	0,011	0,1	0,05

\* Enkelvoudige metingen

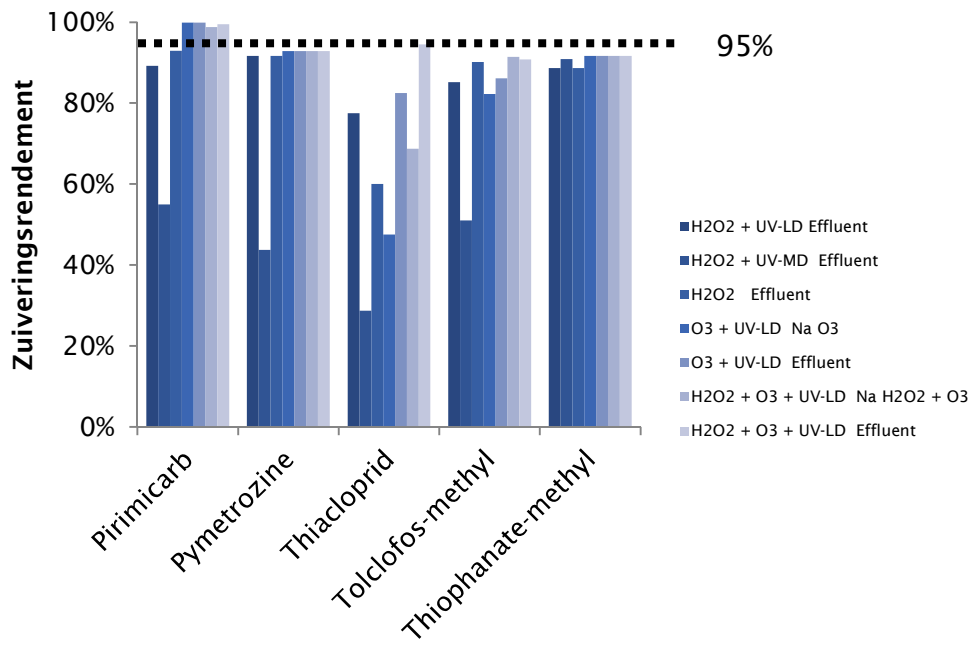
TABEL II-2 ONBEWERKTE DATASET GBM'S\* NA AOP TECHNIIEKEN BIJ WATER MET UV-T 55%

		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + UV-LD		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + UV-MD		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub> + UV-LD			O <sub>3</sub> + UV-LD	
		Influent	Effluent	Effluent	Influent	Effluent	Influent	Na H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +O <sub>3</sub>	Effluent	Na O <sub>3</sub>	Effluent
Iprodion	µg/L	0,3	0,033	0,26	0,31	0,12	0,36	< 0,01	< 0,01	0,016	< 0,01
Azoxystrobine	µg/L	2,5	0,021	0,95	1,7	0,36	1,8	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Boscalid	µg/L	3,6	0,12	3,2	3,6	1,3	3,5	0,02	0,01	0,048	0,017
Carbendazim	µg/L	0,33	0,036	0,42	0,36	0,2	0,26	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Imidacloprid	µg/L	3,5	0,032	2,8	2,2	1,1	4,4	< 0,01	< 0,01	0,14	< 0,01
Kresoxim-methyl	µg/L	1,5	0,019	1,6	1,6	0,36	1,7	< 0,005	< 0,005	0,0052	< 0,005
Methiocarb	µg/L	1,5	0,03	1,6	1,5	0,4	1,5	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Methoxyfenozide	µg/L	1,2	0,037	1,1	1,2	0,42	1,3	< 0,005	< 0,005	0,0058	< 0,005
Pirimicarb	µg/L	0,85	0,034	1	0,86	0,32	0,93	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Pymetrozine	µg/L	1,8	< 0,50	1,8	1,8	< 0,50	1,5	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50
Thiacloprid	µg/L	1,3	0,14	1,6	1,6	0,78	1,6	0,034	< 0,005	0,42	0,044
Tolclofos-methyl	µg/L	0,65	0,025	0,58	0,66	0,16	0,7	0,021	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Thiophanate-methyl	µg/L	1,5	< 0,5	< 0,5	1,2	< 0,5	1	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Pirimicarb-desmethyl-formamido	µg/L	< 0,010	0,012	0,023	< 0,010	0,079	0,014	0,035	< 0,010	< 0,01	< 0,01
Methiocarb-sulfoxide	µg/L	0,0092	< 0,005	0,016	0,0086	0,064	0,0069	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Pirimicarb-desmethyl	µg/L	< 0,005	0,044	0,039	< 0,005	0,063	0,011	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Prothiocarb hydrochloride	µg/L	0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01

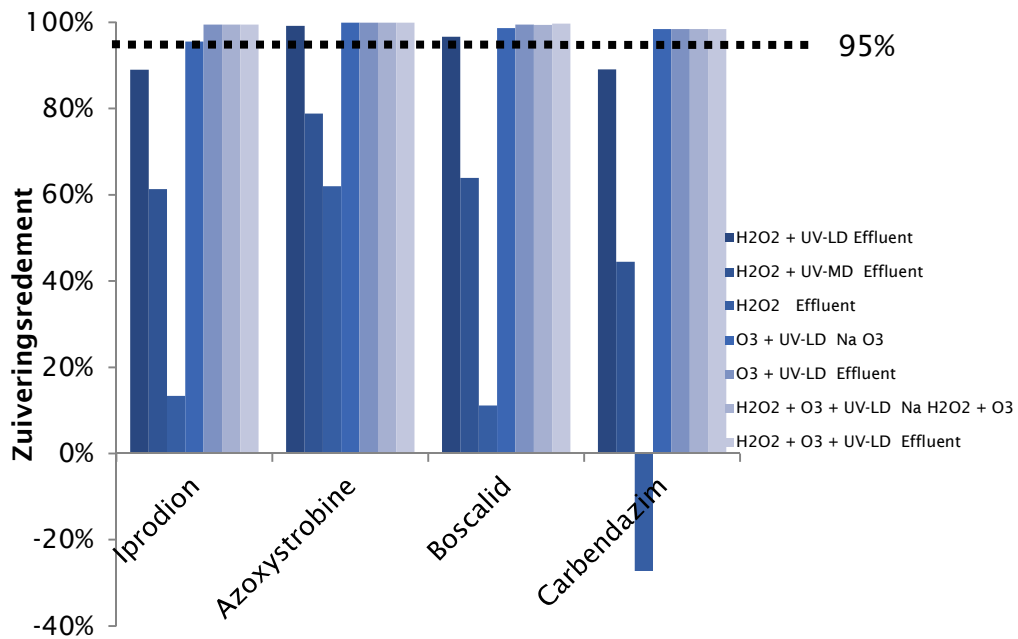
\* Enkelvoudige metingen. Indien de concentratie in het effluent lager is dan de rapportagegrens (in rood gemarkeerd) wordt de rapportagegrens door 5 gedeeld en ingevuld als effluentconcentratie. Voor de berekeningen zijn de influenten genomen die corresponderen met de effluënten van de op dat tijdstip bemonsterde techniek van de en niet de gemiddelde waarden.

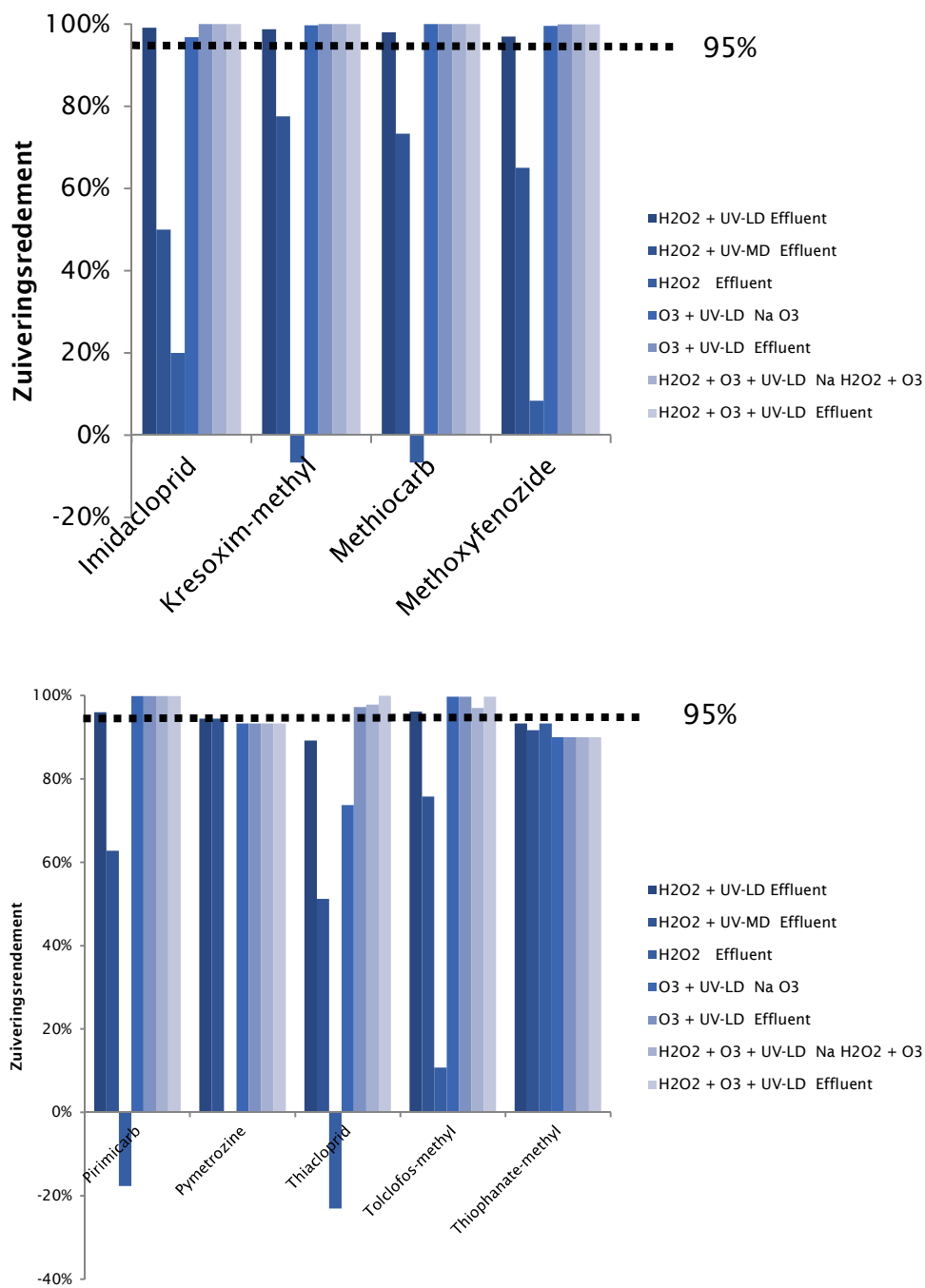






FIGUUR II-1 ZUIVERINGSRENDEMENTEN VAN DE AFZONDERLIJKE GBM'S STANDAARDWATER 1 (UV-T 11%) (ENKELVOUDIGE METINGEN)



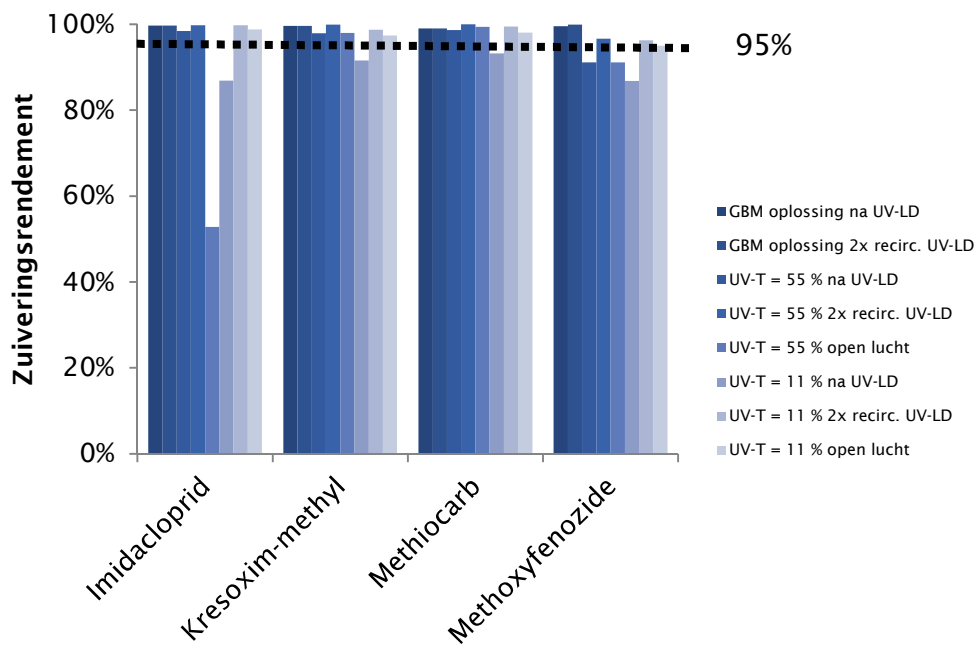
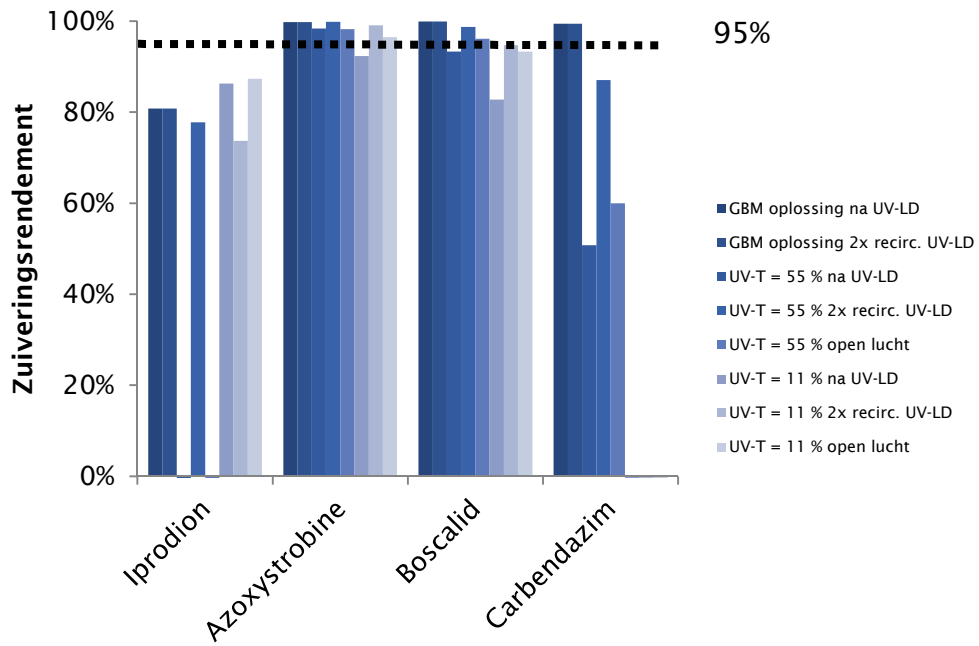


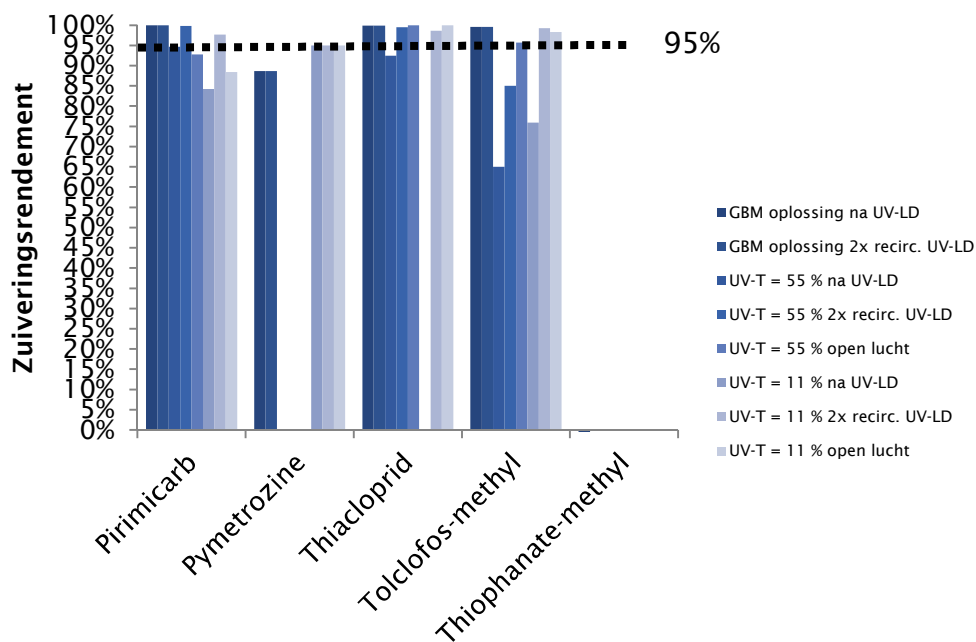
FIGUUR II-2 ZUIVERINGSRENDEMENTEN VAN DE AFZONDERLIJKE GBM'S STANDAARDWATER 1A (UV-T 55%) (ENKELVOUDIGE METINGEN)

TABEL II-2 ONBEWERKTE DATASET GBM'S\* IN HET AANVULLEND ONDERZOEK

		GBM oplossing		
		Influent	na UV-LD	2x recirc. UV-LD
Iprodion	µg/L	0,052	< 0,05	< 0,05
Azoxystrobine	µg/L	0,93	< 0,01	< 0,01
Boscalid	µg/L	3,2	< 0,01	< 0,01
Carbendazim	µg/L	0,74	< 0,02	< 0,02
Imidacloprid	µg/L	0,66	< 0,01	< 0,01
Kresoxim-methyl	µg/L	0,25	< 0,005	< 0,005
Methiocarb	µg/L	0,099	< 0,005	< 0,005
Methoxyfenozide	µg/L	2	0,0088	< 0,01
Pirimicarb	µg/L	1,6	< 0,005	< 0,005
Pymetrozine	µg/L	0,88	< 0,50	< 0,50
Thiacloprid	µg/L	2,7	< 0,01	< 0,01
Tolclofos-methyl	µg/L	0,47	< 0,01	< 0,01
Thiophanate-methyl	µg/L	< 0,5	1,5	< 0,5
Pirimicarb-desmethyl-formamido	µg/L	0,015	<0,010	<0,010
Methiocarb-sulfoxide	µg/L	0,01	0,011	0,011
Pirimicarb-desmethyl	µg/L	0,047	< 0,005	< 0,005

\* Enkelvoudige metingen





FIGUUR II-3 ZUIVERINGSSRENDEMENTEN VAN DE AFZONDERLIJKE GBM'S AANVULLEND ONDERZOEK (ENKELVOUDIGE METINGEN)

		UV-T = 55 %				UV-T = 11 %			
		Influent	na UV-LD	2x recirc. UV-LD	open lucht	Influent	na UV-LD	2x recirc. UV-LD	open lucht
Iprodion	µg/L	0,045	0,088	< 0,05	0,074	0,95	0,13	0,25	0,12
Azoxystrobine	µg/L	1,9	0,03	< 0,01	0,033	1,7	0,13	0,016	0,06
Boscalid	µg/L	3,6	0,24	0,046	0,14	3,6	0,62	0,19	0,24
Carbendazim	µg/L	0,65	0,32	0,084	0,26	< 0,02	0,48	0,18	0,23
Imidacloprid	µg/L	0,89	0,014	< 0,01	0,42	0,99	0,13	< 0,01	0,012
Kresoxim-methyl	µg/L	1,4	0,029	< 0,005	0,028	1,3	0,11	0,017	0,034
Methiocarb	µg/L	4,2	0,058	< 0,005	0,025	3,4	0,23	0,017	0,065
Methoxyfenozide	µg/L	1,8	0,16	0,06	0,16	2,2	0,29	0,082	0,11
Pirimicarb	µg/L	0,58	0,031	< 0,01	0,042	0,95	0,15	0,022	0,11
Pymetrozine	µg/L	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	2	< 0,50	< 0,50	< 0,50
Thiacloprid	µg/L	3,3	0,25	0,017	< 0,01	4,4	1,6	0,062	< 0,01
Tolclofos-methyl	µg/L	1,2	0,42	0,18	0,052	2,2	0,53	0,016	0,038
Thiophanate-methyl	µg/L	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Pirimicarb-desmethyl-formamido	µg/L	0,015	0,066	< 0,010	0,049	< 0,010	0,04	< 0,010	0,02
Methiocarb-sulfoxide	µg/L	0,023	0,013	0,01	0,035	< 0,005	0,016	0,011	0,057
Pirimicarb-desmethyl	µg/L	0,0086	0,034	0,0086	0,087	< 0,005	0,078	0,047	0,1
Amitraz DMF	µg/L						0,12		0,045
Deet	µg/L						0,11		0,016
Dimethenamid	µg/L						0,0086		
Fenthion-sulfoxide	µg/L						0,0069		
Piperonyl butoxide	µg/L						0,06		0,027
Propiconazool	µg/L						0,026		0,014

\* *Enkelvoudige metingen*. Indien de concentratie in het effluent lager is dan de rapportagegrens (in rood gemarkeerd) wordt de rapportagegrens door 5 gedeeld en ingevuld als effluentconcentratie. Voor de berekeningen zijn de influenten genomen die corresponderen met de effluënten van de op dat tijdstip bemonsterde techniek van de en niet de gemiddelde waarden.

## Bijlage III Resultaten Ames testen

De resultaten van de Ames fluctuatietesten zijn weergegeven in Figuur III-1 t/m III-8:

- Figuur III-1: resultaten Ames-fluctuatietest met bacteriestam TA98 zonder S9, met standaardwater met een UV-T van 11%.
- Figuur III-2: resultaten Ames-fluctuatietest met bacteriestam TA98 zonder S9, met standaardwater met een UV-T van 55%.
- Figuur III-3: resultaten Ames-fluctuatietest met bacteriestam TA98 met S9, met standaardwater met een UV-T van 11%.
- Figuur III-4: resultaten Ames-fluctuatietest met bacteriestam TA98 met S9, met standaardwater met een UV-T van 55%.
- Figuur III-5: resultaten Ames-fluctuatietest met bacteriestam TA100 zonder S9, met standaardwater met een UV-T van 11%.
- Figuur III-6: resultaten Ames-fluctuatietest met bacteriestam TA100 zonder S9, met standaardwater met een UV-T van 55%.
- Figuur III-7: resultaten Ames-fluctuatietest met bacteriestam TA100 met S9, met standaardwater met een UV-T van 11%.
- Figuur III-8: resultaten Ames-fluctuatietest met bacteriestam TA100 met S9, met standaardwater met een UV-T van 55%.

Ook de ruwe data die zijn gebruikt voor het genereren van de figuren zijn hieronder opgenomen in Tabel III-1 t/m III-4.

De resultaten van de Ames-testen zijn gepresenteerd in een door Witteveen+Bos toegepaste systematiek die in Bijlage VII wordt beschreven en resulteert in de volgende weergave:

1. In elk figuur staat een staafdiagram weergegeven met op de x-as het aantal positieve responsen (van de 144 wells). Op de y-as is van boven naar onder weergegeven: de controles in de Ames fluctuatietest (negatieve controle, blanco en positieve controle), gevolgd door de 7 getoetste technieken. Per techniek staat steeds in de bovenste regel de resultaten met het influent weergegeven, met daaronder de resultaten met het effluent van een techniek. Per AOP-techniek en monsterpunt staat het gemiddelde aantal positieve responsen weergegeven plus en minus de standaarddeviatie.
2. Een verschil tussen twee datareeksen (bijvoorbeeld blanco t.o.v. influent of influent t.o.v. effluent) is getoetst met behulp van een 95% betrouwbaarheidsinterval, welke in de grafiek is weergegeven als een foutenbalk.
3. Er is sprake van een significant effect (aantoonbare verhoogde mutageniteit) als de kans op toeval kleiner is dan 5% ( $\alpha=0.05$ ).
4. Grafisch gezien is er sprake van een verhoogde mutageniteit van het ene watermonster t.o.v. van het andere als de betrouwbaarheidsintervallen (weergegeven met een foutenbalk) elkaar niet overlappen.

In Figuur III-1 tot en met III-8 is het volgende waar te nemen:

- Bij alle testen vertoont het influent een verhoogde mutageniteit t.o.v. de blanco.
- Bij de testen op basepaarsubstitutie vertoont het effluent geen verhoogde mutageniteit t.o.v. het influent, weliswaar is de mutageniteit van het influent al erg hoog.

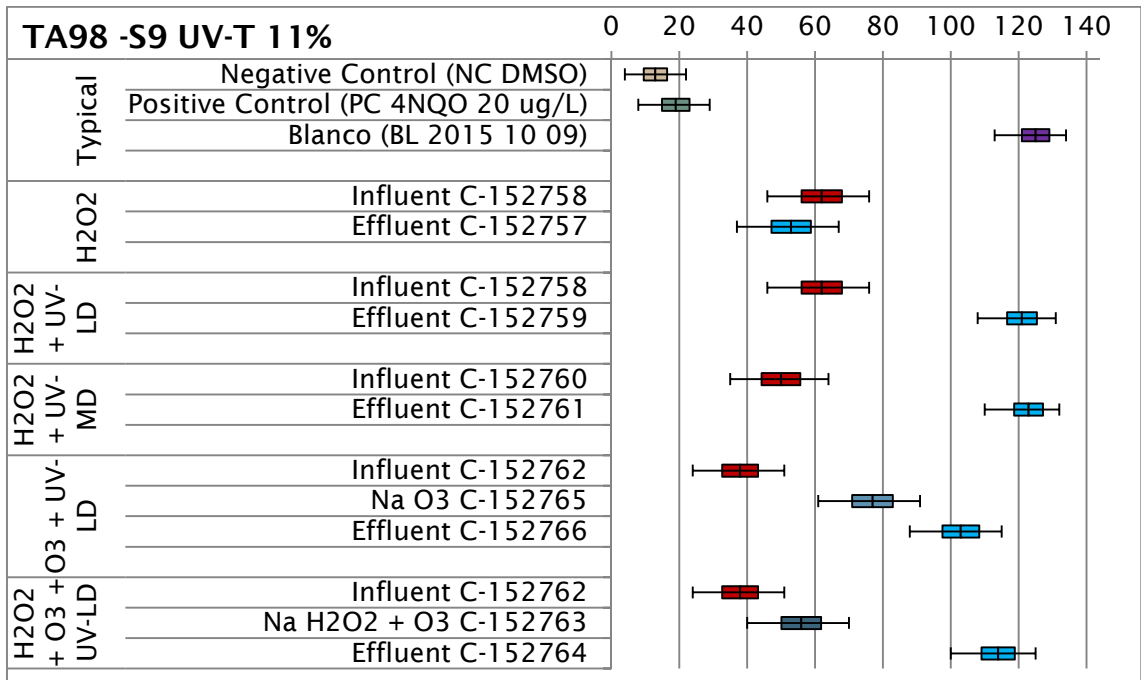
In de Figuren III-1 tot en met III-4 (frameshift mutaties) zijn de volgende effecten te zien:

- Bij de frameshift testen (TA98 +/- S9) vertonen de effluent waarden een verhoogde mutageniteit na behandeling met UV.
- Bij de frameshift testen met een lage transmissie (UV-T van 11%) vertoont het water dat is behandeld met enkel O<sub>3</sub> een verhoogde mutageniteit t.o.v. het water dat is behandeld met H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + O<sub>3</sub>.
- Bij de frameshift testen met een hoge transmissie (UV-T van 55%) vertoont het water dat is behandeld met zowel alleen O<sub>3</sub> als H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + O<sub>3</sub> geen verhoogde mutageniteit ten opzichte van het influent.
- Bij de frameshift testen heeft het water dat is behandeld middels UV een verhoogde mutageniteit naarmate de transmissie hoger is.
- Op basis van de frameshift testen wordt geen onderling verschil gezien in mutageniteit tussen UV-LD en UV-MD.

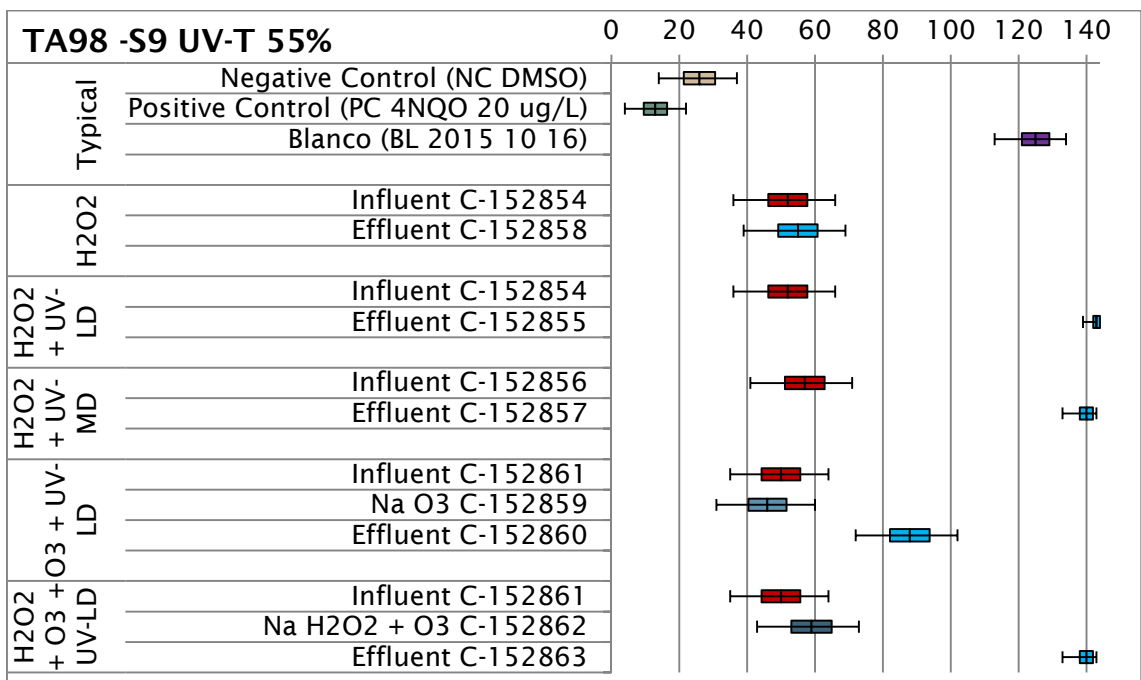
In de Figuren III-5 tot en met III-8 (testen op basepaarsubstituties) zijn de volgende effecten te zien:

- De testen op basepaarsubstituties tonen dat alle influenten een verhoogde mutageniteit hebben bij een lage transmissie ten opzichte van een hoge transmissie.
- Bij de testen op basepaarsubstituties vertonen de effluents bij geen van de onderzochte AOP technieken een verhoogde mutageniteit t.o.v. het influent. Weliswaar is de mutageniteit van het influent al erg hoog.
- De testen op basepaarsubstituties vertonen geen verschil in mutageniteit na behandeling met UV-LD t.o.v. de effecten na behandeling met UV-MD.
- De testen op basepaarsubstituties wijzen op een verminderde mutageniteit na behandeling met O<sub>3</sub> t.o.v. het influent.

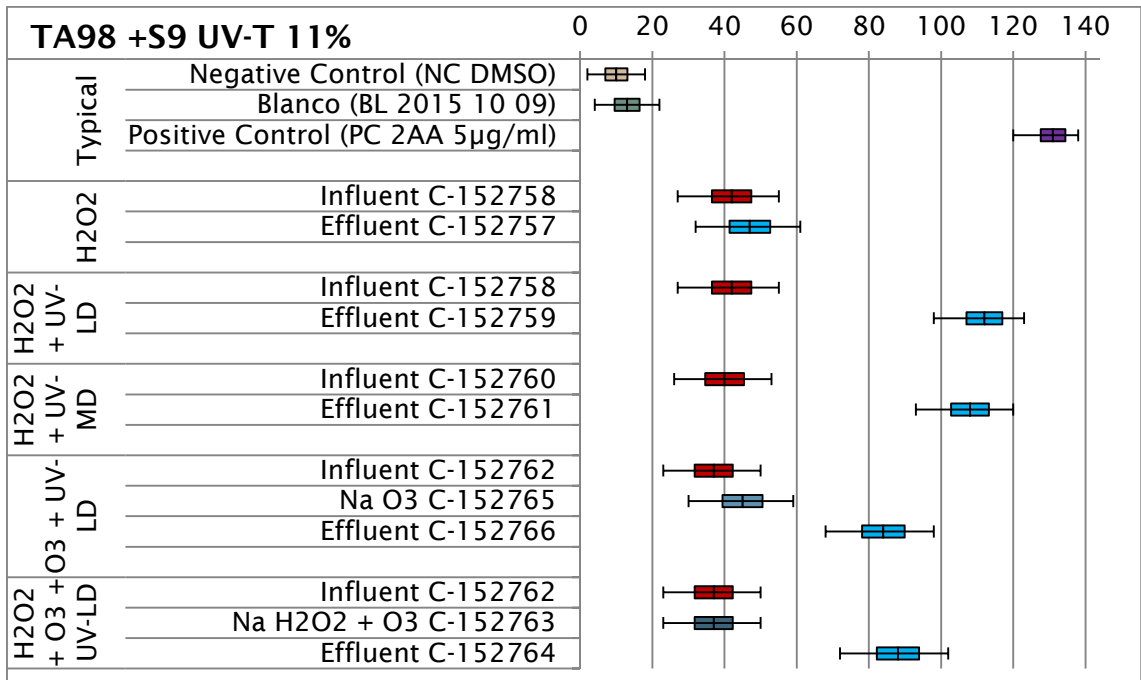




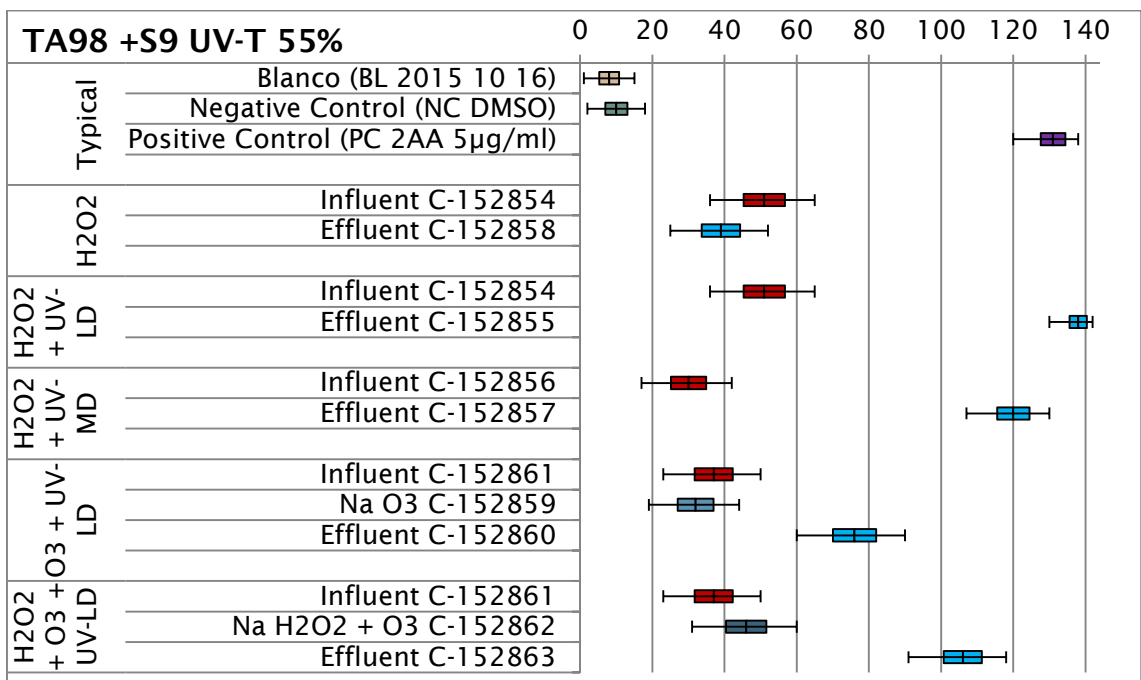
FIGUUR III-1 RESULTATEN AMES FLUCTUATIE TEST BACTERIESTAM TA98 - S9 BIJ UV-T 11%



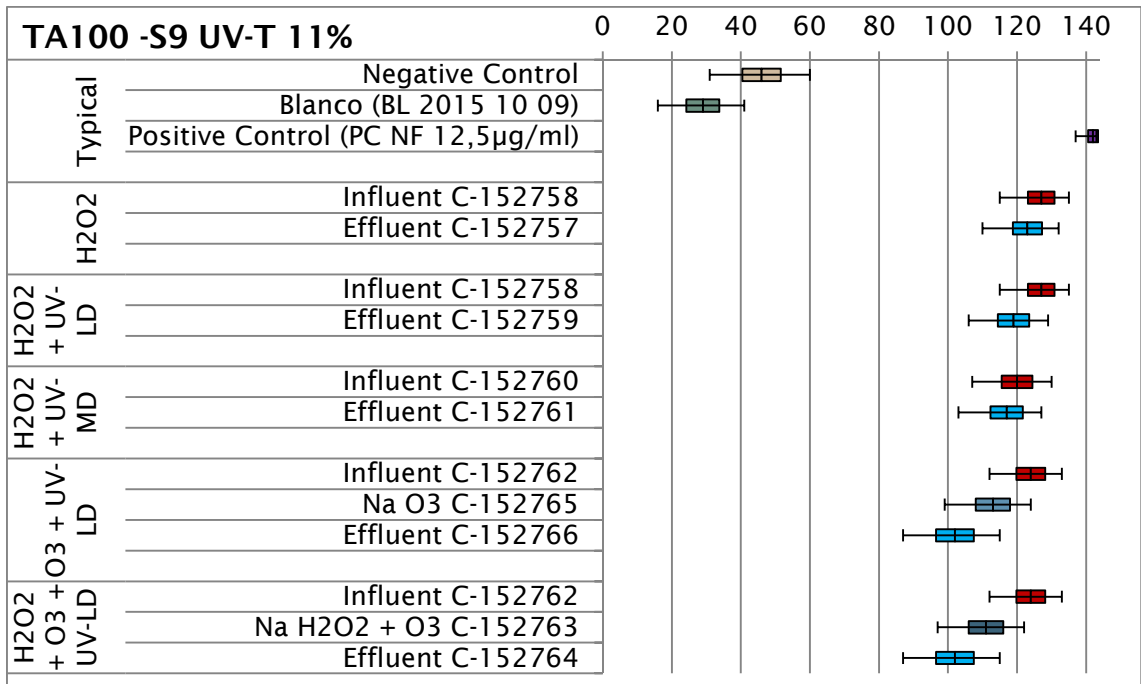
FIGUUR III-2 RESULTATEN AMES FLUCTUATIE TEST BACTERIESTAM TA98 - S9 BIJ UV-T 55%



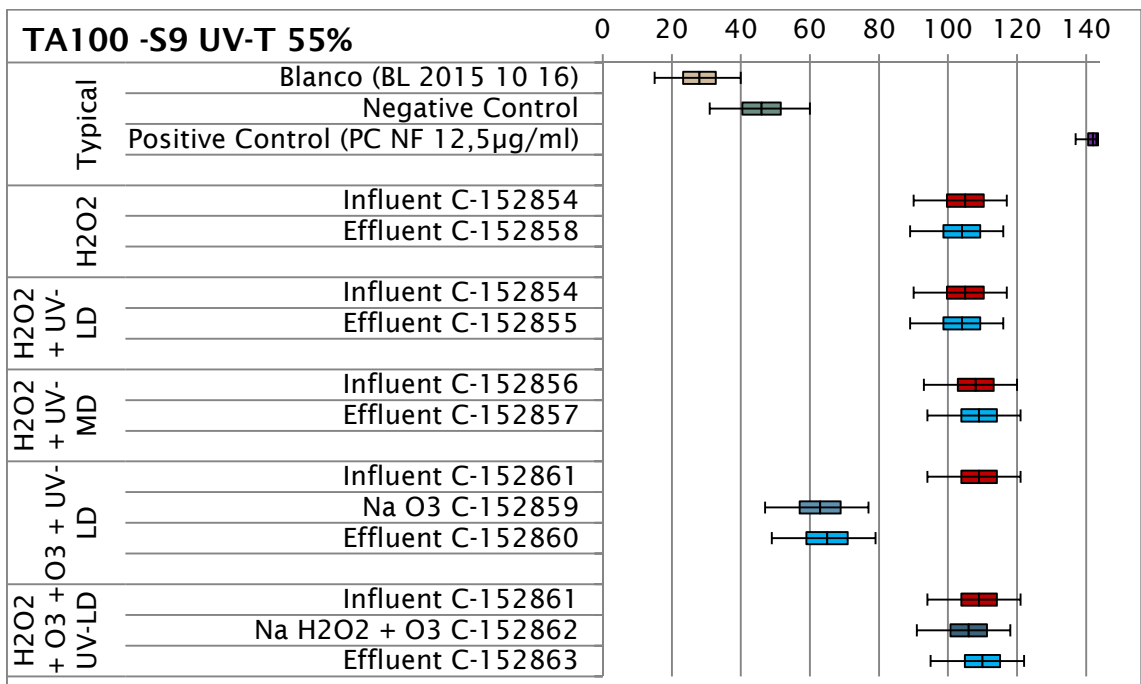
FIGUUR III-3 RESULTATEN AMES FLUCTUATIE TEST BACTERIESTAM TA98 + S9 BIJ UV-T 11%



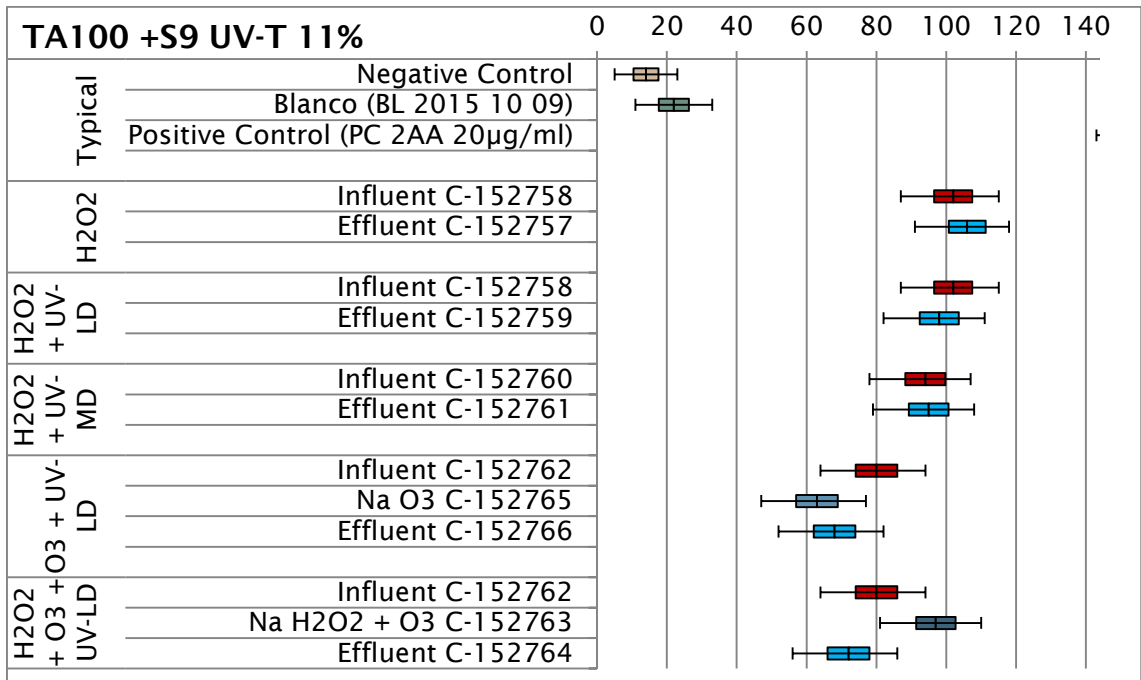
FIGUUR III-4 RESULTATEN AMES FLUCTUATIE TEST BACTERIESTAM TA98 + S9 BIJ UV-T 55%



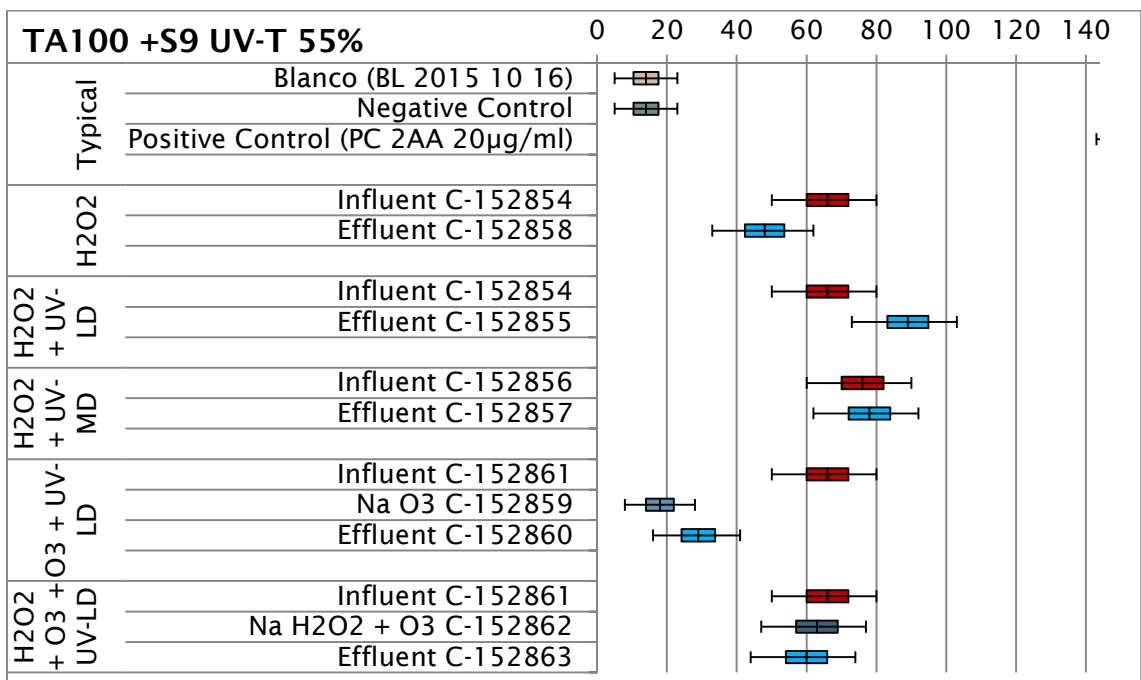
FIGUUR III-5 RESULTATEN AMES FLUCTUATIETEST BACTERIESTAM TA100 - S9 BIJ UV-T 11%



FIGUUR III-6 RESULTATEN AMES FLUCTUATIETEST BACTERIESTAM TA100 - S9 BIJ UV-T 55%



FIGUUR III-7 RESULTATEN AMES FLUCTUATIE TEST BACTERIESTAM TA100 +S9 BIJ UV-T 11%



FIGUUR III-8 RESULTATEN AMES FLUCTUATIE TEST BACTERIESTAM TA100 +S9 BIJ UV-T 55%

TABEL III-1 MEETDATA AMES FLUCTUATIE TEST IN STAM TA98 -S9

TA98-S9 sample name	number of yellow wells (of 48)		
	well 1	well 2	well 3
Negative Control (NC DMSO)	6	3	4
Positive Control (PC 4NQO 20µg/ml)	40	41	44
Positive Control (PC 4NOPD 500µg/ml)	30	31	27
Blanco (BL 2015 10 09)	10	2	7
C-152757	16	16	21
C-152758	23	19	20
C-152759	42	38	41
C-152760	20	12	18
C-152761	45	41	37
C-152762	15	14	9
C-152763	15	19	22
C-152764	42	35	37
C-152765	27	30	20
C-152766	35	38	30
Blanco (BL 2015 10 16)	6	9	11
C-152854	17	18	17
C-152855	48	47	48
C-152856	16	17	24
C-152857	46	48	46
C-152858	15	22	18
C-152859	19	18	9
C-152860	28	27	33
C-152861	20	21	9
C-152862	15	23	21
C-152863	47	47	46

TABEL III-2 MEETDATA AMES FLUCTUATIE TEST IN STAM TA98 +S9

TA989+S9 sample name	number of yellow wells (of 48)		
	well 1	well 2	well 3
Negative Control (NC DMSO)	4	2	4
Positive Control (PC 2AA 5µg/ml)	41	44	46
Blanco (BL 2015 10 09)	3	5	5
C-152757	9	21	17
C-152758	17	11	14
C-152759	40	37	35
C-152760	15	12	13
C-152761	39	35	34
C-152762	11	12	14
C-152763	13	9	15
C-152764	33	26	29
C-152765	20	13	12
C-152766	27	33	24
Blanco (BL 2015 10 16)	1	2	5
C-152854	23	16	12
C-152855	47	46	45
C-152856	11	9	10
C-152857	40	40	40
C-152858	10	16	13
C-152859	11	9	12
C-152860	26	21	29
C-152861	17	13	7
C-152862	13	15	18
C-152863	36	31	39
PC cytotox	0	0	0

TABEL III-3 MEETDATA AMES FLUCTUATIE TEST IN STAM TA100 -S9

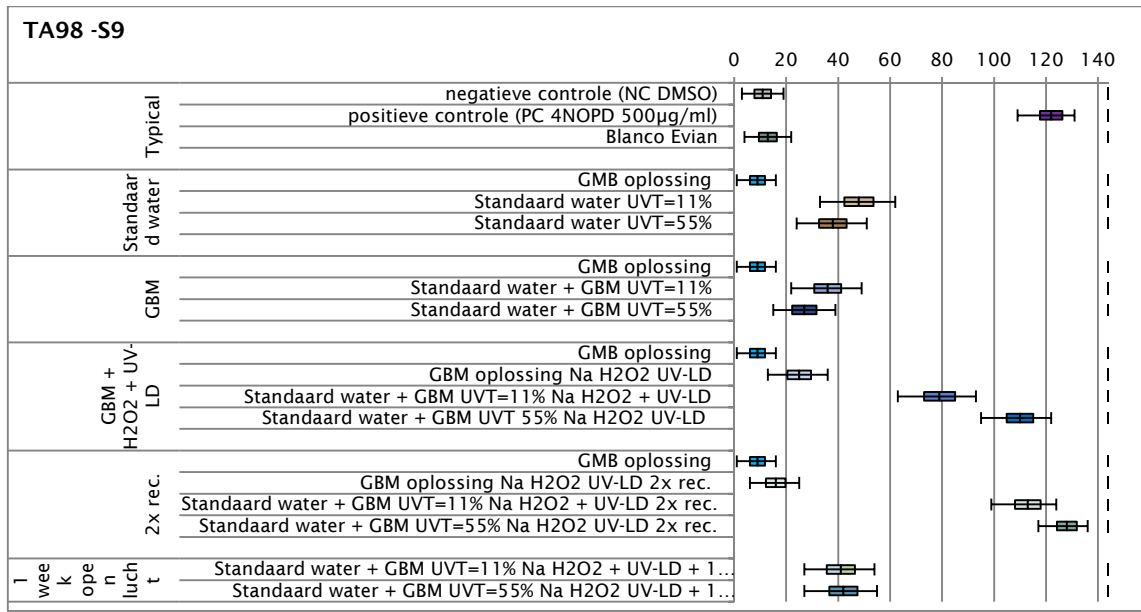
TA100-S9 sample name	number of yellow wells (of 48)		
	well 1	well 2	well 3
Negative Control	19	18	9
Positive Control (PC NF 12,5µg/ml)	48	46	48
Positive Control (PC cytotox)	0	0	0
Blanco (BL 2015 10 09)	9	9	11
C-152757	41	42	40
C-152758	44	41	42
C-152759	38	37	44
C-152760	41	41	38
C-152761	37	39	41
C-152762	43	39	42
C-152763	36	35	40
C-152764	40	34	28
C-152765	40	37	36
C-152766	33	37	32
Blanco (BL 2015 10 16)	8	9	11
C-152854	34	33	38
C-152855	36	38	30
C-152856	38	35	35
C-152857	38	37	34
C-152858	35	29	40
C-152859	20	25	18
C-152860	15	25	25
C-152861	36	36	37
C-152862	39	32	35
C-152863	41	36	33

TABEL III-4 MEETDATA AMES FLUCTUATIE TEST IN STAM TA100 +S9

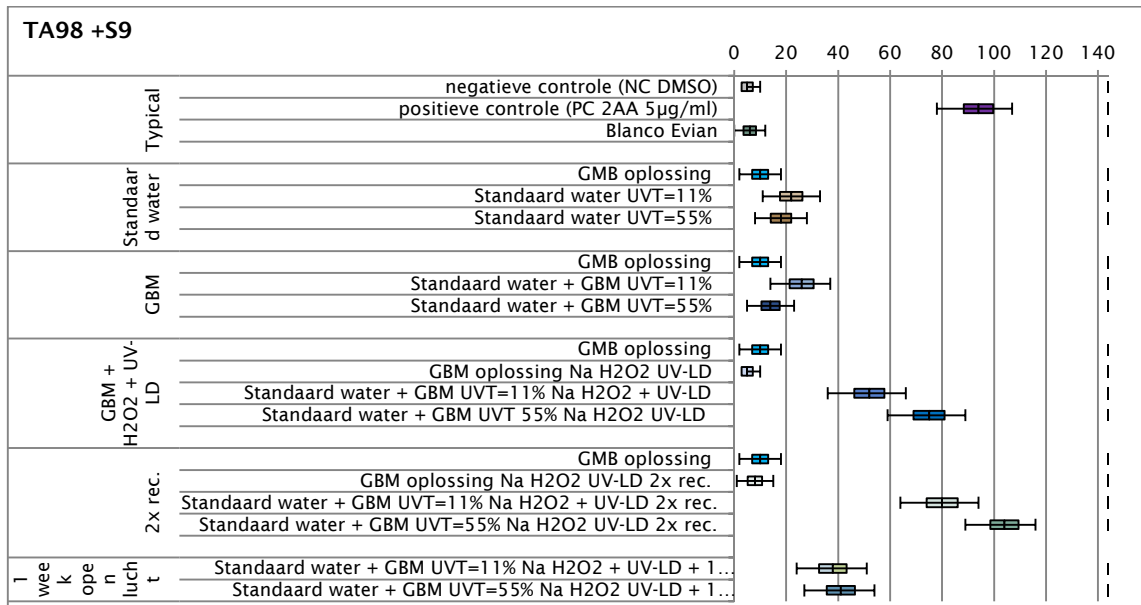
TA100+S9 sample name	number of yellow wells (of 48)		
	well 1	well 2	well 3
Negative Control	7	4	3
Positive Control (PC 2AA 20µg/ml)	48	48	48
Blanco (BL 2015 10 09)	9	7	6
C-152757	38	34	34
C-152758	32	36	34
C-152759	34	32	32
C-152760	27	30	37
C-152761	28	35	32
C-152762	35	24	21
C-152763	33	34	30
C-152764	21	20	31
C-152765	27	16	20
C-152766	23	21	24
Blanco (BL 2015 10 16)	3	4	7
C-152854	25	21	20
C-152855	30	23	36
C-152856	27	26	23
C-152857	28	22	28
C-152858	17	12	19
C-152859	8	2	8
C-152860	10	13	6
C-152861	18	24	24
C-152862	18	19	26
C-152863	22	21	17
PC cytotox	0	0	0



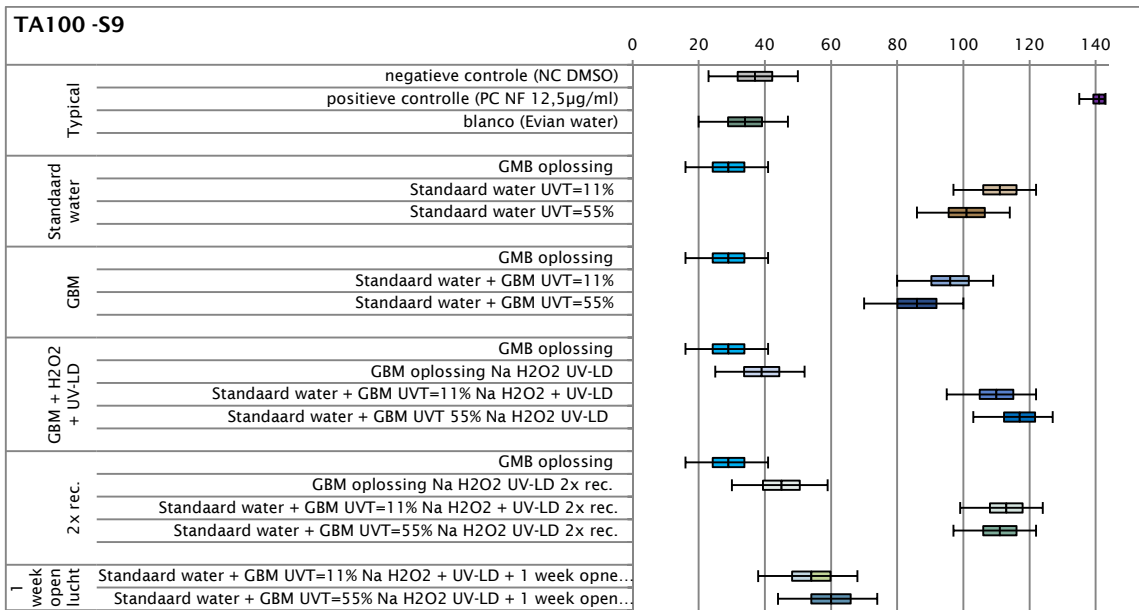
# Bijlage IV Resultaten Ames testen aanvullend onderzoek



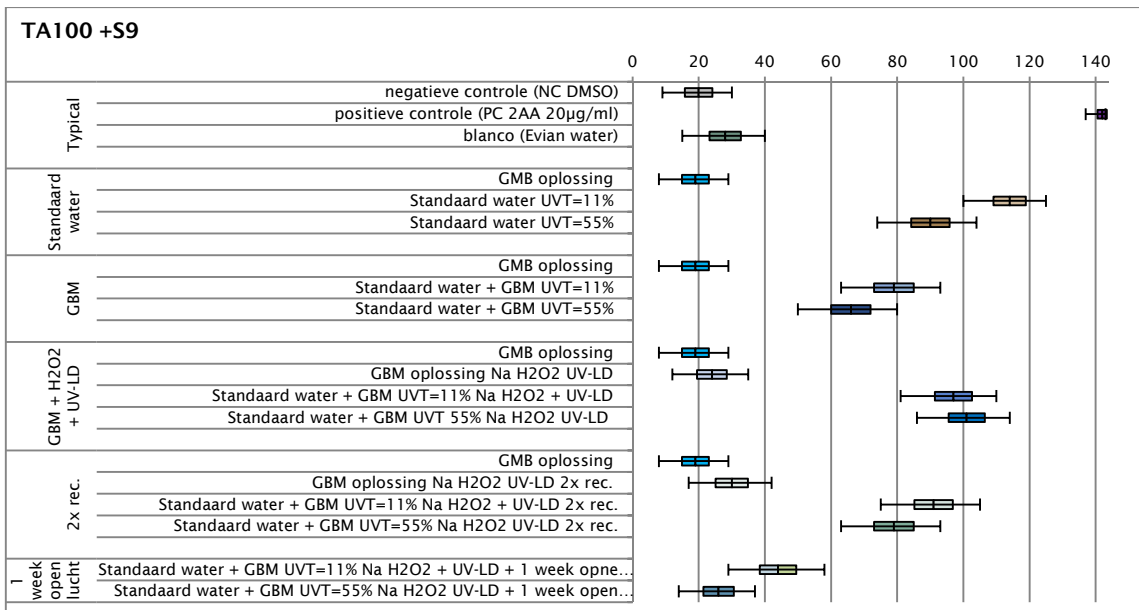
FIGUUR IV-1 RESULTATEN AMES FLUCTUATIETEST BACTERIESTAM TA98 -S9



FIGUUR IV-2 RESULTATEN AMES FLUCTUATIETEST BACTERIESTAM TA98 +S9



FIGUUR IV-3 RESULTATEN AMES FLUCTUATIE TEST BACTERIESTAM TA100 -S9



FIGUUR IV-4 RESULTATEN AMES FLUCTUATIE TEST BACTERIESTAM TA100 +S9

## Bijlage V Foto's Proefopstelling



FIGUUR V-1 OZON INSTALLATIE



FIGUUR V-2 UV-INSTALLATIES

## Bijlage VI Analysemethoden en detectielimieten

Info eurofins:

Analysemethoden

Monstervoorbehandeling: Eigen methode, Extractie met Dichloormethaan en Petroleumether (WVS-062)

GC-MSMS: Eigen methode, Gaschromatografie - Massaspectrometrie (WVS-063)

LC-MSMS: Eigen methode, Vloeistofchromatografie - Massaspectrometrie (WVS-064)

TABEL VI-1 PRESTATIEKENMERKEN GBM ANALYSES EUROFINS

	rapportagegrens		Terug vinding	afwijking juistheid	Re produceerbaarheid	Herhaalbaarheid	Meeton zekerheid
	GC-MS-MS µg/L	LC-MS-MS µg/L					
Azoxystrobine	0,01		70-120%	<30%	<25%	<15%	<50%
Boscalid		0,01	70-120%	<30%	<25%	<15%	<50%
Carbendazim		0,02	70-120%	<30%	<25%	<15%	<50%
Imidacloprid		0,01	70-120%	<30%	<25%	<15%	<50%
Iprodion	0,05		70-120%	<30%	<25%	<15%	<50%
Kresoxim-methyl		0,005	70-120%	<30%	<25%	<15%	<50%
Methiocarb		0,005	70-120%	<30%	<25%	<15%	<50%
Methiocarb-sulfoxide		0,005	70-120%	<30%	<25%	<15%	<50%
Methoxyfenozide		0,005	70-120%	<30%	<25%	<15%	<50%
Pirimicarb		0,005	70-120%	<30%	<25%	<15%	<50%
Pirimicarb-desmethyl		0,005	70-120%	<30%	<25%	<15%	<50%
Pirimicarb-desmethyl-formamido	0,01		70-120%	<30%	<25%	<15%	<50%
Pymetrozine		0,5	70-120%	<30%	<25%	<15%	<50%
Thiacloprid		0,005	70-120%	<30%	<25%	<15%	<50%
Tolclofos-methyl		0,01	70-120%	<30%	<25%	<15%	<50%
Thiofanaat-methyl <sup>1</sup>		0,5	70-120%	<30%	25-43%	<15%	<50%

<sup>1</sup>Thiofanaat methyl is niet stabiel, daardoor is er bij bepaalde matrices een grotere spreiding bij de reproduceerbaarheid.

## Bijlage VII Data analyse Ames testen

De resultaten van de Ames fluctuatietest gedragen zich middels een binominale verdeling (Piegorsch et al. 2000). Elke test is in triplo uitgevoerd. Gezien elke test uit 48 wells bestaat, is het totale aantal tests gelijk aan (3\*48) 144 testen. Van deze 144 testen is het aantal positieve responsen geteld. Met dit aantal positieve responsen is de kans op een positieve respons berekend met de volgende formule:

$$P = X / N$$

Waarin:

P ( $\pi$ ) = kans op positieve respons

X = aantal positieve responsen (van de 144)

N= aantal uitgevoerde testen (144)

De standaarddeviatie voor een binominale verdeling wordt op de volgende manier berekend:

$$\sigma_x = \sqrt{np * (1 - p)}$$

Waarin:

$\sigma_x$ = standaarddeviatie (bij binominale verdeling)

N= aantal testen (144)

P= kans op succes (kans op positieve respons)

Of er sprake is van een verschil tussen twee data reeksen is getoetst aan de hand van een 95% betrouwbaarheidsinterval. Hierbij is per data reeks gekeken wat de kans is op het aantal positieve responsen als de test (144 wells) opnieuw zal worden uitgevoerd.

De kans (cummulatief) is uitgerekend met de volgende formule:

$$P(k) = \frac{n!}{k!(n-k)!} * \pi^k * (1-\pi)^{n-k}$$

Waarin:

P (k) = de kans (P) op een bepaald aantal positieve responsen (k)

$K$ = aantal positieve responsen (van de 144).

$N$ = aantal testen (14).

$\Pi$ = kans op positieve respons.

Deze berekening is per AOP techniek voor  $k$  0 tot 144 uitgevoerd. Vervolgens zijn in de reeks kansen de linker- en rechteroverschrijdingskans opgezocht, welke als volgt zijn gekozen:

- Linkeroverschrijdingskans van 2,5%.

- Rechteroverschrijdingskans van 97,5%.

De linkeroverschrijdingskans geeft het minimale aantal positieve responsen weer van een datareeks. De kans dat bij herhaling van de test het resultaat gelijk of lager ligt dan dit aantal positieve responsen (bijvoorbeeld 7 uit 144) is kleiner dan 2,5%.

De rechteroverschrijdingskans heeft het maximale aantal positieve responsen weer van een datareeks. De kans dat bij herhaling van de test het resultaat gelijk of hoger ligt dan dit aantal positieve responsen bijvoorbeeld 140 uit 144) is kleiner dan 2,5%.

Het interval tussen de linkeroverschrijdingsgrens en rechteroverschrijdingsgrens wordt het 99% betrouwbaarheidsinterval genoemd.

Deze betrouwbaarheidsintervallen zijn weergegeven middels een foutenbalk in een gestapelde staafdiagram. Hierbij is de som (aantal positieve responsen van de 144) gekozen als ijkpunt, en de linkerkant van de foutenbalk berekend als de som minus de linkeroverschrijdingsgrens, en de rechterkant van de foutenbalk als de som plus de rechteroverschrijdingsgrens.

Verder is het per AOP techniek en meetpunt een boxplot weergegeven met het gemiddelde plus en min de standaarddeviatie ( $\sqrt{n \cdot p \cdot (1-p)}$ ).

Bij de toetsen zijn steeds twee datareeksen met elkaar vergeleken (bijvoorbeeld influent en effluent). De datareeksen zijn weergegeven als 95% betrouwbaarheidsinterval. Er is sprake van een effect als de kans dat de data uit twee reeksen elkaar overlappen, kleiner is dan 5%.

Dit is grafisch zichtbaar als de betrouwbaarheidsintervallen (weergegeven met een foutenbalk) elkaar **niet** overlappen.

## Bijlage VIII Berekening Electrical energy per order

TABEL VII-1 BEREKENING E<sub>EO</sub> UV-T 11%

	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +LD-UV					H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +MD-UV				
	Inf.	Eff.	Q (m <sup>3</sup> /h)	P UV (kW)	E <sub>EO</sub> (kWh/m <sup>3</sup> )	Inf.	Eff.	Q (m <sup>3</sup> /h)	P UV (kW)	E <sub>EO</sub> (kWh/m <sup>3</sup> )
Iprodion	0,47	0,1	0,56	0,6531	1,74	0,29	0,15	0,34	0,8316	8,54
Azoxystrobine	1,5	0,082	0,56	0,6531	0,92	1,74	0,47	0,34	0,8316	4,30
Boscalid	4,2	0,44	0,56	0,6531	1,19	3,9	1,5	0,34	0,8316	5,89
Carbendazim	0,36	0,14	0,56	0,6531	2,84	0,33	0,28	0,34	0,8316	34,28
Imidacloprid	3,1	0,085	0,56	0,6531	0,75	2,5	0,65	0,34	0,8316	4,18
Kresoxim-methyl	1,3	0,062	0,56	0,6531	0,88	1,7	0,55	0,34	0,8316	4,99
Methiocarb	1,2	0,074	0,56	0,6531	0,96	1	0,41	0,34	0,8316	6,32
Methoxyfenozide	1,5	0,12	0,56	0,6531	1,06	1,9	0,62	0,34	0,8316	5,03
Pirimicarb	1,3	0,14	0,56	0,6531	1,21	1,2	0,54	0,34	0,8316	7,05
Pymetrozine	1,2	0,1	0,56	0,6531	1,08	1,6	0,9	0,34	0,8316	9,79
Thiacloprid	0,78	0,18	0,56	0,6531	1,83	0,82	0,57	0,34	0,8316	15,49
Tolclofos-methyl	0,54	0,08	0,56	0,6531	1,41	0,51	0,25	0,34	0,8316	7,90
Thiophanate-methyl	0,88	0,1	0,56	0,6531	1,23	1,1	0,1	0,34	0,8316	2,35
Pirimicarb-desmethyl-formamido	0,018	0,026	0,56	0,6531	-7,30	0,002	0,066	0,34	0,8316	-1,61
Methiocarb-sulfoxide	0,011	0,001	0,56	0,6531	1,12	0,001	0,001	0,34	0,8316	#DIV/0!
Pirimicarb-desmethyl	0,008	0,1	0,56	0,6531	-1,06	0,005	0,1	0,34	0,8316	-1,88

	Inf.	Eff.	Q (m <sup>3</sup> /h)	P UV (kW)	P O3 (kW)	E <sub>co</sub> (kWh/m <sup>3</sup> )	Inf.	Eff.	Q (m <sup>3</sup> /h)	P UV (kW)	P O3 (kW)	E <sub>co</sub> (kWh/m <sup>3</sup> )
Iprodion	0,37	0,21	0,52	0,6511	0,0094	5,16	0,37	0,014	0,49	0,6524	0,0088	0,95
Azoxystrobine	1,7	0,002	0,52	0,6511	0,0094	0,43	1,7	0,002	0,49	0,6524	0,0088	0,46
Boscalid	3,7	0,48	0,52	0,6511	0,0094	1,43	3,7	0,048	0,49	0,6524	0,0088	0,72
Carbendazim	0,37	0,11	0,52	0,6511	0,0094	2,41	0,37	0,004	0,49	0,6524	0,0088	0,69
Imidacloprid	2,4	0,067	0,52	0,6511	0,0094	0,82	2,4	0,014	0,49	0,6524	0,0088	0,60
Kresoxim-methyl	1,8	0,06	0,52	0,6511	0,0094	0,86	1,8	0,007	0,49	0,6524	0,0088	0,56
Methiocarb	0,9	0,001	0,52	0,6511	0,0094	0,43	0,9	0,001	0,49	0,6524	0,0088	0,46
Methoxyfenozide	1,6	0,15	0,52	0,6511	0,0094	1,24	1,6	0,008	0,49	0,6524	0,0088	0,59
Pirimicarb	1,1	0,001	0,52	0,6511	0,0094	0,42	1,1	0,006	0,49	0,6524	0,0088	0,60
Pymetrozine	1,4	0,1	0,52	0,6511	0,0094	1,11	1,4	0,1	0,49	0,6524	0,0088	1,18
Thiacloprid	0,001	0,14	0,52	0,6511	0,0094	-0,59	0,001	0,044	0,49	0,6524	0,0088	-0,82
Tolclofos-methyl	0,62	0,086	0,52	0,6511	0,0094	1,48	0,62	0,057	0,49	0,6524	0,0088	1,30
Thiophanate-methyl	1,2	0,1	0,52	0,6511	0,0094	1,18	1,2	0,1	0,49	0,6524	0,0088	1,25
Pirimicarb-desmethyl- formamido	0,014	0,002	0,52	0,6511	0,0094	1,50	0,014	0,002	0,49	0,6524	0,0088	1,60
Methiocarb-sulfoxide	0,005	0,14	0,52	0,6511	0,0094	-0,88	0,005	0,001	0,49	0,6524	0,0088	1,93
Pirimicarb-desmethyl	0,007	0,05	0,52	0,6511	0,0094	-1,49	0,007	0,011	0,49	0,6524	0,0088	-6,87



TABEL VII-2: BEREKENING E<sub>Eo</sub> UV-T 55%

	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +LD-UV					H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +MD-UV				
	Inf.	Eff.	Q (m <sup>3</sup> /h)	P UV (kW)	E <sub>Eo</sub> (kWh/m <sup>3</sup> )	Inf.	Eff.	Q (m <sup>3</sup> /h)	P UV (kW)	E <sub>Eo</sub> (kWh/m <sup>3</sup> )
Iprodion	0,3	0,033	1,01	0,6531	0,67	0,31	0,12	0,91	0,8316	0,31
Azoxystrobine	2,5	0,021	1,01	0,6531	0,31	1,7	0,36	0,91	0,8316	1,7
Boscalid	3,6	0,12	1,01	0,6531	0,44	3,6	1,3	0,91	0,8316	3,6
Carbendazim	0,33	0,036	1,01	0,6531	0,67	0,36	0,2	0,91	0,8316	0,36
Imidacloprid	3,5	0,032	1,01	0,6531	0,32	2,2	1,1	0,91	0,8316	2,2
Kresoxim-methyl	1,5	0,019	1,01	0,6531	0,34	1,6	0,36	0,91	0,8316	1,6
Methiocarb	1,5	0,03	1,01	0,6531	0,38	1,5	0,4	0,91	0,8316	1,5
Methoxyfenozide	1,2	0,037	1,01	0,6531	0,43	1,2	0,42	0,91	0,8316	1,2
Pirimicarb	0,85	0,034	1,01	0,6531	0,46	0,86	0,32	0,91	0,8316	0,86
Pymetrozine	1,8	0,1	1,01	0,6531	0,52	1,8	0,1	0,91	0,8316	1,8
Thiacloprid	1,3	0,14	1,01	0,6531	0,67	1,6	0,78	0,91	0,8316	1,6
Tolclofos-methyl	0,65	0,025	1,01	0,6531	0,46	0,66	0,16	0,91	0,8316	0,66
Thiophanate-methyl	1,5	0,1	1,01	0,6531	0,55	1,2	0,1	0,91	0,8316	1,2
Pirimicarb-desmethyl- formamido	0,002	0,012	1,01	0,6531	-0,83	0,002	0,079	0,91	0,8316	0,002
Methiocarb-sulfoxide	0,009	0,001	1,01	0,6531	0,67	0,0086	0,064	0,91	0,8316	0,0086
Pirimicarb-desmethyl	0,001	0,044	1,01	0,6531	-0,39	0,001	0,063	0,91	0,8316	0,001
Prothiocarb hydrochloride	0,01	0,002	1,01	0,6531	0,93	0,002	0,002	0,91	0,8316	0,002

	Inf.	Eff.	Q (m <sup>3</sup> /h)	P UV (kW)	P O3 (kW)	E <sub>Eo</sub> (kWh/m <sup>3</sup> )	Inf.	Eff.	Q (m <sup>3</sup> /h)	P UV (kW)	P O3 (kW)	E <sub>Eo</sub> (kWh/m <sup>3</sup> )
Iprodion	0,36	0,002	1,01	0,6511	0,0182	0,29	0,36	0,002	1,06	0,6524	0,0191	0,28
Azoxystrobine	1,8	0,002	1,01	0,6511	0,0182	0,21	1,8	0,002	1,06	0,6524	0,0191	0,21
Boscalid	3,5	0,017	1,01	0,6511	0,0182	0,28	3,5	0,01	1,06	0,6524	0,0191	0,25
Carbendazim	0,26	0,004	1,01	0,6511	0,0182	0,35	0,26	0,004	1,06	0,6524	0,0191	0,35
Imidacloprid	4,4	0,002	1,01	0,6511	0,0182	0,20	4,4	0,002	1,06	0,6524	0,0191	0,19
Kresoxim-methyl	1,7	0,001	1,01	0,6511	0,0182	0,21	1,7	0,001	1,06	0,6524	0,0191	0,20
Methiocarb	1,5	0,001	1,01	0,6511	0,0182	0,21	1,5	0,001	1,06	0,6524	0,0191	0,20
Methoxyfenozide	1,3	0,001	1,01	0,6511	0,0182	0,22	1,3	0,001	1,06	0,6524	0,0191	0,20
Pirimicarb	0,93	0,001	1,01	0,6511	0,0182	0,23	0,93	0,001	1,06	0,6524	0,0191	0,21
Pymetrozine	1,5	0,1	1,01	0,6511	0,0182	0,53	1,5	0,1	1,06	0,6524	0,0191	0,54
Thiacloprid	1,6	0,044	1,01	0,6511	0,0182	0,45	1,6	0,001	1,06	0,6524	0,0191	0,20
Tolclofos-methyl	0,7	0,002	1,01	0,6511	0,0182	0,26	0,7	0,002	1,06	0,6524	0,0191	0,25
Thiophanate-methyl	1	0,1	1,01	0,6511	0,0182	0,56	1	0,1	1,06	0,6524	0,0191	0,63
Pirimicarb-desmethyl- formamido	0,014	0,002	1,01	0,6511	0,0182	#DIV/0!	0,014	0,002	1,06	0,6524	0,0191	0,75
Methiocarb-sulfoxide	0,0069	0,001	1,01	0,6511	0,0182	0,69	0,0069	0,001	1,06	0,6524	0,0191	0,76
Pirimicarb-desmethyl	0,011	0,001	1,01	0,6511	0,0182	#DIV/0!	0,011	0,001	1,06	0,6524	0,0191	0,61
Prothiocarb hydrochloride	0,002	0,002	1,01	0,6511	0,0182	0,95	0,002	0,002	1,06	0,6524	0,0191	#DIV/0!

De stekkervermogens zijn bij standaardwater 1a (UV-T 55%) niet gemeten. Er is vanuit gegaan dat deze gelijk zijn aan de stekkervermogens tijdens de testen met standaardwater 1 (UV-11%) (+/- 2%).

Tabel VII-3: E<sub>EO</sub> voor processen met alleen O<sub>3</sub> of O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bij UV-T = 11%

	inf	Q (m3/h)	P O3	H2O2+O3	EEO	Q (m3/h)	P O3	O3	EEO
Iprodion	0,37	0,49	0,0088	0,057	0,022	0,52	0,0094	0,08	0,027
Azoxystrobine	1,7	0,49	0,0088	0,036	0,011	0,52	0,0094	0,002	0,006
Boscalid	3,7	0,49	0,0088	0,18	0,014	0,52	0,0094	0,83	0,028
Carbendazim	0,37	0,49	0,0088	0,05	0,021	0,52	0,0094	0,19	0,062
Imidacloprid	2,4	0,49	0,0088	0,25	0,018	0,52	0,0094	0,73	0,035
Kresoxim-methyl	1,8	0,49	0,0088	0,048	0,011	0,52	0,0094	0,28	0,022
Methiocarb	0,9	0,49	0,0088	0,001	0,006	0,52	0,0094	0,001	0,006
Methoxyfenozide	1,6	0,49	0,0088	0,036	0,011	0,52	0,0094	0,26	0,023
Pirimicarb	1,1	0,49	0,0088	0,013	0,009	0,52	0,0094	0,001	0,006
Pymetrozine	1,4	0,49	0,0088	0,1	0,016	0,52	0,0094	0,1	0,016
Thiacloprid	0,001	0,49	0,0088	0,25	-0,008	0,52	0,0094	0,42	-0,007
Tolclofos-methyl	0,62	0,49	0,0088	0,053	0,017	0,52	0,0094	0,11	0,024
Thiophanate-methyl	1,2	0,49	0,0088	0,1	0,017	0,52	0,0094	0,1	0,017
Pirimicarb-desmethyl- formamido	0,014	0,49	0,0088	0,035	-0,045	0,52	0,0094	0,03	-0,054
Methiocarb-sulfoxide	0,005	0,49	0,0088	0,029	-0,024	0,52	0,0094	0,033	-0,022
Pirimicarb-desmethyl	0,007	0,49	0,0088	0,025	-0,033	0,52	0,0094	0,1	-0,016

Tabel VII-3: E<sub>EO</sub> voor processen met alleen O<sub>3</sub> of O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bij UV-T = 55%

	inf	Q (m <sup>3</sup> /h)	P O <sub>3</sub>	O <sub>3</sub>	EEO	Q (m <sup>3</sup> /h)	P O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +O <sub>3</sub>	EEO
Iprodion	0,36	1,01	0,0182	0,016	0,013	1,06	0,0191	0,002	0,008
Azoxystrobine	1,8	1,01	0,0182	0,002	0,006	1,06	0,0191	0,002	0,006
Boscalid	3,5	1,01	0,0182	0,048	0,010	1,06	0,0191	0,02	0,008
Carbendazim	0,26	1,01	0,0182	0,004	0,010	1,06	0,0191	0,004	0,010
Imidacloprid	4,4	1,01	0,0182	0,14	0,012	1,06	0,0191	0,002	0,005
Kresoxim-methyl	1,7	1,01	0,0182	0,0052	0,007	1,06	0,0191	0,001	0,006
Methiocarb	1,5	1,01	0,0182	0,001	0,006	1,06	0,0191	0,001	0,006
Methoxyfenozide	1,3	1,01	0,0182	0,0058	0,008	1,06	0,0191	0,001	0,006
Pirimicarb	0,93	1,01	0,0182	0,001	0,006	1,06	0,0191	0,001	0,006
Pymetrozine	1,5	1,01	0,0182	0,1	0,015	1,06	0,0191	0,1	0,015
Thiacloprid	1,6	1,01	0,0182	0,42	0,031	1,06	0,0191	0,034	0,011
Tolclofos-methyl	0,7	1,01	0,0182	0,002	0,007	1,06	0,0191	0,021	0,012
Thiophanate-methyl	1	1,01	0,0182	0,1	0,018	1,06	0,0191	0,1	0,018
Pirimicarb-desmethyl-formamido	0,014	1,01	0,0182	0,002	0,021	1,06	0,0191	0,035	-0,045
Methiocarb-sulfoxide	0,0069	1,01	0,0182	0,001	0,021	1,06	0,0191	0,001	0,021
Pirimicarb-desmethyl	0,011	1,01	0,0182	0,001	0,017	1,06	0,0191	0,001	0,017
Prothiocarb hydrochloride	0,002	1,01	0,0182	0,002	#DIV/0!	1,06	0,0191	0,002	#DIV/0!

TABEL VII-5: BEREKENING  $E_{EO}$  UV-T BIJ AANVULLENDE EXPERIMENTEN BIJ VAN REMMEN UV TECHNIEK

GBM	Influent ( $\mu\text{g/L}$ )	Effluent ( $\mu\text{g/L}$ )	$E_{EO}$ ( $\text{kWh/m}^3$ )
Iprodion	0,052	0,01	0,70046944
Azoxystrobine	0,93	0,002	0,18802148
Boscalid	3,2	0,002	0,15652924
Carbendazim	0,74	0,004	0,22121768
Imidacloprid	0,66	0,002	0,19914063
Kresoxim-methyl	0,25	0,001	0,20915388
Methiocarb	0,099	0,001	0,25131771
Methoxyfenozone	2	0,0088	0,21282766
Pirimicarb	1,6	0,001	0,15652924
Pymetrozine	0,88	0,1	0,53101923
Thiacloprid	2,7	0,002	0,16021885
Tolclofos-methyl	0,47	0,002	0,2115243
Thiophanate-methyl	0,1	1,5	-0,4264452
Pirimicarb-desmethyl-formamido	0,015	0,002	0,57314668
Methiocarb-sulfoxide	0,01	0,011	-12,116596
Pirimicarb-desmethyl	0,047	0,001	0,29994564

Gebruikte experimentele gegevens:

Datum	Tijdstip monstername	test	Temp.  °C	UV-T		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		Debiet			O <sub>3</sub> conc.  mg/L	UV installatie	
				Inf.	Eff.	Inf.	Eff.	Voor O <sub>3</sub>	By-pass	Voor UV		Stekpower	Lampvermogen
				%	%	mg/L	mg/L	m <sup>3</sup> /h	m <sup>3</sup> /h	m <sup>3</sup> /h		W	W/m <sup>2</sup>
6-10-2015	12:50	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +UV-LD	16,90	10,9	20,0	18,0	16,0	3,06	2,50	0,56		653,1	17,9
	14:05	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +O <sub>3</sub> +UV-LD	17,05	10,6	21,4	18,0	17,0	5,02	4,53	0,49	5,21	652,4	19,8 (begin) 17,5 (eind)
	14:30	O <sub>3</sub> +UV-LD	17,02	10,9	20,6			4,99	4,47	0,52	5,24	651,1	18,3
7-10-2015	10:25	UV-MD	17,74	11,1	15,8	20,5	15,5	3,34	3,00	0,34		831,6	

Flow door UV installaties gebaseerd op een UV-T van 14,5% en een UV-dosis van 500 mJ/cm<sup>2</sup>

Datum	Tijdstip monstername	test	Temp. °C	UV-T		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		Debiet			O <sub>3</sub> conc. mg/L	UV installatie	
				Inf.	Eff.	Inf.	Eff.	Voor O <sub>3</sub>	By-pass	Voor UV		Stekpower W	Lampvermogen W/m <sup>2</sup>
				%	%	mg/L	mg/L	m <sup>3</sup> /h	m <sup>3</sup> /h	m <sup>3</sup> /h			
14-10-2015	11:15	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +UV-MD	16,30	54,5	56,8	23,0	17,5	2,9	1,99	0,91			
	13:05	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +UV-LD	16,39	54,6	58,9	19,0	17,5	3,02	2,01	1,01			100,8
	13:50	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +O <sub>3</sub> +UV-LD	16,27	54,3	62,2			5,06	4,00	1,06	5,16		114,8
	14:10	O <sub>3</sub> +UV-LD	16,39	55,8	54,3			5,1	4,09	1,01	5,16		88,0

Flow door UV installaties gebaseerd op een UV-T van 55% en een UV-dosis van 500 mJ/cm<sup>2</sup>

Stekpower niet gemeten i.v.m. storing meter. De stekpower is vergelijkbaar met de stekpower tijdens de testen van 6\_7-10-2015

Kleur monster na behandeling met alleen O<sub>3</sub> is roze en er is een O<sub>3</sub> geur waarneembaar.

Gemeten concentratie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tijdens H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> test is 19,0 mg/L

Datum	test	Temp.	LD-lamp	UV-T		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		Debiet			UV-dosis	Cumulatieve UV-dosis
			UV-C	Inf.	Eff.	Inf.	Eff.	Voor UV				
		°C	mW/cm <sup>2</sup>	%	%	mg/L	mg/L	sec	L	m <sup>3</sup> /h	mJ/cm <sup>2</sup>	mJ/cm <sup>2</sup>
12-4-2016	RO water + GBM											
								27,7	10	1,3		
			303	97,4	97,6	18,9	17,5	26,5	10	1,358	572	572
								26,2	10	1,374		
			307	97,5	97,5	17,7	15,6	25,5	10	1,412	550	1122
			297	97,1	97,9	16,1	14,4	26,3	10	1,37	565	1687
12-4-2016	standaardwater UV-T=55% + GBM											
								36,2	10	0,99		
			102	51,8	56,5	27,1	24,7	37,2	10	0,97	518	518
			103	55,4	57,7	23,4	21,2	36,7	10	0,98	535	1053
			103	57	58,7	22,5	19,8	37,1	10	0,97	551	1604
13-4-2016	standaardwater UV-T=11% + GBM											
								71,1	10	0,51		
			13	11,6	18,8	21	16	71,1	10	0,51	513	513
								74,2	10	0,49		
		16,5	16	16,9	23,7	17	14,5	70,2	10	0,51	575	1088
		18,4	21	21,5	27,9	14,5	12	69,2	10	0,52	617	1706



