

PACAS - POEDERKOOLDOSERING IN ACTIEFSLIB VOOR VERWIJDERING VAN MICROVERONTREINIGINGEN



RAPPORT

2018
02

PACAS - POEDERKOOLDOSERING IN ACTIEFSLIB VOOR
VERWIJDERING VAN MICROVERONTREINIGINGEN
ONDERZOEK NAAR EFFECTIVITEIT EN EFFICIËNTIE OP DE RWZI
PAPENDRECHT

RAPPORT

2018

02

ISBN 978.90.5773.770.1



stowa@stowa.nl www.stowa.nl

TEL 033 460 32 00

Stationsplein 89 3818 LE Amersfoort

POSTBUS 2180 3800 CD AMERSFOORT

Publicaties van de STOWA kunt u bestellen op www.stowa.nl

COLOFON

UITGAVE Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer
Postbus 2180
3800 CD Amersfoort

BEGELEIDINGSKOMMISSIE

Ad de Man, Waterschapsbedrijf Limburg
Mirabella Mulder, Mirabella Mulder Waste Water Management
Wobke Gerritse, Waterschap Rivierenland
Sigrid Scherrenberg, Evides Industriewater
Manon Bechger, Waternet
Roger Vingerhoeds, Waterschap Brabantse Delta
Bart Verberkt, Waterschap Aa en Maas
Karin Lekkerkerker, Dunea
Gerard Rijs, Rijkswaterstaat
Jan van den Dikkenberg, Cabot Norit, (thans werkzaam bij: Jacobi Carbons GmbH)

PROJECTUITVOERING

David Berkhof, Arne Boersma, Herman Evenblij, Paul Roeleveld, Royal HaskoningDHV
Katarzyna Kujawa-Roeleveld, Els Schuman, LeAF
A. Meier, Verband Schweizer Abwasser- und Gewässerschutzfachleute
I. Nafo, Emscher Genossenschaft-Lippeverband

PROEFLOCATIE

Ed Steenberg, Mario den Toom, Wobke Gerritse, Waterschap Rivierenland

DRUK Kruyt Grafisch Adviesbureau
STOWA STOWA 2018-02
ISBN 978.90.5773.770.1

COPYRIGHT Teksten en figuren uit dit rapport mogen alleen worden overgenomen met bronvermelding.

DISCLAIMER Deze uitgave is met de grootst mogelijke zorg samengesteld. Niettemin aanvaarden de auteurs en de uitgever geen enkele aansprakelijkheid voor mogelijke onjuistheden of eventuele gevolgen door toepassing van de inhoud van dit rapport.

TEN GELEIDE

Poederkooldosering verbetert de verwijdering van microverontreinigingen en is een eenvoudige no-regret maatregel om medicijnresten te verwijderen.

De Nederlandse watersector is al een aantal jaren actief op het onderwerp medicijnresten in (afval)water, met bronaanpak, monitoring en introductie van nieuwe technologie. In 2017 is het Ministerie van Infrastructuur en Waterstaat gestart met de Ketenaanpak Medicijnresten. In het kader hiervan heeft de STOWA de 'Landelijke Hotspot Analyse Geneesmiddelen rwzi's' gepubliceerd evenals een overzicht van beschikbare en opkomende technieken voor de verwijdering van microverontreinigingen uit afvalwater. Voorliggend rapport is een passend vervolg op deze publicaties met een full scale onderzoek naar toepassing van een voor de Nederlandse waterschappen nieuwe techniek: dosering van poederkool in het actiefslibstelsysteem.

Vier drinkwaterbedrijven en zeven waterschappen langs de Maas, Waternet, STOWA en het Ministerie van Infrastructuur en Waterstaat werken samen in het consortium Schone Maaswaterketen, onder het motto 'De Maas kan en moet schoner'. De Maas is een regenrivier en ondanks dat de Maas ook een bron voor de drinkwaterbereiding is, bestaat in tijden van droogte bestaat de afvoer voor een groot deel uit rwzi effluenten. Daarom hebben de aangesloten partijen besloten om gezamenlijk onderzoek te doen naar de toepassing van poederkool als relatief eenvoudige techniek om op bestaande rwzi's de verwijdering van microverontreinigingen te verbeteren, het PACAS-project (Powdered Activated Carbon in Activated Sludge). De centrale doelstelling van het PACAS-onderzoek was: het vaststellen van de effectiviteit en efficiëntie van het doseren van poederkool aan actiefslib, voor de verwijdering van microverontreinigingen uit afvalwater. Dit rapport beschrijft de resultaten van een jaar onderzoek naar de effecten van de dosering van poederkool op de rwzi Papendrecht.

Geconcludeerd is dat PACAS het verwijderingsrendement van microverontreinigingen verhoogt van 40% naar 80% bij een poederkooldosering van 25 mg/l. De dosering van poederkool geeft behalve een verlaging van de concentraties microverontreinigingen ook een aanzienlijke verlaging van de ecotoxiciteit van rwzi-effluent. De dosering van poederkool is in principe toepasbaar op alle rwzi's met actiefslib, in ieder geval voor zover deze niet volbelast zijn. De duurzaamheidscore van PACAS ligt 36% hoger (dus: minder duurzaam) dan van de huidige rwzi's. Dit is overigens vergelijkbaar met andere, nageschakelde, technieken voor verwijdering van microverontreinigingen. Qua kosten is de dosering van poederkool op dit moment de goedkoopste optie voor het verlagen van concentraties microverontreinigingen in rwzi effluent. De technische inpassing van een poederkooldosering is eenvoudig en vergt weinig ruimtebeslag. Voor de realisatie hoeven geen onomkeerbare aanpassingen te worden gepleegd aan de procesonderdelen op de rwzi. De dosering van poederkool kan hierdoor eenvoudig (tijdelijk) worden stopgezet.

Met deze resultaten is een alternatief toegevoegd aan de beschikbare technologieën voor verwijdering van microverontreinigingen uit rioolwater. De PACAS technologie is een interessante 'no regret' maatregel voor rwzi's waar verwijdering van microverontreinigingen gewenst is. Toepassing van deze techniek geeft de mogelijkheid om relatief goedkoop de gehalten microverontreinigingen in rwzi effluent te verlagen, zodat nader onderzoek verricht kan worden naar de effecten hiervan in het ontvangende oppervlaktewater.

Joost Buntsma
Directeur STOWA

BEGRIPPENLIJST

Term	Betekenis
Adsorptie	Het hechten van een niet vaste stof aan een vaste stof
Big bags	Transportzak van circa 1 m3 voor transport van bulkgoederen, bijvoorbeeld poederkool
CZV	Chemisch Zuurstof Verbruik, totale hoeveelheid zuurstof benodigd voor de volledige oxidatie van alle oxideerbare verbindingen in een watermonster, uitgedrukt als mg O ₂ /l
Desorptie	Het onthechten van een niet vaste stof vanaf een vaste stof; in dit onderzoek heeft dat betrekking op het weer in oplossing gaan van eerder geadsorbeerde verontreinigingen
DOC	Dissolved Organic Carbon; opgelost organische koolstof
Filtratie	Techniek waarbij vaste deeltjes van een vloeistof stroom wordt gescheiden op basis van deeltjesgrootte
FTE	FTE staat voor 'full time equivalent', het is een rekeneenheid waarmee de omvang van benodigde tijd wordt uitgedrukt van één werknemer
GAK	Granulaire actieve kool, staat voor kool in de vorm van granules met een diameter tot enkele millimeters
GC-MS	Gas chromatography-mass spectrometry
GC-XAD	Gaschromatografie-massaspectrometrie analyse waarbij de monsters zijn geconcentreerd en opgewerkt met een XAD procedure.
GER-waarde	Gross Energy Requirement, de bruto energie-inhoud van een stof, uitgedrukt in primaire energie, volgend uit een energieanalyse.
HP-LC FLU	High-performance liquid chromatography - fluorescence
i.e.	Afkorting voor inwonerequivalent. Maat voor de belasting van het afvalwater (verontreiniging) die een inwoner gemiddeld per dag produceert.
LLE	Liquid-liquid extraction
macroverontreiniging	Verontreinigingen in afvalwater met concentraties in ordegrrootte mg/l, bijv. CZV, stikstof, en fosfor
Medicijnresten	Medicamenten die door het lichaam worden uitgescheiden en via de riolering afgevoerd naar de rwzi
Microverontreiniging	Verontreinigingen in afvalwater met concentraties in ordegrrootte µg/l en ng/l, bijv. medicijnresten en hormoonverstorende stoffen. In dit onderzoek wordt met deze term verwezen naar specifiek de organische microverontreinigingen.
Nkj	Afkorting voor N-kjeldahl, de hoeveelheid stikstof aanwezig als ammonium, ammoniak en organische verbindingen in een watermonster, uitgedrukt als mg Nkj/l
Ozon	Ozon behandeling wordt toegepast in de afloop van de waterlijn om ziekte verwekkers en microverontreinigingen af te breken.

Term	Betekenis
PAC	Afkorting voor Powdered Activated Carbon, engelstalige benaming van poederkool
PACAS	Powdered Activated Carbon in Activated Sludge, in het Nederlands: poederactiefkool in actiefslib
PAK	PoederActiefKool, poederkool
PE	Afkorting voor poly electroliet, wordt toegepast als flocculant bij slibindikking en of slib ontwatering
Retourslib	Slib/watermengsel dat van nabezinktank terug naar de biologie wordt gevoerd
Riwa	Vereniging van Rivierwaterbedrijven
Rwzi	Rioolwaterzuiveringsinstallatie; installatie voor het zuiveren van stedelijk afvalwater.
Slibspiegel	Tijdens het continuproces van bezinken van actief slib ontstaat een slibspiegel. De slibspiegel is het grensvlak tussen indikkend slib en gereinigd effluent.
SPE	Solid phase extraction
SVI	Slib volume index, uitgedrukt in ml/g
TZV	Totaal Zuurstof Verbruik vaak uitgedrukt in mg/l
UHPLC-QTOF	Ultra high performance liquid chromatography- quadrupole time-of-flight
UPLC	Ultra performance liquid chromatography - mass spectrometry
UV adsorptie	Adsorptie van licht in het ultra violette spectrum
Volumebelasting	Hoeveelheid behandeld afvalwater per reactorvolume per tijdseenheid
VSA	Verband Schweizer Abwasser und Gewässerschutzfachleute; vakvereniging voor Zwitserse afvalwater- en waterkwaliteitsexperts.

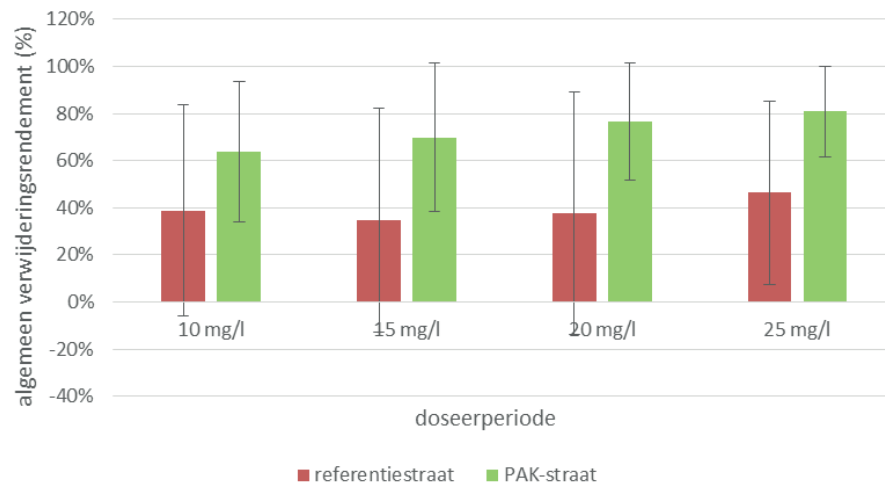
SAMENVATTING

ALGEMENE CONCLUSIE VAN HET PACAS ONDERZOEK

Door poederkool te doseren aan actiefslib wordt het gemiddelde verwijderingsrendement van een groot aantal microverontreinigingen aanzienlijk verhoogd. Een dosering van 15 mg poederkool per liter influent leidt tot bijna een verdubbeling van het verwijderingsrendement ten opzichte van de referentiesituatie (zie Figuur 1). Deze verbetering vertaalt zich ook in een verlaging van de milieurisico's op het watermilieu door het rwzi-effluent. Negatieve effecten op de zuiveringsprestaties en bedrijfsvoering zijn niet vastgesteld, er is zelfs een licht positief effect waargenomen op de fosfaatverwijdering en de slibverwerking. De kosten van poederkooldosering zijn laag in vergelijking met andere technologieën voor de verwijdering van microverontreinigingen. Om poederkooldosering toe te passen is een relatief kleine investering nodig, waarmee poederkooldosering een interessante 'no-regret'-maatregel is voor rwzi's waar verwijdering van microverontreinigingen gewenst is.

FIGUUR 1

REKENKUNDIG GEMIDDELD VAN ALLE GEMETEN VERWIJDERINGSRENDEMENTEN, PER DOSEERPERIODE



ACHTERGROND EN DOELSTELLING

Dit rapport beschrijft het onderzoek naar de toepassing van dosering van poederkool op de rwzi Papendrecht. Dit onderzoek vond plaats in het project Schone Maaswaterketen, een samenwerking van de 4 drinkwaterbedrijven en 7 waterschappen langs de Maas, Waternet, STOWA en het Ministerie van Infrastructuur en Waterstaat. De Maas is een regenrivier en in tijden van droogte bestaat de afvoer voor een groot deel uit rwzi effluënten, terwijl de Maas ook een bron voor drinkwaterbereiding is. Daarom hebben de aangesloten partijen besloten om gezamenlijk onderzoek te doen naar toepassing van poederkool als relatief eenvoudige techniek om bestaande rwzi's te verbeteren in de verwijdering van microverontreinigingen, zijnde het PACAS project (Powdered Activated Carbon in Activated Sludge). De centrale doelstelling in het PACAS onderzoek was: het vaststellen van de effectiviteit en efficiëntie van het doseren van poederkool aan actiefslib, voor de verwijdering van microverontreinigingen uit afvalwater.

OPZET VAN HET ONDERZOEK

Gedurende een periode van twaalf maanden (juli 2016 – juni 2017) is poederkool gedoseerd aan een voor Nederland representatieve rwzi met twee parallelle straten: de rwzi Papendrecht. Eén van beide straten werd uitgerust met poederkooldosering (de PAK-straat) en de andere diende als referentiestraat. Het PACAS project richtte zich op het verifiëren van opgedane ervaringen in Duitsland en Zwitserland en het verder monitoren van de effecten van poederkool op het actiefslibproces.

Voor de evaluatie van de pilot zijn de gangbare macroparameters gemonitord, evenals het algemene functioneren van de rwzi en de impact van het bedrijven van een poederkooldoseerinstallatie. Voor de microverontreinigingen is uitgangspunt geweest dat met een beperkte hoeveelheid laboratoriumanalyses representatieve data zijn verzameld over de behaalde verwijderingsrendementen. In totaal zijn vier doseerverhoudingen getest met poederkool: 10, 15, 20 en 25 mg PAC per liter influent. Voor de bepaling van verwijderingsrendementen is een lijst van 50 te analyseren stoffen opgesteld, die elke doseerperiode werden geanalyseerd in het influent en de beide effluënten. Deze lijst bevatte medicijnresten, maar ook werkzame stoffen in industriële en huishoudelijke producten zoals brandvertragers, vaatwastabletten, persoonlijke verzorgingsproducten en gewasbeschermingsmiddelen. Daarnaast is de ecotoxiciteit van behandeld en onbehandeld rwzi-effluent uit de PAK- en referentiestraat met elkaar vergeleken en gekwantificeerd door middel van bioassays, bij 15, 20 en 25 mg PAC/l. Voor de poederkooldosering is gebruik gemaakt van een huurinstallatie van de firma Sülzle+Kopf uit Duitsland. Op basis van laboratoriumonderzoek en een economische afweging is voor de fullscale pilot de meest geschikte poederkool geselecteerd.

RESULTATEN

Verhoogde verwijderingsrendementen door toevoeging van poederkool

In Figuur 1 is het verwijderingsrendement per doseerperiode gepresenteerd, waarbij alle rendementen van de gemeten stoffen zijn gemiddeld. De dosering van 10 mg poederkool per liter influent geeft al een aanzienlijke verbetering in het verwijderingsrendement. Het gemiddelde verwijderingsrendement neemt toe van bijna 40% naar ruim 60%. Door de doseerverhouding verder te verhogen, neemt het gemiddelde verwijderingsrendement toe tot 80% bij 25 mg/l.

Robuuste verbetering van verwijderingsrendement

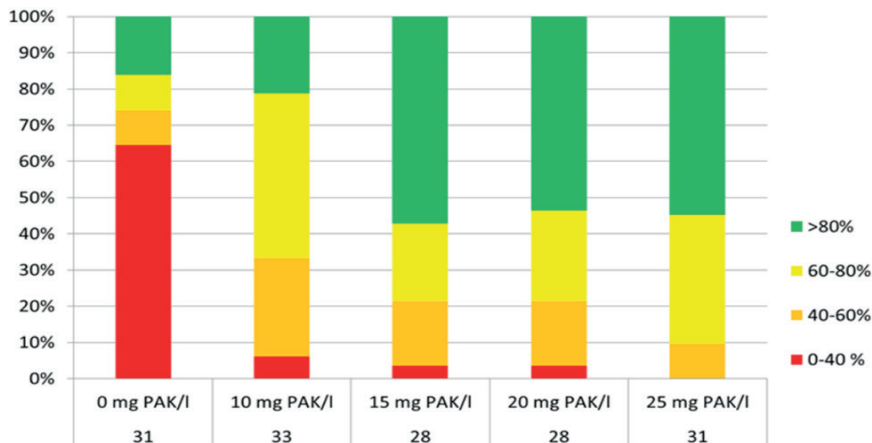
De verbetering van de effluentkwaliteit door poederkooldosering is robuust. De effluentconcentraties van microverontreinigingen die worden verwijderd met poederkool zijn consequent lager dan die in het effluent uit de referentiestraat. Verder blijkt dat bij toenemende dosering de variatie in het verwijderingsrendement steeds kleiner wordt in vergelijking met de referentiestraat. Bovendien blijft na het stoppen van de poederkooldosering het rendement gedurende 48 uur hoog voor het merendeel van de stoffen.

Meer poederkool: meer stoffen beter verwijderd

In Figuur 2 zijn de aantallen stoffen gepresenteerd, gegroepeerd naar verwijderingsrendement. In deze figuur wordt geïllustreerd dat met toenemende dosering steeds meer stoffen met een hoger rendement worden verwijderd. In deze grafiek zijn alle stoffen opgenomen waarvan een verwijderingsrendement berekend kon worden.

FIGUUR 2

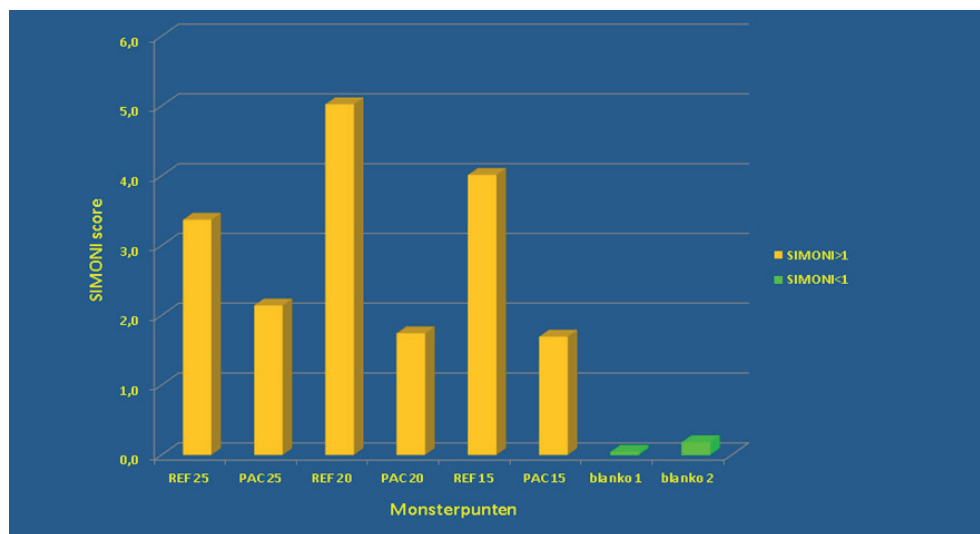
PERCENTAGE VAN AANTAL STOFFEN DAT VERWIJDERD WORDT, PER RENDEMENTS RANGE

*Effectmonitoring met bioassays*

Op basis van het biologisch effectgerichte onderzoek met de SIMONI-methodiek blijkt dat de milieurisico's van organische microverontreinigingen in het effluent van rwzi Papendrecht duidelijk afnemen na de dosering van poederkool. De afname van de milieurisico's na toediening van poederkool (gekwantificeerd met een SIMONI-score) varieerde tussen 36% en 65%.

FIGUUR 3

INVLOED VAN POEDERKOOLDOSERING (PACAS 25, 20 EN 15 MG POEDERKOO/L) OP DE SIMONI-SCORES VOOR MILIEURISICO'S DOOR RWZI EFFLUENTEN; ORANJE = INDICATIE VOOR EEN VERHOOGD ECOLOGISCH RISICO BIJ SIMONI-SCORE >1)

*Effect van poederkool op de bedrijfsvoering*

De doseerinstallatie die in het PACAS-onderzoek is gebruikt, is zeer effectief en efficiënt gebleken om poederkool in actiefslib te doseren. De installatie werd per as aangevoerd en kon als plug-and-play module gelijk in gebruik worden genomen. Het aantal storingen is beperkt gebleven, waarvan de meeste een direct gevolg waren van het werken met een relatief klein voorraadvat. In een full-scale installatie met dosering uit een grotere voorraadsilo wordt geadviseerd om een extra PAK-filtievoorziening tussen voorraadsilo en doseerunit te plaatsen. Hiermee zijn de achterliggende procesdelen beschermd en worden procesverstoringen door verontreinigingen in de poederkool voorkomen. Bij toepassing van een voorraadsilo (in plaats van de voorraadvat) zoals die in dit onderzoek zijn gebruikt) is het aantal handelingen bij de installatie beperkt. Met één controleronde per week kan de installatie worden bedreven.

De integratie van poederkooldosering in een bestaande rwzi heeft geen nadelige effecten op de prestaties van de rwzi. De gedoseerde poederkool wordt efficiënt ingevangen in het actiefslib. De effluentkwaliteit voor CZV, stikstof en zwevende stof is door de poederkool niet negatief beïnvloed. De poederkooldosering bleek zelfs gepaard te gaan met een iets verlaagde fosfaatconcentratie in het effluent, met name bij de hogere doseringen. De dosering van poederkool verbetert daarnaast de bezinkbaarheid van het actiefslib; de slibspiegel in de nabezinktank van de PAK-straat was consequent lager dan in de referentiestraat. Door de aanwezigheid van poederkool verbeterden ook de ontwateringseigenschappen van het actiefslib.

KOSTEN

De kosten van poederkooldosering zijn voor een tweetal rwzi-capaciteiten nader uitgewerkt voor de vier geteste doseerverhoudingen, zie tabel 1. Bij een rwzi van 100.000 i.e. worden 75% van de kosten bepaald door de aanschaf van de poederkool (bij dosering van 20 mg PAC/l), de investering bepaalt slechts een relatief klein deel van de totale jaarlijkse kosten.

TABEL 1

KOSTEN VAN DOSERING VAN POEDERKOOLOEDERING BIJ VIER DOSEERVERHOUDINGEN EN TWEE RWZI CAPACITEITEN

Dosering (mg PAC/l)	Rwzi van 25.000 ie (eurocent per m ³)	Rwzi van 100.000 ie (eurocent per m ³)
10	5,0	3,0
15	5,5	3,5
20	6,5	4,5
25	7,5	5,5

DUURZAAMHEID

Qua duurzaamheid is de dosering van poederkool op dit moment vergelijkbaar met de nu beschikbare nageschakelde technieken voor verwijdering van microverontreinigingen. Belangrijk verbeterpunt hierin is de herkomst van de poederkool. Voor dit onderzoek is gebruik gemaakt van poederkool gebaseerd op steenkool. Momenteel zijn ontwikkelingen gaande om hernieuwbare grondstoffen te gebruiken voor de productie van poederkool. Deze ontwikkelingen vergen nog enige tijd en als deze doorzetten zal de duurzaamheidsscore van deze technologie verbeteren.

TOEPASBAARHEID

De dosering van poederkool is in principe toepasbaar op alle rwzi's met actiefslib, voor zover deze niet volbelast zijn. Voor volbelaste en overbelaste rwzi's zal een nadere technologische analyse of een praktijkproef uitsluitel moeten geven over de toepasbaarheid van het PACAS-proces. De technische inpassing van een poederkooldosering op een rwzi is eenvoudig en vergt weinig ruimtebeslag. Voor de realisatie hoeven geen onomkeerbare aanpassingen te worden gepleegd aan de procesonderdelen op de rwzi. De dosering van poederkool kan hierdoor eenvoudig (tijdelijk) stopgezet worden.

OVERIGE CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

Het invriezen van monsters is een effectieve manier om voorafgaand aan de analyse de bruikbaarheid te kunnen controleren. Hiermee worden onnodige analysekosten voorkomen. Laboratoriumproeven met rwzi-effluent zijn geschikt om een goed type poederkool te selecteren en een indicatie te krijgen van de toe te passen doseerverhouding.

Chemische analyse van microverontreinigingen en bioassays in afvalwater en rwzi-effluent is een grote uitdaging door de lage concentraties, de lastige matrix en complexe stoffeigenschappen. Ook de interpretatie van de verkregen resultaten vergt de nodige know-how.

Ondersteuning door analytische experts van het laboratorium is hierbij onmisbaar. Bij de interpretatie van de verwijderingsrendementen bleek dat er voor een paar stoffen sprake was van een variatie van de stoffen op componentniveau van meer dan 30%, bijvoorbeeld voor clarithromycine en diclofenac. Deze worden veroorzaakt door twee factoren die vooralsnog niet apart gekwantificeerd kunnen worden:

- de daadwerkelijke variatie in verwijderingsrendement en de prestaties van de referentiestraat;
- de onnauwkeurigheden door de analysemethoden.

De volgende aspecten verdienen nader onderzoek:

- Andere grondstoffen voor de productie van poederkool. Gedacht wordt aan bijvoorbeeld de inzet van reststromen, duurzaam geproduceerde biomassa, of beladen granulaire kool uit de drinkwaterbereiding. Belangrijkste doelstelling hierbij is het overstappen van fossiele grondstoffen naar hernieuwbare.
- De effecten van de niet in het actiefslib ingevangen poederkool die met het effluent kan uitspoelen.
- Testen van poederkooldosering op een rwzi die volbelast is.
- Verwijderingsrendementen van PACAS voor microverontreinigingen bij rwa-omstandigheden. Op basis van ervaringen in het buitenland wordt verwacht dat het rendement bij regenweeraanvoer nog verhoogd zal blijven ten opzichte van de referentiesituatie.
- De toegepaste SIMONI-methode voor kwantificering van milieurisico's van rwzi-effluent verdient nadere uitwerking.
- De effecten van de aanwezigheid van poederkool in ontwaterd slib, voor de eindverwerking.

DE STOWA IN HET KORT

STOWA is het kenniscentrum van de regionale waterbeheerders (veelal de waterschappen) in Nederland. STOWA ontwikkelt, vergaart, verspreidt en implementeert toegepaste kennis die de waterbeheerders nodig hebben om de opgaven waar zij in hun werk voor staan, goed uit te voeren. Deze kennis kan liggen op toegepast technisch, natuurwetenschappelijk, bestuurlijk-juridisch of sociaalwetenschappelijk gebied.

STOWA werkt in hoge mate vraaggestuurd. We inventariseren nauwgezet welke kennisvragen waterschappen hebben en zetten die vragen uit bij de juiste kennisleveranciers. Het initiatief daarvoor ligt veelal bij de kennisvragende waterbeheerders, maar soms ook bij kennisinstellingen en het bedrijfsleven. Dit tweerichtingsverkeer stimuleert vernieuwing en innovatie.

Vraaggestuurd werken betekent ook dat we zelf voortdurend op zoek zijn naar de 'kennisvragen van morgen' – de vragen die we graag op de agenda zetten nog voordat iemand ze gesteld heeft – om optimaal voorbereid te zijn op de toekomst.

STOWA ontzorgt de waterbeheerders. Wij nemen de aanbesteding en begeleiding van de gezamenlijke kennisprojecten op ons. Wij zorgen ervoor dat waterbeheerders verbonden blijven met deze projecten en er ook 'eigenaar' van zijn. Dit om te waarborgen dat de juiste kennisvragen worden beantwoord. De projecten worden begeleid door commissies waar regionale waterbeheerders zelf deel van uitmaken. De grote onderzoeklijnen worden per werkveld uitgezet en verantwoord door speciale programmacommissies. Ook hierin hebben de regionale waterbeheerders zitting.

STOWA verbindt niet alleen kennisvragers en kennisleveranciers, maar ook de regionale waterbeheerders onderling. Door de samenwerking van de waterbeheerders binnen STOWA zijn zij samen verantwoordelijk voor de programmering, zetten zij gezamenlijk de koers uit, worden meerdere waterschappen bij één en het zelfde onderzoek betrokken en komen de resultaten sneller ten goede van alle waterschappen.

De grondbeginselen van STOWA zijn verwoord in onze missie:

Het samen met regionale waterbeheerders definiëren van hun kennisbehoeften op het gebied van het waterbeheer en het voor én met deze beheerders (laten) ontwikkelen, bijeenbrengen, beschikbaar maken, delen, verankeren en implementeren van de benodigde kennis.

PACAS - POEDERKOOLDOSERING IN ACTIEFSLIB VOOR VERWIJDERING VAN MICROVERONTREINIGINGEN

ONDERZOEK NAAR EFFECTIVITEIT EN EFFICIËNTIE OP DE RWZI PAPENDRECHT

INHOUD

	TEN GELEIDE	
	BEGRIPPENLIJST	
	SAMENVATTING	
	DE STOWA IN HET KORT	
1	INLEIDING	1
	1.1 Aanleiding onderzoek	1
	1.2 Doelstelling PACAS onderzoek	2
	1.3 Uitgangspunten bij PACAS onderzoek	2
	1.4 Opzet en organisatie van het onderzoek	3
2	ACHTERGRONDEN	4
	2.1 Actiefkool	4
	2.2 Toepassing van actiefkool in waterzuivering	4
	2.3 Buitenlandse ervaringen met poederkool in actiefslib	4
	2.4 Effecten van poederkooldosering op de ecologie in het ontvangende oppervlaktewater	5
	2.5 Verwachtingen van het PACAS-onderzoek	6

3	ONDERZOEKSOPZET	7
3.1	Selectie van rwzi Papendrecht	7
3.2	Selectie van microverontreinigingen	9
3.3	Selectie van type poederkool	11
3.4	Keuze doseerinstallatie	11
3.5	Beschrijving van de doseerinstallatie	12
3.6	Verloop van het onderzoek	13
3.7	PAK doseerhoeveelheid	14
3.8	Monsternamen en analyses	15
3.8.1	Vooronderzoek aanwezigheid stoffen en onderzoek naar vergelijkbaarheid straten	15
3.8.2	Meerdaagse mengmonsters	16
3.9	Analyse van macroparameters, microverontreinigingen, bioassays en de brede screening	17
3.10	Ontwaterbaarheid van actiefslib met poederkool	19
3.11	Kwantificering van poederkool in effluent	20
3.12	Verwerking van de resultaten	20
3.12.1	Omgaan met waarden onder de rapportagegrens	20
3.12.2	Berekening van het verwijderingsrendement	20
3.12.3	Berekening van het gemiddelde en de standaarddeviatie	21
3.12.4	Berekening van HET algemeen verwijderingsrendement van PACAS	21
4	RESULTATEN VERWIJDERING VAN MICROVERONTREINIGINGEN	22
4.1	Inleiding	22
4.2	Resultaten van Vooronderzoek naar aanwezigheid stoffen in effluent	22
4.3	Vergelijkbaarheid van de beide straten	22
4.4	Filtraatonderzoek	23
4.5	Verwijdering van microverontreinigingen met PAK-dosering	23
4.5.1	Groep 1: Reeds hoge verwijdering in de referentiestraat	25
4.5.2	Groep 2: verhoogde verwijdering door PAK-dosering	26
4.5.3	Groep 3: weinig verwijdering in referentiestraat en geen verhoogde verwijdering met PACAS	29
4.5.4	Groep 4: bijdrage van PACAS is moeilijk vast te stellen	30
4.5.5	De Verwijdering in Relatie met de PAK-concentratie	30
4.5.6	Stopproef	32
4.6	Resultaten brede screening	33
4.7	Resultaten bioassays	35
4.8	Vergelijking effectmetingen met de chemische analyses	36
4.9	Discussie	37
4.9.1	Vergelijking met ander onderzoek	39
5	BEHEERASPECTEN VAN HET WERKEN MET PAK	41
5.1	Vertaalbaarheid naar full scale	41
5.2	Veilig werken met poederkool	41
5.3	Optimale doseercondities	42
5.4	Plug and play	42
6	WERKING VAN DE RWZI TIJDENS HET DOSEREN VAN POEDERKOOL	43
6.1	Verwijdering van stikstof en fosfaat	43
6.2	Slibbezinking	44
6.3	Resultaten van indikking- en ontwateringstesten	45
6.4	Effecten op apparatuur	46
6.5	Onderzoek naar uitspoeling van PAK met het effluent	46

7	TOEPASSING VAN PACAS IN DE NEDERLANDSE SITUATIE	48
7.1	Technologische Randvoorwaarden voor toepassing van PACAS	48
7.1.1	Randvoorwaarden vanuit de biologische zuivering	48
7.1.2	Randvoorwaarden vanuit Slibverwerking	49
7.2	Kostenberekeningen	49
7.2.1	Uitgangspunten voor het ontwerp	49
7.2.2	Algemene kostenuitgangspunten	50
7.3	Kosten van poederkooldosering in actiefslib	51
7.4	Duurzaamheid van PACAS	52
8	CONCLUSIES, LESSONS LEARNED EN AANBEVELINGEN	55
8.1	Conclusies	55
8.2	Aanbevelingen	57
8.3	Aandachtspunten bij introductie van pacas op een rwzi	57
8.4	Lessons learned	57
	LITERATUURLIJST	59
BIJLAGE A	Technologische gegevens van rwzi Papendrecht	60
BIJLAGE B	Ervaringen met poederkooldosering	61
BIJLAGE C	Werking van rwzi Papendrecht tijdens poederkooldosering	63
BIJLAGE D	Resultaten filtraat onderzoek	67
BIJLAGE E	Effluentkwaliteit van rwzi Papendrecht in de periode 2015 - 2017	68
BIJLAGE f	Influent- en effluentconcentraties van microverontreinigingen op rwzi Papendrecht tijdens het PACAS-onderzoek	69
BIJLAGE G	Verwijderingspercentages van microverontreinigingen op rwzi Papendrecht bij een dosering van 15 mg PAK/l	78
BIJLAGE H	Kostenberekening	79
BIJLAGE I	Safety data sheet van de toegepaste poederkool Pulsorb WP 235	80
BIJLAGE J	Toelichting stoffen in groep 4	81
BIJLAGE K	Algemeen verwijderingsrendement met stoffen van de hotspotlijst	83
BIJLAGE L	Rapportage SIMONI analyse effectmetingen microverontreinigingen rwzi's – PACAS project rwzi Papendrecht	85
BIJLAGE M	Rapportagegrenzen meetonzekerheid en accuraatheid van de analyses	105

1

INLEIDING

1.1 AANLEIDING ONDERZOEK

De aanwezigheid van microverontreinigingen in water wordt door waterbeheerders in Nederland steeds prominenter op de agenda gezet. Door de continue verbetering van meetmethodes wordt duidelijker dat de effecten van momenteel optredende concentraties aan microverontreinigingen niet verwaarloosbaar zijn. Rwwi's hebben daarin een bijdrage via de emissie van microverontreinigingen met het effluent. Om de vracht microverontreinigingen vanuit rwwi's te verminderen zijn meerdere nageschakelde opties beschikbaar zoals effluentfiltratie, geavanceerde oxidatie of adsorptie aan actiefkool.

SCHONE MAASWATERKETEN

In Nederland is het samenwerkingsverband Schone Maaswaterketen (SMWK) geïnitieerd door de drinkwaterbedrijven: Waterleidingmaatschappij Limburg, Brabant Water, Evides en Dunea; en de waterschappen: Aa en Maas, Brabantse Delta, de Dommel, Rivierenland, Hoogheemraadschap van Delfland, Waterschap Limburg, vertegenwoordigd door het waterschapsbedrijf Limburg en Waternet. Daarnaast zijn STOWA, het Ministerie van Infrastructuur en Milieu, Rijkswaterstaat en RIWAMAas betrokken.

Daarnaast zijn STOWA, het Ministerie van Infrastructuur en Milieu, Rijkswaterstaat en RIWAMAas betrokken.

De Maas is een regenrivier en in tijden van droogte bestaat de afvoer voor een groot deel uit rwwi effluënten, terwijl de Maas ook een bron voor drinkwaterbereiding is. Daarom hebben de bij SMWK aangesloten partijen besloten om gezamenlijk onderzoek te doen naar de in dit rapport beschreven toepassing van poederkool in het actief slib proces als relatief eenvoudige techniek om bestaande rwwi's te verbeteren in de verwijdering van microverontreinigingen. Hiermee wordt tevens onderzocht of dit een alternatief kan zijn voor nageschakelde technieken.

Ervaringen in Zwitserland en Duitsland

Met de Schone Maaswaterketen wordt aangesloten op de ervaringen in Duitsland en Zwitserland. In Duitsland is op meerdere plekken ervaring opgedaan met nageschakelde technieken, zo ook met poederkooldosering. In de deelstaten Baden-Württemberg en Nord-Rhein Westfalen zijn zogenaamde Kompetenz-Zentren opgericht. In een samenwerking tussen universiteiten en overheden worden ervaringen verzameld en gedeeld vanuit verschillende projecten voor de reductie van lozingen van microverontreinigingen uit rwwi's. In het volgende hoofdstuk wordt een aantal resultaten nader beschreven.

In Zwitserland wordt momenteel gewerkt aan uitbreiding van een honderdtal rwwi's voor de verwijdering van medicijnresten en andere microverontreinigingen. Daarbij is en wordt onderzoek gedaan naar toepassingen met actiefkool. De onderzoeksresultaten en de erva-

ringen die in deze projecten worden opgedaan, worden verzameld en verspreid door het Plattform Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen, dat is opgericht door het Verband Schweizer Abwasser- und Gewässerschutzfachleute (VSA).

1.2 DOELSTELLING PACAS ONDERZOEK

STOWA en de Schone Maaswaterketen hebben het initiatief genomen om de mogelijkheden van toevoeging van actief poederkool in actiefslib te onderzoeken en wat dit betekent voor de Nederlandse zuiveringspraktijk: het PACAS project (Powdered Activated Carbon in Activated Sludge). De centrale doelstelling in het PACAS onderzoek is als volgt: het vaststellen van de effectiviteit en efficiëntie van het doseren van poederactiefkool aan actiefslib voor de verwijdering van microverontreinigingen uit stedelijk afvalwater.

Het PACAS project is opgedeeld in twee werkpakketten.

Werkpakket A:

- Modelleren van de effecten op de kwaliteit van Maaswater, door de verwijdering van microverontreinigingen uit rwzi-effluenten.
- Kwantificeren van de baten voor de drinkwaterbereiding, industrie en ecologie.
- Het opstellen van de lijst van relevante stoffen die in het PACAS project worden geanalyseerd.

Werkpakket B:

- Bepalen van de kosten van de PACAS technologie.
- Onderzoek naar effect van de poederkooldosering op het zuiveringsproces.
- Het bepalen van de haalbare verwijderingsrendementen voor microverontreinigingen.

Voorliggend rapport beschrijft de resultaten van werkpakket B, waarbij gebruik is gemaakt van de stoffenlijst zoals die in werkpakket A is opgesteld.

1.3 UITGANGSPUNTEN BIJ PACAS ONDERZOEK

Het PACAS onderzoek heeft een praktische insteek gehad, en minder een fundamenteel wetenschappelijke insteek. Gedurende een periode van twaalf maanden is poederkool gedoseerd aan een voor Nederland representatieve rwzi met twee parallele straten. Deze keuze is gemaakt omdat het 'proof of principle' in Zwitserland al is geleverd. Het PACAS project richt zich op het verifiëren van de opgedane ervaringen en het verder monitoren van de effecten van poederkool op het actiefslibproces. Er is aandacht besteed aan het monitoren van macro-parameters en aan het algemene functioneren van de rwzi en de impact van het bedrijven van een poederkooldoseerinstallatie. Voor de microverontreinigingen is het uitgangspunt geweest dat met een beperkte hoeveelheid laboratoriumanalyses representatieve data verzameld kunnen worden om verwijderingsrendementen te bepalen. In totaal zijn vier doseersverhoudingen getest met poederactiefkool. Daarnaast is de ecotoxiciteit van behandeld en onbehandeld effluent met elkaar vergeleken en gekwantificeerd door middel van bioassays.

1.4 OPZET EN ORGANISATIE VAN HET ONDERZOEK

Het onderzoek is uitgevoerd in opdracht van STOWA, in afstemming met de projecten Zoetwaterfabriek op rwzi Groote Lucht (Hoogheemraadschap van Delfland) en het onderzoek GAK/ozon op de rwzi Horstermeer (Waternet). Het onderzoek is begeleid door een STOWA begeleidingscommissie met experts op het gebied van actiefkool en afkomstig uit de afvalwater- en drinkwatersector en Rijkswaterstaat. Vanuit de Schone Maaswaterketen is

een stuurgroep ingesteld met vertegenwoordigers vanuit de aangesloten waterbedrijven en waterschappen.

Bij het opstellen van het onderzoeksplan en het interpreteren van de resultaten is in een drietal workshops input gegeven door Duitse en Zwitserse experts, vanuit het Emscher Genossenschaft en het eerder genoemde Zwitserse VSA. De dagelijkse uitvoering en begeleiding van de proef lag in handen van Royal HaskoningDHV en LeAF. Waterschap Rivierenland heeft voor de proef de rwzi Papendrecht beschikbaar gesteld, terwijl Hoogheemraadschap Schieland en Krimpenerwaard en Evides Industriewater monsternamekasten beschikbaar hebben gesteld.

2

ACHTERGRONDEN

2.1 ACTIEFKOOL

De toepassing van actiefkool in de (afval)waterzuivering kent een relatief lange geschiedenis en is op vele plekken beschreven. Voor dit rapport focussen we op de toepassing van poederactiefkool, verder in dit rapport aangeduid als PAK of: poederkool. Poederkool kan gemaakt worden van een veelheid aan materialen (steenkool, hout, turf, kokosnoten, etc.). De duurzaamheidsscore van actiefkool hangt onder andere af van de van de hernieuwbaarheid van het uitgangsmateriaal. Op dit moment wordt veel poederkool gemaakt van steenkool, maar er komen steeds meer kolen gemaakt van hernieuwbare materialen. Het uitgangsmateriaal wordt behandeld met een carbonisatie- en activatieproces. Door deze behandeling krijgt de kool de kenmerkende poriestructuur met groot specifiek oppervlak. Tijdens de carbonisatie wordt het materiaal 'verkoold' in aanwezigheid van een inert gas zoals stikstof (zonder zuurstof) bij 600 °C tot 900 °C. Daarna wordt het materiaal geactiveerd met oxidanten (zuurstof of stoom), hierdoor wordt een deel van het organische materiaal (20 tot 60%) geoxideerd. Wat overblijft is een zeer poreus materiaal met poriegrootten variërend van enkele tot tientallen nanometers en een groot inwendig oppervlak, 500 tot 1.500 m²/g. Afhankelijk van de instellingen bij het activatieproces kan de resulterende poriestructuur worden gemanipuleerd.

De geactiveerde kool kan door breken en vermalen in de gewenste deeltjesgrootte worden gebracht. Bij EU verordeningen wordt PAK gedefinieerd als 'bestaande voor ten minste 90 volumepercent uit deeltjes die minder dan 0,5 mm groot zijn'.

2.2 TOEPASSING VAN ACTIEFKOOL IN WATERZUIVERING

Bij de drinkwaterbereiding wordt actiefkool al geruime tijd toegepast voor de verwijdering van microverontreinigingen. Hierbij wordt gebruik gemaakt van actiefkool in korrel- en poedervorm. De korrelkool (granulaire actiefkool, GAK) wordt hierbij ingezet als filtratiestap, waarbij korrelgrootten tot enkele millimeters worden toegepast. De toepassing van poederkool vindt plaats in contacttanks met nageschakelde filtratie om de poederkool na gebruik weer af te vangen.

Actiefkool heeft ook toepassing gevonden op industriële waterzuiveringen en rwzi's, ook weer in beide vormen: poederkool en korrelkool. De toepassing van poederkool op rwzi's kent inmiddels twee vormen: dosering aan rwzi effluent in een contacttank, met vervolgens een coagulatie- en filtratiestap, én dosering aan het actiefslibstelsysteem (STOWA 2015-27, Zwickenpflug *et al.*, 2010).

2.3 BUITENLANDSE ERVARINGEN MET POEDERKOOL IN ACTIEFSLIB

In Zwitserland is in de periode 2008-2010 op labschaal onderzoek gedaan naar toepassing van poederkool (Zwickenpflug en Böhrer, 2010). De dosering van poederkool aan rwzi effluent van de rwzi Dübendorf (Zwitserland) is getest in een contactreactor, evenals directe dosering

in het actiefslib. Hierbij werden doseerverhoudingen getest van 10, 15, 20, 30 en 40 mg PAK per liter effluent. Bij de eerste variant werd onderzocht wat het effect is van terugvoeren naar het actiefslibstelsysteem van een deel van de kool uit de contacttank. Hierdoor werden de verwijderingsprestaties van het systeem verbeterd, wat is toegeschreven aan een binding van DOC in de actiefslibtank. In dit onderzoek is een 19-tal stoffen geanalyseerd, en werden er verwijderingsrendementen van 90 tot 100% gemeten. Verder is in dit onderzoek vastgesteld dat de poederkooldosering in een actiefslibtank een hogere doseerverhouding nodig had om hetzelfde verwijderingsrendement te halen. Bij de geteste doseerverhoudingen bleek de spuislibproductie met 5 tot 10% toe te nemen. Verder bleek dat er geen effect was op de nitrificatie en dat de slibbezinkingseigenschappen enigszins verbeterden.

Aansluitend op dit onderzoek is op de rwzi Flos (Zwitserland) gedurende 1,5 jaar op pilotschaal deze technologie getest (Stoll *et al.*, 2015). Bij het onderzoek werd het verwijderingsrendement van vijf indicatorstoffen gemeten in het influent en effluent van de rwzi. De indicatorstoffen werden door de rwzi voor meer dan 80% verwijderd, een minimum rendement dat door het Zwitserse ministerie voor milieu is vastgesteld. Om dit rendement te behalen waren doseerverhoudingen van 11 tot 18 mg PAK/l nodig. In dit onderzoek werd aangetoond dat er geen nadelige effecten waren op de overige zuiveringsprestaties. In de winterperiode was er een duidelijk positief effect op de slibeigenschappen, dit was niet volledig toe te schrijven aan de PAK dosering, maar is ook een gevolg van de vlokmiddeldosering.

Doordat het poederkool in de hoofdstroom werd gedoseerd, was de verwachting dat de rendementen ook bij regenweeraanvoer (RWA) gehaald konden worden. Dit bleek inderdaad het geval te zijn, de rendementen bleven ook tijdens RWA vrijwel onveranderd hoog. Verder is in dit onderzoek aangetoond dat het actiefkool dat met het retourslib wordt teruggevoerd nog een belangrijke rol speelt in het adsorberen van de verontreinigingen. Na het stoppen van de dosering bleef het verwijderingsrendement nog een aantal dagen hoger dan in de referentiestraat.

2.4 EFFECTEN VAN POEDERKOOLDOSERING OP DE ECOLOGIE IN HET ONTVANGENDE OPPERVLAKTEWATER

Rondom de installaties die in de jaren '90 in Baden-Württemberg (Duitsland) zijn gerealiseerd, zijn ook onderzoeken gedaan naar de effecten op de ecologie. In het ontvangende oppervlaktewater van één van deze rwzi's (rwzi Ebingen) is door Triebkorn *et al.* (2014) onderzoek gedaan naar de impact van de poederkooldosering in de rwzi op de ecologie. Onderzocht zijn de gezondheidskenmerken van vissen, de vispopulatie, de macrofauna boven- en benedenstrooms van het lozingspunt van de rwzi en embryotesten met zebravissen. Uit dit onderzoek bleek dat de ecologische impact van de effluentlozing als zodanig niet meer meetbaar was, waar normaliter een duidelijke impact van rwzi-effluent wordt gemeten. Er kon bij deze rwzi geen verschil (meer) worden aangetoond tussen meetpunten die boven- en benedenstrooms van het lozingspunt liggen.

Deze resultaten worden bevestigd door een onderzoek, met andere bioassays, door Thellmann *et al.* (2014). In dit onderzoek is de vergelijking gemaakt tussen de toxiciteit van oppervlaktewater en sedimenten beneden- en bovenstrooms van twee rwzi's mét poederkooldosering (rwzi Ebingen en rwzi Lautlingen) en twee rwzi's zónder poederkooldosering (rwzi Langwiese en rwzi Eriskirch). Door middel van embryo-testen van zebravissen werd de toxiciteit gemeten. De toxiciteit was benedenstrooms van de rwzi's met poederkooldosering lager dan bij de twee rwzi's zonder poederkooldosering.

De rwzi Langwiese is in 2013 uitgebreid met een poederkooldosering. Na 1,5 jaar is een onderzoek gedaan naar de effecten op de ecologie (Thellmann en Triebkorn, 2015). Ten eerste werd aangetoond dat het verwijderingsrendement van microverontreinigingen significant verbeterde door de toevoeging van poederkool, de effluentconcentraties waren tussen de 60 en 90% lager dan voorheen. Ook in het ontvangende oppervlaktewater kon een daling van circa 40% van de gemiddelde concentratie van een groep van 17 indicatormicroverontreinigingen worden vastgesteld. De verbetering van ecologische kwaliteit in het oppervlaktewater kon in een aantal gevallen worden vastgesteld. Deels kon deze direct worden gerelateerd aan de poederkooldosering. De relatief kleine impact wordt geweten aan het feit dat slechts 1 van de 18 rwzi's die lozen op dit oppervlaktewater is uitgerust met poederkooldosering. Verder merken zij op dat de periode van 1,5 jaar wellicht te kort is om alle effecten zichtbaar te krijgen, en dat de veldmetingen gevoelig zijn voor andere versturende factoren.

2.5 VERWACHTINGEN VAN HET PACAS-ONDERZOEK

Op basis van de onderzoeken uit Duitsland en Zwitserland was de verwachting dat de verwijderingsrendementen van individuele stoffen op een rwzi kunnen worden verbeterd door toevoeging van poederkool aan actiefslib. Verder verwachtten we een positief verband tussen doseerverhouding en rendement: meer PAK zal een beter rendement opleveren. We gaan ervan uit dat het rendement wordt bepaald door de stoffeigenschappen van de individuele stoffen en de matrix waarin de stoffen zich bevinden: een mengsel van actiefslib en water.

Poederkooldosering zal op langere termijn effecten hebben op de ecologie van het ontvangende oppervlaktewater. Het zal binnen dit onderzoek moeilijk zijn om de verbetering in ecotoxiciteit te kwantificeren, hiervoor is een breed pakket aan bioassays en veldmetingen in het ontvangende oppervlaktewater nodig.

Wat de poederkooldosering aantrekkelijk maakt is dat een significante rendementsverbetering bereikt kan worden met relatief lage investeringen. Verder laten eerdere onderzoeken zien dat de dagelijkse bedrijfsvoering van de rwzi nauwelijks wordt beïnvloed door een poederkooldosering in het actiefslib.

3

ONDERZOEKSOPZET

3.1 SELECTIE VAN RWZI PAPENDRECHT

Voorafgaand aan het onderzoek heeft een screening plaatsgevonden van rwzi's in het beheersgebied van de partners van de Schone Maaswaterketen. De rwzi's zijn op de volgende criteria getoetst:

- de rwzi heeft een voor Nederland representatief zuiveringssysteem met een actiefslibstelsysteem en nabezinking en effluenteisen voor totaalstikstof en -fosfor van respectievelijk 10 mg N/l en 2 mg P/l;
- de rwzi is uitgerust met (minimaal) twee identieke gescheiden zuiveringsstraten;
- de rwzi wordt normaal belast, tussen 70 en 90% van de ontwerpcapaciteit;
- de rwzi biedt voldoende nabezinkcapaciteit om een eventuele toename in het drogestofgehalte op te kunnen vangen;
- op de rwzi is tijdens de onderzoeksperiode geen (groot) onderhoud of anderszins geplande procesonderbrekingen;
- er is geen bezwaar vanuit de slibeindverwerker om testen te laten plaatsvinden die de slibkwaliteit kunnen beïnvloeden;
- er is interesse naar het onderzoek en er is commitment vanuit zowel de beheersorganisatie als het management;
- voor het faciliteren van een onderzoek zoals het PACAS onderzoek is een zekere mate van flexibiliteit benodigd.

Uit een shortlist van vijf mogelijke locaties voldeed de rwzi Papendrecht van waterschap Rivierenland aan alle hierboven genoemde criteria. Na het selecteren van de rwzi is een check gedaan of de te analyseren microverontreinigingen (Tabel 4, p.17) in meetbare concentraties aanwezig waren in het influent en effluent.

De layout van de rwzi Papendrecht is weergegeven in Figuur 4:

- influentgemaal met vijzels;
- roostergoedverwijdering;
- twee selectoren;
- twee anaerobe tanks voor volledig biologische fosfaat verwijdering;
- twee aeratie tanks met puntbeluchting;
- twee nabezinktanks.

De rwzi heeft een eigen slibontwatering, waar actiefslib direct uit de actiefslibtanks wordt ingedikd en ontwaterd. Hierbij wordt beurtelings uit de beide actiefslibtanks slib onttrokken zodat ook op dit punt de vergelijking gemaakt kan worden vanaf dag één van het pilotonderzoek. De technologische ontwerpgegevens van rwzi Papendrecht zijn opgenomen in Bijlage A.

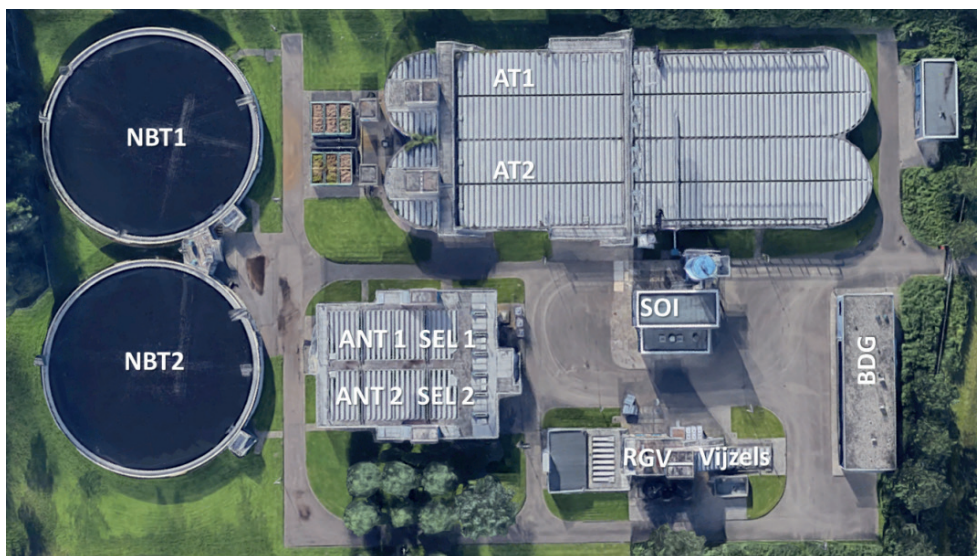
De omstandigheden op rwzi Papendrecht geven een uitgelezen mogelijkheid om de effecten

van PAK op het verwijderen van microverontreinigingen te onderzoeken en een vergelijking te maken tussen beide straten.

Op één punt zijn de twee straten niet volledig identiek: de retourstroom vanuit de slibontwatering wordt teruggebracht naar straat 1. Tijdens het onderzoek is bepaald in hoeverre dit verschil de verwijdering van microverontreinigingen beïnvloedt. Straat 1 is gebruikt om de poederkool te doseren. Op deze manier wordt eventuele terugvoer van poederkool uit de slibontwatering niet vermengd met de referentiestraat. Straat 1 wordt dan ook vanaf dit punt aangeduid als 'PAK-straat' en straat 2 als 'referentiestraat'.

Met een slibbelasting van circa 0,040 kg BZV/kg DS.dag is rwzi Papendrecht een voor Nederlandse maatstaven gemiddelde rwzi. Ook het type zuivering met biologische fosfaatverwijdering en vergaande stikstofverwijdering is typerend voor een gemiddelde Nederlandse afvalwaterzuivering. Verder is de kern Papendrecht representatief voor Nederland met een gemengde riolering, onder vrijerval, zonder grote industriële lozers. Op het rioleringsgebied van rwzi Papendrecht is geen ziekenhuis aangesloten.

FIGUUR 4 LAY-OUT VAN RWZI PAPENDRECHT



RGV: roostergoedverwijdering; SEL: selector; ANT: anaerobe tank; AT: actiefslibtank; NBT: nabezinktank; SOI: slibontwateringsinstallatie; BDG: Bedrijfsgebouw (Bron: GoogleMaps)

De rwzi Papendrecht heeft een ontwerpcapaciteit van 48.000 ie (à 150 g TZV/d). De belasting van de rwzi was in de afgelopen jaren tussen 70 en 80% van de ontwerpcapaciteit, zie ook Tabel 2 en Tabel 3.

TABEL 2 HISTORISCHE KENTALLEN VAN DE RWZI PAPENDRECHT (2011-2014, BRON: WATERSCHAP RIVIERENLAND)

Parameter	Eenheid	Waarde
Dagdebiet	m ³ /d	11.000
Droogweeraanvoer-gemiddeld*	m ³ /u	350
Regenweeraanvoer	m ³ /u	1.700
Ontwerpcapaciteit	i.e. (150 g TZV /d)	48.000
Belasting (2014)	i.e. (150 g TZV /d)	38.922

* gebaseerd op een analyse van historische uurdebieten

In Tabel 3 is een samenvatting gegeven van de prestaties van de rwzi Papendrecht in de afgelopen jaren. De rwzi produceert een goede effluentkwaliteit, conform de lozingsisen voor zowel stikstof als fosfaat.

TABEL 3 GEMIDDELDE ZUIVERINGSPRESTATIES VAN DE RWZI PAPENDRECHT IN DE PERIODE 2011-2014

Parameter	Gemiddelde influentsamenstelling, periode 2011-2014 (mg/l)	Gemiddelde effluentsamenstelling, periode 2011-2014 (mg/l)
CZV	399	34
BZV	165	4,0
Ptot	6,1	0,6
Ntot	45	4,7
Zwevende stof	142	10,3

3.2 SELECTIE VAN MICROVERONTREINIGINGEN

De term 'microverontreinigingen' is een verzamelnaam voor een groot aantal organische verbindingen die in zeer lage concentraties (ng/l tot µg/l) in (gezuiverd) afval- en oppervlaktewater wordt aangetroffen. Hieronder vallen humane en veterinaire medicijnresten, maar bijvoorbeeld ook persoonlijke verzorgingsproducten, brandvertragers, weekmakers en gewasbeschermingsmiddelen.

In werkpakket A van het project Schone Maaswaterketen is een lijst opgesteld van stoffen die zijn geanalyseerd in het PACAS project.

Deze lijst is opgedeeld in drie pakketten (zie ook Tabel 4):

1. medicijnresten en röntgencontrastmiddelen
2. industriële verontreinigingen en consumentproducten
3. gewasbeschermingsmiddelen

Voor de samenstelling van de stoffenlijst zijn de volgende selectiecriteria gebruikt:

- (ecologische)normoverschrijdingin oppervlaktewater en grondwater in Maasstroomgebied;
- normoverschrijding in innamewater voor drinkwaterbereiding;
- effectconcentratie;
- variatie in stoffeigenschappen.
- verspreidingsroute via afvalwaterketen/rwzi;
- eventueel verbod op gebruik van de stof.

Dit heeft geresulteerd in een PACAS-lijst met 34 stoffen, zie Tabel 4. De nadere toelichting op de criteria is opgenomen in de rapportage van Werkpakket A.

TABEL 4 IN HET PACAS PROJECT GEANALYSEERDE MICROVERONTREINIGINGEN

Pakket 1: Medicijnresten en röntgencontrastmiddel	PACAS+ lijst	
	PACAS-lijst	Geselecteerde bijvangststoffen
Antibiotica	claritromycine sulfamethoxazole acetyl-sulfamethoxazole trimetoprim azitromycine	lincomycin
Ontstekingsremmende pijnstillers	diclofenac ibuprofen hydroxy-ibuprofen (metaboliet)	fenazon
Anti-epileptica	carbamazepine 10,11-trans diolcarbamazepine (metaboliet)	primidon
Anti-diabetica	metformine guanylureum (metaboliet)	
Bèta-blokkers	metoprolol sotalol	bisoprolol propranolol
Röntgencontrastmiddel	iopromide	
Kalmerings-/slaapmiddel		diazepam oxazepam temazepam
Diureticum		furosemide hydrochlorthiazide
Anestheticum		lidocaine
Pakket 2: Industriële verontreinigingen en consumentproducten		
Vaatwasmiddeltabellen	benzotriazole	5-methylbenzotriazole
Metaboliet	4-methyl benzotriazole	
Weekmakers	TiBP DEHP (di(2-ethylhexyl)ftalaat) bisfenol A	tributylfosfaat triethylfosfaat
Zoetstof	acesulfame (Acesulfame-K)	
Pakket 3: Gewasbeschermingsmiddelen		
	glyfosaat	bentazon
	aminomethylfosfonzuur (AMPA)	carbendazim
	mecoprop (MCP)	dalapon
	MCPA	
	diazinon	
	diuron	
	propoxur	
	Ioprotruron	
	metolachloor	
	DEET (diethyltoluamide)	
	terbutylazine	
	desethylterbutylazine	
	imidacloprid	

Voor de analyse van stoffen op de PACAS-lijst zijn door Het Waterlaboratorium analysemethodes gebruikt waarmee ook andere microverontreinigingen worden gemeten. De stoffen die niet op de PACAS-lijst aanwezig waren, maar die wel werden gemeten met de gebruikte analysemethodes, de zogenaamde bijvangststoffen, zijn door Het Waterlaboratorium ook gerapporteerd. Uit deze bijvangststoffen is een selectie gemaakt van stoffen die in het effluent van de referentiestraat werden aangetroffen, én voor minder dan 80% verwijderd werden in deze straat. Deze bijvangstselectie is weergegeven in de meest rechtse kolom van Tabel 4.

De geselecteerde bijvangststoffen zijn langs de criteria gehouden die opgesteld zijn in werkpakket A van de Schone Maaswaterketen, en geconcludeerd is dat ze hieraan voldoen: het zijn voor dit onderzoek relevante stoffen. De PACAS stoffen en de geselecteerde bijvangststoffen vormen tezamen de PACAS+ lijst. De PACAS+ lijst is gebruikt voor de evaluatie van het PACAS onderzoek betreffende de verwijdering van microverontreinigingen.

3.3 SELECTIE VAN TYPE POEDERKOOL

In de handel zijn tientallen verschillende soorten poederkool verkrijgbaar, elk met hun eigen karakteristieken en toepassingsgebied. Om de juiste PAK te selecteren die het meest geschikt is voor de PACAS proef zijn er door LeAF verschillende testen gedaan. Hierbij stonden twee vragen centraal:

1. welk type kool is het meest geschikt qua verwijdering van microverontreinigingen?
2. bij welke concentratierange vindt een optimale verwijdering plaats?

Voor de uitvoering van de testen is effluent van de rwzi Papendrecht gebruikt, om matrixeffecten mee te nemen. De testen zijn uitgevoerd in afwezigheid van slib, om een eerste indicatie te krijgen van de interactie tussen de microverontreinigingen en de actiefkool. Verder was de verwachting dat hiermee een ondergrens voor de te doseren hoeveelheid poederkool werd vastgesteld. Uit Zwitserse onderzoeken bleek namelijk dat voor eenzelfde verwijderingsrendement bij directe dosering in het actiefslib iets hogere dosering nodig was dan bij nageschakelde dosering (in effluent).

De testen zijn opgesplitst in twee testseries, om het totale aantal testen en chemische analyses te beperken:

1. bepalen van het verwijderingsrendement van vijf verschillende typen PAK bij een PAK concentratie van 10 mg/l.
2. bepalen van de meest optimale PAK concentratie met één type PAK.

Behalve door middel van de adsorptietesten zijn de actiefkolen ook vergeleken op kosten en duurzaamheid. Bij de duurzaamheidsbeoordeling zijn de verschillende kolen vergeleken op de herkomst van het materiaal (steenkool, houtskool of anderszins), de CO₂-footprint van de productie van de kool en de transportafstand tot aan locatie rwzi Papendrecht. De uiteindelijke keuze, voor een actiefkool van Chemviron: Pulsorb WP235, is het resultaat van de totaalscore van deze kool. Deze actiefkool wordt en werd ook op full-scale al toegepast op een aantal locaties in Duitsland, en is in meerdere onderzoeken gebruikt.

3.4 KEUZE DOSEERINSTALLATIE

Om de risico's van de doseerinstallatie te beheersen is samengewerkt met een leverancier die ervaring heeft met het doseren van PAK in rwzi's. In overleg met de Duitse en Zwitserse experts en de STOWA-begeleidingscommissie is een tweetal bedrijven geraadpleegd die doseerinstallaties verhuren, zodat reeds uitontwikkelde installaties konden worden ingezet. Ter referentie is bij een toonaangevende leverancier van poederkooldoseerapparatuur in Nederland een offerte opgevraagd voor de nieuwbouw van een doseerunit specifiek voor het PACAS project.

Eind 2015 en begin 2016 zijn in Duitsland twee praktijkinstallaties bezocht. Op de rwzi Dülmen (55.000 ie) wordt sinds 2014 een nageschakelde poederkooldosering met zandfiltratie bedreven. Op de rwzi Sindelfingen (250.000 ie) is sinds 2011 een nageschakelde poederkooldosering gerealiseerd met een bezinkstap. Bij deze rwzi's is met de operators specifiek gesproken

over de ervaringen met de dosering van poederkool. Uit deze gesprekken bleek geen nadelig effect van de poederkool op pompen, meetapparatuur en leidingen.

Na afweging van de alternatieven is gekozen voor de huurinstallatie van de firma Sülzle+Kopf uit Duitsland (Figuur 5). Hierin hebben de positieve ervaringen en het reeds doorlopen leertraject van deze leverancier zwaar meegewogen, alsmede de huurkosten in relatie tot realisatiekosten.

FIGUUR 5 DE PAKDOSEERUNIT VAN DE FIRMA SÜLZLE+KOPF OP DE RWZI PAPENDRECHT



3.5 BESCHRIJVING VAN DE DOSEERINSTALLATIE

De doseerinstallatie is ingebouwd in een 10-voets zeecontainer, met daarbovenop het PAK voorraadvat, zie Figuur 5 en Figuur 6.

In de rechterfiguur van Figuur 5 is de binnenkant van de container weergegeven. De actiefkool wordt uit het voorraadvat getransporteerd en in een tussenbuffer opgeslagen en gewogen (1), waarna met een transportschroef (2) de actiefkool gedoseerd wordt in de vortex (3), waar het gemengd wordt met gefilterd effluent, en verder getransporteerd naar de actiefslibtank. De actiefkool in het voorraadvat wordt met behulp van gedroogde perslucht (4) in beweging gehouden, om inklinken te voorkomen. Bijkomend voordeel hiervan is dat de kool droog blijft zodat effectief de juiste massa wordt gedoseerd. De aansluitingen zijn dus beperkt: elektriciteit, gefilterd effluent en het meetsignaal van de effluentdebietmeter.

In totaal zijn bij dit onderzoek vijf voorraadvaten in gebruik. Telkens werden door de koolleverancier twee volle vaten geleverd en twee lege mee teruggenomen. Het vullen van de voorraadvaten gebeurde op de productielocatie van Chemviron in België. In de eerste doseerperiode van tien weken was het interval tussen het wisselen van de vaten circa 14 dagen, bij de hoogste doseerverhouding was het interval circa 6 dagen.

Als het voorraadvat op de doseerunit leeg raakte, kon deze door een plaatselijke aannemer gewisseld worden, zie Figuur 6. De doseercapaciteit is na de tweede doseerperiode vergroot door het plaatsen van een grotere doseerschroef.

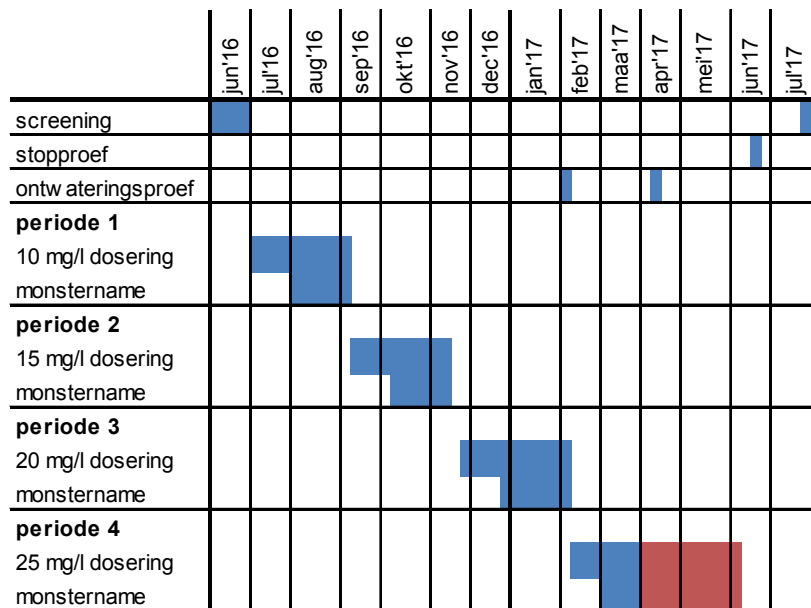
FIGUUR 6 HET WISSELEN VAN DE VOORRAADVATEN (L); DE OPBOUW VAN DE PAK DOSEERINSTALLATIE (R)



3.6 VERLOOP VAN HET ONDERZOEK

De onderzoeksplanning is weergegeven in Figuur 7. De totale proefperiode zou 40 weken bedragen, zodat vier doseerverhoudingen telkens 10 weken getest konden worden. Bij de start van elke doseerperiode is telkens een instelperiode van circa 4 weken (ruim één sibleeftijd) aangehouden voordat de monsternamen voor microverontreinigingen werd gestart. In de tussentijd werd de bedrijfsvoering van de rwzi wel gemonitord, maar werden geen monsters verzameld voor analyses op microverontreinigingen. Belangrijkste reden hiervoor was dat hierdoor het actiefkoolgehalte in het actiefslib verder kon oplopen, zodat eventuele effecten op de overige processen in de zuivering zichtbaar zouden worden. Dit is ook de reden dat begonnen is met de laagste dosering, zo kon het koolgehalte in het actiefslib gedurende de hele onderzoeksperiode geleidelijk oplopen. Ook kon de dynamiek zich verder ontwikkelen van biologische afbraak, adsorptie- en desorptieprocessen aan verse kool, en aan de kool die zich al langer in het systeem bevindt.

FIGUUR 7 ONDERZOEKSPANNING



De doseerperiode 4 waarbij 25 mg PAK/l is gedoseerd, is verlengd (rode arcering) om het adsorptiegedrag bij regenweeraanvoer te kunnen meten. Hiervoor waren tijdelijk twee extra monsternamekasten geïnstalleerd. RWA bleef echter langdurig uit, in de maanden maart '17 tot juni '17 is er geen noemenswaardige neerslag gevallen. Uiteindelijk is het niet gelukt om op deze manier het verwijderingsgedrag bij regenweeraanvoer te meten.

Eenmaal is een stopproef gedaan: de kooldosering is gestopt en gedurende een aantal dagen is door bemonsterd om de afname van het verwijderingsrendement van de microverontreinigingen te kunnen volgen. De stopproef had als doel om het effect op de verwijdering van microverontreinigingen te bepalen mocht in een praktijksituatie de poederkooldosering onverwachts kortdurend stoppen, bijvoorbeeld door een storing in de doseerinstallatie.

3.7 PAK DOSEERHOEVEELHEID

Tijdens de PACAS proef is er kool gedoseerd in de volgende doseerverhoudingen: 10, 15, 20 en 25 mg PAK/l influent, zie Tabel 5 voor de resulterende dagdoseringen. De toegevoegde poederkool wordt ingevangen in de biomassa en met het spuislib afgevoerd. Deze verhoudingen zijn gekozen op basis van de onderzoekservaringen in Duitsland, en bevestigd in de adsorptieproeven. In totaal is tijdens de praktijkproefperiode circa 23 ton actiefkool gedoseerd. Ter vergelijking, de dagelijkse productie aan spuislib bedroeg in 2014 op de rwzi Papendrecht 870 kg drogestof per straat per dag. Bij de hoogste doseerverhouding (met de dosering van 138 kg PAK per dag) zou de spuislibproductie dus theoretisch met 16% zijn toegenomen tot 1008 kg DS/dag.

TABEL 5 DAGHOEVEELHEDEN GEDOSEERDE ACTIEFKOOL*

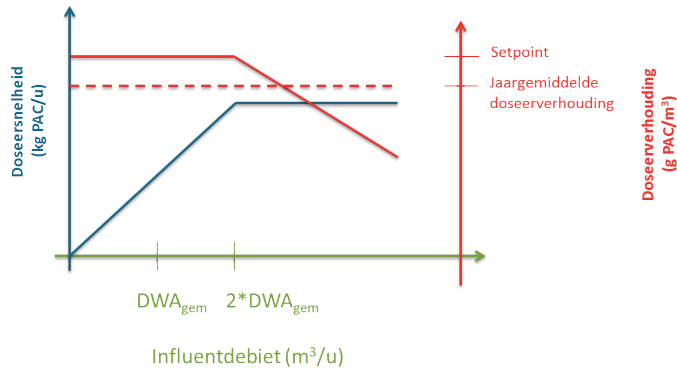
PAK Doseer instelling	Periode	Eenheid	DWA (gemiddeld PAK verbruik)	RWA (max. PAK verbruik)
Periode 1 (10 mg/l)	jul, aug, sep	PAK kg/d	55	84
Periode 2 (15 mg/l)	sep okt, nov	PAK kg/d	83	126
Periode 3 (20 mg/l)	nov, dec, jan ('17)	PAK kg/d	110	168
Periode 4 (25 mg/l)	feb, maart, apr (mei, jun)	PAK kg/d	138	210

* de spuislibproductie per zuiveringsstraat op de rwzi Papendrecht bedroeg in 2014: 870 kg drogestof per dag.

De dosering van poederkool verliep proportioneel met het influentdebiet. De actiefkool-dosering werd echter gemaximaliseerd bij tweemaal het gemiddelde DWA-uurdebiet, zie de blauwe lijn in Figuur 8. Voor de rwzi Papendrecht is het DWA-uurdebiet bepaald op basis van een analyse van de uurdebieten van een heel jaar. Op deze manier wordt ook tijdens regenweeraanvoer gedoseerd, maar de specifieke doseerverhouding neemt af bij hoge debieten (de rode lijn in Figuur 8). Op deze manier wordt een besparing bereikt in kosten voor poederkool, ten opzichte van een systeem waarbij tot het maximale debiet proportioneel wordt gedoseerd. Voor de rwzi Papendrecht betekende dit een besparing van 15% op het koolverbruik.

FIGUUR 8

TOELICHTING VAN SETPOINT EN GEMIDDELDE DOSEERVERHOUDING VAN DE POEDERKOOLDOSERING

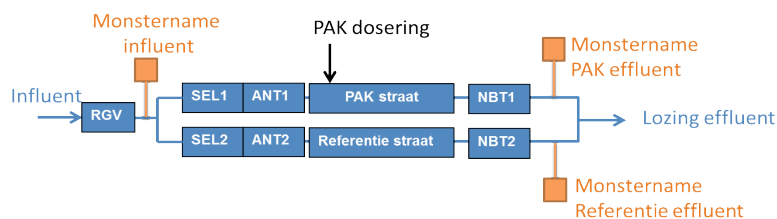


3.8 MONSTERNAME EN ANALYSES

Tijdens het onderzoek was de zuivering uitgerust met drie extra monsternamekasten, naast de bestaande monsternamekasten. Eén monsternamekast is gepositioneerd na de rooster-goedverwijdering, de andere twee monsternamekasten namen monsters van het effluent uit de nabezinktanks van de PAK-straat en de referentiestraat, zie Figuur 9. De drie monsternamekasten stonden tijdens een meetcampagne altijd aan, en verzamelden van elke kalenderdag een debietsproportioneel 24-uursmonster. Van deze monsters werd telkens twee maal een halve liter in groene glazen flessen ingevroren. Zo kon naderhand bepaald worden van welke dagen de monsters ontdooid en geanalyseerd moesten worden.

FIGUUR 9

POSITIONERING VAN DOSEERAPPARATUUR, PAK-DOSEERPUNT EN MONSTERNAME



3.8.1 VOORONDERZOEK AANWEZIGHEID STOFFEN EN ONDERZOEK NAAR VERGELIJKBAARHEID STRATEN

Voorafgaand aan het onderzoek is een vooronderzoek gedaan van de rwzi Papendrecht. Dit vooronderzoek had als doel om de variatie in concentratie van microverontreinigingen te bepalen tussen verschillende wekdagen en om te bepalen in hoeverre de twee straten vergelijkbaar presteren. Zeven 24-uursdebietsproportionele monsters zijn hiervoor verzameld van elke weekdag, van het influent en effluent van de referentiestraat. Het is in dit vooronder-

zoek niet gelukt ook het effluent van de PAK-straat te bemonsteren. Na afloop van de full scale proef is dit alsnog gedaan. Zes weken na de laatste poederkooldosering zijn monsters genomen van het influent en beide effluënten, gedurende 7 aaneengesloten dagen.

De bepaling van de vergelijkbaarheid van de beide straten is van belang voor de evaluatie van het effect van PAK op de verwijdering van microverontreinigingen. Het eerstgenoemde doel, bepaling van de variatie in microverontreinigingen gedurende een week, is bedoeld om het onderzoeksplan verder in te vullen: als er verschil is in concentratie van microverontreinigingen gedurende een week, dan zou de bemonstering plaatsvinden op de dagen waarop de concentratie het hoogst is.

De meeste stoffen uit de PACAS lijst (19 van de 34) bleken in alle effluentmonsters boven de rapportagegrens aanwezig te zijn. De analyse van de variaties in concentraties per dag gaf geen aanleiding om bepaalde weekdagen juist wel of niet te bemonsteren.

Daarnaast is in dit kader tijdens de praktijkproef het filtraat van de slibontwatering bemonsterd. Het filtraat van de slibontwatering op rwzi Papendrecht wordt afgevoerd naar straat 1, de PAK-straat. Om een indicatie te krijgen van de concentraties microverontreinigingen die in dit filtraat aanwezig zijn, is eenmalig een steekmonster genomen van het filtraat van het slib uit beide straten. Deze twee steekmonsters zijn genomen tijdens de doseerperiode van 20 mg/l poederkool.

3.8.2 MEERDAAGSE MENGMONSTERS

De gemiddelde hydraulische verblijftijd in rwzi Papendrecht bedraagt circa 30 uur. Om het verwijderingsrendement te berekenen van een bepaalde stof zou een 24-uurs proportioneel influentmonster vergeleken moeten worden met een 24-uurs proportioneel effluentmonster van een dag later. Daarom is, mede op basis van de ervaringen in Duitsland en Zwitserland, tijdens de praktijkproef zoveel mogelijk gewerkt met meerdaagse monsters. De gedachte hierachter is dat hierdoor de verblijftijdseffecten verkleind worden. Verder is zoveel mogelijk geprobeerd om monsters te nemen na enkele dagen droogweeraanvoer. Met de in het vooronderzoek vastgestelde beperkte variaties in aanvoer van microverontreinigingen, gaan we ervan uit dat de rwzi dan in *steady state* is. Door nu de 24-uursmonsters van een aantal aaneengesloten dagen te mengen, konden de influenten en effluënten met elkaar vergeleken worden om met meer zekerheid het rendement te bepalen.

FIGUUR 10 INVRIEZEN VAN MONSTERS (L) EN DE MONSTERNAMEKASTEN VOOR DWA EN RWA (R)



Voor elk monsternamepunt werden dagelijks twee monsterflessen half gevuld (om kapotvriezen te voorkomen) en ingevroren (Figuur 10). Zo kon naderhand een mengmonster over meerdere dagen worden samengesteld, terwijl er nog reservemonster beschikbaar bleef voor eventuele heranalyse. Voordat een sample werd ontdooid en aangeboden voor analyse, werden de volgende zaken gecontroleerd:

- werking van de doseerinstallatie;
- dagdebiet van de aanvoer (in principe werden alleen monsters van droogweerdagen geanalyseerd);
- werking van de rwzi om vergelijkbaarheid van de beide straten te waarborgen.

3.9 ANALYSE VAN MACROPARAMETERS, MICROVERONTREINIGINGEN, BIOASSAYS EN DE BREDE SCREENING

MACROPARAMETERS

Om de werking van de rwzi en het PACAS systeem te kunnen vaststellen is gebruik gemaakt van het SCADA systeem van de rwzi, van de analyses van het laboratorium van het waterschap (Aquon) en van sneltesten, bijvoorbeeld met Hach-Lange kuvetten, zie ook Tabel 6. De macro-parameters werden bepaald in de 24-uursmonsters, dus niet gemengd in meerdaagse monsters.

Van de parameters die gemeten worden door het SCADA systeem, werd telkens voor de betreffende dag het 24-uurs gemiddelde genoteerd.

Een aantal malen is het microscopisch slibbeeld bepaald, om vast te stellen of er veranderingen in vlok morfologie optreden.

Van de verzamelde monsters werd twee- of driemaal per week een analyse van macroparameters uitgevoerd, zie Tabel 6. De dataset is verder aangevuld met dagwaarden afkomstig uit het procesbeheersysteem.

TABEL 6 OVERZICHT VAN MACROANALYSES IN 24-UURS- EN STEEKMONSTERS (MEETPUNTEN EN FREQUENTIE)

Parameter	Eenheid	Meetpunten			Frequentie	Type monster
		Influent	Effluent van PAK- en referentiestraat	Actiefslib van PAK- en referentiestraat		
CZV-totaal	mg O ₂ /l	x	x		2-3/week	24-uurs
CZV-opgelost	mg O ₂ /l	x	x		2-3/week	24-uurs
pH	-	x	x	x	1 /week	24-uurs/steekmonster
N-totaal	mg N/l	x	x		2-3/week	24-uurs
P-totaal	mg P/l	x	x		2-3/week	24-uurs
PO ₄	mg P/l		x		2-3/week	24-uurs
NH ₄	mg N/l			x	online	dagwaarde
NO ₃	mg N/l			x	online	dagwaarde
Opgelost zuurstof	mg O ₂ /l			x	online	dagwaarde
MLSS	mg SS/l			x	2/week en online	steekmonster
SVI	ml/g			x	3/ week	steekmonster
Microscopisch beeld	-			x	1 / periode	steekmonster

MICROVERONTREINIGINGEN

Voor de bepaling van het effect van de poederkooldosering op de verwijdering van microverontreinigingen werden de meerdaagse monsters aangeboden aan Het Waterlaboratorium in Haarlem. De ingevroren monsters werden ontdooid (zie Figuur 11), gemengd en per koerier naar Haarlem gebracht. Daar zijn meerdere analysetechnieken gebruikt om alle stoffen in pakket 1, 2 en 3 te kunnen analyseren (Tabel 7). Deze meerdaagse monsters werden ook geanalyseerd op opgelost organisch koolstof (DOC, dissolved organic carbon). De frequentie waarmee de verschillende pakketten zijn geanalyseerd en de meetpunten zijn weergegeven in Tabel 8 en Tabel 9. De rapportagegrenzen, meetonzekerheid en juistheid van de analyses zijn weergegeven in Bijlage M.

FIGUUR 11 ONTDOOIEN VAN INGEVROREN MONSTERS VOOR HET SAMENSTELLEN VAN MEERDAAGSE MENGMONSTERS



TABEL 7 OVERZICHT VAN DE GEBRUIKTE ANALYSEMETHODES, TOEGEPAST DOOR HET WATERLABORATORIUM VOOR DE ANALYSE VAN DE MICROVERONTREINIGINGEN

Analysepakket	Naam analysemethode	Hoofdkenmerken analysemethode	
		Concentreren	Detectiemethode
Pakket 1 (medicijnresten)	Pharmac-SPE	SPE	UPLC-MS
Pakket 2 (industriële verontreinigingen en consumentproducten)	Zoetstoffen	SPE	UPLC-MS
	Bisphenol-A	SPE	Elisa
	Xeno-Oestrogene verbindingen	LLE	Spectrofotometrisch
Pakket 2 en	Multi 1	n.v.t	GC-MS
Pakket 3	Multi 3	n.v.t	UPLC-MS
Pakket 3 (gewas-beschermingsmiddelen)	Glyfosaat en ampa	LLE	GC-MS
	Multi 6	n.v.t	HPLC-FLU

TABEL 8 OVERZICHT VAN ANALYSES IN MEERDAAGSE MENGMONSTERS (MEETPUNTEN EN FREQUENTIE)

Parameter	Eenheid	Meetpunten		Frequentie	Type monster
		Influent	Effluent van PAK en referentiestraat		
microverontreinigingen	µg/l of ng/l	x	x	Zie Tabel 9	48 of 72-uurs mengmonster
DOC	mg C/l		x	Zie Tabel 9	48 of 72-uurs mengmonster
bioassays	Simoni-model		x	éénmaal per doseerperiode (periode 2, 3 en 4)	> 20-daags mengmonster

TABEL 9

AANTALLEN ANALYSES PER ANALYSPAKKET PER PERIODE

Periode		P1 Medicijnresten en röntgencontrastmiddelen	P2 Industriële en huishoudproducten	P3 Gewasbescher- mingsmiddelen
periode 1 (10 mg/l)	jul, aug, sep '16	10	6	2
periode 2 (15 mg/l)	sep, okt, nov '16	8	5	2
periode 3 (20 mg/l)	nov, dec, jan '17	8	6	3
periode 4 (25 mg/l)	feb - juni '17	7	5	2

BIOASSAYS

Om een indruk te krijgen van de ecotoxicologische effecten van het verwijderen van microverontreinigingen zijn ook hiervoor monsters verzameld in de doseerperiodes van 15, 20 en 25 mg PAK/l. Om een voldoende hoge concentratiefactor te kunnen bereiken voor de bioassays is in dit onderzoek een minimaal monstervolume van 20 liter aangehouden in overleg met RIVM, Waterproef en experts van Rijkswaterstaat. Deze monsters werden telkens in RVS-vaten in de vriezer verzameld, zie de linker foto in Figuur 10. De resultaten werden beoordeeld volgens de Simoni-methodiek, zie STOWA 2016-15A.

De extractie van de monsters voor de bioassays is verzorgd door het RIVM. De bioassays zijn uitgevoerd door Waterproef en de interpretatie van de resultaten door Ron van der Oost (Waternet).

BREDE SCREENING

Naast bovenstaande analyses op microverontreinigingen heeft Het Waterlaboratorium ook met drie monsters een brede screening uitgevoerd. Dit houdt in dat de monsters zijn gescreend op de aanwezigheid van een groot aantal stoffen. Het gaat hierbij om de 7-daagse mengmonsters van het influent en het effluent van de PAK-sstraat en van de referentiestraat, genomen in de doseerperiode van 25 mg PAK/l. Hiervoor zijn de monsters geanalyseerd met GC-XAD en UHPLC-QTOF. Wereldwijde bibliotheken en de eigen bibliotheek van Het Waterlaboratorium zijn gebruikt om de stoffen te identificeren. De GC-XAD analyse was deels *targeted* en deels *untargeted*. Hieruit volgden semi-kwantitatieve concentraties van onbekende stoffen en geïdentificeerde stoffen. De analyse met de UHPLC-QTOF was een *targeted* analyse met als resultaat een lijst van aangetroffen geïdentificeerde stoffen en een piekoppervlak per stof. Dit laatste is een maat voor de concentratie. Voor verschillende stoffen met eenzelfde oppervlakte geldt niet dat de concentraties gelijk zijn, dit is stof afhankelijk. Voor een lager/hoger piekoppervlak van dezelfde stof geldt wel dat de concentratie lager/hoger is. Voor alle duidelijkheid wordt opgemerkt dat het piekoppervlak of de concentratie nog weinig zegt over de milieurelevantie.

3.10 ONTWATERBAARHEID VAN ACTIEFSLIB MET POEDERKOOL

Het te spuien actiefslib van de rwzi Papendrecht wordt dagelijks ingedikt en ontwaterd en opgeslagen in de ontwaterd slib silo. Het ontwaterde slib wordt gemengd afgevoerd naar HVC. Het spuislib wordt beurtelings direct onttrokken uit de PAK-sstraat en de referentiestraat. Zodoende kon gedurende het hele onderzoek meteen al in de praktijk vastgesteld worden of er effecten waren van de actiefkool. Bij de reguliere bedrijfsvoering zijn geen instellingen veranderd, de slibdebieten en de PE-dosering werden zoals gebruikelijk gehouden.

Daarnaast is tweemaal een verdergaande test gedaan. Bij verschillende PE doseerinstellingen is het haalbare einddrogestofgehalte bepaald. De testen zijn gedaan op full scale, met de apparatuur die altijd gebruikt wordt op de rwzi Papendrecht.

De ontwateringstesten zijn uitgevoerd in periode 3 en 4 waarbij respectievelijk 20 en 25 mg/l aan PAK is gedoseerd.

3.11 KWANTIFICERING VAN POEDERKOOL IN EFFLUENT

De poederkool die in het actiefslib gedoseerd wordt, zal in de slibvlok worden ingevangen. Het is daarbij de vraag of een deel van de kool zich aan dit flocculatieproces onttrekt en zou kunnen uitspoelen met het effluent. Indien dat het geval is, dan zou deze kool met daaraan geadsorbeerde verontreinigingen in het milieu terecht komen. Hoewel uit andere onderzoeken blijkt dat actiefkool in het watermilieu geen negatief effect heeft (Kupryianchyk *et al*, 2015), is het wenselijk om uitspoeling van poederkool zoveel mogelijk te voorkomen. Tijdens het onderzoek is daarom getracht inzicht te krijgen in de mogelijke uitspoeling van poederkool. Op verschillende manieren is geprobeerd om de hoeveelheid poederkool in het te lozen effluent te kwantificeren:

- bepaling van poederkoolfractie in slib om zodoende een massabalans op te stellen;
- filtratie;
- UV absorptie;
- deeltjestellingen;
- visuele vergelijking van monstervaten.

3.12 VERWERKING VAN DE RESULTATEN

3.12.1 OMGAAN MET WAARDES ONDER DE RAPPORTAGEGRENSEN

De microverontreinigingen zijn geanalyseerd door Het Waterlaboratorium. Regelmatig kwam het voor dat de concentratie van stoffen beneden de rapportagegrens lag. Voor de verwerking van meetwaarden onder de rapportagegrens is over het algemeen de Volkert-Bakker methode toegepast, zoals beschreven in STOWA 2013-W01.

Voor een klein aantal stoffen is de waarde onder de rapportagegrens opgevraagd bij Het Waterlaboratorium. Dit geldt voor stoffen die in de meeste metingen van een bepaalde doseerperiode (net) boven van de rapportagegrens in het influent en het effluent van de referentiestraat werden gemeten en onder de rapportagegrens in de PAK-straat. Dit is gedaan om te bepalen of hiermee nog iets meer informatie kan worden gehaald over de aanwezigheid/verwijdering van deze stof in de PAK-straat. Het gaat hierbij om imidacloprid, 4-methylbenzotriazole, 5-methylbenzotriazole, diuron, mecoprop, tributylfosfaat, carbendazim en bentazon.

3.12.2 BEREKENING VAN HET VERWIJDERINGSRENDEMENT

In de berekening van de verwijderingsrendementen is de volgende formule gebruikt:

$$\text{Verwijderingsrendement} = \frac{(\text{influentconcentratie} - \text{effluentconcentratie})}{\text{influentconcentratie}} * 100\%$$

Het verwijderingsrendement is alleen berekend, wanneer er mengmonsters beschikbaar waren van tenminste 48 uur. Voor de berekening van het verwijderingsrendement tijdens

het vooronderzoek (zie 3.8.1) in juli 2017 waarin 24 uursmonsters zijn geanalyseerd, is eerst de gemiddelde concentratie van de zeven aaneengesloten dagen berekend en met dit gemiddelde is het verwijderingsrendement bepaald.

Voor die gevallen waarbij de concentratie in het effluent onder de rapportagegrens was, werd alleen een verwijderingsrendement berekend als deze stof in het influent aangetroffen werd in een concentratie die 5x de rapportagegrens bedroeg (tenzij in de tekst duidelijk is aangegeven dat hiervan is afgeweken).

3.12.3 BEREKENING VAN HET GEMIDDELDE EN DE STANDAARDDEVIATIE

Met de resultaten van de meetmomenten zijn gemiddelde waarden per stof per doseerperiode uitgerekend, met betrekking tot zowel de concentratie als het verwijderingsrendement. Daarnaast is de standaarddeviatie van deze meetresultaten berekend om de spreiding in de meetgegevens aan te geven. In grafieken is deze standaarddeviatie aangegeven met foutbalken. De weergegeven foutbalken geven dus niet de analytische spreiding weer die bij een meting hoort. Van de ongeveer 40 meetmomenten, was er in vier gevallen sprake van een uitbijter in de reeks voor de PAK-sstraat en/of referentiestraat. In deze monsters was voor een groot aantal stoffen het resultaat sterk afwijkend van de andere metingen. Het is aannemelijk dat hier iets was misgegaan. Deze vier uitbijters zijn weggelaten in de berekeningen van de gemiddelde waarden.

3.12.4 BEREKENING VAN HET ALGEMEEN VERWIJDERINGSRENDEMENT VAN PACAS

Om een algemeen beeld te krijgen van het verschil tussen de doseerperiodes is een rekenkundig gemiddeld verwijderingsrendement berekend waarin alle verwijderingsrendementen per doseerperiode van stoffen op de PACAS+ lijst zijn gebruikt. Zeer negatieve verwijderingsrendementen (< - 100%) die wijzen op vorming van de stof in de rwzi zijn niet meegenomen in deze berekening. Dit geldt bijvoorbeeld voor guanylureum. Daarnaast is trimethoprim niet opgenomen in de berekening omdat in het onderzoek naar de vergelijkbaarheid tussen de straten bleek dat ook zonder poederkooldosering de concentratie van deze stof in de PAK-sstraat lager is dan in de referentiestraat. Niet alle stoffen zijn per doseerperiode even frequent gemeten. Met name van sommige gewasbeschermingsmiddelen zijn minder verwijderingsrendementen beschikbaar dan van andere stoffen (Tabel 9). Hier is verder geen rekening mee gehouden in de berekening van het algemeen verwijderingsrendement.

In algemene zin wordt opgemerkt dat met de term verwijdering in dit rapport wordt gerefereerd aan de verwijdering (door bijv. adsorptie en/of afbraak) van de oorspronkelijke stof die wordt geanalyseerd. In het geval van verwijdering door biologische afbraak kan er sprake zijn van biotransformatie waarbij de stof wordt omgezet in een afbraakproduct (metaboliet) en niet volledig wordt gemineraliseerd. Hier wordt bij de berekening van de verwijdering geen onderscheid in gemaakt. Wel zijn enkele bekende metaboliëten opgenomen in de stoffenlijst. Bovendien zijn er bioassays en een brede screening uitgevoerd om de aanwezigheid van andere stoffen ook mee te kunnen nemen in de evaluatie van dit praktijkonderzoek.

4

RESULTATEN VERWIJDERING VAN MICROVERONTREINIGINGEN

4.1 INLEIDING

In dit hoofdstuk worden de resultaten van de microverontreiniginganalyses besproken. Eerst wordt kort ingegaan op de aangetroffen microverontreinigingen in het influent van RWZI Papendrecht, de vergelijkbaarheid tussen de twee straten en de metingen aan de filtraatstroom. Daarna volgt de verwijdering van de stoffen in de PAK- en referentiestraat bij verschillende PAK-concentraties, gevolgd door de resultaten van de stopproef, de brede screening en de bioassays. De resultaten per individuele stof zijn in grafiek vorm opgenomen in Bijlage F, samen met de numerieke resultaten van alle analyses. In de hoofdtekst worden vanaf paragraaf 4.5 de gemiddelde verwijderingsrendementen gepresenteerd, en gegroepeerd naar stofrendement besproken. Het hoofdstuk sluit af met een discussie van de resultaten.

4.2 RESULTATEN VAN VOORONDERZOEK NAAR AANWEZIGHEID STOFFEN IN EFFLUENT

Voor aanvang van de praktijkproef, in juli 2016, heeft er een vooronderzoek plaatsgevonden om na te gaan welke microverontreinigingen van de PACAS-lijst aanwezig zijn in het influent en effluent van rwzi Papendrecht en in welke concentratie.

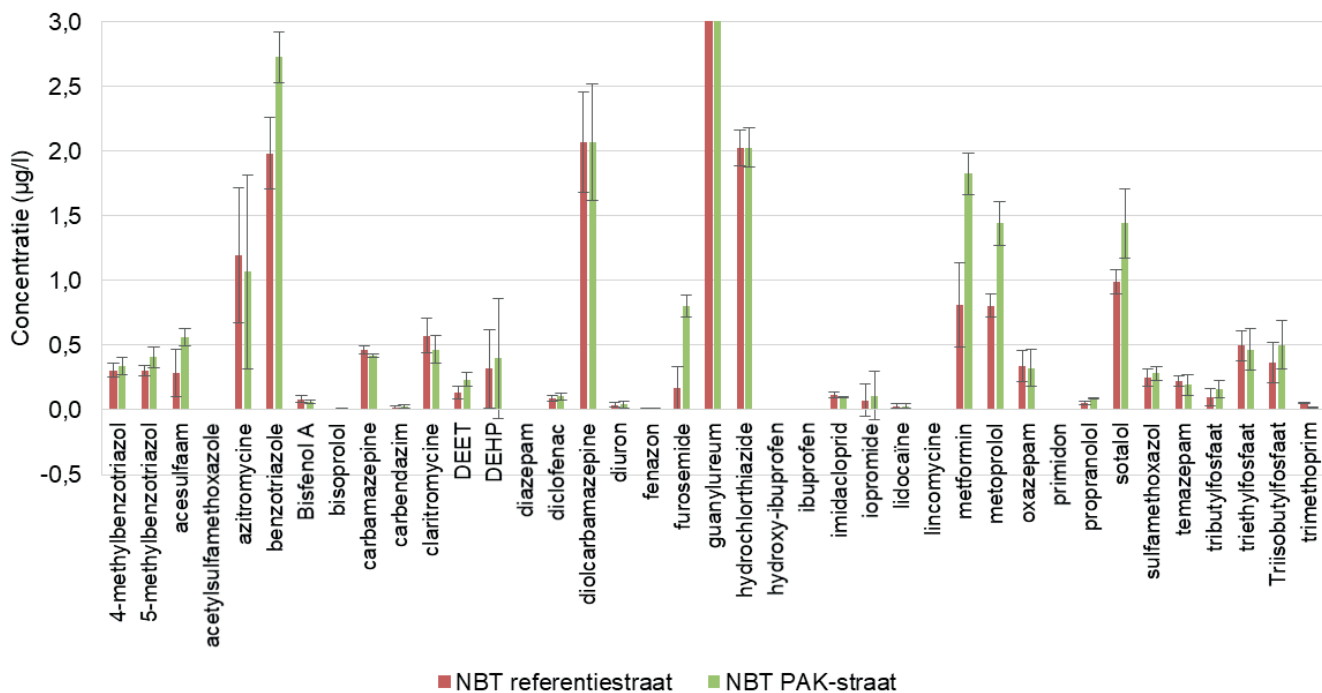
Hieruit volgde dat 24 van de 34 stoffen op de PACAS-lijst werden aangetroffen in het effluent, waarvan 19 in alle zes de effluentmonsters. Van de 10 stoffen die niet zijn aangetroffen, waren er 5 gewasbeschermingsmiddelen: desethylterbutylazine, diazinon, metolachloor, propoxur, terbutylazine. Deze zijn ook tijdens de praktijkproef niet in het effluent en/of influent aangetroffen boven de rapportagegrens. De andere 5 stoffen waren later in de praktijkproef wel (enkele keren) in het effluent en/of influent aangetroffen. Naast de stoffen op de PACAS-lijst zijn ook andere microverontreinigingen aangetroffen in het effluent. Van deze stoffen zijn er 17 geselecteerd en opgenomen in de PACAS+ stoffenlijst. In totaal zijn er dus zo'n 50 stoffen geanalyseerd ten behoeve van de evaluatie van het PACAS project, waarvan er tijdens de praktijkproef 45 in het influent en/of effluent zijn aangetroffen.

4.3 VERGELIJKBAARHEID VAN DE BEIDE STRATEN

Aan het eind van het demonstratieproject, twee sibleeftijden (6 weken) na de laatste poederkooldosering, zijn opnieuw dezelfde stoffen geanalyseerd in het effluent van beide straten om de vergelijkbaarheid tussen de straten te controleren. Voorafgaand aan de praktijkproef was dit onderzoek niet mogelijk. Resultaten laten zien dat over het algemeen de concentraties in beide straten vergelijkbaar waren (Figuur 12). Waar deze afwijken, is dit in de onderstaande bespreking van de verwijdering van microverontreinigingen aangegeven (paragraaf 4.5 en verder). Daarnaast valt uit deze figuur op te maken dat de concentraties van stoffen in het effluent sterk kunnen variëren. Concentraties in het effluent variëren, afhankelijk van de stof, van enkele nanogrammen tot enkele microgrammen per liter.

FIGUUR 12

GEMIDDELDE EFFLUENTCONCENTRATIE VAN MICROVERONTREINIGINGEN IN ZEVEN AANEENGESLOTEN DAGEN IN DE REFERENTIE- EN PAK-STRAAT TIJDENS DE SCREENING AAN HET EINDE VAN HET ONDERZOEK, ZONDER POEDERKOOLDOSERING OM DE VERGELIJKBAARHEID VAN BEIDE STRATEN TE CONTROLEREN (31-7-2017 T/M 6-8-2017, N=7). GEPRESENTEERD ZIJN DE STOFFEN IN ANALYSEPAKKET 2 EN 3 (ZIE SECTIE 3.2). DE KOLOMMEN MET DE CONCENTRATIE ZIJN NIET VOLLEDIG WEERGEGEVEN. DE GEMIDDELDE CONCENTRATIE GUANYLUREUM IN HET EFFLUENT VAN DE PAK-STRAAT WAS $9.9 \pm 0.9 \mu\text{G/L}$ EN VOOR DE REFERENTIESTRAAT $12.0 \pm 0.8 \mu\text{G/L}$



4.4 FILTRAATONDERZOEK

De retourstroom van de slibontwatering op rwzi Papendrecht wordt teruggebracht naar straat 1: de PAK-staat. Het debiet van het filtraat (totaal ongeveer $800 \text{ m}^3/\text{d}$) is bij droogweeraanvoer ongeveer 20% van het influentdebiet naar straat 1. Om te controleren of via de filtraatstroom geen extra belasting met microverontreinigingen wordt teruggebracht naar de PAK straat, is de kwaliteit van het filtraat geanalyseerd in een steekmonster, en vergeleken met de effluentkwaliteit in een debietsproportioneel monster. De resultaten moeten dus met enige voorzichtigheid worden geïnterpreteerd.

Gebleken is dat de concentraties microverontreinigingen niet in een veel hogere concentratie (>factor 2) aanwezig waren (zie ook bijlage H). Voor een paar stoffen (bisphenol A en sotalol) was de concentratie in het filtraat ongeveer een factor 2 hoger. Voor azythromycin is een verschil waargenomen van factor 6, dus voornamelijk voor deze stof kon het filtraat de belasting van de PAK-staat aanzienlijk verhogen. Hierbij wordt opgemerkt dat juist voor deze stof de concentratie in het filtraat indicatief was (want deze kon niet nauwkeurig worden vastgesteld) en dat de effluentconcentratie ervan varieerde in de tijd. Zo werden in dezelfde maand hogere concentraties in de PAK-staat gemeten dan in het 72-uurs mengmonster waar de filtraatmonsters mee zijn vergeleken (tot een factor 9 hoger). Geconcludeerd wordt dat de slibbehandeling niet leidt tot vergaande desorptie van microverontreinigingen die aan slib of actiefkool waren geadsorbeerd.

4.5 VERWIJDERING VAN MICROVERONTREINIGINGEN MET PAK-DOSERING

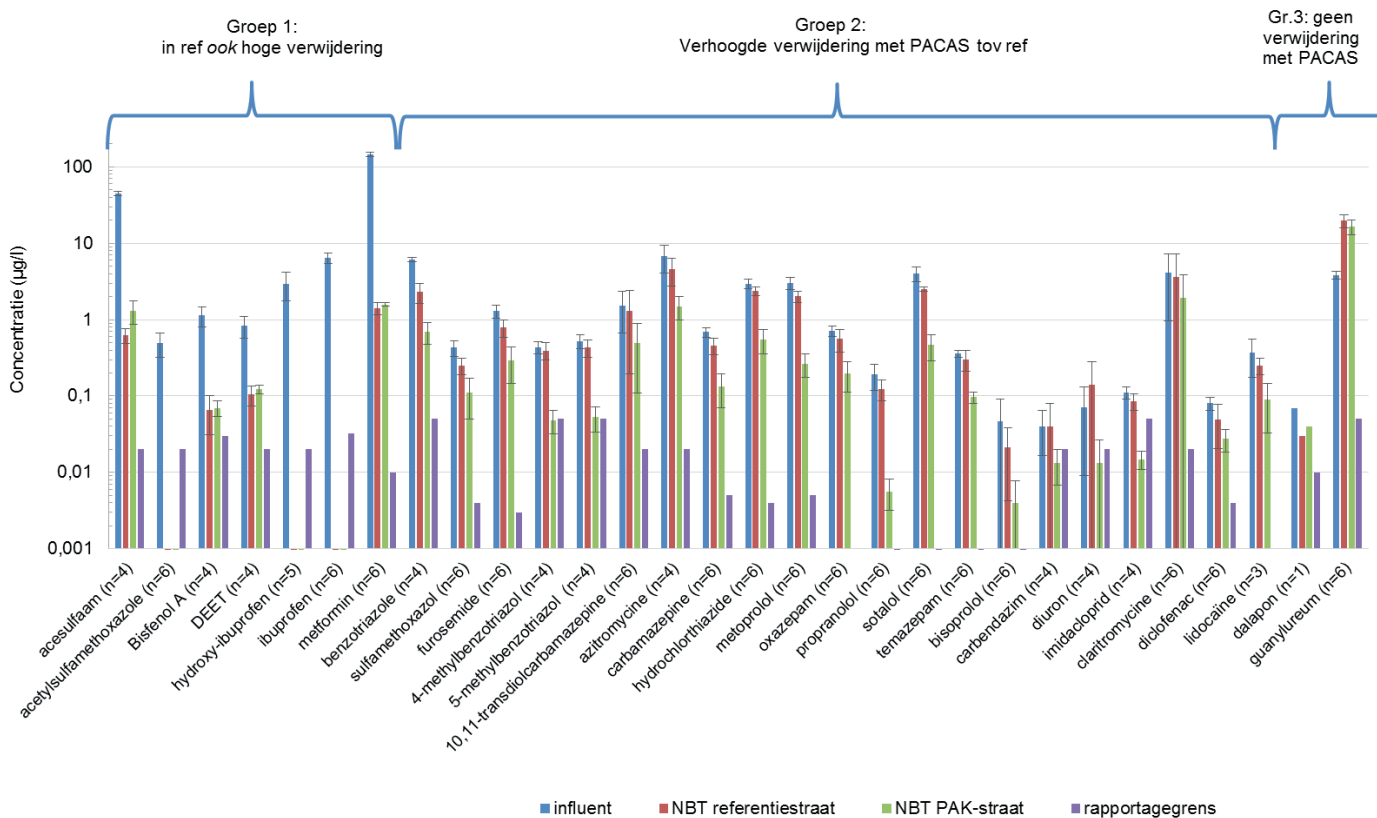
In Figuur 13 en Figuur 14 zijn de resultaten van de metingen in de PAK-staat en referentiestraat weergegeven bij een dosering van 25 mg/l poederkool, de hoogst toegepaste poederkool-

dosering; zie voor verwijderingspercentages bij 15 mg/l PAK. Deze resultaten laten zien dat de verwijdering die in de beide straten is behaald stofspecifiek is. Sommige stoffen werden al gedeeltelijk verwijderd in de referentiestraat (zonder poederkooldosering), andere stoffen helemaal niet of ze werden juist gevormd in de rwzi. De dosering van poederkool leidde voor de meeste stoffen tot een lagere effluentconcentratie, maar de mate waarin varieerde. Op basis van de resultaten zijn de stoffen daarom ingedeeld in vier groepen:

1. Reeds hoge verwijdering in de referentiestraat
2. Verhoogde verwijdering met PACAS; geen hoge verwijdering in de referentiestraat
 - a. Gedeeltelijke verwijdering in de referentiestraat (40-80%) en verhoogde verwijdering met PACAS (+10% tot +40%)
 - b. Geen tot weinig verwijdering in de referentiestraat (<40%) en verhoogde verwijdering met PACAS (+40% tot +90%)
 - c. Wel verlaagde effluentconcentratie met PACAS maar een rendementsverhoging moeilijk te kwantificeren
3. Geen tot weinig verwijdering in de referentiestraat en geen extra verwijdering met PACAS
4. De bijdrage van PACAS aan de verwijdering van de stof was in deze praktijkproef niet vast te stellen.

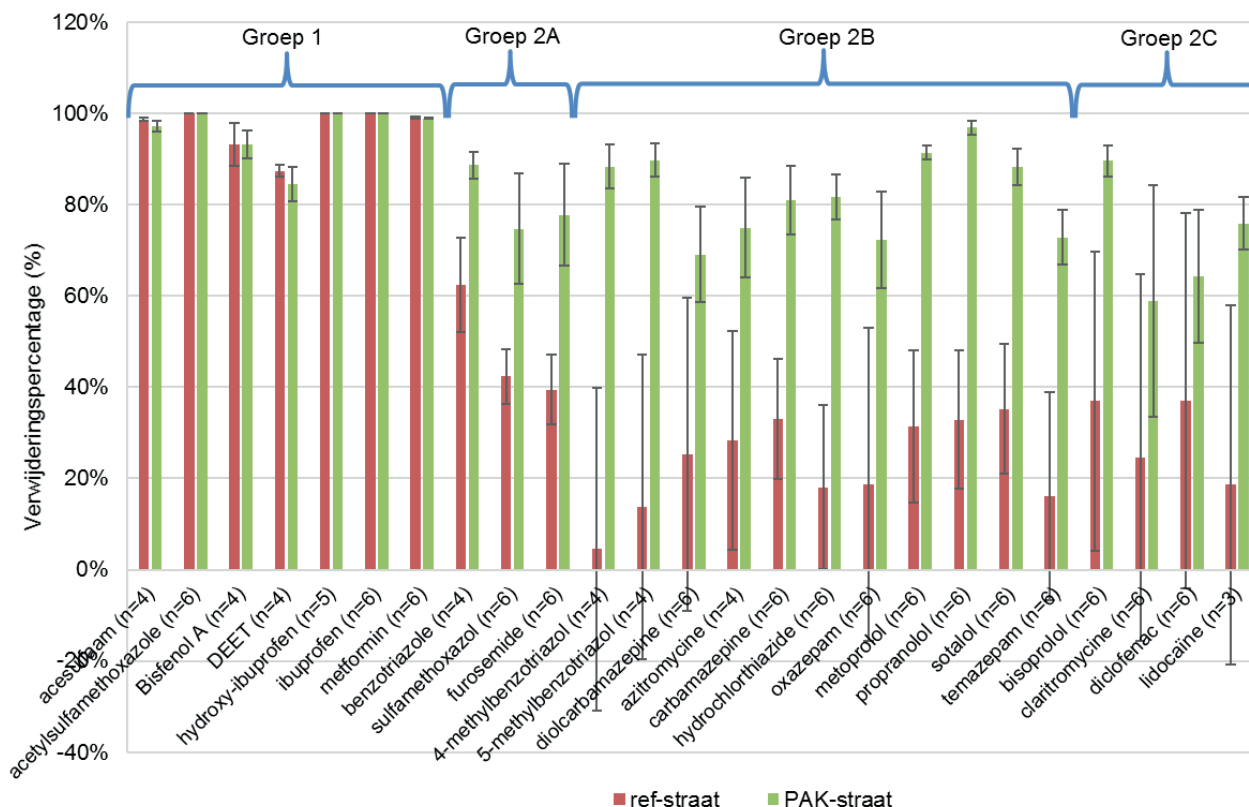
In de volgende paragrafen wordt de indeling van de stoffen in deze groepen verder uitgewerkt en besproken. Voor meer details over de gemeten concentraties wordt verwezen naar Bijlage F waarin per stof de gemiddelde concentraties worden weergegeven per doseerperiode en in grafiekvorm de concentraties in de tijd.

FIGUUR 13 GEMIDDELD CONCENTRATIE EN DE SPREIDING DAARIN VAN DE STOFFEN GEMETEN BOVEN DE RAPPORTAGEGRENSEN IN DE DOSEERPERIODE VAN 25 µG/L PAK (GROEP 1-3). DE SCHAAL OP DE Y-AS IS LOGARITMISCH.



FIGUUR 14

GEMIDDELDE VERWIJDERINGSRENDEMENTEN OVER DE HELE RWZI EN DE SPREIDING DAARIN VAN DE STOFFEN WAARVOOR EEN VERWIJDERINGSRENDEMENT KON WORDEN BEREKEND (GROEP 1-3). DOSEERPERIODE: 25 µG/L PAK. VOOR DE 2 STOFFEN IN GROEP 3 KON GEEN VERWIJDERINGSRENDEMENT WORDEN BEREKEND IN DEZE DOSEERPERIODE.



4.5.1

GROEP 1: REEDS HOGE VERWIJDERING IN DE REFERENTIESTRAAT

Voor acht stoffen uit de PACAS+ lijst geldt dat ze in de referentiestraat in alle periodes al voor gemiddeld meer dan 80% werden verwijderd, zie Tabel 10. Voor drie daarvan (*ibuprofen*, *hydroxy-ibuprofen*, *acetylsulfamethoxazole*) geldt dat ze in de hele onderzoeksperiode tot onder de rapportagegrens werden verwijderd in de referentiestraat. Gebruikmakend van de Volkert-Bakker methode voor berekening van de waarde onder de rapportagegrens, is het verwijderingsrendement voor deze stoffen 100%. Metformine en acesulfaam werden in de referentiestraat voor gemiddeld 99% verwijderd, maar door hun hoge influentconcentraties waren deze stoffen wel terug te vinden in het effluent van de referentiestraat in de orde van grootte van 1 µg/l (gemiddeld 1,4 µg/l voor metformine en 0,8 µg/l voor acesulfaam). DEET en bisphenol A werden voor gemiddeld ongeveer 90% verwijderd in de referentiestraat.

Door de hoge verwijdering in de referentiestraat van deze groep stoffen was het moeilijk te bepalen wat het effect was van de poederkooldosering op deze stoffen. In ieder geval zijn in de PAK-straat vergelijkbaar hoge verwijderingspercentages behaald als in de referentiestraat.

TABEL 10 GROEP 1 MEER DAN 80% VERWIJDERING IN REFERENTIESTRAAT

Stofnaam	Pakket*	Pakket	Pakket	Rendement in referentiestraat
	1	2	3	
acesulfaam	X			99
acetylsulfamethoxazol	X			100
bisphenol-A		X		90
DEET			X	90
hydroxy-ibuprofen	X			100
ibuprofen	X			100
metformine	X			99

* Pakket 1: Geneesmiddelen; Pakket 2: Industriële en consumentenproducten; Pakket 3: Gewasbeschermingsmiddelen

4.5.2 GROEP 2: VERHOOGDE VERWIJDERING DOOR PAK-DOSERING

GROEP 2A GEDEELTELIJKE VERWIJDERING IN REFERENTIESTRAAT, VERHOOGDE VERWIJDERING MET PACAS

In groep 2 vallen alle stoffen waarvan een verhoogde verwijdering was waargenomen met de poederkooldosering. Deze groep is opgedeeld in drie subgroepen, de eerste is gepresenteerd in Tabel 11.

TABEL 11 GROEP 2A GEDEELTELIJKE VERWIJDERING IN DE REFERENTIESTRAAT (40-80%) EN VERHOOGDE VERWIJDERING MET PACAS (+10-40%)

Stofnaam	Pakket	Pakket	Pakket
	1	2	3
benzotriazole		X	
sulfamethoxazol	X		
furosemide	X		

* Pakket 1: Geneesmiddelen; Pakket 2: Industriële en consumentenproducten; Pakket 3: Gewasbeschermingsmiddelen

In groep 2A vallen de stoffen die gedeeltelijk werden verwijderd in de referentiestraat (40-80%), én waarmee door middel van poederkooldosering een verhoogde gemiddelde verwijdering werd behaald in alle doseerperiodes (+10-40%). Het gemiddeld verwijderingsrendement in de PAK-straat lag voor deze stoffen in de range van 65-90% in alle doseerperiodes. Bij hogere poederkooldosering werd het verschil tussen de PAK-straat en de referentiestraat groter. Vanaf 20 mg/l PAK lag de verwijdering gemiddeld genomen in de range van 75- 90% tegenover 40-60% in de referentiestraat. Voor sulfamethoxazole geldt dat de extra verwijdering door poederkooldosering het meest duidelijk was bij een dosering van 25 mg/l PAK.

De resultaten uit de begeleidende bemonsteringsweek laten zien dat de concentratie benzotriazole in de PAK-straat *zonder* PAK dosering gemiddeld iets hoger lag (gemiddeld was er 2,7±0,2 µg/l gemeten in de PAK-straat en 2,0 ±0,3 µg/l in de referentiestraat) en mogelijk lag de verwijdering van deze stof door PACAS dus iets hoger dan de 70-90% die nu is waargenomen. De furosemide concentratie in de PAK-straat was in die week tenminste een factor 2 hoger dan in de referentiestraat. De berekende verwijdering lijkt dus ook hier een minimaal haalbare waarde. Het is niet duidelijk waardoor deze opvallend hogere furosemide concentratie in het effluent van de PAK-straat werd veroorzaakt.

GROEP 2B WEINIG VERWIJDERING IN REFERENTIESTRAAT; VERHOOGDE VERWIJDERING MET PACAS

In groep 2B vallen de stoffen die niet tot weinig verwijderd werden in referentiestraat (<40%), én waarmee een verhoogde verwijdering werd behaald in de PAK-straat (+40-90%). Voor deze stoffen is de PACAS techniek het meest interessant. In totaal zijn er elf stoffen die in deze

groep vallen: diverse types geneesmiddelen en de twee metabolieten van benzotriazol. De verhoogde verwijdering werd behaald in tenminste drie van de vier doseerperiodes, behalve voor azithromycin. Voor deze stof is de bijdrage van de poederkool onduidelijk in de eerste drie doseerperiodes. De effluentconcentraties in de PAK-straat waren namelijk niet op alle meetmomenten consequent lager ten opzichte van de referentiestraat. In periode 4 (25 mg/l) was dit wel het geval. Het gemiddeld verwijderingsrendement in de PAK-straat lag voor de stoffen in deze groep in die doseerperiodes daarmee in de range van 50-95%. Het gemiddelde verwijderingsrendement bij een dosering van 25 mg/l PAK lag in de range van 70-95%. Voor metoprolol geldt dat in het vooronderzoek de concentraties in de PAK-straat in de meeste monsters gemiddeld iets hoger uitkwam dan in de referentiestraat ($1,4 \pm 0,2 \mu\text{g/l}$ in de PAK-straat en $0,8 \pm 0,1 \mu\text{g/l}$ in de referentiestraat). De verwijdering van deze stof door poederkooldosering kan dus mogelijk hoger hebben gelegen dan de 80-90% die nu is berekend.

TABEL 12

GROEP 2B GEEN TOT WEINIG VERWIJDERING IN DE REFERENTIESTRAAT (<40%) EN VERHOOGDE VERWIJDERING MET PACAS (+40-90%)

Stofnaam	Pakket*	Pakket	Pakket
	1	2	3
4-methylbenzotriazole		X	
10,11-transdiolcarbamazepine	X		
azithromycine	X		
carbamazepine	X		
metoprolol	X		
sotalol	X		
5-methylbenzotriazole		X	
hydrochlorthiazide	X		
oxazepam	X		
propranolol	X		
temazepam	X		

* Pakket 1: Geneesmiddelen; Pakket 2: Industriële en consumentenproducten; Pakket 3: Gewasbeschermingsmiddelen

Naast een hoger verwijderingsrendement, viel op dat voor 8 stoffen in deze groep (4-methylbenzotriazol, 5-methylbenzotriazol, metoprolol, sotalol, propranolol, hydrochlorthiazide, oxazepam, 10,11-transdiolcarbamazepine) in de PAK-straat de spreiding in de verwijderingsrendementen duidelijk kleiner was dan die van de referentiestraat. Dit wijst erop dat de verwijdering in de PAK-straat constanter was.

GROEP 2C VERHOOGDE VERWIJDERING MET PACAS, MAAR NIET TE KWANTIFICEREN

Voor een zevental stoffen geldt dat ze in de PAK-straat vrijwel altijd in een lagere concentratie zijn aangetroffen in tenminste één doseerperiode, maar dat de bijdrage van PACAS moeilijk te kwantificeren was in termen van een verhoogd verwijderingsrendement door:

1. lage influentconcentraties die dicht tegen de rapportagegrens aan lagen, of
2. een sterk fluctuerend rendement in de referentiestraat en/of PAK-straat.

Voor deze groep stoffen kan PACAS dus wel een bijdrage leveren in de verwijdering, maar er kon met de beschikbare meetgegevens niet worden gekwantificeerd in hoeverre het verwijderingsrendement verbeterde met PAK-dosering. Als voorbeeld zijn hieronder de resultaten van clarithromycin, diclofenac, imidacloprid en diuron nader toegelicht.

TABEL 13

GROEP 2C WEL EFFECT PACAS MAAR BIJDRAGE MOEILIK TE KWANTIFICEREN

Stofnaam	Pakket* 1	Pakket 2	Pakket 3	Oorzaak van niet kwantificeren
diuron			X	Te lage influentconcentratie
bisoprolol	X			Sterk fluctuerend rendement
imidacloprid			X	Te lage influentconcentratie
clarithromycin	X			Sterk fluctuerend rendement
diclofenac	X			Sterk fluctuerend rendement
carbendazim	X			Te lage influentconcentratie
lidocaine	X			Sterk fluctuerend rendement

* Pakket 1: Geneesmiddelen; Pakket 2: Industriële en consumentenproducten; Pakket 3: Gewasbeschermingsmiddelen

Voor het antibioticum *clarithromycin* is een grote spreiding op de gemiddelde waardes per doseerperiodes waargenomen, zowel voor de gemeten concentraties als de verwijderingsrendementen en zowel in de referentiestraat als in de PAK-straat. De bijdrage van de PAK-dosering voor het verwijderingsrendement is hierdoor moeilijk te bepalen. Als naar de gemiddelde waardes wordt gekeken, dan is het verschil tussen de PAK-straat en de referentiestraat het grootst bij 20 en 25 mg/l. De gemiddelde verwijdering is in deze twee periodes circa 60% in de PAK-straat en 20-30% in de referentiestraat. Ook lag gemiddeld genomen in deze twee doseerperiodes de effluentconcentratie in de PAK-straat ongeveer een factor 2 lager dan in de referentiestraat, en in de 25 mg/l periode was de concentratie in de PAK-straat ook (voor het eerst) consequent voor alle meetmomenten lager dan in de referentiestraat. De effluentconcentratie in de PAK-straat was in deze doseerperiode maximaal 4,9 µg/l en in de referentiestraat was dit op hetzelfde meetmoment met 11 µg/l meer dan twee keer zo hoog. Er wordt bij hogere PAK-doseringen dus een verschil gezien tussen PAK-straat en de referentiestraat maar door de grote spreidingen op de gemiddelde waardes kan niet exact worden vastgesteld wat de bijdrage van de PAK-dosering is op het verwijderingsrendement van claritromycine.

Voor de pijnstiller *diclofenac* geldt dat de spreiding in de resultaten ook vrij groot is waardoor de invloed van de poederkooldosering moeilijk is vast te stellen. Zo was in de doseerperiode van 25 mg/l de verwijdering in de PAK-straat 40-80% en in de referentiestraat ≤0-70%. Over het algemeen lag in alle doseerperiodes de verwijdering wel hoger in de PAK-straat dan in de referentiestraat. Voor de 20 en 25 mg/l PAK-doseerperiodes geldt dat op alle meetmomenten de diclofenac concentratie lager was in de PAK-straat, hoewel soms de verschillen klein waren. Gemiddeld genomen was de concentratie 30-40% lager dan de referentiestraat bij 20 en 25 mg/l PAK. Wat verder opviel was dat de concentratie in het effluent van de PAK-straat in alle gevallen ≤ 0,2 µg/l was, terwijl de concentratie in het effluent van de referentiestraat tot 0,6 µg/l kon oplopen.

Imidacloprid, een insecticide, was in het influent aanwezig in concentraties dichtbij de rapportagegrens van 0,05 µg/l. De concentratie varieerde van 0,05-0,17 µg/l. In het effluent van de referentiestraat was de concentratie soms gelijk en soms iets lager dan het influent. De gemiddelde verwijdering in de referentiestraat over alle doseerperiodes was ongeveer 10-30%. In de PAK-straat was de concentratie imidacloprid lager dan in de referentiestraat en in veel gevallen ook lager dan de rapportagegrens op dagen dat de stof wel in het effluent van de referentiestraat werd teruggevonden. In periode 1 was de imidacloprid concentratie in de PAK-straat wel boven de rapportagegrens aanwezig. In deze periode was de gemiddelde verwijdering van imidacloprid zo'n 60% (ongeveer +50% ten opzichte van de referentiestraat). Bij hogere PAK doseringen kwam de concentratie imidacloprid onder de rapportagegrens te liggen. Om toch iets te kunnen zeggen over de verwijdering ervan bij deze PAK doseringen

zijn de waardes onder de rapportagegrens opgevraagd. Hieruit volgt dat bij een dosering van 15, 20 en 25 mg/l PAK de concentratie in de PAK-straat rond de 0,01-0,02 µg/l lag en daarmee was de verwijdering van imidacloprid ongeveer 80-90%. Wel wordt opgemerkt dat dit een indicatieve waarde is; de betrouwbaarheid van de waardes onder de rapportagegrens zijn minder groot.

Het bestrijdingsmiddel *diuron* was alleen in de 15 mg/l en 25 mg/l PAK periode aangetroffen. De stof was hier in alle 11 metingen aanwezig in het effluent van de referentiestraat. Op een uitzondering na was de concentratie in de PAK-straat in al deze metingen onder de rapportagegrens. En in alle gevallen was de concentratie in het effluent van de PAK-straat lager dan die in de referentiestraat. De waardes onder de rapportagegrens zijn opgevraagd en deze laten zien dat de diuron concentratie in de PAK-straat in alle metingen ongeveer een factor 10 lager lagen dan die in de referentiestraat.

4.5.3 GROEP 3: WEINIG VERWIJDERING IN REFERENTIESTRAAT EN GEEN VERHOOGDE VERWIJDERING MET PACAS

Voor de twee stoffen guanylureum en dalapon op de PACAS+ lijst geldt dat er geen hoge verwijdering van de stoffen in de referentiestraat is waargenomen en ook geen verhoogde verwijdering in de PAK-straat. De effluentconcentratie van deze stoffen werd in deze praktijkproef dus niet met PACAS verlaagd.

TABEL 14

GROEP 3 WEINIG VERWIJDERING IN DE REFERENTIESTRAAT EN GEEN EXTRA VERWIJDERING DOOR PACAS

Stofnaam	Pakket*	Pakket	Pakket
	1	2	3
guanylureum	X		
dalapon			X

* Pakket 1: Geneesmiddelen; Pakket 2: Industriële en consumentenproducten; Pakket 3: Gewasbeschermingsmiddelen

Guanylureum is een afbraakproduct van metformine, dat wordt gebruikt voor de behandeling van diabetes (STOWA 2013-23). Metformine is in het influent van rwzi Papendrecht aanwezig in een van de hoogste concentraties van alle gemeten microverontreinigingen (tot 190 µg/l) en wordt voor 99% afgebroken. De concentratie guanylureum nam hierdoor ook toe in rwzi Papendrecht. De concentratie was gemiddeld 4 µg/l in het influent en 18 µg/l in het effluent. Er was geen duidelijk verschil in effluentconcentratie tussen beide straten. Er is dus geen afname in de concentratie waargenomen met poederkooldosering.

Voor herbicide *dalapon* geldt dat het in lage concentraties aanwezig was, dicht tegen de rapportagewaarde van 0.01 µg/l/. Deze stof is maar een beperkt aantal keer gemeten (totaal 6 metingen), maar in geen enkele meting was de waarde in de PAK-straat lager dan in de referentiestraat. In de doseerperiode van 10 mg/l is dalapon in de hoogste influentconcentratie gemeten (0,16 µg/l, n=1). In de referentiestraat en PAK-straat werd toen 0,08 µg/l teruggevonden. Het verwijderingsrendement was in beide straten daarmee 50% in deze meting. In de andere vijf metingen die beschikbaar zijn, was de influentconcentratie dichter tegen de rapportagegrens aan, absolute verschillen tussen de influent en effluentconcentraties waren kleiner, maar de resultaten laten wel een vergelijkbaar beeld zien. Er is bij deze lage concentraties dalapon dus geen effect van de PAK-dosering op het verwijderingsrendement waargenomen.

4.5.4 GROEP 4: BIJDRAGE VAN PACAS IS MOEILIK VAST TE STELLEN

Van vijftien stoffen kon de bijdrage van PACAS aan de verwijdering ervan in de rwzi niet worden vastgesteld in deze praktijkproef, doordat:

- er een te grote spreiding in de metingen was; er was geen duidelijk patroon zichtbaar.
- de stof niet altijd aanwezig was in het influent waardoor er erg weinig meetwaardes beschikbaar zijn
- in een enkel geval in de begeleidende bemonsteringsweek, zonder poederkooldoseringen, de concentratie in de PAK-straat in alle metingen substantieel lager was dan de referentiestraat.

Stofnaam	Pakket* 1	Pakket 2	Pakket 3	Oorzaak van niet vast te stellen bijdrage van PACAS
ampa			X	Geen duidelijk patroon
DEHP		X		Niet altijd aangetroffen
glyfosaat			X	Niet altijd aangetroffen
iopromide	X			Niet altijd aangetroffen
MCPA			X	Te lage influentconcentratie
mecoprop			X	Te lage influentconcentratie
triisobutylfosfaat		X		Niet altijd aangetroffen
trimethoprim	X			Zonder PAC al betere verwijdering
bentazon			X	Niet altijd aangetroffen
diazepam	X			Niet altijd aangetroffen
fenazon	X			Geen duidelijk patroon
lincomycin	X			Geen duidelijk patroon
primidon	X			Geen duidelijk patroon
tributylfosfaat		X		Niet altijd aangetroffen
triethylfosfaat		X		Geen duidelijk patroon

Een deel van de stoffen in deze groep zijn gewasbeschermingsmiddelen. In het influent van rwzi Papendrecht waren veel van de geanalyseerde gewasbeschermingsmiddelen onder de rapportagegrens aanwezig, en indien daarboven, slechts in lage concentraties. Hierdoor zijn er soms te weinig meetwaardes beschikbaar om het effect van PACAS goed vast te kunnen stellen. Een uitgebreidere toelichting op de analysesresultaten van deze stoffen is opgenomen in Bijlage J.

4.5.5 DE VERWIJDERING IN RELATIE MET DE PAK-CONCENTRATIE

De vergelijking in het rendement tussen de verschillende PAK-concentraties is niet in alle gevallen even makkelijk omdat de gemiddelde influent concentraties soms verschillen tussen doseerperiodes maar bijvoorbeeld ook het rendement in de referentiestraat. Daarnaast zit er op de gemiddeldes per periode een bepaalde spreiding waardoor een kleine verbetering van een paar procenten niet goed waarneembaar is. Maar, over het algemeen is voor veel stoffen in groep 2a en 2b gemiddeld genomen een lichte verbetering waargenomen bij toenemende PAK-concentratie.

Om meer inzicht te krijgen in het algemeen verschil tussen de doseerperiodes voor de microverontreinigingen zijn alle verwijderingsrendementen van alle stoffen in groep 1 tot en met 4 bij elkaar gevoegd. Hiervoor is vervolgens een algemeen rekenkundig gemiddeld verwijderingsrendement berekend per doseerperiode, zowel voor de PAK-straat als de referentiestraat (Figuur 15). Zeer negatieve verwijderingsrendementen (< - 100%) die wijzen op vorming van de stof in de rwzi zijn niet meegenomen in deze berekening. Ook zijn de verwijderings-

rendementen van trimethoprim niet meegenomen omdat tijdens het begeleidend onderzoek naar de vergelijkbaarheid van beide straten gebleken is dat de concentratie van deze stof in de PAK-straat zonder poederkooldosering al lager was dan in de referentiestraat (sectie 4.5.4).

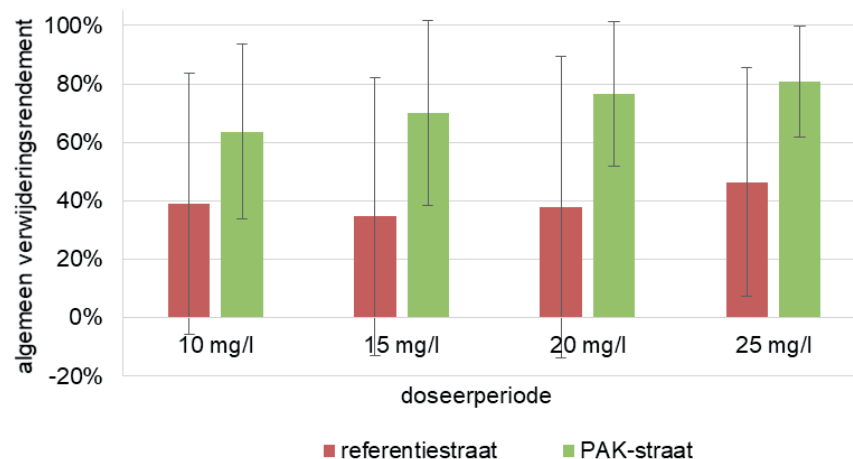
Uit dit algemeen verwijderingsrendement volgt dat de verwijdering in de PAK-straat bij 10 mg/l PAK al substantieel hoger is dan zonder PAK en dat dit rendement geleidelijk iets toeneemt bij hogere poederkooldoseringen. Bij 10 mg/l PAK is het algemeen verwijderingsrendement over de hele rwzi ongeveer 65% en dit neemt toe naar ongeveer 80% bij 25 mg/l terwijl de verwijdering in de referentiestraat ongeveer 40% is in de doseerperiode van 10 mg/l en 45% in de periode van 25 mg/l.

Figuur 15 is bedoeld om de doseerperiodes met elkaar te vergelijken met medeneming van zoveel mogelijk data. Opgemerkt wordt dat een dergelijk rendement sterk afhangt van de stoffen die worden meegenomen en de prestaties van de specifieke rwzi, in dit geval rwzi Papendrecht. Zo zijn in de PACAS+ lijst naast de probleemstoffen uit het Maasstroomgebied een aantal bijvangststoffen opgenomen en in deze bijvangstselectie zitten alleen stoffen die een verwijdering in de referentiestraat van <80% hebben. Dit beïnvloedt dus al het gemiddeld rendement in de referentiestraat. Ter vergelijking is dezelfde grafiek ook gepresenteerd voor alleen de geanalyseerde stoffen die op de lijst staan van de landelijke hotspotanalyse geneesmiddelen die in opdracht van STOWA is uitgevoerd (STOWA 2017-42). De resultaten hiervan zijn weergegeven Bijlage K. Hieruit volgt dat voor deze stoffen het beeld redelijk vergelijkbaar is met onderstaande Figuur 15, waarbij de rendementen van beide straten iets hoger liggen dan in Figuur 15.

Opgemerkt wordt dat de DOC concentratie en samenstelling ook van invloed kunnen zijn op het verwijderingsrendementen van de microverontreinigingen met poederkool (Stoll, 2015). De DOC concentraties waren echter vergelijkbaar tussen de vier doseerperiodes, zie laatste tabel en grafiek in Bijlage C. In het effluent van de referentiestraat varieerde het DOC gehalte tussen 8,9 en 10,3 mg DOC/l, in de PAK straat tussen 8,2 en 8,9 mg DOC/l. De DOC samenstelling is niet verder onderzocht. De verhouding tussen PAC en DOC liep op van gemiddeld 1 mg PAK/mg DOC tot 2,4 mg PAK per mg DOC.

FIGUUR 15

REKENKUNDIG GEMIDDELDE VAN ALLE GEMETEN VERWIJDERINGSRENDEMENTEN, PER DOSEERPERIODE

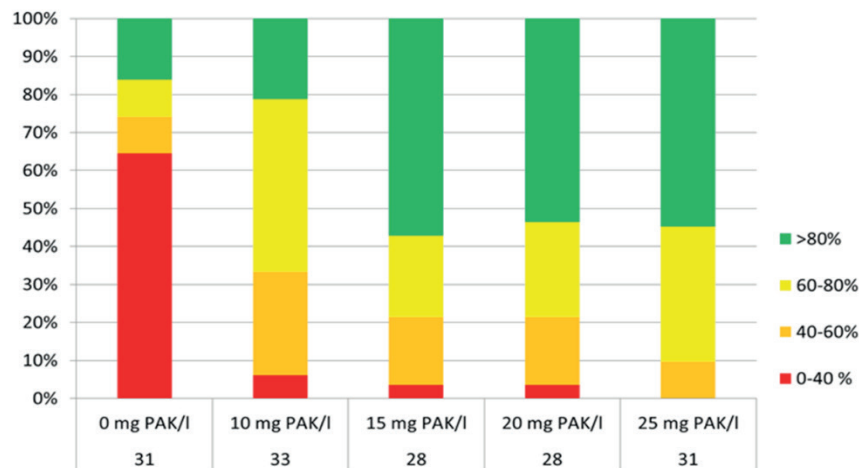


Naast dit algemeen verwijderingsrendement is gekeken naar het aantal stoffen dat verwijderd wordt per rendementsrange (Figuur 16). Hieruit volgt dat bij 10 mg/l PAK in vergelijking tot de referentiestraat het aantal stoffen dat voor minder dan 40% wordt verwijderd sterk

afneemt. Bij een PAK-dosering van 15 mg/l neemt het percentage stoffen met een verwijderingsrendement hoger dan 80% nog substantieel toe, maar blijft bij hogere PAK-doseringen min of meer gelijk. Bij hogere PAK doseringen neemt het aantal stoffen dat voor meer dan 60% wordt verwijderd wel verder toe.

FIGUUR 16

PERCENTAGE VAN AANTAL STOFFEN DAT VERWIJDERD WORDT, PER RENDEMENTS RANGE

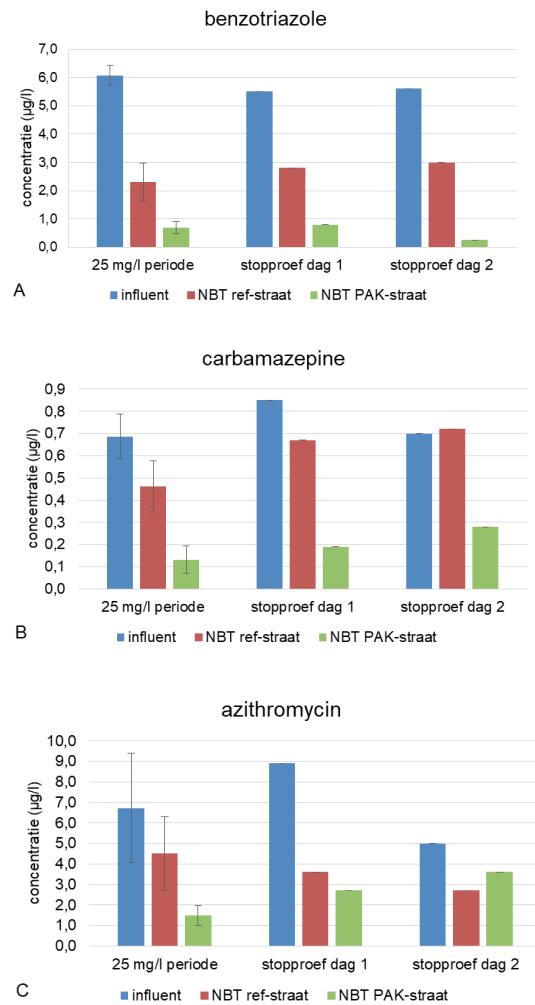


4.5.6 STOPPROEF

In de twee dagen na het stoppen van de PAK dosering aan het eind van de praktijkproef zijn 24-uursmonsters verzameld en geanalyseerd om te bepalen in hoeverre de concentratie microverontreinigingen vlak na een stop van de poederkooldosering weer toeneemt. Uit deze resultaten komt naar voren dat voor de meeste stoffen waar een effect werd gezien met PAK-dosering (stoffen in groep 2) er in deze twee dagen wel een lichte toename in de concentratie was, maar dat over het algemeen een lagere concentratie in de PAK-straat bleef bestaan ten opzichte van de referentiestraat (een voorbeeld hiervan is weergegeven in Figuur 17). Voor 6 van de 21 stoffen in groep 2 (benzotriazole, 4- en 5-methylbenzotriazole, imidacloprid, propranolol en furosemide) is zelfs geen toename in concentratie waargenomen in deze twee dagen (Figuur 17A). Voor 7 stoffen in groep 2 is op dag 2 na het stoppen van de poederkooldosering geen effect van de PAK-dosering meer waargenomen. Azithromycin is hiervoor als voorbeeld weergegeven in Figuur 17C. Clarithromycin en diclofenac behoren ook tot de 7 stoffen waarvan op dag 2 na het stoppen van de poederkooldosering het effect van de PAK weg is. Opvallend is dat voor deze twee stoffen op de tweede dag na het stoppen van de poederkooldosering de concentratie in de PAK-straat ongeveer een factor 2 hoger was dan in de referentiestraat. Hoe het komt dat de concentraties van deze stoffen in de PAK-straat hoger uitkwamen dan in de referentiestraat is onduidelijk. Opgemerkt wordt dat deze twee stoffen gedurende de hele onderzoeksperiode een grote spreiding op de resultaten lieten zien. Het verdient dus aanbeveling om voor deze stoffen meer meetpunten te verzamelen tijdens een volgend onderzoek.

FIGUUR 17

RESULTATEN VAN DE STOPPROEF VOOR DRIE STOFFEN. WEERGEGEVEN IS DE GEMIDDELDE CONCENTRATIE VAN DE STOF TIJDENS DE 25 MG/L PERIODE EN DE CONCENTRATIES 1 EN 2 DAGEN NA HET STOPPEN VAN DE POEDERKOOLDOSERING



4.6 RESULTATEN BREDE SCREENING

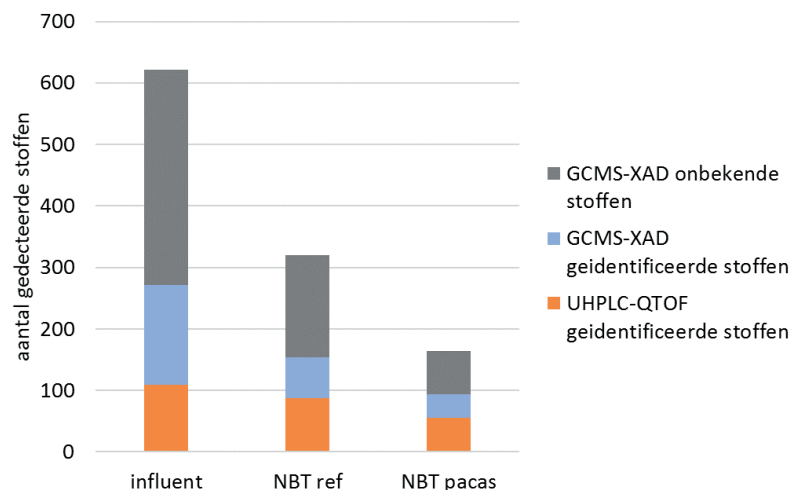
Er is een brede screening uitgevoerd met de 7-daagsmengmonsters genomen in mei in de doseerperiode van 25 mg/l PAK. Voor dit screeningsonderzoek zijn twee analysemethodes gebruikt: GSMS-XAD en UHPLC-QTOF. Over het algemeen kunnen met de GCMS-XAD analyse met name apolaire (hydrofobe) stoffen worden aangetoond en met UHPLC-QTOF de meer polaire (hydrofiële) stoffen. Tussen beide analysemethodes zit ook een zekere overlap. Met deze twee analysemethodes gezamenlijk kan een groot aantal stoffen worden gedetecteerd. Op deze manier kan een breder beeld worden verkregen van het aantal stoffen dat aanwezig was in de monsters ten opzichte van bijvoorbeeld de analyse van alleen de PACAS-stoffen. Opgemerkt wordt dat niet alle stoffen die in het water aanwezig kunnen zijn met deze methodes kunnen worden gemeten. Alleen een deel van alle in het water aanwezige stoffen kan worden gedetecteerd.

Het screeningsonderzoek leverde een lijst met stoffen op die deels konden worden geïdentificeerd door Het Waterlaboratorium. Bij de GCMS-XAD analyseresultaten zijn de niet-geïdentificeerde stoffen ook mee gerapporteerd, bij de UHPLC-QTOF analyseresultaten is dit niet het geval. De bibliotheken die gebruikt worden om de stoffen te identificeren, worden steeds verder uitgebreid, en dit biedt de mogelijkheid om voor stoffen die in de toekomst aan

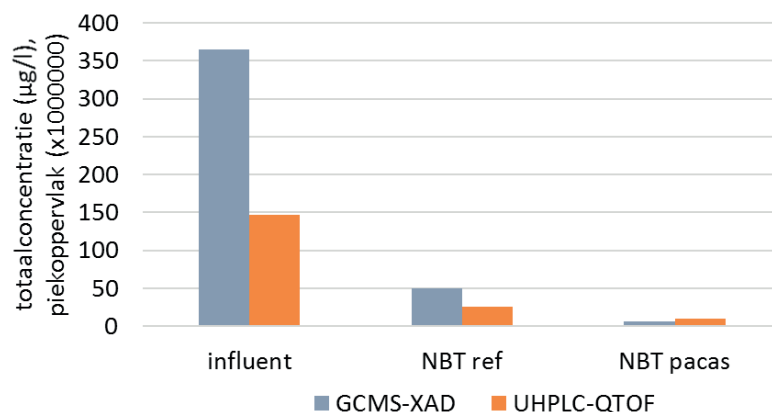
de bibliotheken worden toegevoegd, achteraf alsnog na te gaan of deze ook in deze PACAS-monsters aanwezig waren en zo ja, of er verschillen zijn met en zonder poederkooldosering.

De resultaten van de analyses zijn samengevat in Figuur 18 en Figuur 19. Hieruit volgt dat met de dosering van 25 mg PAK /l het aantal stoffen en de totaalconcentratie van de gerapporteerde stoffen sterk kan worden verlaagd. Met beide analysemethodes is in het effluent van de PAK-straat een kleiner aantal stoffen aangetroffen en een lagere totaalconcentratie dan in de referentiestraat. De PAK-dosering heeft dus een effect gehad op de concentratie van zowel de apolaire als de meer polaire stoffen. Tevens bevestigen deze resultaten het beeld van de analyseresultaten van PACAS-stoffen, dat voor een groot aantal stoffen de concentratie van microverontreinigingen met PACAS kan worden verlaagd. Daarnaast zijn twee stoffen gevonden die om praktische redenen in dit project niet geanalyseerd zijn: de geurstof galaxolide en de brandvertrager TCPP (propanol, 1-chloro-, phosphate (3:1)). Met dit screeningsonderzoek kan voor deze stoffen toch een indicatie worden gegeven wat het effect van PACAS is. In het effluent van de PAK-straat was de concentratie van deze stoffen lager dan in de referentiestraat (factor 4 lager voor galaxolide en factor 1,8 lager voor TCPP).

FIGUUR 18 AANTALLEN STOFFEN DAT IN HET SCREENINGSONDERZOEK MET GCMS-XAD EN UHPLC-QTOF IS GEDETECTEERD. VOOR UHPLC-QTOF GELDT DAT ALLEEN DE GEÏDENTIFICEERDE STOFFEN ZIJN GERAPPORTEERD. DOSEERPERIODE: 25 MG PAK/L



FIGUUR 19 TOTAALCONCENTRATIE VAN ONBEKENE EN BEKENE STOFFEN DIE MET GCMS-XAD SEMIKWANTITATIEF ZIJN GEMETEN (G/L) EN HET TOTAALPIEKOPPERVLAK VAN GEÏDENTIFICEERDE STOFFEN DIE MET UHPLC-QTOF ZIJN GEMETEN. HET PIEKOPPERVLAK IS HIERBIJ ALS MAAT GENOMEN VOOR DE CONCENTRATIE. DOSEERPERIODE: 25 MG PAK/L



4.7 RESULTATEN BIOASSAYS

Waternet en STOWA hebben de SIMONI-methode ontwikkeld (slimme integrale monitoring, het toxicologie-spoor van de Ecologische Sleutelfactor Toxiciteit), om de risico's van organische microverontreinigingen voor het ecosysteem te bepalen. Bij deze methode wordt gebruikgemaakt van effectmetingen met levend materiaal (bioassays). Het is bekend dat door lozing van effluënten van rwzi's milieurisico's op kunnen treden. Het doel van het toepassen van de effectmetingen naast chemische analyses in het huidige onderzoek is om de invloed van poederkooldosering in het actief slibstelsysteem van rwzi Papendrecht op de ecologische risico's van de effluentlozing te analyseren. De invloeden van deze aanvullende zuiverings-technologie op de milieukwaliteit is bepaald met de SIMONI-risicoanalyses van organische microverontreinigingen met behulp van bioassays. De integrale rapportage van de analyse is gepresenteerd in Bijlage K.

Op basis van effectmetingen met 14 bioassays zijn ecologische risico's in beeld gebracht. De bioassay resultaten die in de waterextracten werden gemeten zijn teruggerekend naar waterconcentraties en vergeleken met de effectsignaalwaarden (ESW) voor mogelijke ecologische risico's. In alle monsters van beide rwzi-effluënten werden overschrijdingen van de effectsignaalwaarden (ESW) voor specifieke bioassay effecten waargenomen. De effectsignaalwaarden zijn indicatoren van mogelijke ecologische risico's. Er werden echter geen ESW-overschrijdingen waargenomen bij de bioassays voor algemene toxiciteit op bacteriën, algen, watervlooien en celkweek. De meeste ESW-overschrijdingen werden gevonden als gevolg van hormoonverstoring (ER, GR en anti-AR), antibiotica effecten, dioxine- en PAK¹-specifieke effecten (DR en PAH), oxidatieve stress door reactieve stoffen (Nrf2) en effecten op het detoxificatie metabolisme (PXR). Bij vergelijking van de bioassay resultaten van het effluent van rwzi Papendrecht met meetwaarden van oppervlaktewateren uit eerder SIMONI onderzoek (concentratie met passieve samplers) blijkt dat ESW-overschrijdingen substantieel hoger zijn voor glucocorticoïde activiteit (GR CALUX), antibiotica effecten, oxidatieve stress door reactieve stoffen (Nrf2 CALUX) en pregnaan X receptor gemedieerde detoxificatie (PXR CALUX) en in mindere mate dioxine-specifieke detoxificatie (DR CALUX). Met uitzondering van de laatstgenoemde zijn het allemaal bioassays die een respons geven op stoffen als medicijnen en gewasbeschermingsmiddelen.

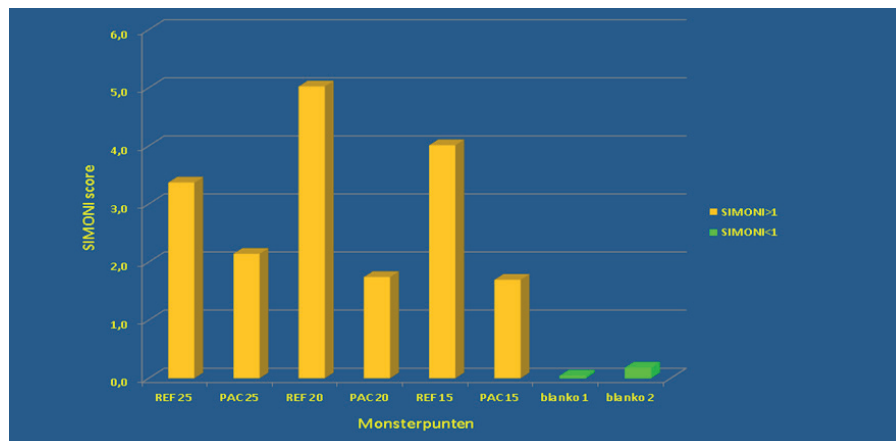
Met uitzondering van de estrogene activiteit werd bij alle bioassays na de poederkooldosering een duidelijke afname van het effect gevonden. De afname van de effecten door poederkooldosering was het meest prominent bij de bioassays voor antibiotica effecten en PXR CALUX, gevolgd door Nrf2 CALUX, GR CALUX en DR CALUX. Dit zijn juist de bioassays waarbij het effluent van de rwzi Papendrecht zich onderscheidde door hogere ESW-overschrijdingen ten opzichte van die van oppervlaktewater.

Alle bioassay resultaten zijn verwerkt in een totaal SIMONI-score, een maat voor de totale milieurisico's. Voor een beoordeling van de milieukwaliteit van oppervlaktewater op basis van bioassay resultaten worden SIMONI-scores hoger dan 1 beschouwd als indicatoren voor verhoogde ecologische risico's door organische microverontreinigingen. Opgemerkt dient te worden dat dit nog geen absoluut oordeel is, omdat de methodiek nog in ontwikkeling is. Bovendien is er in het PACAS demonstratieproject bewust voor gekozen om een andere opwerkingsmethode te gebruiken. In de onderstaande figuur zijn de SIMONI-scores van de verschillende monsters weergegeven in de referentiestraat zonder poederkooldosering en met doseringen van 25, 20 en 15 mg poederkool/l.

1 PAK verwijst hier naar polycyclische aromatische koolwaterstoffen

FIGUUR 20

INVLOED VAN POEDERKOOLDOSERING (25, 20 EN 15 MG POEDERKOO/L) OP DE SIMONI-SCORES VOOR MILIEURISICO'S VAN RWZI EFFLUENTEN; ORANJE = VERHOOGD ECOLOGISCH RISICO (SIMONI >1); GROEN = LAAG RISICO. SIMONI SCORES VAN HET EFFLUENT VAN DE PAK-STRAAT EN REFERENTIESTRAAT (GEEL) EN DE BLANCOBEPALING (GROEN) REF = EFFLUENT REFERENTIESTRAAT EN PAC = EFFLUENT PAK-STRAAT



Op basis van het effectgerichte onderzoek met de SIMONI-methode blijkt dat de milieuri-sico's van organische microverontreinigingen in het effluent van rwzi Papendrecht duidelijk afnemen na de dosering van poederkool. De afname van de overall toxiciteit (SIMONI-score) na toediening van 25, 20 of 15 mg poederkool per liter was respectievelijk 36%, 65% en 58%.

De toxiciteit op basis van de SIMONI-score was ook na de poederkool dosering nog hoger dan 1, wat indicatief is voor een verhoogd ecologisch risico door microverontreinigingen (zie echter ook het voorbehoud welke is aangegeven in de bijgevoegde rapportage van de bioassays). De SIMONI methode met ESW is gekalibreerd met concentrering via passieve samplers. Om de juiste achtergrondwaarden van de bioassay batterij bij de gebruikte XAD concentrering te bepalen is het ook nodig om deze methodiek uit te voeren op een aantal locaties met een goede ecologische status. Mogelijk worden de ESW voor een aantal bioassays daardoor aangepast, waardoor de SIMONI-score kan veranderen. Dit zal vooral invloed kunnen hebben op de ESW die voor een belangrijk deel zijn bepaald met de bioassay achtergrondwaarden (anti-AR, PPAR γ , Nrf2 en PXR CALUX). De laatste twee bioassays hebben een significant effect op de totaal SIMONI scores van de effluents in deze PACAS-pilot.

Voor een uitgebreide toelichting op de uitgevoerde bioassays, de resultaten en de conclusies wordt verwezen naar de separate rapportage "SIMONI analyse effectmetingen microverontreinigingen rwzi's", dat integraal is opgenomen in Bijlage L.

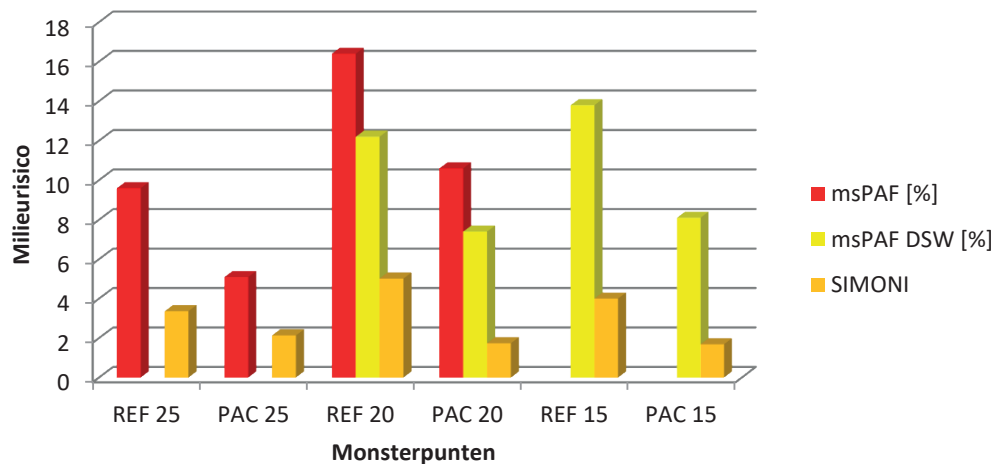
4.8 VERGELIJKING EFFECTMETINGEN MET DE CHEMISCHE ANALYSES

De resultaten van de chemische analyses van de monsters waarmee de effectmetingen zijn uitgevoerd laten een vergelijkbaar beeld zien als de bioassays: de effluentconcentraties van de meeste stoffen zijn lager na de dosering van poederkool. Met de chemische data werd een analyse van de toxische druk uitgevoerd, volgens het chemie-spoor van de Ecologische Sleutelfactor Toxiciteit (STOWA, 2016). Met deze modelberekening is de msPAF (meer-stoffen Potentieel Aangetaste Fractie) bepaald (zie Figuur 21), die een indicatie geeft van het percentage van de waterdieren die een nadelig effect kunnen ondervinden van het chemische mengsel. Bij de proef met een kooldosering van 20 mg/l nam de msPAF af van 16,4% naar 10,6%, terwijl de msPAF na kooldosering van 25 mg/l afnam van 9,6% naar 5,1%. Ook in het extract na XAD concentrering (omgezet naar Dutch Standard Water, DSW) zijn bij twee bemon-

steringen chemische analyses uitgevoerd. Bij de proef met een kooldosering van 15 mg/l nam de msPAF af van 13,8 % naar 8,1%, terwijl de msPAF na kooldosering van 20 mg/l afnam van 12,2% naar 7,4%. De voorlopige grenswaarden van de msPAF zijn 0,5% voor risico's op chronische effecten (langdurige blootstelling) en 10% voor een acuut effect (korte blootstelling) op de biodiversiteit. De grenswaarde voor mogelijke chronische effecten werd in alle monsters overschreden, terwijl de grenswaarde voor acute effecten in zowel de PAK als de referentiemonsters van de 20 mg/l dosering werd overschreden. In de DSW extracten zien we dat bij de 15 en 20 mg/l doseringen de referentiemonsters boven de acute grenswaarde liggen, terwijl de PAK-monsters deze grenswaarde niet overschrijden.

FIGUUR 21

VERGELIJKING VAN DE MILIEURISICO'S VOLGENS DE CHEMIE-SPOOR EN HET TOXICOLOGIE-SPOOR VAN DE ECOLOGISCHE SLEUTELFACTOR TOXICITEIT (ESF-TOX)*



* SIMONI > 1 en msPAF > 0,5% zijn indicatief voor chronische milieurisico's en msPAF > 10% is indicatief voor een acuut milieurisico. De msPAF van de monsters genomen tbv de bioassays in de doseerperiode van 15 mg/l PAK, en de msPAF van de DSW-monsters van de 25 mg/l doseerperiode konden niet worden berekend (geen chemische analyses beschikbaar).

Uit de resultaten van de msPAF analyses blijkt dat het percentage potentieel aangetaste waterorganismen voor meer dan 95% werd bepaald door twee geneesmiddelen, het plasmiddel furosemide en het antibioticum azitromycine. De stof furosemide werd echter niet aangetroffen in het XAD extract, dus zal niet meetbaar zijn in de bioassays. In het XAD extract werd echter een hogere concentratie claritromycine gevonden, die een significante bijdrage aan de msPAF DSW waarden levert. Azitromycine en claritromycine zijn beide antibiotica van de macroliden klasse. Zowel bij de chemische analyses als bij de antibiotica bioassay werd een afname waargenomen na de doseringen van poederkool. De beperking van de msPAF analyse van de toxische druk is dat deze sterk afhankelijk is van het aantal stoffen waarvan de concentraties bekend zijn. Omdat bij de SIMONI analyse alle stoffen in het XAD extract in meer of mindere mate worden meegenomen voor de risicoanalyse zijn de twee sporen niet één op één vergelijkbaar, maar geven ze aanvullende informatie. De sterk verhoogde responsen van de PXR en de Nrf2 CALUX bioassays worden bijvoorbeeld veroorzaakt door een breed scala aan organische microverontreinigingen, waarvan de meesten niet chemisch zijn geanalyseerd.

4.9 DISCUSSIE

Uit de PACAS-pilot blijkt dat poederkooldosering de concentratie van een groot aantal microverontreinigingen in het effluent kan verlagen, en daarmee het verwijderingsrendement ervan verhogen.

Op stofniveau is opgevallen dat de spreiding in de gemiddelde verwijderingsrendementen voor een aantal stoffen in groep 2 kleiner is met PAK-dosering dan zonder PAK. Dit wijst erop dat de verwijdering met poederkooldosering ook constanter is voor die stoffen.

De mate van verwijdering verschilt per stof. Ook zijn er stoffen waarvan geen effect van PAK-dosering op de verwijdering is waargenomen: de stoffen in groep 3 (guanylureum en dalapon).

Dat er verschil is tussen het verwijderingsrendement in stoffen is conform de verwachting, want in de PACAS-selectie zitten stoffen met verschillende stoffeigenschappen, die hierbij bepalend zijn. De log D waarde van een stof geeft een indicatie van de hydrofobiciteit van een stof bij een bepaalde pH, en kan worden gebruikt om een eerste inschatting te maken of de stof goed zal adsorberen. Bij een log D waarde hoger dan 2 wordt verwacht dat de stof met actief kool efficiënt kan worden verwijderd (Ternes 2006). Uit de log D waarden in Tabel 15 volgt dat guanylureum (groep 3, geen verwijdering met PACAS) een lage, negatieve log D waarde heeft. Sommige stoffen in groep 2 (wel een extra effect van PAK-dosering) hebben een hogere log D waarde, maar dit geldt niet voor alle stoffen. Er is geen relatie gevonden met de log D waarden en de stoffen in groep 2. Naast de log D waardes lijken ook andere stoffeigenschappen een rol te spelen (zie bijv. Ternes, 2006 en Ridder, 2012).

TABEL 15 LOG D WAARDES BIJ PH 7 VAN DE PACAS-STOFFEN (BRON: CHEMICALIZE.ORG)

	PACAS-stof	log D bij pH 7
Groep 1	acesulfaam	-1,5
>80% verwijdering in referentiestraat	acetylsulfamethoxazol	0,1
	bisphenol-A	4,0
	DEET	2,5
	hydroxy-ibuprofen	
	ibuprofen	1,7
	metformine	-5,7
Groep 2A	benzotriazole	1,3
Gedeeltelijke verwijdering in de referentiestraat (40-80%) en verhoogde verwijdering met PACAS (+10-40%)	sulfamethoxazol	0,1
	Groep 2B	4-methylbenzotriazole
Geen tot weinig verwijdering in de referentiestraat (<40%) en verhoogde verwijdering met PACAS (+40-90%)	10,11-transdiolcarbamazepine	
	azithromycine	-2
	carbamazepine	2,8
	metoprolol	-0,8
	sotalol	-2,5
Groep 2C	diuron	2,5
Wel effect PACAS maar bijdrage moeilijk te kwantificeren	imidacloprid	0,7
	clarithromycin	1,8
	diclofenac	1,4
	Groep 3	guanylureum
<80% verwijdering in de referentiestraat en geen extra verwijdering door PACAS		

	PACAS-stof	log D bij pH 7
Groep 4	ampa	-2,7
Bijdrage van PACAS aan de verwijdering van de stof kan niet worden bevestigd	DEHP	8
	glyfosaat	-6,9
	Iopromide	-0,4
	MCPA	-0,9
	mecoprop	-0,3
	triisobutylfosfaat	
	trimethoprim	0,9

4.9.1 VERGELIJKING MET ANDER ONDERZOEK

In Zwitserland is de eerste pilot uitgevoerd met het doseren van poederkool in het actiefslib-systeem. Deze pilot vond plaats op rwzi Flos in Wetzikon. Deze middelgrote rwzi verwerkt ongeveer 12.000 m³/d en kent vier straten. Het PAK werd gedoseerd in een concentratie van 11 en 18 mg/l in de nabeluchttingszone van twee straten, die samen 1/3 van het totaaldebiet behandelden. De DOC was in de nabeluchttingszone met 7-9 mg/l iets lager dan het effluent van rwzi Papendrecht (8-10 mg/l), maar toch nog redelijk vergelijkbaar.

Vier keer werd bij droogweeraanvoer twee opeenvolgende dagen 24-uursdebietproportionele monsters genomen en geanalyseerd. Uit de resultaten volgde dat bij 18 mg/l de stoffen carbamazepine, diclofenac, benzotriazole, methylbenzotriazol, clarithromycin en de combinatie sulfamethoxazole en acetylsulfamethoxazole voor meer dan 80% kunnen worden verwijderd. Bij 11 mg/l werden diclofenac, clarithromycin en carbamazepine minder dan 80% verwijderd maar wel voor tenminste 60%. Daarnaast werd metoprolol, die alleen bij 11 mg/l PAK was geanalyseerd, voor meer dan 80% verwijderd (Stoll 2015). Hieronder een korte vergelijking van de resultaten tussen beide onderzoeken op stofniveau:

- Benzotriazole werd in beide rwzi's in vergelijkbare concentraties in het influent aangetroffen. In beide referentiestraten werd gedeeltelijke verwijdering van de stof waargenomen. In de Zwitserse pilot werd bij 18 mg/l een verwijdering met PAK van ongeveer 90% waargenomen. In het PACAS-project lag de gemiddelde verwijdering bij 20 mg/l in de PAK-straat ook rond de 90% (over het algemeen werd een verwijdering van 80-90% waargenomen bij 15-25 mg/l).
- Voor methylbenzotriazole geldt dat in de Zwitserse situatie de verwijdering tenminste 90% was en in het PACAS-project werd voor zowel 4-methylbenzotriazol als 5-methylbenzotriazol een verwijdering van 80-90% gehaald in de PAK-straat.
- In het PACAS-project was de verwijdering van carbamazepine in de PAK-straat ongeveer 60% bij 10 mg/l en 70-80% bij 15-25 mg/l. Dit was iets lager dan de 70% die werd gehaald in de Zwitserse metingen bij 11 mg/l. In die pilot werd carbamazepine ook voor iets meer dan 80% verwijderd bij 18 mg/l. Opgemerkt wordt dat de influentconcentraties van carbamazepine in rwzi Papendrecht duidelijk hoger waren (0,5-0,7 µg/l in dit onderzoek en 0,1-0,3 µg/l in het Zwitserse onderzoek). Het is niet duidelijk of dit nog een effect had op de waargenomen verwijderingsrendementen.
- De concentraties van sulfamethoxazol en acetylsulfamethoxazole waren in de Zwitserse pilot samengevoegd. Als dit ook voor dit onderzoek wordt gedaan, dan was de verwijdering van deze twee stoffen gezamenlijk 70-90% voor zowel de referentiestraat als de PAK-straat, in de Zwitserse pilot was de verwijdering tenminste 80% in de PAK-straat en tenminste 70% in de referentiestraat.
- Metoprolol werd voor iets meer dan 80% verwijderd in de Zwitserse pilot bij 11 mg/l PAK en rond de 80% in het PACAS-project bij 10 mg/l.
- In het PACAS-project kon voor de stoffen diclofenac en clarithromycin door spreiding in

de meetresultaten het effect van de PAK dosering niet exact worden vastgesteld. In de Zwitserse pilot werd voor diclofenac en clarithromycin wel duidelijk een effect gemeten bij 11 en 18 mg/l. Bij 11 mg/l werden ze beide voor 60% verwijderd en bij 18 mg/l voor tenminste 80%, terwijl er weinig verwijdering in de referentiestraat was.

De resultaten van de meeste stoffen in dit onderzoek op de rwzi Papendrecht (te weten: benzotriazole, methylbenzotriazole, carbamazepine, sulfamethoxazol+acetylsulfametoazol en metoprolol) zijn over het algemeen dus goed vergelijkbaar met de Zwitserse pilot. Soms was het verwijderingsrendement in de Zwitserse pilot net iets hoger, maar gezien de meetonzekerheden en het feit dat de beide pilots op andere rwzi's zijn uitgevoerd, kan over het algemeen worden geconcludeerd dat er geen grote verschillen waren. Voor diclofenac en clarithromycin waren de verschillen wel groter.

De DOC concentraties in beide onderzoeken waren redelijk vergelijkbaar met elkaar. De verwachting is dat de verhouding PAK / DOC van invloed is op de bijdrage van de poederkool aan het verwijderingsrendement van microverontreinigingen in verband met competitie tussen sorptie van microverontreinigingen en ander organisch materiaal. Doordat de gemeten DOC concentraties in beide onderzoeken vergelijkbaar waren kunnen hierover echter geen conclusies worden getrokken. Uit de literatuur volgt wel dat de concentratie en samenstelling van het opgelost organisch materiaal in het rwzi effluent van invloed zijn op de efficiëntie van de actiefkool voor de verwijdering van microverontreinigingen (Hu, 2016 en Stoll *et al.*, 2015)

In het PACAS-project is ten opzichte van de Zwitserse pilots een groter aantal analyses op microverontreinigingen uitgevoerd. Uit deze analyses blijkt, duidelijker dan in de Zwitserse pilot, dat er altijd een zekere spreiding zit op de verwijderingsrendementen en dus ook op de bijdrage van PAK aan de verwijdering van een stof. De grootte van deze spreiding is mede afhankelijk van de specifieke stof. Bij de interpretatie van de verwijderingsrendementen in dit project is gebleken dat voor een paar stoffen de variatie meer dan 30% was (met name voor enkele stoffen in groep 2C en 4). De spreiding in de verwijderingsrendementen kan worden veroorzaakt door twee factoren die vooralsnog niet apart gekwantificeerd kunnen worden:

- De daadwerkelijke variatie in verwijderingsrendement en de prestaties van de referentiestraat;
- De onnauwkeurigheden van de analysemethoden. Chemische analyse van microverontreinigingen en bioassays in afvalwater en rwzi-effluent is een grote uitdaging door de lage concentraties, de lastige matrix en complexe stoffeigenschappen. Van 67% van de in dit rapport beschouwde componenten rapporteert het laboratorium met een juistheid tussen 90% en 110% (zie ook bijlage L).

Bij de interpretatie van de verwijderingsrendementen van de microverontreinigingen in rwzi's dient dus altijd rekening te worden gehouden met de aanwezigheid van een zekere spreiding op de resultaten.

5

BEHEERASPECTEN VAN HET WERKEN

MET PAK

Het doseren van poederkool in een rioolwaterzuivering is voor de Nederlandse waterschappen relatief nieuw, zeker in de toepassing voor verwijdering van microverontreinigingen uit stedelijk afvalwater. Voorafgaand aan de pilot was het daarom onduidelijk welke operationele aspecten maatgevend zijn bij het doseren van poederkool. In industriële toepassingen is er al langer ervaring met het werken met poeder(kool)s, en bij de waterschappen is ook het werken met bijvoorbeeld poedervormig poly elektrolyt voor slibverwerking geen onbekende. Desondanks waren er nogal wat vragen over het werken met poederkool:

- wat zijn de risico's op stofexplosie;
- hoe is poederkool te verwerken als er sprake is geweest van lekkage;
- is poederkool praktisch in te zetten in een rioolwaterzuivering, of komt daar nieuwe en complexe techniek bij kijken.

Dit hoofdstuk beschrijft de ervaringen met het werken met poederkool.

5.1 VERTAALBAARHEID NAAR FULL SCALE

Het hart van de gebruikte doseerinstallatie was opgebouwd volgens hetzelfde principe en met deels dezelfde onderdelen als een full-scale poederkooldosering zoals die bijvoorbeeld is toegepast op de rwzi Sindelfingen (250.000 ie.). Om de installatie geschikt te maken voor de gehele aanvoer van de rwzi Papendrecht, hoeft bijvoorbeeld alleen een grotere doseerschroef geïnstalleerd te worden. In die zin was de installatie dus representatief en zijn ook de ervaringen grotendeels vertaalbaar naar eventuele full scale toepassing op grotere rwzi's.

5.2 VEILIG WERKEN MET POEDERKOOL

De belangrijkste risico's van het werken met poederkool in deze toepassing zijn lekkage en stofexplosie. Het opruimen van actiefkool na een lekkage kan arbeidsintensief zijn vanwege de kleine deeltjesgrootte. Het werken met poederkool is niet gevaarlijk, actiefkool op zichzelf is niet toxisch. Een groot voordeel van de gebruikte doseerinstallatie was dat de poederkool niet vanuit big bags werd gevoed, maar vanuit gesloten stalen voorraadvaten met een volume van 1,5 m³. Hierdoor kon er geen poederkool vrijkomen bij bijvoorbeeld het aanvullen van het voorraadvat. De mogelijke blootstelling voor bedienend personeel werd hiermee tot een minimum beperkt. Het ontwerp van de doseerinstallatie was zodanig dat stofexplosie niet op kan treden. Voor een full scale toepassing wordt poederkool vanuit een silo gedoseerd, die zodanig gedimensioneerd kan worden dat kooltransporten slechts enkele malen per jaar nodig zijn. Ook hier geldt dat het bevoorraden kan gebeuren met gesloten systemen, zodat blootstelling aan actiefkool niet plaats vindt. De full scale installa-

ties die in Duitsland in gebruik zijn, zijn volgens de Duitse normen getest en gecertificeerd op explosieveiligheid.

5.3 OPTIMALE DOSEERCONDITIES

De inrichting van de doseerunit met tussenvoorraadvat, weegunit en doseerschroef geeft garantie op een nauwkeurige dosering. Het tussenvoorraadvat werd telkens gevuld met een bepaald volume, waarna met een weegschaal een bekend gewicht werd onttrokken. Door de slimme software van de doseerschroef werd de te doseren hoeveelheid poederkool nauwkeurig gestuurd. In de eerste periode moest bijvoorbeeld tot circa 0,8 gram PAK per seconde worden gedoseerd en opgelost in water. Door de toegepaste combinatie van volumetrische en gravimetrische dosering werd een nauwkeurigheid van +/- 0,1 mg PAK/l bereikt.

De poederkool werd met gedroogde perslucht intermitterend 'opgeschud', waardoor de kool droog bleef en niet kon inklinken. Op deze manier bleef het vochtgehalte van de gedoseerde kool laag, zodat echt alleen kool werd gedoseerd, wat tot een lager koolverbruik leidt.

5.4 PLUG AND PLAY

De AK-DOS doseerinstallatie van Sülzle+Kopf die in het PACAS onderzoek is gebruikt, is zeer effectief en efficiënt om poederkool in actiefslib te doseren. De installatie werd per as aangevoerd en kon als plug-and-play module in gebruik genomen worden. Het aantal storingen is beperkt gebleven tot circa 10 in een onderzoeksperiode van één jaar, waarvan de meeste een direct gevolg waren van de kleinschaligheid van deze proef. In full scale zouden deze storingen niet kunnen optreden. Deze ervaring hebben we bevestigd gekregen door de operators van de doseerinstallatie op de rwzi Sindelfingen die nu ruim 3 jaar in gebruik is. In een full scale installatie met dosering uit een grotere voorraadsilo wordt geadviseerd om een extra PAK-filtervoorziening tussen voorraadsilo en doseerunit te plaatsen. Hiermee zijn de achterliggende procesdelen beschermd en worden procesverstoringen door verontreinigingen in de poederkool voorkomen.

Bij toepassing van een voorraadsilo (in plaats van de voorraadvaten zoals die in dit onderzoek zijn gebruikt) is het aantal handelingen bij de installatie tot vrijwel nul gereduceerd. Met één controleronde per week kan de installatie bedreven worden.

6

WERKING VAN DE RWZI TIJDENS HET DOSEREN VAN POEDERKOOL

In de aanloop naar het onderzoek is een aantal vragen geformuleerd over de mogelijke interactie tussen de poederkool en de rwzi. Het ging om de volgende aspecten.

- verwijdering van stikstof en fosfaat
- slibbezinkingseigenschappen
- slibverwerking
- (meet-)apparatuur

In de loop van het onderzoek is niets gebleken van enige nadelige invloed op deze aspecten, zie ook de volgende paragrafen. Voor de slibgerelateerde aspecten is zelfs een lichte verbetering vastgesteld. Omdat de verschillen tussen de straten zo klein waren is veel van de informatie als referentie opgenomen in Bijlage C. In het volgende wordt kort ingegaan op de nutriëntenverwijdering, de slibeigenschappen en onderzoek naar PAK in het effluent.

6.1 VERWIJDERING VAN STIKSTOF EN FOSFAAT

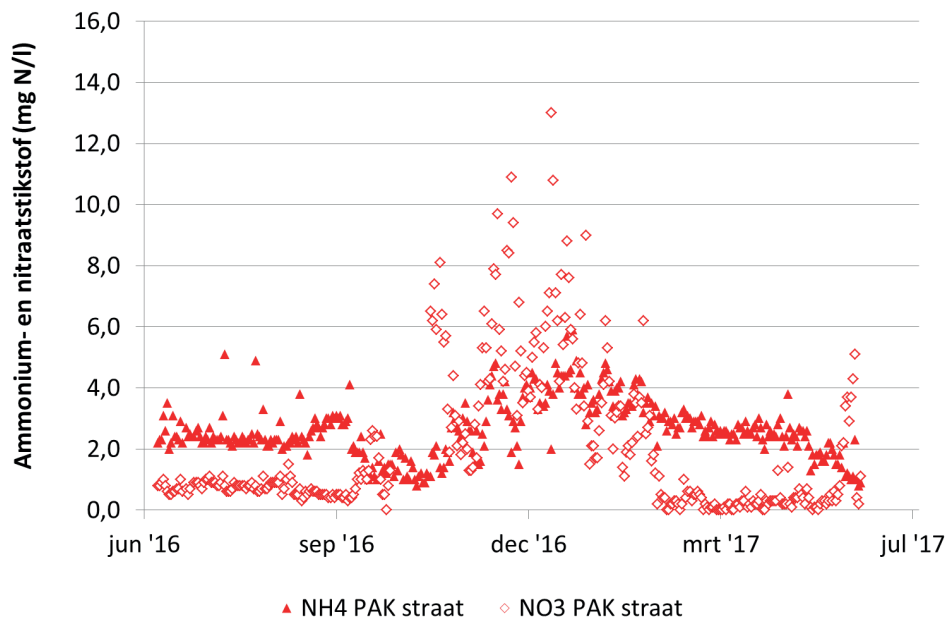
Tijdens de gehele proefperiode op rwzi Papendrecht is het presteren van de rwzi gemonitord. Hierin zijn telkens de condities in en het presteren van de PAK-straat vergeleken met die van de referentiestraat. Ter referentie is in Bijlage C de effluentkwaliteit van de rwzi gepresenteerd van juli 2015, ruim vóór het PACAS onderzoek, tot juli 2017, na het PACAS onderzoek. Gedurende de gehele proefperiode zijn de concentraties fosfaat en stikstof in het gezamenlijk effluent van beide straten ruim binnen de normen gebleven. In Figuur 22 en Figuur 23 zijn de concentraties ammonium- en nitraatstikstof tijdens het PACAS onderzoek per straat gepresenteerd. De totaal fosfaatconcentraties zijn in Bijlage C opgenomen.

Het ammoniumgehalte in beide straten is gedurende de onderzoeksperiode ongeveer gelijk. In de nitraatgehalten is tijdens de laatste doseerperiode een groter verschil te zien: ca. 5 mg/l meer totaalstikstof in de referentie-straat dan in de PAK-straat. Het fosfaatgehalte in de PAK straat is dan beduidend lager dan in de referentiestraat ca. 1,5 mgP/l. Uit de trending van het energieverbruik in deze periode (zie Bijlage C) concluderen we dat er in deze periode iets overbelucht is, wat de verhoogde stikstof en fosfaatwaarden verklaart.

In de gehele onderzoeksperiode zien we een iets verlaagd fosfaatgehalte in het effluent van de PAK straat ten opzichte van de referentiestraat. In de periode november 2016 tot en met april 2017 zijn de gemiddelde gehalten respectievelijk 0,16 mg P/l in de PAK-straat en 0,43 mg P/l in de referentiestraat. Om zeker te zijn dat er geen verschillen in slibactiviteit tussen beide straten optreden, zijn nitrificatie en P-afgifte testen uitgevoerd. Er werden hierbij geen significante verschillen in nitrificatiesnelheden of P-afgifte vastgesteld.

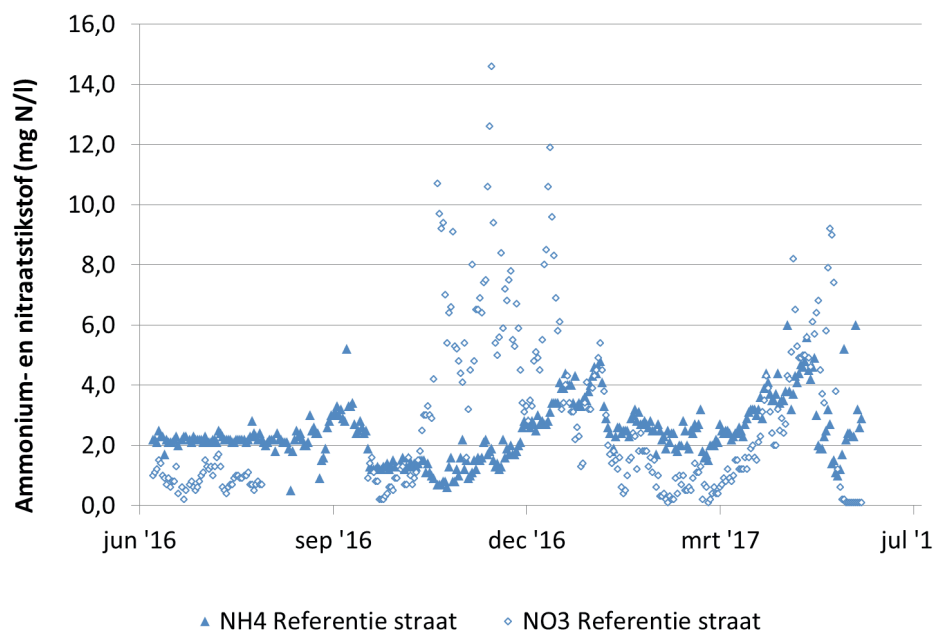
FIGUUR 22

AMMONIUM- EN NITRAATSTIKSTOF IN PAK-STRAAT TIJDENS HET PACAS ONDERZOEK



FIGUUR 23

AMMONIUM- EN NITRAATSTIKSTOF IN REFERENTIESTRAAT TIJDENS HET PACAS ONDERZOEK

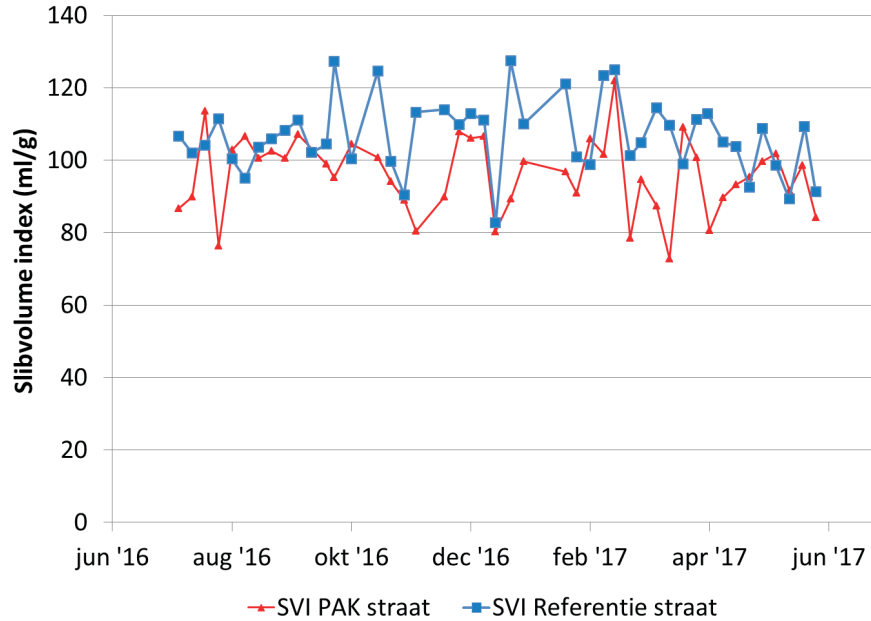


6.2 SLIBBEZINKING

Er is een verschil zichtbaar in de slibvolumeindex van beide straten, zie Figuur 24. Op een paar meetpunten na was de SVI in de PAK-straat telkens lager dan in de referentiestraat. De PAK-straat heeft gedurende de onderzoeksperiode gemiddeld een SVI van 96 ml/g, dat is 11 ml/g lager dan de gemiddelde SVI in de referentiestraat. In de afgelopen jaren was er geen structureel verschil in slibvolumeindex tussen beide straten. Dit beeld wordt bevestigd door een verlaging van de slibspiegel in de nabezinktank van de PAK-straat (zie Bijlage C). Gedurende het hele onderzoek is de slibspiegel in de nabezinktank van de PAK straat lager geweest dan in de referentiestraat, met uitzondering van een periode van 14 dagen in mei, waarin het drogestofgehalte in de referentiestraat te laag was. Tijdens de periode 4 (dosering van 25 mg/l) is ook in een bekersglasproef visueel vastgesteld dat het slib van de PAK straat sneller bezonk.

FIGUUR 24

VERLOOP VAN SLIBVOLUMEINDEX GEDURENDE DE PROEFPERIODE

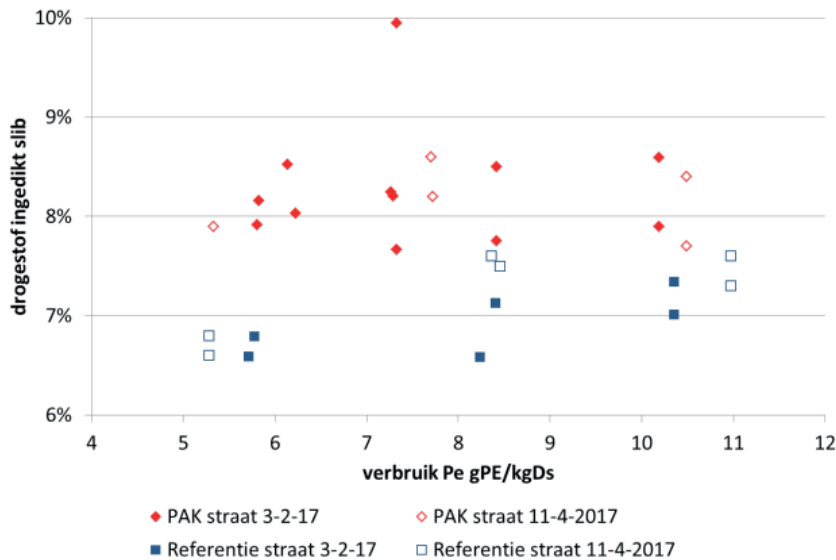


6.3 RESULTATEN VAN INDIKKING- EN ONTWATERINGSTESTEN

In Figuur 25 zijn de resultaten van de beide indikproeven weergegeven, voordat het slib wordt samengeperst tot een koek. Het slib uit de PAK-straat heeft na indikking telkens een hoger drogestofgehalte dan het referentieslib. Bij de PE-dosering van 5 tot 6 gram PE/kg DS is het verschil het grootst, het drogestofgehalte is dan met 7,8 – 8,8% circa 1,5% hoger dan dat van het slib uit de referentiestraat. Verder is te zien dat het PAK slib minder sterk reageert op een verhoging van de PE-dosering. Het drogestofgehalte van het referentieslib neemt toe van 6,5 à 6% tot 7 à 7,5% bij een toename van 5 tot 11 g PE/kg DS. Bij gelijk PE-verbruik wordt dus een 0,5 – 1,5% hoger drogestofgehalte gehaald.

FIGUUR 25

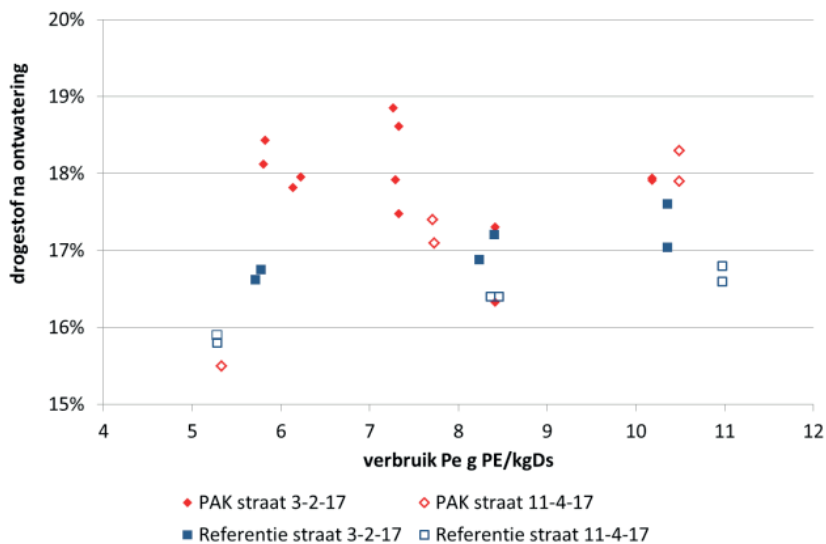
RESULTATEN VAN BEIDE INDIKKINGSPROEVEN



In Figuur 26 zijn de drogestofgehalten weergegeven van de ontwaterde slibkoek van beide straten. Het PAK-slib van februari heeft weer een (vrijwel) continu hoger drogestofgehalte dan het referentieslib van die datum, waarbij het verschil bij de hoogste PE-dosering kleiner wordt. Het PAK slib van april reageert in de ontwatering sterker dan bij indikking op een toenemende PE-dosering: van 15,5% bij ruim 5 g actief PE/kg DS tot 18% bij 10,5 g PE/kg DS. In deze doseerrange is het effect op het referentieslib minder uitgesproken: van 15,8% tot 16,8%. Bij gelijk PE-verbruik neemt het drogestofgehalte toe in de ordegrootte 0,5 – 1%.

FIGUUR 26

RESULTATEN VAN BEIDE ONTWATERINGSPROEVEN



6.4 EFFECTEN OP APPARATUUR

Er zijn in dit onderzoek geen effecten gezien op apparatuur in de rwzi. Er is geen afzetting van poederkool op bijvoorbeeld sensoren vastgesteld. Ook is geen slijtage aan onderdelen van bijvoorbeeld pompen of mengers waargenomen.

6.5 ONDERZOEK NAAR UITSPOELING VAN PAK MET HET EFFLUENT

Op verschillende manieren is geprobeerd om de hoeveelheid poederkool in het te lozen effluent te kwantificeren:

- Bepaling van poederkoolfractie in slib om zodoende een massabalans op te stellen. Het is niet gelukt om de actiefkoolfractie in actiefslib eenduidig en met voldoende nauwkeurigheid te meten. Het aandeel poederkool in effluent is zo klein in verhouding tot de hoeveelheid in het actiefslib dat deze niet gravimetrisch te bepalen is.
- Filtratie. De resultaten van filtratie zijn nauwelijks kwantitatief te beoordelen, zo is moeilijk vast te stellen of alle PAK daadwerkelijk op het filter is achtergebleven. Ook hierbij geldt dat de hoeveelheid poederkool in effluent zo klein is dat de hoeveelheid water die gefiltreerd moet worden om dit significant te kunnen meten zo groot is dat dit praktisch onuitvoerbaar is.
- UV absorptie. Deze methode geeft een indicatie, maar heeft (uiteraard) een sterke wisselwerking met andere componenten. Door toevoeging van poederkool worden bijvoorbeeld bepaalde kleurcomponenten afgevangen, terwijl anderzijds mogelijk poederkool wordt toegevoegd aan het te lozen effluent. Dit onderscheid bleek niet meetbaar. Op verschillende manieren is getracht om met UV absorptie de poederkoolhoeveelheid te meten in verdunningsreeksen. Op basis hiervan is vastgesteld dat het zeer waarschijnlijk

is dat de tijdens de proef geanalyseerde monsters (veel) minder dan 0,1 mg PAK per liter bevatten.

- Deeltjestellingen. Ook deeltjestellingen in effluent blijken geen uitsluitel te geven over de aanwezigheid van poederkool. Deels omdat een deel van de poederkool te klein is om door de deeltjester gemeten te worden. De grotere deeltjes kunnen niet onderscheiden worden van 'gewone' zwevende stof.
- Visuele vergelijking van monstervaten. In de monstervaten is visueel gecontroleerd of er actiefkool bezonk. Hiermee is begonnen toen na circa twee maanden een visueel verschil zichtbaar werd tussen de bodem van de monstervaten uit de PAK straat en de referentiestraat. Met andere woorden, er bezonk actiefkool in de monstervaten . Het is niet gelukt om deze hoeveelheid te kwantificeren.

7

TOEPASSING VAN PACAS IN DE NEDERLANDSE SITUATIE

7.1 TECHNOLOGISCHE RANDVOORWAARDEN VOOR TOEPASSING VAN PACAS

De toepasbaarheid van poederkooldosering in actiefslib op een rwzi hangt af van de randvoorwaarden in het zuiveringssysteem en de slibverwerking. Het gaat dan om nabezinkcapaciteit, slibleeftijd en mogelijke restricties vanuit de eindverwerking van ontwaterd slib.

7.1.1 RANDVOORWAARDEN VANUIT DE BIOLOGISCHE ZUIVERING

Een belangrijke voorwaarde voor de toepasbaarheid van PACAS is dat er technologisch 'ruimte' is in het systeem om de poederkool te kunnen invangen in het actiefslib. Door de dosering van poederkool neemt namelijk de slibproductie toe: de gedoseerde kool moet ook weer worden afgevoerd met het spuislib.

Er zijn twee manieren om hiermee om te gaan:

1. Om in het bestaande actiefslibvolume dezelfde hoeveelheid biologisch slib te kunnen aanhouden, dient het slibgehalte te worden verhoogd. Zoals in paragraaf 3.7 werd berekend, zou dat voor de rwzi Papendrecht bij een dosering van 25 mg PAK/l theoretisch een 16% hogere spuislibproductie betekenen, resulterend in een actiefkooldeel van 14% in het actiefslib. Hierdoor neemt de volumebelasting van de nabezinktanks toe, ervan uitgaand dat de SVI niet wijzigt. Een eerste check dient dus te worden uitgevoerd of de nabezinktanks deze toename kunnen verwerken.

Zoals in hoofdstuk 6.2 is beschreven, verbeterden de slibbezinkingseigenschappen van de rwzi Papendrecht door toevoeging van PAK. In het Zwitsers onderzoek werd geconcludeerd dat, in het geval van een rwzi met een hoge SVI, deze door toevoeging van PAK verbeterde. Het is de vraag of met dit effect rekening gehouden mag worden. Er hoeft in elk geval geen rekening te worden gehouden met een hogere SVI.

2. Als er voor gekozen wordt om het gehalte van het biologisch actieve slib niet te laten stijgen, dan neemt de slibbelasting toe op het actieve deel van de drogestof (anders gezegd: de biologische slibleeftijd neemt af). Deze aanpak is gevolgd in het PACAS onderzoek. Na verloop van tijd stelt zich een evenwicht in tussen de hoeveelheid actiefkool en het actieve deel van de slibmassa. Hier moet gecontroleerd worden of de vereiste effluentkwaliteit gehaald kan worden met de verhoogde slibbelasting c.q. de verlaagde slibleeftijd.

De conclusie is dan ook dat op de meeste Nederlandse rwzi's (die doorgaans niet volbelast zijn) en waar het slibgehalte verhoogd mag worden (ordegrootte: 10-15%), poederkooldosering kan worden ingezet. In het hier uitgevoerde onderzoek zijn er geen verdere beperkingen of restricties gevonden voor een PAK dosering.

Bij deze beschouwingen dient het volgende bedacht te worden. De gangbare modellen modelleren de aanwezigheid van PAK als 'inerte fractie', die alleen ruimte inneemt. Uit het PACAS onderzoek blijkt dat dit niet terecht is: er is een positieve invloed op bezinkbaarheid, en ook de fosfaatverwijdering wordt positief beïnvloed. Verder is van de voorspelde verslechtering van bijvoorbeeld de nitrificatie niets gemerkt. De resultaten van dit onderzoek doen daarom vermoeden dat PACAS ook op volbelaste rwzi's toepassing zou kunnen vinden. We adviseren om dit in de praktijk te testen.

7.1.2 RANDVOORWAARDEN VANUIT SLIBVERWERKING

De in het zuiveringsproces gedoseerde actiefkool moet met het verder geproduceerde spuislib worden afgevoerd. Zoals in paragraaf 6.3 is beschreven, heeft de toevoeging van PAK een positief effect op indikking en ontwatering: de haalbare drogestofgehalten zijn 0,5 à 1,5% hoger. In het PACAS onderzoek is verder geen nadelig effect op de apparatuur zelf vastgesteld.

Een laatste controle dient wel te worden gedaan of de eindverwerker van het slib geen bezwaar heeft tegen een zeker aandeel actiefkool in het slib. Hierbij dient te worden bedacht dat de actiefkool weliswaar niet heel actief meer is, maar wel 'beladen' is met een cocktail aan microverontreinigingen. Vanuit de Duitse onderzoeken zijn er geen aanwijzingen dat deze microverontreinigingen in bijvoorbeeld de slibgisting weer desorberen en weer in de waterfase terecht komen.

Het af te voeren ontwaterd slib zal ca. 10 – 15% kool bevatten. De eindverwerker zal slib met deze gewijzigde slibkwaliteit moeten kunnen verwerken. De gangbare routes: verbranding in mono-slibverbranders en cementindustrie, zullen naar verwachting hier geen problemen mee hebben, maar dit dient per geval gecontroleerd te worden. Indien in de toekomst de afzetroute compost en afzet als meststof realiteit worden, zal dit mogelijk wel een beperkend issue kunnen zijn.

7.2 KOSTENBEREKENINGEN

Met de informatie uit het voorgaande is een indicatieve kostenraming gemaakt voor toepassing van poederkooldosering op een Nederlandse rwzi. De kostenraming is uitgewerkt voor twee schaalgrootten van rwzi's: 25.000 en 100.000 i.e., om vergelijkbaar te zijn met de kostenberekeningen uit bijvoorbeeld het eerdere STOWA onderzoek naar nabehandeling van rwzi effluent (STOWA 2015-27).

7.2.1 UITGANGSPUNTEN VOOR HET ONTWERP

Voor de kostenberekeningen is uitgegaan van een eenvoudige doseerinstallatie zoals die bijvoorbeeld in Duitsland op fullscale zijn toegepast (zie Figuur 27), analoog aan de in het PACAS onderzoek gebruikte installatie.

De doseerinstallatie bestaat uit:

- voorraadsilo op een betonplaat, waarmee bijvoorbeeld maximaal 4 maal per jaar de voorraad bijgevuld kan worden;
- daaronder de doseerinstallatie met weeg-unit, en de unit voor het mengen van de poederkool met gefilterd effluent;
- het doseerpunt voor de in suspensie gebrachte poederkool, in de beluchte zone van de actiefslibtank;
- integratie van de besturing in bestaand SCADA systeem.

Er is uitgegaan van een voorraadsilo voor de poederkool met een minimale omvang van 16 ton (30 m³). Hierbij is met de volgende uitgangspunten rekening gehouden.

- een dosering van 10, 15, 20 of 25 mg poederkool per liter influent.
- actiefkoolverbruik van 1,3 kg PAK per i.e. per jaar (bij 20 mg/l);
- een debietsproportionele dosering tot twee maal het dwa-uurdebiet, zodat de jaargemiddelde dosering 15% lager is dan het setpoint;
- aanvoer van 208 liter per i.e. per dag (CBS);
- slibproductie van 38 g per verwijderde i.e. per dag (CBS);
- voor de aanmaak van poederkool wordt gefilterd effluent gebruikt, hiervoor zijn geen investeringen opgenomen;
- de poederkool wordt samen met het spuislib afgevoerd;
- door de aanwezigheid van poederkool in het spuislib verbetert het ontwateringsresultaat met 1% absoluut;
- verder kan dit ontwateringsresultaat bereikt worden met toevoeging van minder poly electrolyt, 1 kg PE per ton ds minder dan gebruikelijk.

Deze laatste twee effecten zijn als een kostenverlaging meegenomen.

FIGUUR 27

DE PAK-DOSEERINSTALLATIE VOOR DE RWZI DÜLMEN (55.000 IE); DE DOSEERAPPARATUUR IS ONDER DE SILO GEÏNSTALLEERD



7.2.2 ALGEMENE KOSTENUITGANGSPUNTEN

Investeringskosten

- Technische levensduur
 - Civiel: 30 jaar
 - Mechanisch en elektrisch: 15 jaar
 - Procesautomatisering: 5 jaar
- Rente: 2,5 %
- Afschrijving: annuïtair
- Onnauwkeurigheid: ± 30%
- Opslagfactor voor realisatie en projectkosten: 65% van de investering bestaand uit

- Advies en ontwerp: 12%
- Verzekeringen, vergunningen, bouwrentes: 15%
- Projectmanagement, directievoering en toezicht: 8%
- Tijdelijke installatie tijdens de bouw en opstart: 5%
- Opleiding personeel: 2%
- Communicatie: 2%
- BTW: 21%

Onderhoud (% van de investering)

- Civiel: 0,5%
- Mechanisch, elektrisch en PA: 3%

Personeelskosten

- Een fte: € 75.000 per jaar.
- Inzet van 2 uur per week, € 5.000 voor een kleine rwzi (25.000 i.e.),
- Inzet van 3 uur per week € 7.200 voor een gemiddelde rwzi (100.000 i.e.)

Variabele kosten (inclusief 21% BTW)

- Elektriciteit: € 0,10/kWh
- Poedervormig actiefkool: de aanschafkosten van poederkool variëren tussen € 1.000 tot € 2.000 / ton, inclusief transport. In de berekeningen is uitgegaan van € 2.000 per ton, inclusief transport.
- Slibverwerking (slibontwatering en slibeindverwerking) : € 350 / ton droge stof

7.3 KOSTEN VAN POEDERKOOLDOSERING IN ACTIEFSLIB

De kostenverdeling is gepresenteerd in Tabel 16 en Figuur 28. De totale kosten per kubieke meter behandeld water bedragen 6,5 eurocent voor de rwzi van 25.000 i.e., en 4,5 eurocent voor de rwzi van 100.000 i.e.. (bij 20 mg PAC/l). De kosten van aanschaf van actiefkool vertegenwoordigen veruit het grootste aandeel met respectievelijk 58% en 75% van de jaarlijkse kosten.

Zie voor nadere gegevens en berekening ook Bijlage I. In het STOWA rapport 2017-36 'Verkenning Technologische Mogelijkheden voor Verwijdering van Geneesmiddelen uit Afvalwater' zijn ook kosten berekend voor de PACAS technologie, deze liggen iets hoger dan in voorliggend rapport. Belangrijkste oorzaak is dat door het uitvoeren van de fullscale pilot op rwzi Papendrecht er sprake is van voortschrijdend inzicht. Dit komt onder andere tot uiting in lagere kosten voor bedrijfsvoering. Verder is in dit rapport gerekend met een iets hoger debiet per i.e., omdat ook tijdens regenweeraanvoer verse actiefkool aan elke liter aangevoerd water wordt toegevoegd. De kosten per i.e. zoals gepresenteerd in STOWA 2017-36 zijn vrijwel gelijk aan de hier berekende kosten (Tabel 17). Beide kosten zijn berekend conform de berekeningswijze zoals aangegeven in STOWA2015-27.

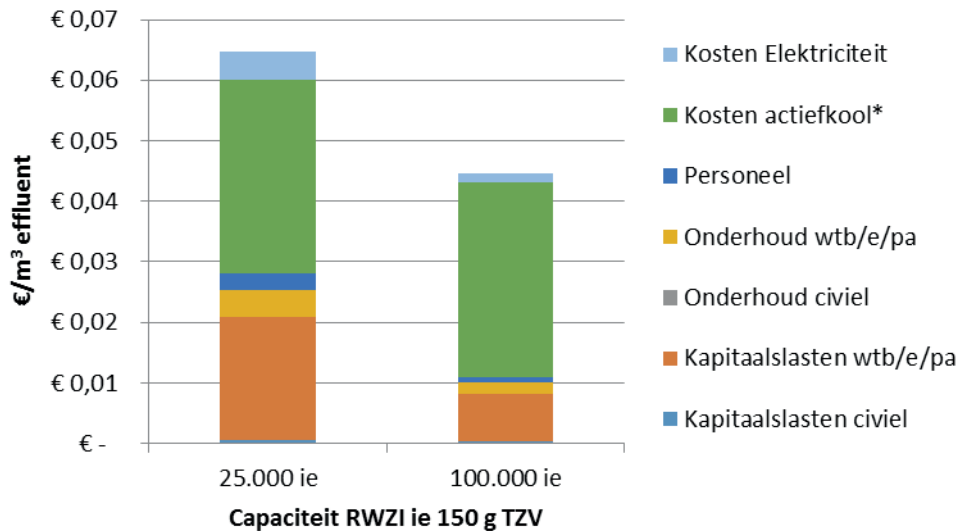
TABEL 16

TOTALE KOSTEN PER KUBIEKE METER BEHANDELD EFFLUENT, BIJ VIER DOSEERVERHOUDINGEN EN TWEE RWZI CAPACITEITEN

Dosering (mg PAC/l)	Rwzi van 25.000 i.e. (eurocent per m ³)	Rwzi van 100.000 i.e. (eurocent per m ³)
10	5,0	3,0
15	5,5	3,5
20	6,5	4,5
25	7,5	5,5

FIGUUR 28

KOSTENVERDELING VOOR POEDERKOOLDOSERING IN ACTIEFKOOL (20 MG PAK/L)



* de besparing door verbeterde slibontwatering (0,2 eurocent per m³) is in deze grafiek verrekend met de aanschafkosten voor actiefkool

GEVOELIGHEIDSANALYSE VAN DE KOSTENBEREKENING

De kosten van de actiefkool vormen het merendeel van de jaarlijkse kosten. Veranderingen in de koolprijs hebben dus een grote invloed op de jaarlijkse kosten. Dit geldt uiteraard ook voor de doseerverhouding die gehanteerd wordt. Op dit moment zijn er geen streefwaarden voor de verwijdering van microverontreinigingen, zodat nog niet helemaal duidelijk is welke doseerverhouding exact nodig zal zijn.

De energiekosten en ook de investeringslasten zijn relatief klein in de jaarlijkse kosten, zodat fluctuaties hierin de totale kosten slechts beperkt zullen beïnvloeden.

TABEL 17

UITGANGSPUNTEN EN RESULTATEN VAN DE KOSTENBEREKENINGEN (20 MG PAK/L)

rwzi capaciteit	25.000 ie	100.000 ie
Dagdebiet (m ³ /d)	5.200	20.800
Dagvracht PAK (kg PAK/d)	104	416
Verbruik poederkool (ton PAK/jaar)	32	129
Totale investering (k€)	500	800
Aandeel civiele techniek in investering (k€)	25	50
Aandeel werktuigbouw, elektrotechniek en besturing in investering (k€)	475	750
Kosten per kubieke meter behandeld effluent (eurocent/m ³)	6,5	4,5
Kosten per i.e.	€ 4,91	€ 3,38
Totale kosten per jaar	€ 122.500	€ 338.000

7.4 DUURZAAMHEID VAN PACAS

CO₂ EMISSIE DOOR TOEPASSING VAN POEDERKOOL

De poederkool die bij de PACAS-pilot in Papendrecht is toegepast, is gemaakt van steenkool, een fossiele brandstof. De productie van actiefkool vergt veel (thermische) energie: bij temperaturen tussen 800 en 1.000 °C wordt met stoom een deel van de vaste stof vergast. Ruwweg wordt voor de productie van 1 kg actiefkool 3 à 4 kg ruwe steenkool en 12 kg stoom gebruikt.

Toepassing van poederkool geeft dus een verhoging van de klimaat-voetafdruk. Dit kan worden uitgedrukt in GER-waarde², of CO₂-uitstoot. De GER-waarde van actiefkool bedraagt 164 MJ/kg (STOWA 2012-06). In termen van CO₂: voor de productie van 1 kg actiefkool wordt 10 kg CO₂ geëmitteerd. Met een dosering van 20 mg PAK/l, wordt per persoon 1,3 kg PAK per jaar verbruikt. De met de productie van deze poederkool samenhangende CO₂-emissie bedraagt dus 13 kg CO₂. Ter vergelijking: de CO₂-emissie van de gemiddelde Nederlander, door verbruik van aardgas, autorijden en elektriciteitsverbruik komt overeen met circa 3.000 kg CO₂ per persoon per jaar. (bron: Planbureau voor leefomgeving).

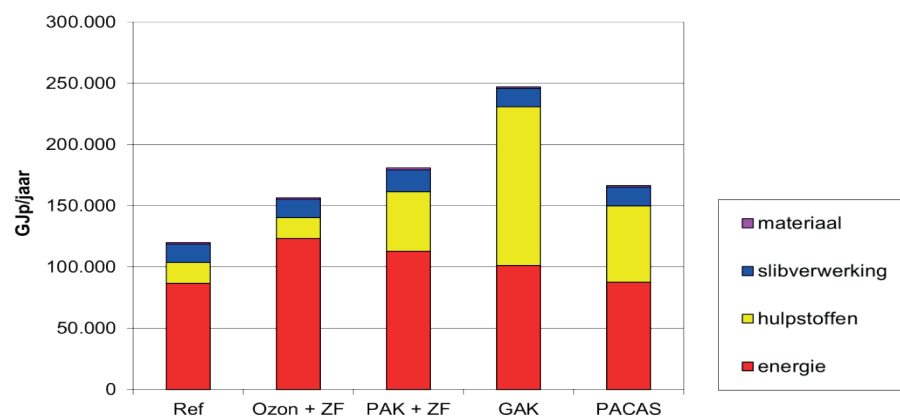
GER SCORE VAN PACAS

Een andere manier om technologieën met elkaar te vergelijken gaat uit van het bruto (primaire) energieverbruik van de toegepaste materialen en hulpstoffen: Gross Energy Requirement (GER). Dit is vooral interessant bij de toepassing van poederkool, omdat deze (tot nu toe) gemaakt wordt van fossiele brandstoffen. Voor het PACAS concept is daarom ook een berekening gemaakt van de GER-waarde. Hierbij is gebruik gemaakt van de methodiek uit het rapport 'GER-waarden en milieupactscores productie van hulpstoffen in de waterketen' (STOWA 2012-06). Hieruit blijkt dat het PACAS concept met 0,54 GJp/i.e. een 36% hogere GER-score heeft dan de referentiezuiivering zonder extra verwijdering van microverontreinigingen (0,39 GJp/i.e.). Deze verhoging wordt voor 97% bepaald door de productie en verwerking van poederkool uit steenkool. Als in plaats van fossiele grondstoffen hernieuwbare grondstoffen worden ingezet zal de GER-score verlagen tot het niveau van de referentiezuiivering zonder extra verwijdering van microverontreinigingen.

In vergelijking met nageschakelde poederkooldosering (PAK+ZF) heeft PACAS een 8% lagere GER-waarde. Granulaire actiefkoolfiltratie (GAK) heeft daarentegen een 33% hogere GER-waarde dan het PACAS-concept. Ozon-zandfiltratie (Ozon+ZF) heeft een 6% lagere GER-waarde dan het PACAS-concept.

FIGUUR 29

PRIMAIRE ENERGIEBEHOEFTE; GER SCORES VAN EEN REFERENTIE GER SCORES VAN EEN REFERENTIEZUIIVERING, DRIE NAGESCHAKELDE TECHNIEKEN EN HET PACAS CONCEPT



VERWIJDERINGSMECHANISME

Door adsorptie aan poederkool worden de microverontreinigingen daadwerkelijk verwijderd uit de hoofdstroom. De 'beladen' kool wordt namelijk met het spuislib afgevoerd en in de slibeindverwerking op gecontroleerde wijze verbrand. Dit is een voordeel ten opzichte van de momenteel beschikbare nageschakelde technieken, bijvoorbeeld oxidatieve en scheidings-

- 2 GER (Gross Energy Requirement, bruto primaire energieverbruik) is een maat voor de kwantificering van de milieupact van de productie van hulpstoffen in de waterzuivering.

technieken. Bij oxidatieve technieken worden de microverontreinigingen omgezet tot, deels onbekende, afbraakproducten. Bij scheidingstechnieken ontstaat een concentraatstroom met daarin de verzamelde microverontreinigingen. Deze stroom moet weer verder behandeld worden.

ANDERE BRONNEN VOOR DE PRODUCTIE VAN ACTIEFKOOL

Behalve steenkool zijn er ook andere bronnen mogelijk voor de productie van actiefkool: houtskool, bruinkool, maar ook kokosschalen. Schlett (2017) heeft vastgesteld dat voor de verwijdering van polaire stoffen uit oppervlaktewater de actiefkool uit bruinkool en kokosschalen beter presteerde dan actiefkool uit steenkool. Daarnaast zijn ook ervaringen opgedaan met het hergebruik van beladen granulaire kool, bijvoorbeeld uit de drinkwaterbereiding. Granulaire kool raakt vooral aan de buitenkant verzadigd, zodat bij doorslag van cruciale componenten het binnenste gedeelte van de korrels veelal nog vrije adsorptieplekken heeft. In Duitsland is ervaring opgedaan met het vermalen van verzadigde granulaire kool uit de drinkwaterbereiding, om deze vervolgens te hergebruiken in afvalwaterbehandeling. Hiermee neemt de CO₂-footprint af van deze laatste aanzienlijk af.

8

CONCLUSIES, LESSONS LEARNED EN AANBEVELINGEN

8.1 CONCLUSIES

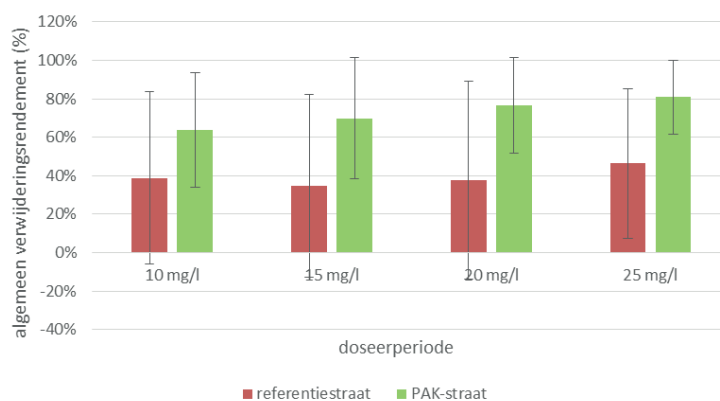
ALGEMEEN

Twaalf maanden fullscale onderzoek op de rwzi Papendrecht heeft het volgende aangetoond:

- Dosering van poederkool in een actiefslibstelsysteem (PACAS) verhoogt het verwijderingsrendement³ van microverontreinigingen van 40% in de referentiestraat naar 80% bij een poederkooldosering van 25 mg/l.
- Ook bij een lagere dosering van 10 mg/l is sprake van een substantiële verhoging van het verwijderingsrendement (zie Figuur 30)
- Dosering van poederkool aan een actiefslibstelsysteem (PACAS) geeft een aanzienlijke verlaging van de ecotoxiciteit van rwzi-effluent.
- De dosering van poederkool is in principe toepasbaar op alle rwzi's met actiefslib, in ieder geval voor zover deze niet volbelast zijn.
- De technische inpassing van een poederkooldosering is eenvoudig en vergt weinig ruimtebeslag. Voor de realisatie hoeven geen onomkeerbare aanpassingen te worden gepleegd aan de procesonderdelen op de rwzi. De dosering van poederkool kan hierdoor eenvoudig (tijdelijk) worden stopgezet.

FIGUUR 30

REKENKUNDIG GEMIDDELD VAN ALLE GEMETEN VERWIJDERINGSRENDEMENTEN, PER DOSEERPERIODE



- Qua kosten is de dosering van poederkool op dit moment de goedkoopste optie voor het verlagen van concentraties microverontreinigingen in rwzi effluent.
- De investeringskosten zijn laag. Het grootste deel (meer dan de helft) van de jaarlijkse kosten wordt bepaald door aanschaf van poederkool.
- Voor twee rwzi-capaciteiten zijn de jaarlijkse kosten van PACAS gepresenteerd in onderstaande tabel.

3 Voor de geselecteerde geanalyseerde stoffen

TABEL 18

KOSTEN VAN DOSERING VAN POEDERKOOL BIJ VIER DOSEERVERHOUDINGEN EN TWEE RWZI CAPACITEITEN

Dosering (mg PAK/l)	Rwzi van 25.000 ie (eurocent per m ³)	Rwzi van 100.000 ie (eurocent per m ³)
10	5,0	3,0
15	5,5	3,5
20	6,5	4,5
25	7,5	5,5

DUURZAAMHEID

- De productie van de benodigde poederkool geeft per inwonerequivalent 13 kg extra CO₂-emissie per jaar (bij dosering van 20 mg/l). Toepassing van andere dan fossiele grondstoffen voor de productie van poederkool zal deze emissie verlagen.
- De duurzaamheidsscore van PACAS ligt 36% hoger (dus: minder duurzaam) dan van de huidige rwzi's; dit is overigens vergelijkbaar met nageschakelde technieken voor verwijdering van microverontreinigingen.
- Deze 36% verhoging wordt vrijwel helemaal veroorzaakt door de toepassing van poederkool uit steenkool; toepassing van hernieuwbare grondstoffen voor de productie van poederkool kan de duurzaamheidsscore uiteindelijk op hetzelfde niveau brengen als die van de huidige rwzi's.

WERKEN MET POEDERKOOL

- Het werken met poederkool blijkt in de praktijk eenvoudig en veilig te kunnen gebeuren. De jarenlange expertise van de leverancier van de doseerapparatuur heeft hierin een belangrijke rol gespeeld.
- Het beheren van de doseerinstallatie vergt weinig extra inspanning van de bedrijfsvoering.
- De doseerinstallatie van poederkool heeft technisch vrijwel probleemloos gefunctioneerd gedurende de 12 maanden fullscale toepassing.

IMPACT VAN POEDERKOOL OP DE RWZI

- De effluentkwaliteit voor CZV, stikstof en zwevende stof wordt door de poederkool niet negatief beïnvloed. Voor fosfaat is een lichte verbetering waargenomen.
- De dosering van poederkool verbetert de bezinkbaarheid en ontwaterbaarheid van het actiefslib.
- De verbetering van de effluentkwaliteit door poederkooldosering is robuust:
 - De effluentconcentraties van microverontreinigingen die worden verwijderd met poederkooldosering zijn consequent lager en hebben een kleinere spreiding dan die in het effluent uit de referentiestraat.
 - Na het stoppen van de poederkooldosering blijft het rendement gedurende 48 uur hoog voor het merendeel van de stoffen.

EVALUATIE MET BIO ASSAYS

- Het uitvoeren van biologische effectmetingen m.b.v. bioassays in rwzi-effluent heeft grote toegevoegde waarde ten opzichte van alleen chemische analyses op individuele microverontreinigingen.
- De afname van de ecotoxiciteit door poederkooldosering treedt het meest prominent op bij de bioassays, waarbij het rwzi-effluent zich onderscheidt door hogere effectsignaalwaarden (ESW) ten opzichte van die gemeten zijn in oppervlaktewater.
- Kwantificering van milieurisico's van rwzi-effluent is in principe mogelijk met de SIMONI-methodiek.

8.2 AANBEVELINGEN

Aanbevolen wordt om de volgende aspecten nader te onderzoeken:

- Andere grondstoffen voor de productie van poederkool. Gedacht wordt aan bijvoorbeeld de inzet van reststromen, duurzaam geproduceerde biomassa, of beladen granulaire kool uit de drinkwaterbereiding. Belangrijkste doelstelling hierbij is het overstappen van fossiele grondstoffen naar hernieuwbare.
- Nader onderzoek naar de effecten van de niet in het actiefslib ingevangen poederkool die met het effluent kan uitspoelen.
- Testen van poederkooldosering op een rwzi die volbelast is.
- Verwijderingsrendementen van PACAS voor microverontreinigingen bij rwa-omstandigheden vaststellen. Op basis van ervaringen in het buitenland verwachten we dat het rendement bij regenweeraanvoer nog verhoogd zal blijven ten opzichte van de referentiesituatie.
- De toegepaste SIMONI-methode verdient nadere uitwerking specifiek voor toepassing bij monitoring van rwzi-effluenten.

8.3 AANDACHTSPUNTEN BIJ INTRODUCTIE VAN PACAS OP EEN RWZI

- Slibeindverwerking
Nagegaan moet worden of de eindverwerker van het ontwaterde slib de extra toegevoegde poederkool kan en wil afnemen en verwerken. Extra aspect hiervan is een eventuele droogstap voorafgaand aan verbranding. Het lijkt onwaarschijnlijk dat geadsorbeerde stoffen tijdens droging weer desorberen, maar een extra controle op luchtbehandeling van de droogstap verdient aanbeveling.
- Aanbesteding installatie
Speciale aandacht is nodig voor het specificeren van de kwaliteitseisen en referenties bij de selectie van een leverancier. Te denken valt hierbij aan doseernauwkeurigheid, bewezen explosieveiligheid, (recente) referenties en ervaringen van gebruikers.
- Proeven met effluent
Om inzicht te krijgen in de toepasbaarheid van PACAS op een specifieke rwzi kan begonnen worden met labproeven op effluent van de betreffende zuivering. Hiermee wordt inzicht gecreëerd in de interactie tussen de aanwezige DOC-componenten en de poederkool. Bij dit vooronderzoek kunnen meerdere poederkolen getest worden op effectiviteit.
- Aanbesteding poederkool
Met de juiste formulering van de criteria kan een poederkool geselecteerd worden met aandacht voor duurzaamheid, kosten en kwaliteit. Speciaal aandachtspunt is de kwaliteitscontrole en -borging voor alle leveringen.
- Budget voor opstart en evaluatie van technologie
Bij opstart van de PACAS technologie zal nagegaan moeten worden in hoeverre de poederkool effectief is. Hiervoor moeten kostbare analyses op een aantal microverontreinigingen worden uitgevoerd in het influent en het effluent.

8.4 LESSONS LEARNED

- Invriezen van monsters is een effectieve manier om deze achteraf te kunnen mengen en voorafgaand aan de analyse op bruikbaarheid te controleren. Hiermee is een kostenbesparing bereikt op analyses.
- Chemische analyse van microverontreinigingen en bioassays in afvalwater en rwzi-effluent is een grote uitdaging door de lage concentraties, de lastige matrix en complexe stofeigenschappen.
- Ook de interpretatie van de verkregen resultaten vergt de nodige know-how. Ondersteuning

door analytische experts van het laboratorium is hierbij onmisbaar. Bij de interpretatie van de verwijderingsrendementen bleek dat er voor een paar stoffen sprake was van een variatie van de stoffen op componentniveau van meer dan 30%, bijvoorbeeld voor clarithromycine en diclofenac. Deze worden veroorzaakt door twee factoren die vooralsnog niet apart gekwantificeerd kunnen worden:

- de daadwerkelijke variatie in verwijderingsrendement en de prestaties van de referentiestraat;
 - de onnauwkeurigheden door de analysemethoden.
- Laboratoriumproeven met rwzi-effluent zijn geschikt om een goed type poederkool te selecteren en een indicatie te krijgen van de toe te passen doseerverhouding.

LITERATUURLIJST

- Hu, J. (2016) Micro-pollutant removal from wastewater treatment plant effluent by activated carbon, doctoral thesis, TU Delft, the Netherlands
- Kupryianchyk, D. M. I. Rakowska, D. Reible, J. Harmsen, G. Cornelissen, M. van Veggel, S. E. Hale, T. Grotenhuis, A. A. Koelmans (2015) Positioning Activated Carbon Amendment Technologies in a Novel Framework for Sediment Management, *Integrated Environmental Assessment and Management*, 11: 221-234
- Ridder, D.J. de (2012) Adsorption of organic micropollutants onto activated carbon and zeolites,
- Stoll, J-M. Kerstin Frank, Deborah von Arx, Dr. Michael Thomann, Johanna Obrecht, Markus Sobaszekiewicz, Prof. Dr. Markus Boller, Peter Freisler (2015) PAK im Belebtschlammbecken: Elimination von Mikroverunreinigungen in der ARA mit Pulveraktivkohle im Belebtschlammbecken, www.umtech.ch.
- STOWA, 2012-06, GER-waarden en milieuimpactscores productie van hulpstoffen in de waterketen
- STOWA, 2013-W01, Watergerelateerde emissies vanuit rwzi's in het kader van de IPRIR
- STOWA, 2016-15A Ecologische sleutelfactor toxiciteit, deel 1 Methode voor het in beeld brengen van de effecten van giftige stoffen in oppervlaktewater.
- STOWA, 2017-36, Verkenning technologische mogelijkheden voor verwijdering van geneesmiddelen uit afvalwater.
- Ternes, T.A. (2006) Human pharmaceuticals, hormones and fragrances: the challenge of micropollutants in urban water management, IWA publishing, London, UK.
- Theilmann, P, R. Triebkorn (2015) Weiterführende Abwasserbehandlung und ihr Beitrag zur Verbesserung des Ökosystems: Langzeit- und Kurzzeit-Effekte einer Pulveraktivkohlestufe in abwasserbeeinträchtigten Oberflächengewässern, Symposium Mikroschadstoffe; Düsseldorf, 11/11/2015
- Theilmann, P. H-R. Köhler, A. Rößler, M. Scheurer, S. Schwarz, H-J Vogel, R. Triebkorn (2014). Fish embryo tests with *Danio rerio* as a tool to evaluate surface water and sediment quality in rivers influenced by wastewater treatment plants using different treatment technologies. *Environ Sci Pollut Res* (2015) 22: 16405.
- Traas, T.P. en C.E. Smit (2003) Environmental Risk Limits for aminomethylphosphonic acid (AMPA), RIVM, Bilthoven
- Triebkorn, R., T. Theilmann, H-J. Vogel, Wurm (2014) Die Käranlage Albstadt-Ebingen: Aktivkohlefilterung im Vollstrom seit 1992. Ein langfristiger Erfolg für die Fischgesundheit und die Gewässerökologie? *Korrespondenz Wasserwirtschaft* 2014 (7) nr. 10.
- Vogel, H-J, S. Baur, R. Triebkorn, A. Rössler, S. Metzger (2014). Die Kläranlage Albstadt-Ebingen: 20 Jahre Pulveraktivkohleinsatz. *Korrespondenz Abwasser, Abfall* 2014 (61) nr 10 Water Management Academic Press, Delft, Nederland.
- Zwickenpflug, B., M. Böhrler (2010) Einsatz von Pulveraktivkohle zur Elimination von Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser. Abschlussbericht, EAWAG, 09-2010

Alle links zijn het laatst gecheckt in augustus 2017

BIJLAGE A

TECHNOLOGISCHE GEGEVENS VAN RWZI PAPENDRECHT

Roostergoed verwijdering

Maaswijdte : 6 mm

Selector

aantal tanks : 2
Volume per tank : 235 m³
Verblijftijd bij DWA : 0,5 uur

Anaerobe tank (incl. Selector)

aantal tanks : 2
Volume per tank : 1.440 m³
Verblijftijd bij DWA : 2 uur

Beluchte tank

aantal tanks : 2
Volume per tank : 5 555 m³
Diepte tank : 4 m
Aantal oppervlakte beluchters per tank : 1
Oxygenation capacity per tank : 173 kg O₂/u

Tank volume voor actief slib : 6 995 m³

nabezinktank

aantal tanks : 2
oppervlakte per nabezinktank : 1 288 m²
Diameter : 40.5 m
oppervlaktebelasting : 0,66 m³/ (m²·u)

retour slib schroefpomp

aantal pompen : 2
Capaciteit per pomp : 250 – 850 m³/u

Ontwatering spui slib

Type : zeefbandpers
Capaciteit : 40 m³/u
: 140 kgDS/u
Slib productie : 18 m³/d

BIJLAGE B

ERVARINGEN MET POEDERKOOLDOSERING

GEEN HANDLING VAN ACTIEFKOOL ON SITE

Door het werken met afgesloten voorraadvaten is de blootstelling aan poederkool voor het personeel op de rwzi tot een minimum beperkt. Er is één keer een probleem geweest met een voorraadvat met een lekkende pakking tussen het voorraadvat en de doseerinstallatie waardoor poederkool naar de omgeving is gelekt. Deze poederkool bleek het best op te ruimen met een industriële stofzuiger of een droge doek.

KWALITEIT VAN DE POEDERKOOL

Poederkool wordt gemaakt door het vermalen en zeven van 'ruwe' actiefkool. In principe is deze poederkool dus zuiver, met een duidelijk vastgestelde deeltjesgrootteverdeling. Het vullen van de voorraadvaten voor deze pilot vergde handwerk bij de koolleverancier, waarmee de kans op verontreinigingen groter werd. Zo is het in totaal drie keer gebeurd dat in de actiefkool een groter deeltje (tot maximaal enkele centimeters) aangetroffen werd, op een totaal van 34 voorraadvaten. Dit is typisch een gevolg van de kleinschaligheid van de proef. In full scale applicatie is de kans op verontreinigingen veel kleiner. Verder kan in het ontwerp overwogen worden om bijvoorbeeld een extra filter in de actiefkooltoevoer te plaatsen.

STORINGEN

Over de onderzoeksperiode van 340 dagen heeft de doseerinstallatie circa 10 storingen gehad. De doseerinstallatie had geen directe doormelding van storingen, zodat de stilstand soms enkele uren tot ruim een dag heeft geduurd. De storingen zelf konden in de meeste gevallen snel verholpen worden, binnen enkele minuten tot een paar uur.

De volgende type storingen hebben zich voorgedaan aan de doseer installatie

- De reeds genoemde vervuiling in het actiefkool, waardoor de doseerschroef 1 maal vaststopt en 1 maal defect raakte. Het uitwisselen van de doseerschroef kon onder telefonische begeleiding van de leverancier door de operator van het waterschap uitgevoerd worden.
- Lekkage van poederkool tussen pakking van de koolcontainer en doseerinstallatie. Dit is typisch een gevolg van het werken met de pilot installatie. In een full scale installatie kan dit niet optreden omdat daar gedoseerd wordt uit een permanente silo.
- Softwarematige storing, hierdoor werd de aansturing van de poederkooldosering onderbroken. Na een reset kon de installatie weer verder, en na een aanpassing in de software is deze storing niet meer voorgekomen.
- Defect aan de router, na afloop van het geplande onderzoek; hierdoor was bediening op afstand en data verzameling tijdelijk niet mogelijk. Dit was niet een storing in de zin van procesonderbreking, want de doseerinstallatie zelf draaide door met de gewenste instellingen.

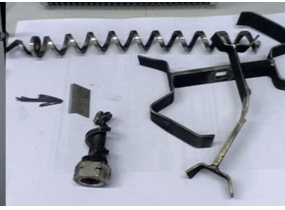
VEZEL BIG BAG
FORMAAT CA. 2-3 CM



KOOL DEELTJE
FORMAAT CA. 2 CM



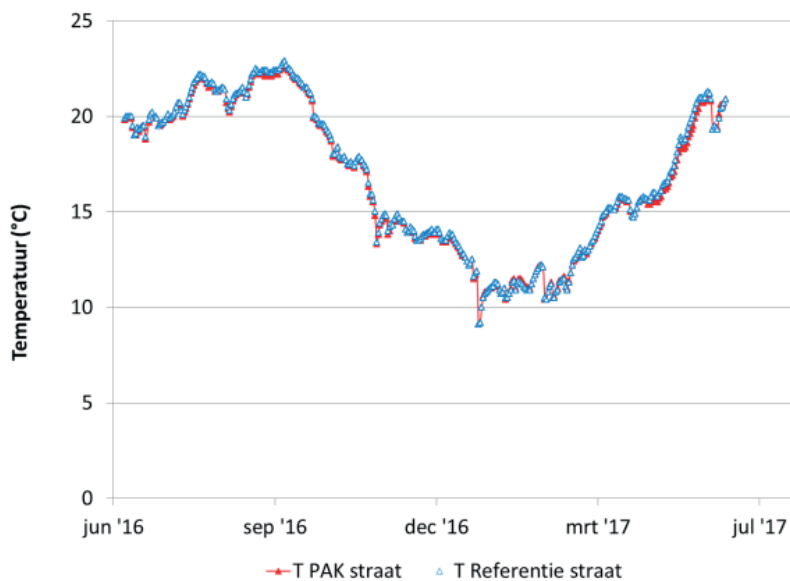
AFBREEKMESJE
FORMAAT CA. 3-4 CM



BIJLAGE C

WERKING VAN RWZI PAPENDRECHT TIJDENS POEDERKOOLDOSERING

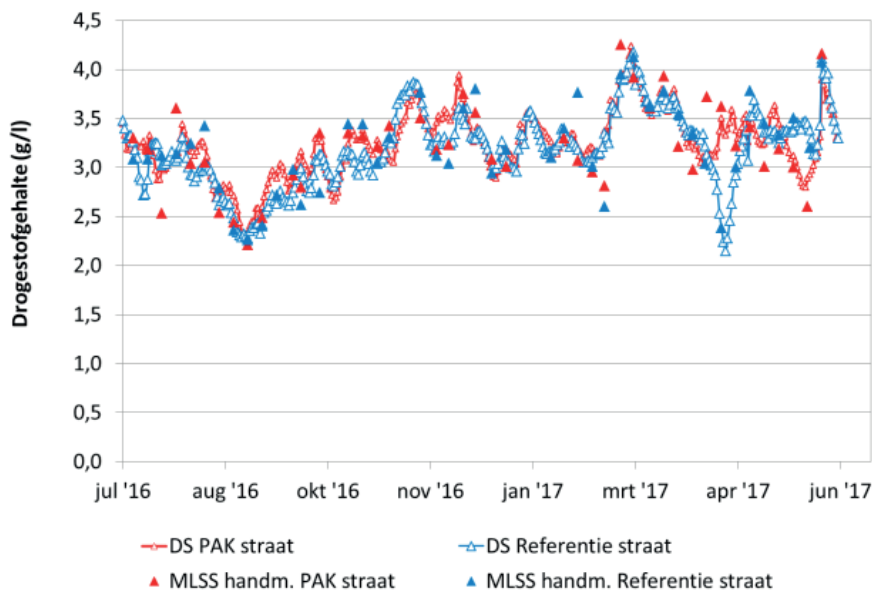
FIGUUR 31 TEMPERatuurVERLOOP GEDURENDE DE PROEFPERIODE



Figuur 31 laat zien dat het watertemperatuurverloop in beide straten nagenoeg identiek was. De pilotperiode begon in de zomer, met een watertemperatuur tussen 20 en 25 graden Celsius. Tijdens de winterperiode is de temperatuur slechts heel kort (circa 5 dagen) onder 10 graden geweest: rwzi Papendrecht is een afgedekte rwzi waardoor de temperatuur in de winter niet heel ver daalt.

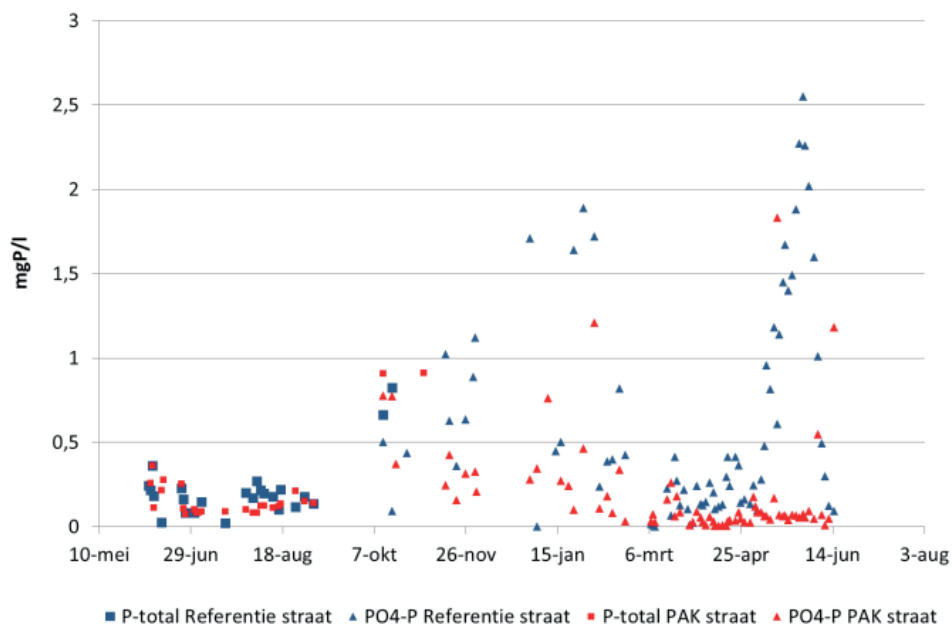
FIGUUR 32

VERLOOP VAN DROGESTOFGEHALTEN TIJDENS ONDERZOEKSPERIODE



FIGUUR 33

ORTHO- EN TOTAAL FOSFOR IN DE EFFLUENTEN VAN BEIDE STRATEN

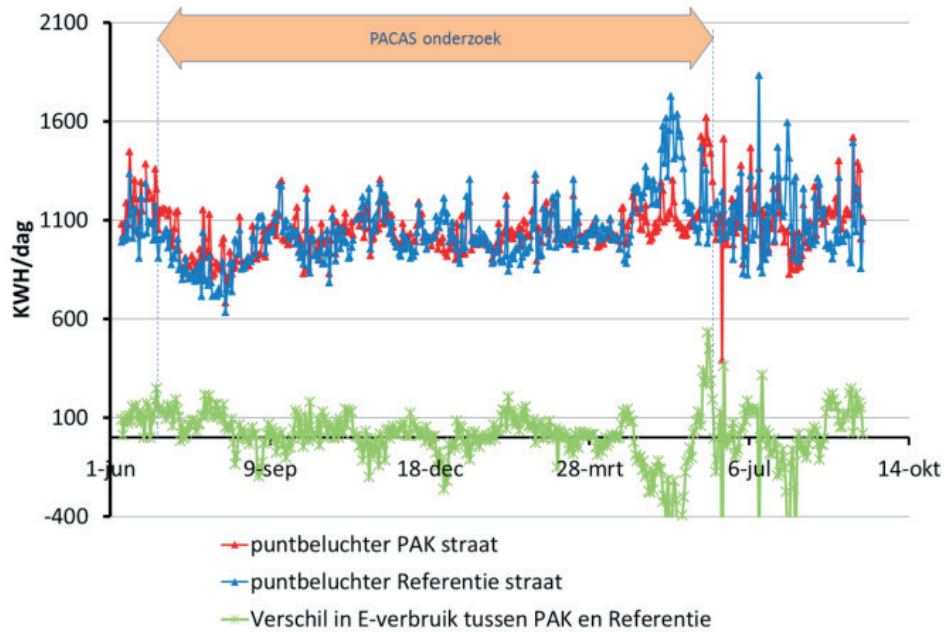


In de eerste periode is totaal fosfor gemeten, omdat dit consequent laag was, evenals de verhouding orthofosfaat/totaal fosfor, is overgestapt op het meten van orthofosfaat, hiermee kon tijd bespaard worden bij de analyses.

Tijdens het PACAS onderzoek is de concentratie orthofosfaat in de PAK straat lager dan in de referentiestraat.

TABEL 19

ENERGIEVERBRUIK VAN DE PUNTBELUCHTERS IN DE BEIDE STRATEN; IN GROEN HET VERSCHIL TUSSEN BEIDE STRATEN



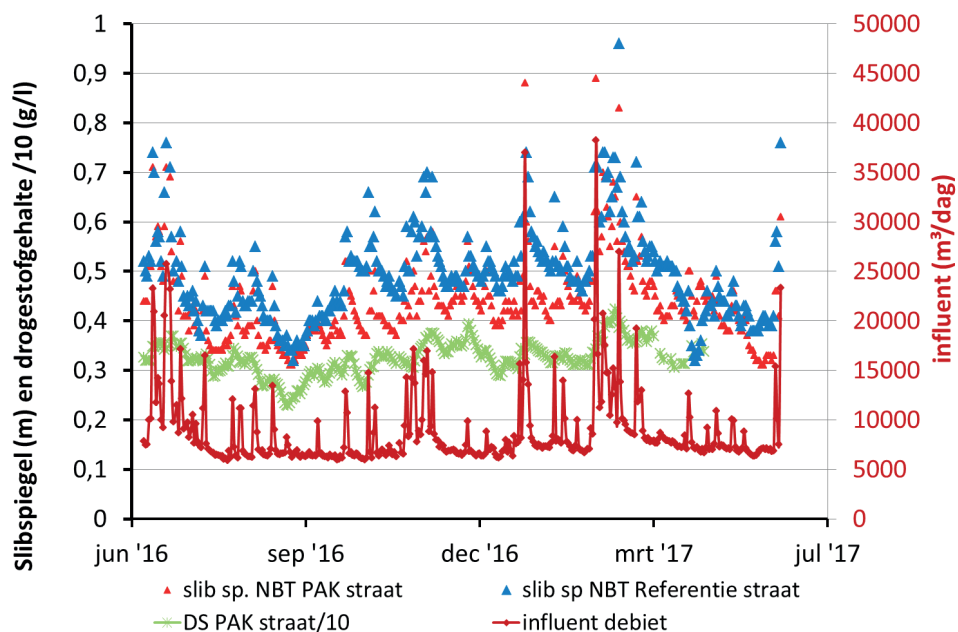
Over het hele onderzoek is er nagenoeg geen verschil in energieverbruik tussen beide straten, zie ook de eerste rij in Tabel 20. Tijdens de PAK doseerperiodes waarbij 20 en 25 mg/l aan PAK is gedoseerd zijn er storingen geweest aan de zuurstof meter. Hierdoor is de zuurstof concentratie voor langere tijd stabiel gebleven op 0,3 mg/l. Het lijkt het meest waarschijnlijk dat de verschillen in energieverbruik worden veroorzaakt door deze storingen van de zuurstof sensor, én de onnauwkeurige aansturing van de beluchter door de stikstofsensoren, dan door de hogere concentraties actief kool.

TABEL 20

VERSCHIL IN ENERGIEVERBRUIK PER DOSEERPERIODE

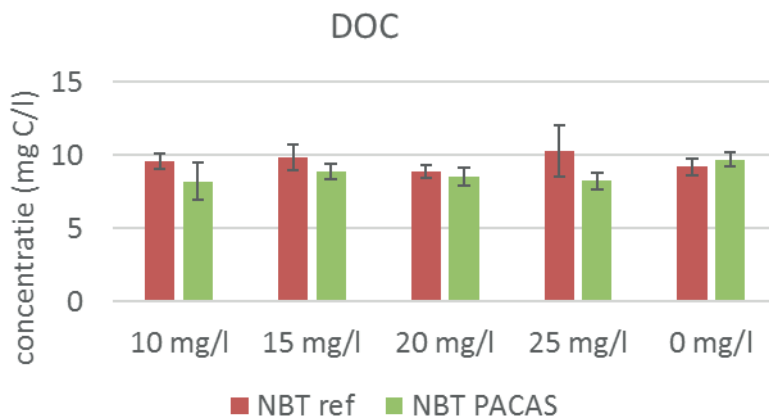
		PAK straat	Referentie straat	Verskil absoluut	Verskil relatief
energie verbruikt gedurende test periode	KWH	393.534	390.282		
gemiddelde energie verbruik	KWH/dag	1.049	1.038	-11	+1%
10 mg/l	KWH/dag	919	890	-29	+3,3%
15 mg/l	KWH/dag	1.039	1.018	-21	-2%
20 mg/l	KWH/dag	990	1.023	33	-3,3%
25mg/l	KWH/dag	1.102	1.156	54	-4,6%

FIGUUR 34 SLIBSPIEGELMETINGEN IN NABEZINKTANKS VAN BEIDE STRATEN; ALS REFERENTIE IS DE TREND VAN HET DROGESTOFGEHALTE EN HET INFLUENTDEBIET



De gemiddelde DOC concentratie per doseerperiode is weergegeven in Tabel 21 inclusief de resulteerde PAK/DOC verhouding en Figuur 35. Gemiddeld genomen lag de DOC in de referentiestraat rond de 9-10 mg/l. Over het algemeen was de DOC concentratie in de PAK-straat iets lager, maar niet substantieel.

FIGUUR 35 DOC CONCENTRATIE IN REFERENTIE EN PAK-STRAAT



TABEL 21 DOC CONCENTRATIES EN DE TOEGEPASTE PAK/DOC VERHOUDING IN DE VERSCHILLENDE DOSEERPERIODES

Periode	PAK- dosering (mg/l)	DOC concentratie NBT PACAS (mg C/l)	DOC concentratie NBT ref (mg C/l)	PAK/DOC* (mg/mg)
I	10	8,2 ± 1,3	9,6 ± 0,6	1,0
II	15	8,9 ± 0,5	9,9 ± 0,8	1,5
III	20	8,5 ± 0,6	8,9 ± 0,4	2,2
IV	25	8,2 ± 0,6	10,3 ± 1,8	2,4

*berekend met de DOC-concentratie in de referentiestraat

BIJLAGE D

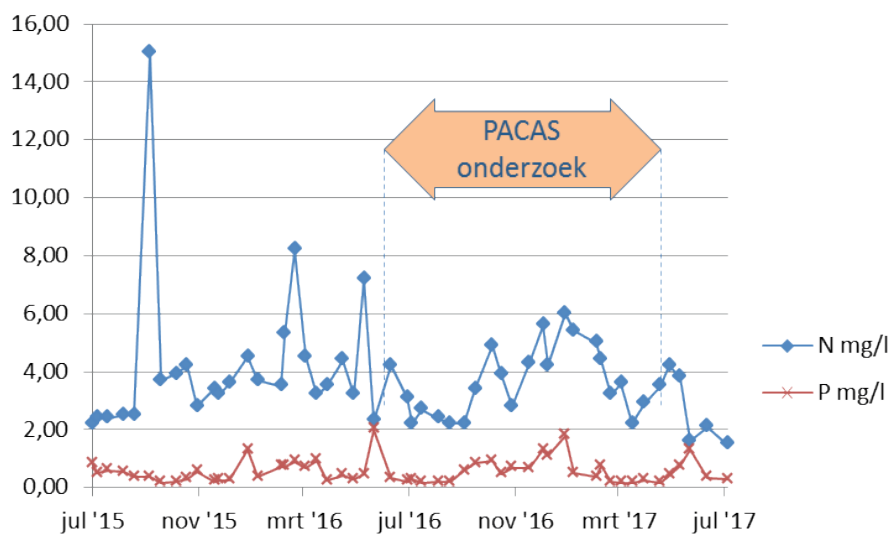
RESULTATEN FILTRAAT ONDERZOEK

Datum		concentraties				Filtraat1/ NBT PAK- straat	Filtraat 2/ NBT PAK- straat
		Filtraat straat 1	Filtraat straat 2	NBT PAK-straat	NBT referentie straat		
		3-jan	3-jan	3-4-5 jan	3-4-5 jan		
temazepam	ng/l	32	6	130	420	0,2	0,05
lidocaïne	ng/l	2	<1	7	45	0,3	<0.1
atenolol	ng/l	90	92	230	520	0,4	0,4
sulfamethoxasol	ng/l	99	92	230	490	0,4	0,4
diclofenac	ng/l	64	7	80	120	0,8	0,1
trimethoprim	ng/l	13	10	20	140	0,7	0,5
acesulfaam	µg/l	0,02	0,91	0,8	0,4	0,0	1,1
bezafibraat	ng/l	10	4	12	8	0,8	0,3
guanylureum	ng/l	17000	17000	29000	27000	0,6	0,6
oxazepam	ng/l	80	250	260	900	0,3	1,0
metformine	ng/l	910	1700	1900	1100	0,5	0,9
bisoprolol	ng/l	1	0,5	1	14	1,0	0,5
fenazon	ng/l	6	3	6	12	1,0	0,5
DEET	µg/l	0,033	0,036	0,041	0,035	0,8	0,9
carbamazepine	ng/l	160	130	160	810	1,0	0,8
10,11-trans	ng/l	690	630	720	1700	1,0	0,9
furosemide	ng/l	430	390	430	610	1,0	0,9
primidon	ng/l	13	12	13	22	1,0	0,9
benzotriazole	µg/l	0,88	1,2	0,97	2,5	0,9	1,2
hydrochlorthiazid	ng/l	760	640	650	2700	1,2	1,0
metoprolol	ng/l	340	230	210	1500	1,6	1,1
4-methyl- benzotriazol	µg/l	0,068	0,054	<0.050	0,31	1,7	1,4
5-methyl- benzotriazol	µg/l	0,089	0,07	<0.050	0,59	1,8	1,4
triethylfosfaat	µg/l	0,79	0,73	0,46	0,64	1,7	1,6
claritromycine	ng/l	<200	270	100	230	<0.9	2,7
propranolol	ng/l	<3	15	8	160	<0.4	1,9
Bisfenol A	µg/l	0,19	0,16	0,08	0,13	2,4	2,0
sotalol	ng/l	1300	1100	510	2700	2,5	2,2
azitromycine	ng/l	1500	1500	250	720	6,0	6,0
Opgelost organisch koolstof (DOC)	mg/l C	11	-	8,11	8,99		

BIJLAGE E

EFFLUENTKWALITEIT VAN RWZI PAPENDRECHT IN DE PERIODE 2015 - 2017

FIGUUR 36 RESULTATEN VAN REGULIERE LABANALYSES VAN HET GECOMBINEERDE EFFLUENT VAN BEIDE STRATEN VAN DE RWZI PAPENDRECHT IN 2015, 2016 EN 2017

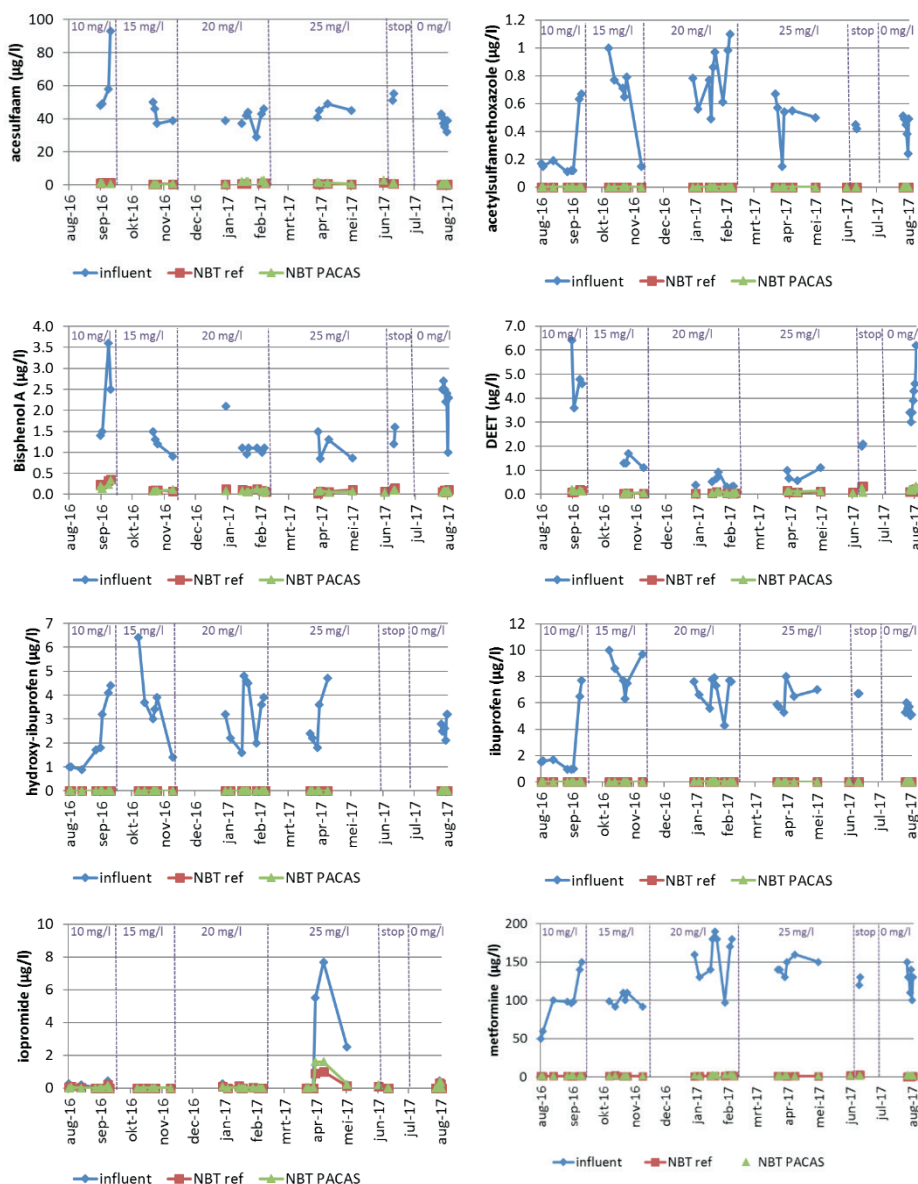


BIJLAGE F

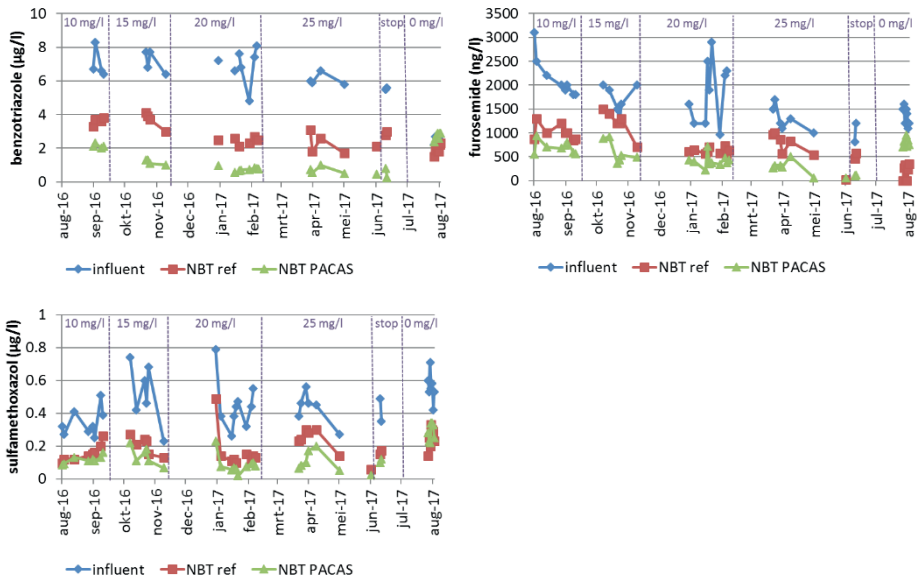
**INFLUENT- EN EFFLUENTCONCENTRATIES
VAN MICROVERONTREINIGINGEN
OP RWZI PAPENDRECHT TIJDENS HET
PACAS-ONDERZOEK**

Influent en effluentconcentraties van stoffen op de PACAS+-lijst gemeten op rwzi Papendrecht tijdens het PACAS-onderzoek. Bovenaan de grafieken is steeds de (doseer)periode aangegeven (resp. 10, 15, 20 en 25 mg/l PAK, de stopproef en de bemonsteringsweek met 0 mg/l PAK). Voor de meerdaagsemengmonsters is steeds de begindag als datum aangehouden. De laatste effluentmeting in de 20 en 25 mg/l PAK doseerperiode geeft de concentratie weer gemeten in het monster waarmee ook de bioassay analyses zijn uitgevoerd. Deze monsters waren verzameld over een groot aantal dagen binnen een doseerperiode (>20 dagen).

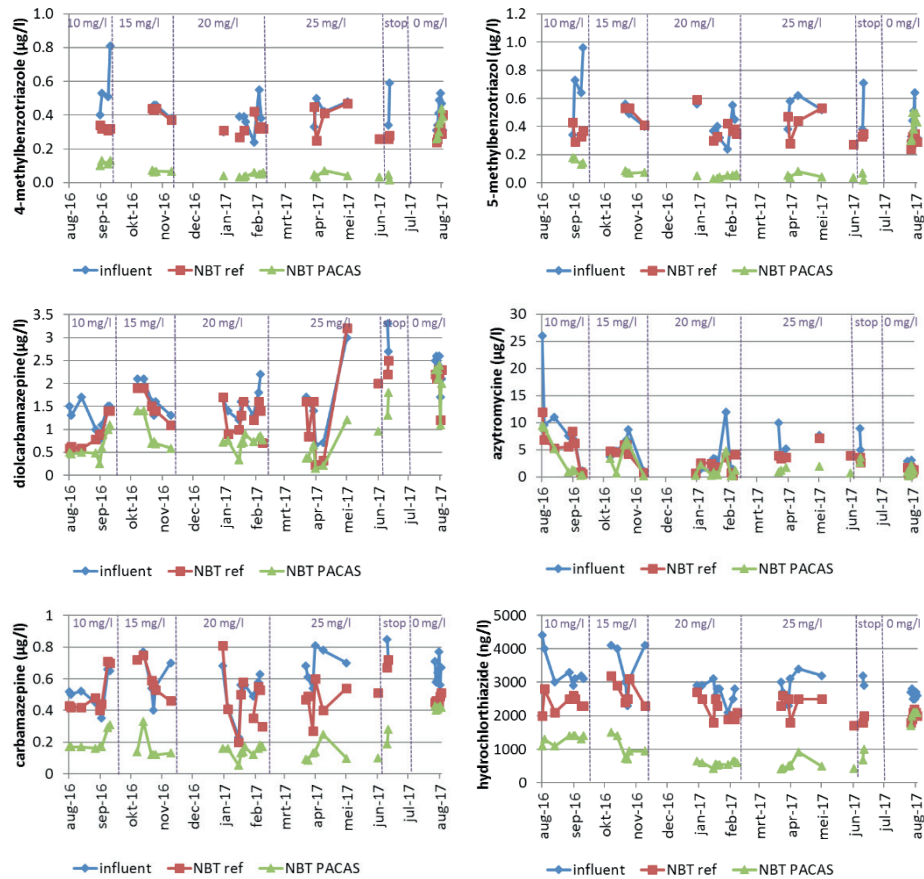
RESULTATEN STOFFEN GROEP 1 (>80% VERWIJDERING IN REFERENTIESTRAAT)

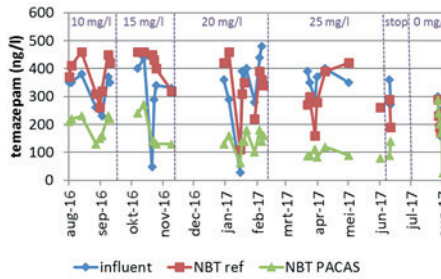
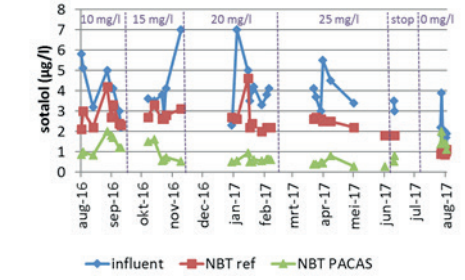
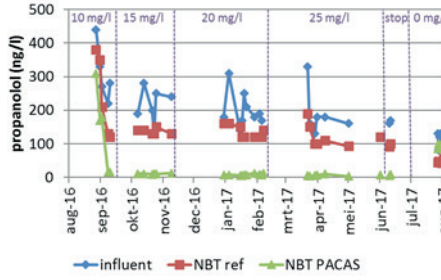
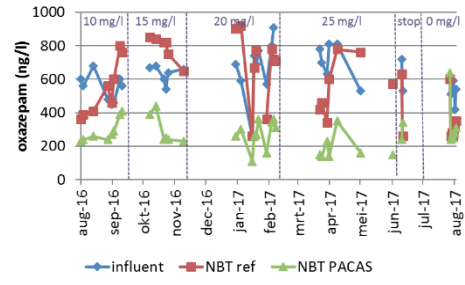
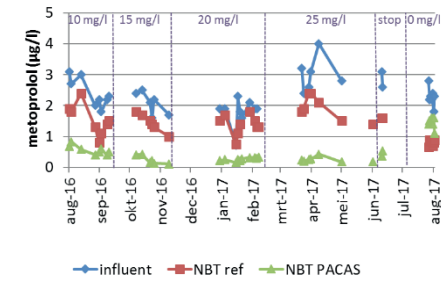


RESULTATEN STOFFEN GROEP 2A (GEDEELTELIJKE VERWIJDERING IN REFERENTIESTRAAT (40-80%) EN VERHOOGDE VERWIJDERING MET PACAS (+10-40%))

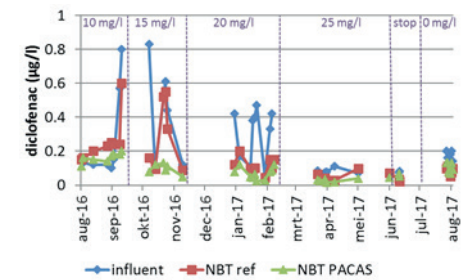
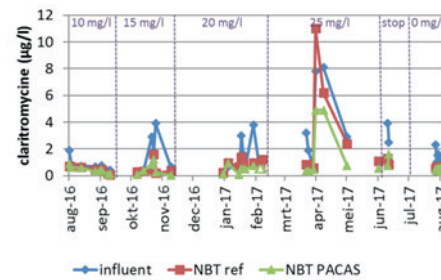
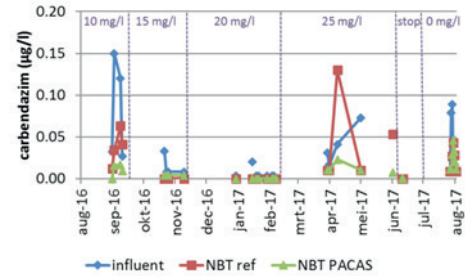
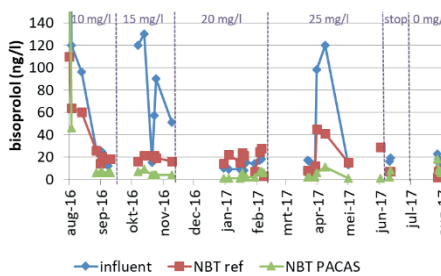


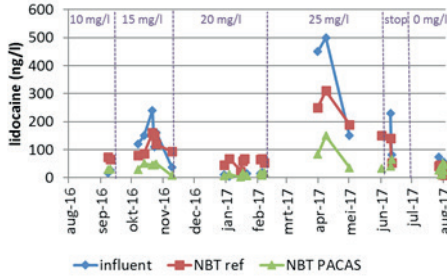
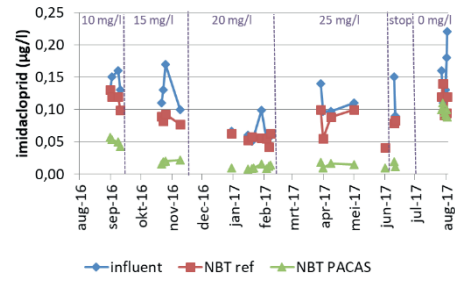
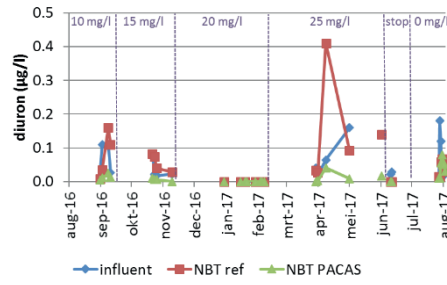
RESULTATEN STOFFEN GROEP 2B (GEEN TOT WEINIG VERWIJDERING IN REFERENTIESTRAAT (<40%) EN VERHOOGDE VERWIJDERING MET PACAS (+40-90%))



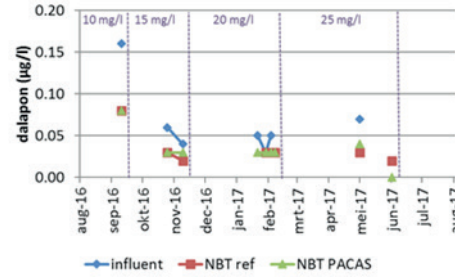
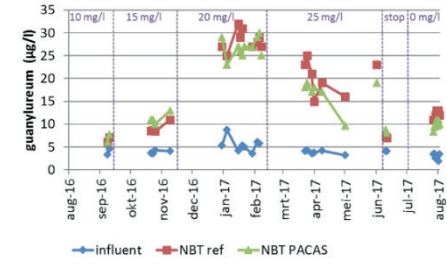


RESULTATEN STOFFEN GROEP 2C (WEL EFFECT PACAS MAAR MOEILIK TE KWANTIFICEREN)

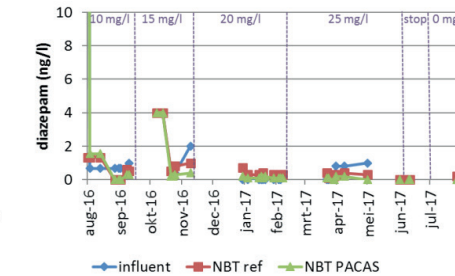
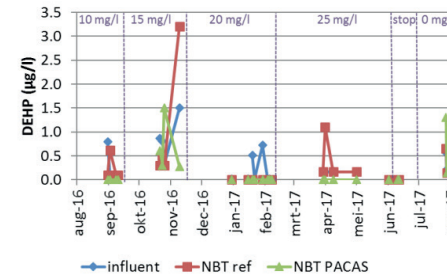
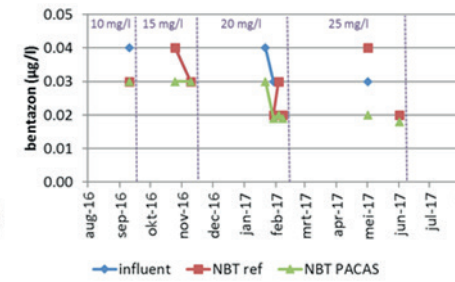
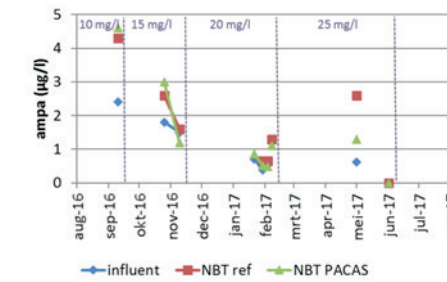


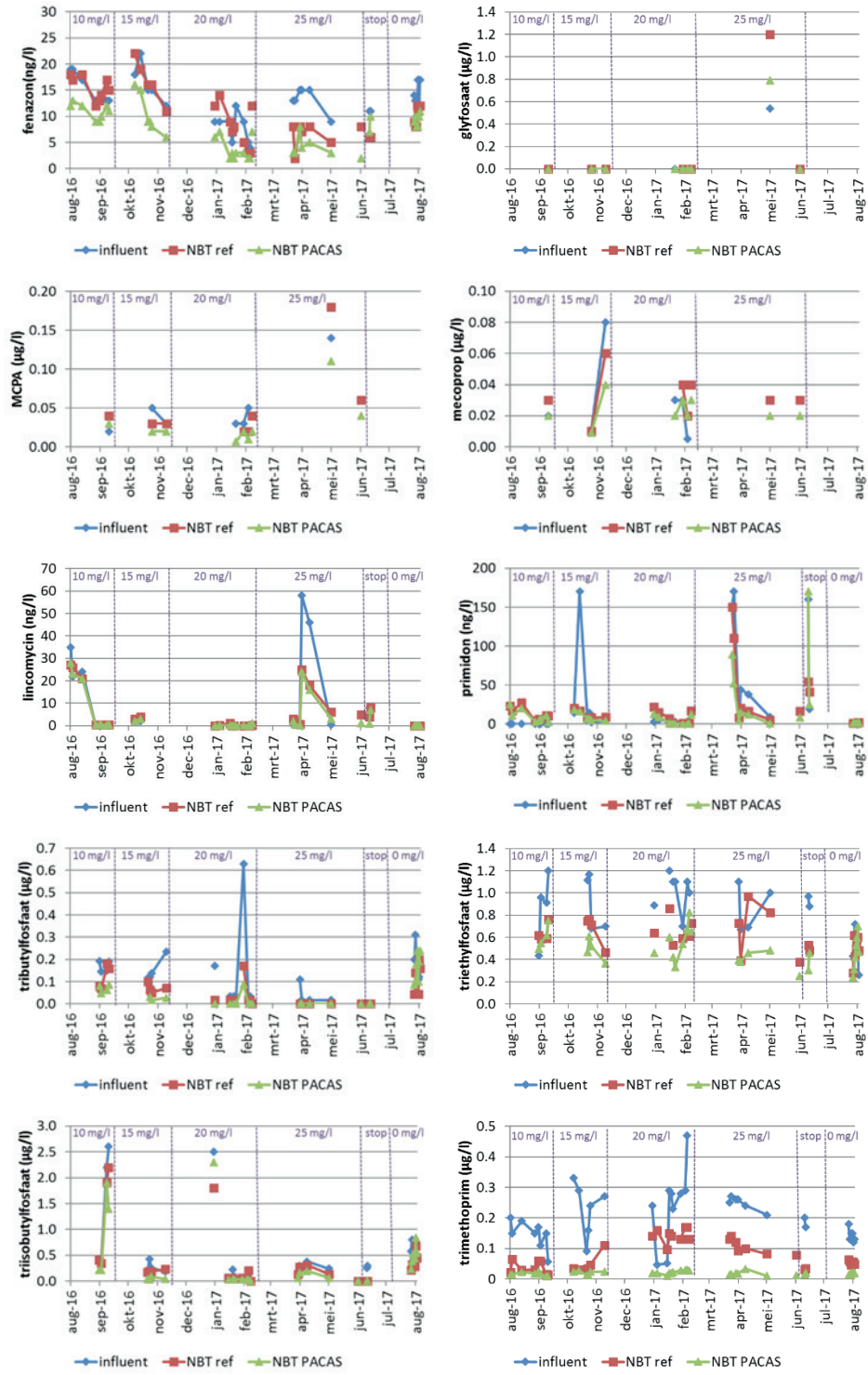


RESULTATEN STOFFEN GROEP 3 (<80% VERWIJDERING IN DE REFERENTIESTRAAT EN GEEN EXTRA VERWIJDERING DOOR PACAS)



RESULTATEN STOFFEN GROEP 4 (BIJDRAGE PACAS AAN DE VERWIJDERING VAN DE STOF KAN NIET WORDEN BEVESTIGD)





GEMIDDELDE CONCENTRATIES IN IN- EN EFFLUENT VOOR MICROVERONTREINIGINGEN OP DE PACAS+LIJST PER PERIODE

Groep 1	eenheid	10 mg PAK/l			15 mg PAK/l			20 mg PAK/l			25 mg PAK/l			0 mg/l PAK			
		gemid.	stdev	n	gemid.	stdev	n	gemid.	stdev	n	gemid.	stdev	n	gemid.	stdev	n	
acesulfaam	influent	µg/l	62,0	21,2	4	43,0	6,1	4	39,3	6,0	6	45,0	3,3	4	37,9	3,7	7
	NBT PACAS	µg/l	1,1	0,2	3	0,5	0,2	4	2,1	0,8	5	1,3	0,5	4	0,6	0,1	7
	NBT ref	µg/l	1,3	0,2	4	0,5	0,1	4	0,8	0,3	5	0,6	0,1	4	0,3	0,2	6
acetylsulfamethoxazole	influent	µg/l	0,3	0,2	8	0,7	0,3	6	0,8	0,2	8	0,5	0,2	6	0,4	0,1	7
	NBT PACAS	µg/l	0,0	0,0	8	0,0	0,0	6	0,0	0,0	8	0,0	0,0	6	0,0	0,0	7
	NBT ref	µg/l	0,0	0,0	8	0,0	0,0	6	0,0	0,0	8	0,0	0,0	6	0,0	0,0	7
Bisfenol A	influent	µg/l	2,3	1,0	4	1,2	0,2	4	1,2	0,4	6	1,1	0,3	4	2,2	0,6	7
	NBT PACAS	µg/l	0,2	0,1	4	0,1	0,0	4	0,1	0,0	6	0,1	0,0	4	0,1	0,0	7
	NBT ref	µg/l	0,3	0,1	4	0,1	0,0	4	0,1	0,0	6	0,1	0,0	4	0,1	0,0	6
DEET	influent	µg/l	4,9	1,2	4	1,4	0,3	4	0,4	0,1	6	0,8	0,3	4	4,1	1,1	7
	NBT PACAS	µg/l	0,2	0,0	4	0,0	0,0	4	0,1	0,0	6	0,1	0,0	4	0,2	0,1	7
	NBT ref	µg/l	0,1	0,1	4	0,0	0,0	4	0,1	0,0	6	0,1	0,0	4	0,1	0,0	7
hydroxy-ibuprofen	influent	µg/l	2,3	1,4	8	3,6	1,6	6	3,2	1,2	8	2,9	1,2	5	2,7	0,4	7
	NBT PACAS	µg/l	0,0	0,0	8	0,0	0,0	6	0,0	0,0	8	0,0	0,0	5	0,0	0,0	7
	NBT ref	µg/l	0,0	0,0	8	0,0	0,0	6	0,0	0,0	8	0,0	0,0	5	0,0	0,0	7
ibuprofen	influent	µg/l	2,7	2,7	8	8,3	1,4	6	6,9	1,3	8	6,4	1,0	6	5,4	0,4	7
	NBT PACAS	µg/l	0,0	0,0	8	0,0	0,0	6	0,0	0,0	8	0,0	0,0	6	0,0	0,0	7
	NBT ref	µg/l	0,0	0,0	8	0,0	0,0	6	0,0	0,0	8	0,0	0,0	6	0,0	0,0	7
iopromide	influent	µg/l	0,1	0,2	8	0,0	0,0	6	0,0	0,1	8	2,6	3,3	6	0,1	0,2	7
	NBT PACAS	µg/l	0,0	0,1	8	0,0	0,0	6	0,0	0,0	8	0,6	0,8	6	0,1	0,2	7
	NBT ref	µg/l	0,1	0,1	8	0,0	0,0	6	0,0	0,1	8	0,3	0,5	6	0,1	0,1	7
metformin	influent	µg/l	99	34	8	101	8	6	156	31	8	145	10	6	127	17	7
	NBT PACAS	µg/l	1,3	0,2	8	1,3	0,5	6	2,4	0,5	8	1,6	0,1	6	1,8	0,2	7
	NBT ref	µg/l	1,3	0,4	8	1,3	0,5	6	1,6	0,4	8	1,4	0,3	6	0,8	0,3	7
Groep 2a																	
benzotriazole	influent	µg/l	7,0	0,9	4	7,2	0,7	4	7,0	1,2	6	6,1	0,4	4	2,4	0,2	7
	NBT PACAS	µg/l	2,1	0,1	4	1,2	0,2	4	0,8	0,1	6	0,7	0,2	4	2,7	0,2	7
	NBT ref	µg/l	3,6	0,2	4	3,7	0,5	4	2,5	0,2	6	2,3	0,7	4	2,0	0,3	7
furosemide	influent	ng/l	2163	444	8	1700	322	6	1734	576	8	1300	261	6	1357	190	7
	NBT PACAS	ng/l	695	133	8	602	238	6	414	145	8	293	145	6	804	87	7
	NBT ref	ng/l	1011	163	8	1218	275	6	623	69	8	792	199	6	169	162	7
sulfamethoxazol	influent	µg/l	0,3	0,1	8	0,5	0,2	6	0,4	0,2	8	0,4	0,1	6	0,6	0,1	7
	NBT PACAS	µg/l	0,1	0,0	8	0,1	0,1	6	0,1	0,1	8	0,1	0,1	6	0,3	0,1	7
	NBT ref	µg/l	0,2	0,1	8	0,2	0,1	6	0,2	0,1	8	0,2	0,1	6	0,2	0,1	7

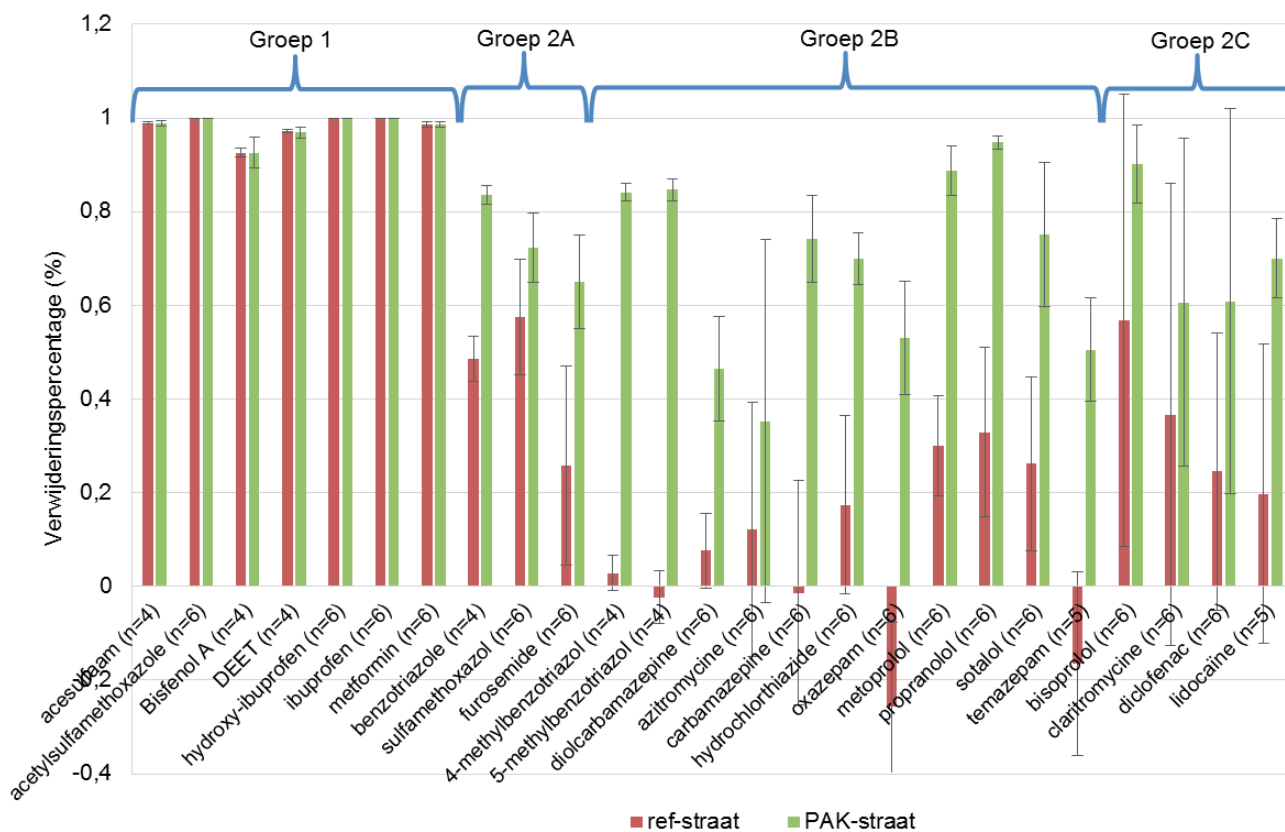
Groep 2b	eenheid	10 mg PAK/I			15 mg PAK/I			20 mg PAK/I			25 mg PAK/I			0 mg/I PAK			
		gemid.	stdev	n	gemid.	stdev	n	gemid.	stdev	n	gemid.	stdev	n	gemid.	stdev	n	
4-methylbenzotriazol	influent	µg/l	0,6	0,2	4	0,4	0,0	4	0,4	0,1	6	0,4	0,1	4	0,4	0,1	7
	NBT PACAS	µg/l	0,1	0,0	4	0,1	0,0	4	0,0	0,0	6	0,0	0,0	4	0,3	0,1	7
	NBT ref	µg/l	0,3	0,0	4	0,4	0,0	4	0,3	0,1	6	0,4	0,1	4	0,3	0,1	7
5-methylbenzotriazol	influent	µg/l	0,67	0,26	4	0,49	0,067	4	0,43	0,12	6	0,53	0,11	4	0,41	0,13	7
	NBT PACAS	µg/l	0,16	0,02	4	0,07	0,01	4	0,04	0,01	6	0,05	0,02	4	0,41	0,08	7
	NBT ref	µg/l	0,36	0,06	4	0,50	0,06	4	0,40	0,10	6	0,43	0,11	4	0,30	0,04	7
10,11-trans diol carbamazepine	influent	µg/l	1,3	0,3	8	1,7	0,4	6	1,6	0,3	8	1,5	0,9	6	2,3	0,3	7
	NBT PACAS	µg/l	0,6	0,3	8	0,9	0,4	6	0,7	0,2	8	0,5	0,4	6	2,1	0,4	7
	NBT ref	µg/l	0,9	0,3	8	1,5	0,3	6	1,3	0,3	8	1,3	1,1	6	2,1	0,4	7
azitromycine	influent	µg/l	8,9	7,8	8	5,2	2,7	6	3,0	3,8	8	6,7	2,7	4	1,9	0,9	7
	NBT PACAS	µg/l	3,5	3,9	8	3,8	2,9	6	1,2	1,6	8	1,5	0,5	4	1,1	0,7	7
	NBT ref	µg/l	5,7	3,7	8	4,4	1,9	6	1,8	1,1	8	4,5	1,8	4	1,2	0,5	7
carbamazepine	influent	µg/l	0,5	0,1	8	0,6	0,1	6	0,5	0,1	8	0,7	0,1	6	0,6	0,1	7
	NBT PACAS	µg/l	0,2	0,1	8	0,2	0,1	6	0,1	0,0	8	0,1	0,1	6	0,4	0,0	7
	NBT ref	µg/l	0,5	0,1	8	0,6	0,1	6	0,5	0,2	8	0,5	0,1	6	0,5	0,0	7
hydrochlorthiazide	influent	ng/l	3375	534	8	3433	747	6	2713	309	8	2950	394	6	2643	113	7
	NBT PACAS	ng/l	1300	131	8	1038	335	6	574	79	8	545	188	6	2029	150	7
	NBT ref	ng/l	2388	264	8	2733	383	6	2200	342	8	2367	294	6	2029	138	7
metoprolol	influent	µg/l	2,4	0,5	8	2,1	0,4	6	1,8	0,5	8	3,0	0,6	6	2,3	0,3	7
	NBT PACAS	µg/l	0,6	0,1	8	0,2	0,1	6	0,3	0,1	8	0,3	0,1	6	1,4	0,2	7
	NBT ref	µg/l	1,5	0,5	8	1,5	0,3	6	1,4	0,3	8	2,0	0,4	6	0,8	0,1	7
oxazepam	influent	ng/l	549	80	8	632	53	6	656	194	8	710	113	6	531	60	7
	NBT PACAS	ng/l	291	70	8	298	92	6	258	85	8	195	83	6	324	141	7
	NBT ref	ng/l	543	168	8	788	76	6	673	240	8	560	183	6	339	120	7
propranolol	influent	ng/l	308	83	5	215	53	6	199	55	8	190	71	6	113	20	7
	NBT PACAS	ng/l	138	125	5	11	1	6	8	2	8	6	3	6	89	7	7
	NBT ref	ng/l	238	122	5	137	8	6	134	19	8	124	38	6	53	16	7
sotalol	influent	µg/l	4,1	1,2	8	4,1	1,5	6	4,1	1,4	8	4,0	0,9	6	2,1	0,8	7
	NBT PACAS	µg/l	1,3	0,4	8	0,9	0,5	6	0,6	0,1	8	0,5	0,2	6	1,4	0,3	7
	NBT ref	µg/l	2,8	0,7	8	2,9	0,3	6	2,6	0,8	8	2,5	0,2	6	1,0	0,1	7
temazepam	influent	ng/l	318	60	8	308	138	6	329	139	8	358	39	6	234	44	7
	NBT PACAS	ng/l	194	40	8	175	63	6	132	36	8	96	15	6	192	83	7
	NBT ref	ng/l	375	72	8	420	54	6	328	114	8	303	93	6	220	39	7
Groep 2c																	
bisoprolol	influent	ng/l	109	183	8	77	44	6	13	4	8	46	49	6	17	4	7
	NBT PACAS	ng/l	51	102	7	5	2	6	3	3	8	4	4	6	9	4	7
	NBT ref	ng/l	41	34	8	19	2	6	20	7	8	21	17	6	4	3	7
carbendazim	influent	µg/l	0,08	0,06	4	0,01	0,01	4	0,01	0,01	6	0,04	0,02	4	0,03	0,04	7
	NBT PACAS	µg/l	0,01	0,01	4	0,00	0,00	4	0,00	0,00	6	0,01	0,01	4	0,02	0,01	7
	NBT ref	µg/l	0,04	0,02	4	0,00	0,00	4	0,00	0,00	6	0,04	0,06	4	0,02	0,01	7
claritromycine	influent	µg/l	0,8	0,5	8	1,6	1,5	6	1,5	1,3	8	4,1	3,1	6	1,3	0,5	7
	NBT PACAS	µg/l	0,4	0,3	8	0,5	0,5	6	0,5	0,3	8	2,0	2,3	6	0,5	0,1	7
	NBT ref	µg/l	0,4	0,2	8	0,5	0,5	6	0,8	0,3	8	3,6	4,2	6	0,6	0,1	7
diclofenac	influent	µg/l	0,3	0,3	8	0,4	0,3	6	0,3	0,1	8	0,1	0,0	6	0,2	0,0	7
	NBT PACAS	µg/l	0,2	0,0	8	0,1	0,0	6	0,1	0,0	8	0,0	0,0	6	0,1	0,0	7
	NBT ref	µg/l	0,3	0,1	8	0,3	0,2	6	0,1	0,1	8	0,0	0,0	6	0,1	0,0	7
diuron	influent	µg/l	0,1	0,1	4	0,0	0,0	4	0,0	0,0	6	0,1	0,1	4	0,1	0,1	7
	NBT PACAS	µg/l	0,0	0,0	4	0,0	0,0	4	0,0	0,0	6	0,0	0,0	4	0,0	0,0	7
	NBT ref	µg/l	0,1	0,1	4	0,1	0,0	4	0,0	0,0	6	0,1	0,2	4	0,0	0,0	7
imidacloprid	influent	µg/l	0,1	0,0	4	0,1	0,0	4	0,1	0,0	6	0,1	0,0	4	0,1	0,0	7
	NBT PACAS	µg/l	0,1	0,0	4	0,0	0,0	4	0,0	0,0	6	0,0	0,0	4	0,1	0,0	7
	NBT ref	µg/l	0,1	0,0	4	0,1	0,0	4	0,1	0,0	6	0,1	0,0	4	0,1	0,0	7
lidocaine	influent	ng/l	23	6	2	136	67	6	12	6	7	367	189	3	43	20	7
	NBT PACAS	ng/l	30	1	2	38	16	6	10	6	7	90	57	3	30	15	7
	NBT ref	ng/l	69	6	2	115	34	6	57	17	7	250	60	3	30	17	7

		een- heid	10 mg PAK/l			15 mg PAK/l			20 mg PAK/l			25 mg PAK/l			0 mg/l PAK		
			gemid.	stdev	n	gemid.	stdev	n	gemid.	stdev	n	gemid.	stdev	n	gemid.	stdev	n
Groep 3																	
guanylureum	influent	µg/l	4,0	0,9	2	3,9	0,3	4	5,5	1,6	8	3,9	0,4	6	3,0	0,6	7
	NBT PACAS	µg/l	7,0	1,2	2	11,3	1,3	4	27,0	2,3	8	16,4	3,4	6	9,9	0,9	7
	NBT ref	µg/l	6,6	0,7	2	9,1	1,3	4	28,5	2,3	8	19,8	3,9	6	12,0	0,8	7
dalapon	influent	µg/l	0,16		1	0,05	0,01	2	0,04	0,01	2	0,07		1			
	NBT PACAS	µg/l	0,08		1	0,03	0,00	2	0,03	0,00	2	0,04		1			
	NBT ref	µg/l	0,08		1	0,03	0,01	2	0,03	0,00	2	0,03		1			
Groep 4																	
ampa	influent	µg/l	2,4		1	1,7	0,2	2	0,5	0,1	2	0,6		1			
	NBT PACAS	µg/l	4,6		1	2,1	1,3	2	0,5	0,0	2	1,3		1			
	NBT ref	µg/l	4,3		1	2,1	0,7	2	0,7	0,0	2	2,6		1			
bentazon	influent	µg/l	0,04		1	0,04	0,01	2	0,03	0,00	2	0,03		1			
	NBT PACAS	µg/l	0,03		1	0,03	0,00	2	0,02	0,00	2	0,02		1			
	NBT ref	µg/l	0,03		1	0,04	0,01	2	0,03	0,01	2	0,04		1			
DEHP	influent	µg/l	0,3	0,4	4	0,9	0,5	4	0,2	0,3	6	0,2	0,0	4	0,4	0,2	7
	NBT PACAS	µg/l	0,0	0,0	4	0,7	0,6	4	0,0	0,0	6	0,0	0,0	4	0,4	0,5	7
	NBT ref	µg/l	0,2	0,3	4	1,1	1,4	4	0,0	0,0	6	0,4	0,5	4	0,3	0,3	7
diazepam	influent	ng/l	8	20	8	2	2	6	0	0	8	0	0	6	0	0	7
	NBT PACAS	ng/l	11	22	5	2	2	6	0	0	8	0	0	6	0	0	7
	NBT ref	ng/l	1	0	5	2	2	6	0	0	8	0	0	6	0	0	7
fenazon	influent	ng/l	15	3	8	16	3	6	7	2	8	13	2	6	14	3	7
	NBT PACAS	ng/l	11	2	8	11	4	6	3	2	8	4	2	6	9	1	7
	NBT ref	ng/l	16	2	8	17	4	6	8	4	8	6	2	6	10	2	7
glyfosaat	influent	µg/l	0		1	0	0	2	0	0	2	0,54		1			
	NBT PACAS	µg/l	0		1	0	0	2	0	0	2	0,79		1			
	NBT ref	µg/l	0		1	0	0	2	0	0	2	1,2		1			
lincomycine	influent	ng/l	10	14	8	2	0	2	0	0	8	18	27	6	0	0	7
	NBT PACAS	ng/l	9	12	8	3	1	2	0	0	8	8	10	6	0	0	7
	NBT ref	ng/l	9	13	8	4	1	2	0	0	8	9	10	6	0	0	7
MCPA	influent	µg/l	0,02		1	0,04	0,01	2	0,04	0,01	2	0,14		1			
	NBT PACAS	µg/l	0,03		1	0,02	0,00	2	0,02	0,01	2	0,11		1			
	NBT ref	µg/l	0,04		1	0,03	0,00	2	0,02	0,00	2	0,18		1			
mecoprop	influent	µg/l	0,02		1	0,05	0,05	2	0,02	0,02	2	0,03		1			
	NBT PACAS	µg/l	0,02		1	0,02	0,02	2	0,03	0,01	2	0,02		1			
	NBT ref	µg/l	0,03		1	0,04	0,04	2	0,03	0,01	2	0,03		1			
primidon	influent	ng/l	0	0	8	35	67	6	3	1	8	69	72	6	0	0	7
	NBT PACAS	ng/l	10	8	8	10	6	6	3	5	8	29	35	6	1	1	7
	NBT ref	ng/l	13	8	8	12	5	6	6	8	8	52	62	6	1	0	7
tributylfosfaat	influent	µg/l	0,17	0,03	4	0,15	0,05	4	0,16	0,24	6	0,04	0,05	4	0,17	0,07	7
	NBT PACAS	µg/l	0,07	0,02	4	0,03	0,01	3	0,01	0,04	6	0,00	0,00	4	0,16	0,07	7
	NBT ref	µg/l	0,12	0,06	4	0,07	0,02	4	0,04	0,06	6	0,00	0,00	4	0,10	0,07	7
triethylfosfaat	influent	µg/l	0,88	0,32	4	0,91	0,26	4	1,00	0,18	6	0,87	0,22	4	0,53	0,15	7
	NBT PACAS	µg/l	0,60	0,11	4	0,49	0,10	4	0,59	0,15	6	0,43	0,05	4	0,47	0,16	7
	NBT ref	µg/l	0,64	0,08	4	0,67	0,14	4	0,64	0,11	6	0,73	0,25	4	0,50	0,12	7
Trisobutylfosfaat	influent	µg/l	1,4	1,2	4	0,3	0,1	4	0,5	1,0	6	0,3	0,1	4	0,5	0,1	7
	NBT PACAS	µg/l	0,9	0,9	4	0,0	0,0	4	0,4	0,9	6	0,1	0,1	4	0,5	0,2	7
	NBT ref	µg/l	1,2	1,0	4	0,2	0,0	4	0,4	0,7	6	0,2	0,1	4	0,4	0,2	7
trimethoprim	influent	µg/l	0,1	0,0	8	0,2	0,1	6	0,3	0,1	8	0,2	0,0	6	0,1	0,0	7
	NBT PACAS	µg/l	0,0	0,0	8	0,0	0,0	6	0,0	0,0	6	0,0	0,0	6	0,0	0,0	7
	NBT ref	µg/l	0,0	0,0	8	0,0	0,0	6	0,2	0,0	6	0,1	0,0	6	0,1	0,0	7

BIJLAGE G

VERWIJDERINGS- PERCENTAGES VAN MICROVERONTREINIGINGEN OP RWZI PAPENDRECHT BIJ EEN DOSERING VAN 15 MG PAK/L

FIGUUR 37 GEMIDDELDE VERWIJDERINGSRENDEMENTEN OVER DE HELE RWZI EN DE SPREIDING DAARIN VAN DE STOFFEN WAARVOOR EEN VERWIJDERINGSRENDEMENT KON WORDEN BEREKEND (GROEP 1-3) TIJDENS DOSEERPERIODE 2: 15 MG/L PAK. VOOR DE 2 STOFFEN IN GROEP 3 KON GEEN VERWIJDERINGSRENDEMENT WORDEN BEREKEND IN DEZE DOSEERPERIODE



BIJLAGE H

KOSTENBEREKENING

Kostenberekening PACAS		25.000 ie	100.000 ie
aangenomen dagdebiet	l/ie.dag	208	208
Capaciteit rwzi	i.e 150 g TZV	25.000	100.000
Dagdebiet	m3/d	5.200	20.800
Jaardebiet	m3/jaar	1.898.000	7.592.000
uurdebiet	m3/h	331,5	1326
slibproductie biologisch	ton DS/j	324	1295
dagvracht PAC	kg PAC/d	104	416
Setpoint kooldosering	kg/m3	0,02	0,02
Hoeveelheid poederkool/jaar	ton	32	129
Slibproductie zonder PACAS	ton ontwaterd /jaar	1407	5628
Slibproductie met PACAS	ton ontwaterd /jaar	1381	5523
Besparing PE-verbruik met PACAS	kg PE/ton ds	1	1
Totale investering	€	€ 500.000	€ 800.000
Slibontwatering	€/ton ontwaterd	30	30
Slibeindverwerking	€/ton ontwaterd	70	70
Prijs polymeer	€/kg	3	3
E-verbruik	kWh/jaar	85410	113880
	€/jaar	8541	11388
Jaarlasten			
Kapitaalslasten civiel	€/jaar	€ 1.232	€ 2.464
Kapitaalslasten wtb/e/pa	€/jaar	€ 38.314	€ 59.969
Onderhoud civiel	€/jaar	€ 78	€ 156
Onderhoud wtb/e/pa	€/jaar	€ 8.625	€ 13.500
Personeel	€/jaar	€ 5.000	€ 7.200
Kosten kool	€/jaar	€ 64.532	€ 258.128
Energiekosten	€/jaar	€ 8.541	€ 11.388
Besparing slibontwatering	€/jaar	€ -2.636	€ -10.545
Besparing polymeer	€/jaar	€ -994	€ -3.976
Totaal	€/jaar	€ 122.691	€ 338.283
	€/m3	€ 0,065	€ 0,045
	€/ie	€ 4,91	€ 3,38

BIJLAGE I

SAFETY DATA SHEET VAN DE TOEGEPASTE POEDERKOOL PULSORB WP 235



SAFETY DATA SHEET PULSORB WP235

Page: 1
 Compilation date: 17/04/2013
 Revision date: 25/05/2016
 Revision No: 5

Section 1: Identification of the substance/mixture and of the company/undertaking

1.1. Product identifier

Product name: PULSORB WP235
 REACH registered name: ACTIVATED CARBON HDS
 REACH registered number(s): 01-21 19488894-16-0007/8
 CAS number: 7440-44-0
 EINECS number: 931-328-0
 Product code: 12229

1.2. Relevant identified uses of the substance or mixture and uses advised against

Use of substance / mixture: Adsorbent

1.3. Details of the supplier of the safety data sheet

Company name: Chemviron Carbon Ltd
 Edgar House
 Lockett Road
 Ashton-in-Makerfield
 Lancashire
 WN4 8DE
 United Kingdom
 Tel: +44 (0)1942 275400
 Fax: +44 (0)1942 275602
 Email: eds@calgoncarbon-eu.com

1.4. Emergency telephone number

Emergency tel: UK +44(0)1942 275400 BE +32(0)64 511811

Section 2: Hazards identification

2.1. Classification of the substance or mixture

Classification under CLP: This product has no classification under CLP.

2.2. Label elements

Label elements: This product has no label elements.

2.3. Other hazards

Other hazards: Caution - Wet activated carbon removes oxygen from air causing severe hazard to workers inside vessels or enclosed or confined spaces containing activated carbon. Before entering such an area, follow the sampling and work procedures for low oxygen

[cont...]

BIJLAGE J

TOELICHTING STOFFEN IN GROEP 4

In deze bijlage worden de resultaten van de stoffen in groep 4 nader toegelicht.

Glyfosaat, een herbicide, is in totaal op 6 meetmomenten gemeten en slechts 1x boven de rapportagegrens in het influent aangetroffen. Dit was in het 7-daagsmengmonster genomen in mei 2017. De concentratie in het influent was 0,54 µg/l, in het effluent van de referentiestraat 1,2 µg/l en in de PAK-straat 0,79 µg/l. De meetonzekerheid op de bepaling van glyfosaat is 31%. In deze ene meting lijkt het er dus op dat met PACAS de concentratie glyfosaat kan worden verlaagd, maar om dit met zekerheid te kunnen zeggen zijn zeker meer metingen nodig.

Ampa kan worden gevormd uit de herbicide glyfosaat maar ook uit fosfonaten, aanwezig ino.a. wasmiddelen (Traas en Smit 2003). Vorming van ampa, d.w.z. een hogere concentratie in het effluent vergeleken met het influent, is ook waargenomen in rwzi Papendrecht, met name in doseerperiode I en IV. Tussen beide straten zijn weinig verschillen waargenomen. In periode IV is ampa alleen gemeten in het 7-daags mengmonster. Hierin is een lagere concentratie in de PAK-straat waargenomen dan in de referentiestraat (1,3 µg/l en 2,6 µg/l resp.). Dit wijst erop dat met 25 mg PAK/l de ampa concentratie kan worden verlaagd (de meetonzekerheid van deze stof is 28%). Echter dit is gebaseerd op slechts één meetwaarde. In de andere periodes is een dergelijk verschil niet waargenomen. Daar komt bij dat het een afbraakproduct is. Een verlaging van de ampa concentratie hoeft niet het gevolg te zijn van het sorberen van ampa aan de poederkool. Het kan ook zijn dat in dit geval het moederproduct van ampa al wordt gesorbeerd door PACAS. Dit onderscheid kan niet worden gemaakt.

Mecoprop is in alle zes de metingen aangetroffen in het influent, vlak boven de rapportagegrens van 0,01 µg/l. De gemiddelde influentconcentratie was $0,03 \pm 0,02$. Effluentconcentraties in beide straten lagen ook net boven de rapportagegrens. Verschillen tussen beide straten waren klein. Of PAK een effect heeft of niet kan niet worden afgeleid uit deze meetgegevens. Er kan wel worden gesteld dat met PACAS de mecoprop in de meeste gevallen net als in de referentiestraat ook nog steeds boven de rapportagewaarde aanwezig was.

Voor MCPA is het resultaat vergelijkbaar met die van mecoprop. Het enige verschil is dat MCPA in het 7-daagsmengmonster aanwezig was in een hogere concentratie, namelijk in 0,14 µg/l. In het effluent van de referentiestraat was de concentratie toen 0,18 µg/l en in de PAK-straat 0,11 µg/l. De meetonzekerheid van MCPA is 16%. In deze ene meting lijkt het er dus op dat met PACAS de concentratie MCPA enigszins kan worden verlaagd, maar om dit met zekerheid te kunnen zeggen zijn meer metingen nodig.

De stof triisobutylfosfaat was niet altijd in het influent aanwezig boven de rapportagegrens. In de gevallen dat deze stof wel werd aangetroffen lag de concentratie in de PAK-straat vaak net iets onder die van de referentiestraat. Dit was echter niet altijd het geval. De bijdrage van PACAS kan voor deze stof niet worden bevestigd.

De weekmaker DEHP is in een beperkt aantal metingen aangetroffen in influent en/of effluent, vaak dichtbij de rapportagegrens van 0,5 µg/l. Er is geen duidelijke lijn in de waardes boven de rapportagegrens. Een effect van PACAS kan niet worden vastgesteld.

Het antibioticum trimethoprim valt in deze groep doordat de effluentconcentraties tussen beide straten niet vergelijkbaar bleek te zijn tijdens de screeningsperiode.

De concentratie in de PAK-straat was in alle doseerperiodes vrij constant en lager dan in de referentiestraat. Echter, in de screeningsweek waarin geen PAK werd gedoseerd, was de concentratie in de PAK-straat ook net zo laag, terwijl de concentratie in de referentiestraat hoger was. Waarom dit het geval was, is niet duidelijk. Voor deze stof kan dus niet worden vastgesteld wat precies het effect is van PACAS op de concentratie in het effluent.

Daarnaast zijn er nog zeven stoffen die in deze groep vallen. Voornamelijk door de relatief grote spreiding in concentraties en de berekende verwijderingsrendementen (fenazon, lincomycin, primidon, triethylfosfaat) en doordat de stof niet altijd aangetroffen was in het influent en/of in lage concentraties tegen rapportagegrens aan (bentazon, diazepam, tributylfosfaat).

BIJLAGE K

ALGEMEEN VERWIJDERINGSRENDEMENT MET STOFFEN VAN DE HOTSPOTLIJST

Onderstaand is de stoffenlijst gepresenteerd die gebruikt is in de hotspotanalyse zoals opgesteld in 2017. Hierin is aangegeven welke stoffen die in het onderzoeksproject PACAS zijn meegenomen (de stoffen op de PACAS+ lijst) ook op deze lijst staan. Met de verwijderingsrendementen van deze PACAS stoffen is een algemeen rekenkundig gemiddeld verwijderingsrendement berekend. Een uitzondering is gemaakt op trimethoprim, waarvan in de PACAS praktijkproef een verschil is waargenomen tussen beide straten zonder poederkooldosering, in het voordeel van de PAK-straat. Deze stof is niet meegenomen, evenals enkele zeer negatieve verwijderingsrendementen (< -100%) waargenomen tijdens een paar meetmomenten voor lidocaine en temazepam.

STOFFEN DIE ZOWEL OP DE LIJST VOOR DE HOTSPOTANALYSE STAAN ALS OP DE PACAS+ LIJST.

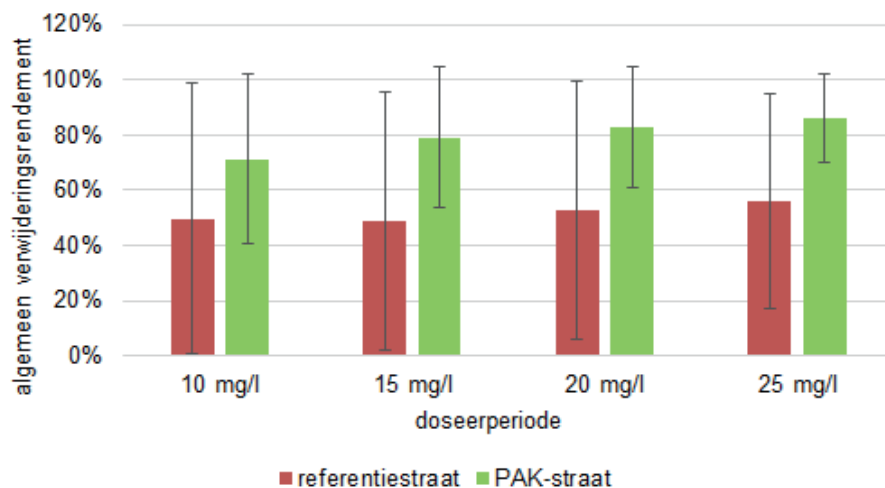
Stoffen op de hotspotlijst	Aanwezigheid op PACAS+ lijst	Niet geanalyseerd door het laboratorium
metformine	x	
gabapentine		x
metoprolol	x	
irbesartan		x
sotalol	x	
anhydro-erythromycine		x
hydrochloorthiazide	x	
carbamazepine	x	
fexofenadine		x
atenolol	x ¹	
furosemide	x	
valsartan		x
oxazepam	x	
gemfibrozil	x ²	
diclofenac	x	
tramadol		x
naproxen	x ¹	
dipyridamol		x
telmisartan		x
levetiracetam		x
temazepam	x	
losartan	x	
sulfamethoxazol	x	
venlafaxine		x
azitromycine	x	
pipamperon		x
trimethoprim	x	

Stoffen op de hotspotlijst	Aanwezigheid op PACAS+ lijst	Niet geanalyseerd door het laboratorium
clarithromycine	x	
lidocaine	x	
ibuprofen	x	
flecainide		x
clozapine		x
fluconazol		x
erytromcyine		x
paracetamol	x ¹	
quetiapine		x
clofibrat	x ²	
codeine		x
propranolol	x	
clindamycine		x
citalopram		x
bezafibraat	x ¹	
ketoprofen	x ²	
Totaal aantal stoffen meegenomen in berekening van gemiddeld rendement	21	
Aantal stoffen niet aangetroffen	3	
Aantal stoffen niet geanalyseerd door het lab		19

¹ Deze stoffen zijn niet als bijvangst toegevoegd aan de standaardlijst voor het PACAS onderzoek omdat het verwijderingsrendement in de referentiestraat hoog is. In de berekening van het gemiddelde verwijderingsrendementen van onderstaande figuur is het rendement van deze stoffen op 100% gezet.

² Niet aangetroffen in de monsters bij PACAS, en dus ook niet meegenomen in de berekening.

HET REKENKUNDIG GEMIDDELD VAN ALLE VERWIJDERINGSRENDEMENTEN VAN DE STOFFEN DIE ZOWEL OP DE PACAS+LIJST STAAN ALS DE LIJST VAN STOFFEN DIE GEBRUIKT WORDT IN DE HOTSPOTANALYSE. DIT ALGEMEEN VERWIJDERINGSRENDEMENT IS BEDOELD OM EEN BEELD TE GEVEN VAN HET ALGEMENE VERSCHIL



BIJLAGE L

RAPPORTAGE SIMONI

ANALYSE EFFECTMETINGEN

MICROVERONTREINIGINGEN RWZI'S –

PACAS PROJECT RWZI PAPENDRECHT



Datum
22 november 2017

Projectnummer
01.1273

SIMONI analyse effectmetingen microverontreinigingen rwzi's

PACAS project rwzi Papendrecht

Ron van der Oost



Colofon

Opdrachtgever

Sectoren	Rijkswaterstaat
Afdeling	Water, Verkeer & Leefomgeving
Opdrachtgevers	Gerard Rijs
Contactpersonen	Gerard Rijs, Els Schuman

Opdrachtnemer

Sector	Techniek, Onderzoek & Projecten
Afdeling	Onderzoek & Advies
Projectleider	Ron van der Oost
Teamleider	Joost Kappelhof
Kwaliteitsborger	Corine Houtman (HWL)
Projectnummer	01.1273

Rapport

Rapporteur	Ron van der Oost
Versie	3
Rapportnummer	17.134453
Trefwoorden	Aanvullende rwzi zuivering, Effectmetingen, Ecotoxicologie

Inhoud

Samenvatting	5
1 Inleiding	8
1.1 Slimme Integrale Monitoring (SIMONI)	8
1.2 Ecologische relevantie van effectgerichte monitoring	9
1.3 Risico's van microverontreinigingen in rwzi effluenten	10
2 Materialen & methoden	11
2.1 Monsterneming en -behandeling	11
2.2 Effectmetingen met bioassays	12
2.3 SIMONI 1.2-risicoanalyse	13
3 Resultaten & discussie	14
3.1 Bioassay resultaten	14
3.2 Concentreren van de monsters	15
3.3 Invloed van concentratiemethode op de ESW	16
3.4 Vergelijking effectmetingen met de chemische analyses	16
4 Conclusies & aanbevelingen	18
4.1 Conclusies	18
4.2 Aanbevelingen	18
5 Literatuur	19
6 Bijlage: Bioassay resultaten	20

Samenvatting

Waternet en STOWA hebben de SIMONI-methode ontwikkeld (slimme integrale monitoring, het toxicologie-spoor van de Ecologische Sleutelfactor Toxiciteit), om de risico's van organische microverontreinigingen voor het ecosysteem te bepalen. Bij deze methode wordt gebruikgemaakt van effectmetingen met levend materiaal (bioassays). Het is bekend dat door lozing van effluënten van rioolwaterzuiveringsinstallaties (rwzi's) milieurisico's op kunnen treden. Het doel van het huidige onderzoek is om de invloed van poederkooldosering in het actief slibstelsel (PACAS) op de ecologische risico's van de effluentlozing te analyseren. Het onderzoek is uitgevoerd in het kader van het project Schone Maaswaterketen, waarbij de PACAS techniek als pilot op de rwzi Papendrecht wordt onderzocht. De invloeden van deze aanvullende zuiveringstechnologie op de milieukwaliteit is bepaald met de SIMONI-risicoanalyses van organische microverontreinigingen met behulp van bioassays.

Resultaten

Op basis van effectmetingen met 14 bioassays zijn ecologische risico's in beeld gebracht. De bioassay resultaten die in de waterextracten werden gemeten zijn teruggerekend naar waterconcentraties en vergeleken met de effectsignaalwaarden (ESW) voor mogelijke ecologische risico's. In de onderstaande tabel is in een zogenaamde *heat map* een overzicht gegeven van de resultaten van de bioassays ten opzichte van de ESW. Uitleg over de verschillende bioassays wordt verder in de rapportage gegeven.

Overzicht van de toxiciteitsprofielen (verhouding bioassay effect : ESW) van de SIMONI-analyses tijdens de PACASproeven bij rwzi Papendrecht; doseringen 25, 20 en 15 mg poederkool/l; REF = referentiestraat; PAC = PACAS-straat; R = afname toxiciteit door poederkool-dosering.

Code	BAC	ALG	VLO	CEL	ER	a-AR	GR	Antibiotica activiteit					DR	PAH	PPAR	Nrf2	PXR	p53-	p53+	SIMONI score
								T	Q	M+B	S	A								
REF 25	0,40	0,22	0,14	0,10	1,05	0,49	0,95	0,00	7,84	4,81	2,85	1,64	1,90	0,59	0,00	7,70	12,03	0,48	0,48	3,37
PAC 25	0,24	0,08	0,09	0,10	0,99	0,14	0,43	0,00	0,00	3,49	2,85	0,91	0,89	0,30	0,00	5,99	7,60	0,48	0,48	2,14
REF 20	0,28	0,07	0,24	0,10	1,41	0,15	2,47	0,00	10,13	1,72	2,16	2,62	3,04	1,71	0,00	5,61	25,65	0,48	0,48	5,02
PAC 20	0,22	0,06	0,12	0,00	1,56	0,06	0,65	0,00	0,00	1,33	1,53	1,49	1,20	0,53	0,00	2,76	7,28	0,00	0,00	1,74
REF 15	0,40	0,15	0,22	0,00	1,09	0,23	1,21	0,00	5,18	2,61	2,63	3,17	2,67	1,32	0,00	6,47	18,87	0,00	0,00	4,01
PAC 15	0,28	0,00	0,00	0,00	1,84	0,15	0,36	0,00	0,00	1,99	0,00	1,73	1,11	1,41	0,00	4,03	5,05	0,00	0,00	1,69
blanko 1	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04
blanko 2	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,03	0,00	1,33	0,00	0,00	0,00	0,18
R 25	0,16	0,14	0,05	0,00	0,06	0,35	0,52	0,00	7,84	1,32	0,00	0,73	1,01	0,29	0,00	1,71	4,43	0,00	0,00	1,23
R 20	0,07	0,01	0,12	0,10	-0,15	0,09	1,82	0,00	10,13	0,39	0,63	1,13	1,84	1,18	0,00	2,85	18,37	0,48	0,48	3,28
R 15	0,13	0,15	0,22	0,00	-0,75	0,09	0,85	0,00	5,18	0,63	2,63	1,45	1,55	-0,09	0,00	2,44	13,81	0,00	0,00	2,32

geen effect
effect < ESW
effect > ESW
toename na PAC
SIMONI > 1

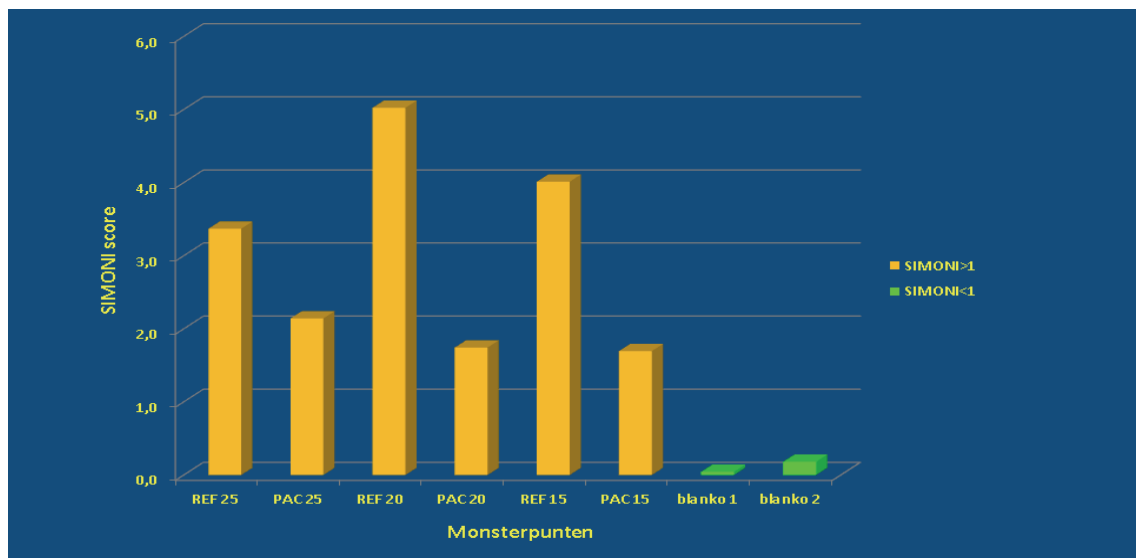
De relatieve resultaten van de bioassays in de tabel in de oranje vakken zijn overschrijdingen van de effectsignaalwaarden (ESW) en geven een mogelijk verhoogd milieurisico door microverontreinigingen aan. De gele vakken zijn meetbare bioassay resultaten die onder de ESW liggen en bij de groene vlakken werd geen bioassay activiteit gemeten. In de onderste drie rijen van tabel 2 zijn de afnamen (R = reductie) van de bioassay effecten weergegeven door de dosering van poederkool. De bioassay effecten die na dosering van poederkool hoger waren (negatieve R) zijn in paars weergegeven in de tabel.

In alle monsters van rwzi-effluënten werden overschrijdingen van de effectsignaalwaarden (ESW) voor specifieke bioassay effecten waargenomen. De effectsignaalwaarden zijn indicatoren van mogelijke ecologische risico's. Er werden echter geen ESW-overschrijdingen waargenomen bij de bioassays voor algemene toxiciteit op bacteriën, algen, watervlooiën en celkweek. ESW-overschrijdingen werden gevonden als gevolg van hormoonverstoring (ER, GR en anti-AR), antibiotica effecten, dioxine- en PAK-specifieke effecten (DR en PAH), oxidatieve stress door reactieve stoffen (Nrf2) en effecten op het detoxificatie metabolisme (PXR). Bij vergelijking van de bioassay resultaten van het effluent van rwzi Papendrecht met meetwaarden van oppervlaktewateren uit eerder SIMONI onderzoek (concentratie met passieve samplers) blijkt dat ESW-overschrijdingen substantieel hoger zijn voor glucocorticoïde activiteit (GR CALUX), antibiotica effecten, oxidatieve stress door reactieve stoffen (Nrf2 CALUX) en pregnaan X receptor gemedieerde detoxificatie (PXR CALUX) en in mindere mate dioxine-specifieke detoxificatie (DR

CALUX). Met uitzondering van de laatstgenoemde zijn het allemaal bioassays die een respons geven op stoffen als medicijnen en gewasbeschermingsmiddelen.

Met uitzondering van de estrogene activiteit werd bij alle bioassays na de poederkooldosering een duidelijke afname van het effect gevonden. De afname van de effecten door poederkool-dosering was het meest prominent bij de bioassays voor antibiotica effecten en PXR CALUX, gevolgd door Nrf2 CALUX, GR CALUX en DR CALUX. Dit zijn juist de bioassays waarbij het effluent van de rwzi Papendrecht zich onderscheidde door hogere ESW-overschrijdingen ten opzichte van die van oppervlaktewater.

Alle bioassay resultaten zijn verwerkt in een totaal SIMONI-score, een maat voor de totale milieurisico's. Voor een beoordeling van de milieukwaliteit van oppervlaktewater op basis van bioassay resultaten worden SIMONI-scores hoger dan 1 beschouwd als indicatoren voor verhoogde ecologische risico's door organische microverontreinigingen. In de onderstaande figuur zijn de SIMONI-scores van de verschillende monsters weergegeven in de referentiestraat zonder poederkool-dosering en met doseringen van 25, 20 en 15 mg poederkool/l (REF = referentiestraat en PAC = PACAS-straat).



Invloed van poederkooldosering (PACAS 25, 20 en 15 mg poederkool/L) op de SIMONI-scores voor milieurisico's van rwzi effluenten; oranje = verhoogd ecologisch risico (SIMONI >1); groen = laag risico.

Conclusies

- Op basis van het effectgerichte onderzoek met de SIMONI-methodiek blijkt dat de milieurisico's van organische microverontreinigingen in het effluent van rwzi Papendrecht duidelijk afnemen na de dosering van poederkool. De afname van de overall toxiciteit (SIMONI-score) na toediening van 25, 20 of 15 mg poederkool per liter was respectievelijk 36%, 65% en 58%.
- De afname van de effecten door poederkooldosering was het meest prominent bij de bioassays voor antibiotica activiteit en pregnaan X receptor gemedieerde detoxificatie (PXR CALUX), gevolgd door oxidatieve stress door reactieve stoffen (Nrf2 CALUX), glucocorticoïden activiteit (GR CALUX) en dioxine-specifieke detoxificatie (DR CALUX). Dit zijn juist de bioassays waarbij het effluent van de rwzi Papendrecht zich onderscheidde door hogere overschrijdingen van de effectsignaalwaarden (ESW) ten opzichte van de meeste oppervlaktewateren (zie echter voorbehoud onder aanbevelingen).
- De toxiciteit op basis van de SIMONI-score was ook na de poederkool dosering nog hoger dan 1, wat indicatief is voor een verhoogd ecologisch risico door microverontreinigingen (zie echter voorbehoud onder aanbevelingen). Na verdunning van het effluent in het oppervlaktewater waarop wordt geloosd zal het milieurisico waarschijnlijk wel acceptabel zijn.

Aanbevelingen

- De SIMONI methode met ESW is gekalibreerd met concentrering via passieve samplers. Om de juiste achtergrondwaarden van de bioassay batterij bij de gebruikte XAD concentrering te bepalen wordt aanbevolen om SIMONI campagnes met deze methodiek uit te voeren op een aantal locaties met een

goede ecologische status. Mogelijk worden de ESW voor een aantal bioassays daardoor aangepast, waardoor de SIMONI-score kan veranderen. Dit zal vooral invloed kunnen hebben op de ESW die voor een belangrijk deel zijn bepaald met de bioassay achtergrondwaarden (anti-AR, PPAR γ , Nrf2 en PXR CALUX). De laatste twee bioassays hebben een significant effect op de totaal SIMONI scores van de onderzochte rwzi effluenten.

- Om de invloed van het rwzi effluent op de kwaliteit van het oppervlaktewater te bepalen wordt aanbevolen om passieve samplers te gebruiken en deze uit te hangen in het rwzi-effluent, in de mengzone bij het lozingspunt van de rwzi en benedenstreams in het ontvangende oppervlaktewater. Met de extracten van deze passieve samplers kan een SIMONI onderzoek worden uitgevoerd. Om daarbij de invloed van de poederkooldosering te bepalen moeten meetcampagnes worden uitgevoerd als beide straten van de rwzi draaien met en zonder poederkooldosering.

1 Inleiding

Hoewel ons water steeds schoner lijkt te worden, kan de ecologie van het oppervlaktewater toch worden bedreigd door bekende en nieuwe chemische microverontreinigingen. De term microverontreinigingen is een verzamelnaam voor een grote groep stoffen met verschillende toepassingen en uiteenlopende chemische eigenschappen. Het gaat om hormonen, geneesmiddelen, bestrijdingsmiddelen en biociden, weekmakers, brandvertragende stoffen, perfluorverbindingen, geurstoffen, UV-filters, antioxidanten en meer (STOWA, 2014). De risico's van deze microverontreinigingen kunnen op twee manieren worden geanalyseerd. De traditionele risicoanalyse wordt uitgevoerd door de resultaten van chemische analyses van doelstoffen te vergelijken met milieukwaliteitsnormen (MKN). Omdat er maar voor een beperkte groep van stoffen milieukwaliteitsnormen beschikbaar zijn en er duizenden stoffen in het water kunnen voorkomen zal deze risicoanalyse nooit volledig zijn.

Een alternatieve risicoanalyse wordt uitgevoerd door de effecten van het hele mengsel van extraheerbare stoffen te meten met een batterij biologische effectmetingen (bioassays). Bioassays of bioanalyses zijn biologische proeven met levende dieren en planten (*in vivo*) of weefsels en cellen (*in vitro*), waarmee de biologische activiteit en de toxiciteit van het mengsel aan stoffen kan worden bepaald. Omdat bioassays de effecten van stoffen op levend materiaal meten, zijn ze goed te gebruiken bij de risicoanalyse van milieuverontreinigingen (Van der Oost et al., 2003). Met een goed gekozen batterij bioassays kunnen de mogelijke risico's van het totale mengsel van in het water aanwezige organische stoffen (ook afbraakproducten en onbekende stoffen) worden bepaald. Hierdoor kan een vollediger beeld van de risico's voor het watermilieu worden verkregen dan met uitsluitend chemische analyses van een beperkte groep stoffen. Bepalend hierbij is of en in welke mate stoffen worden meegenomen met de opwerkingsmethode van de bioassays.

1.1 Slimme Integrale Monitoring (SIMONI)

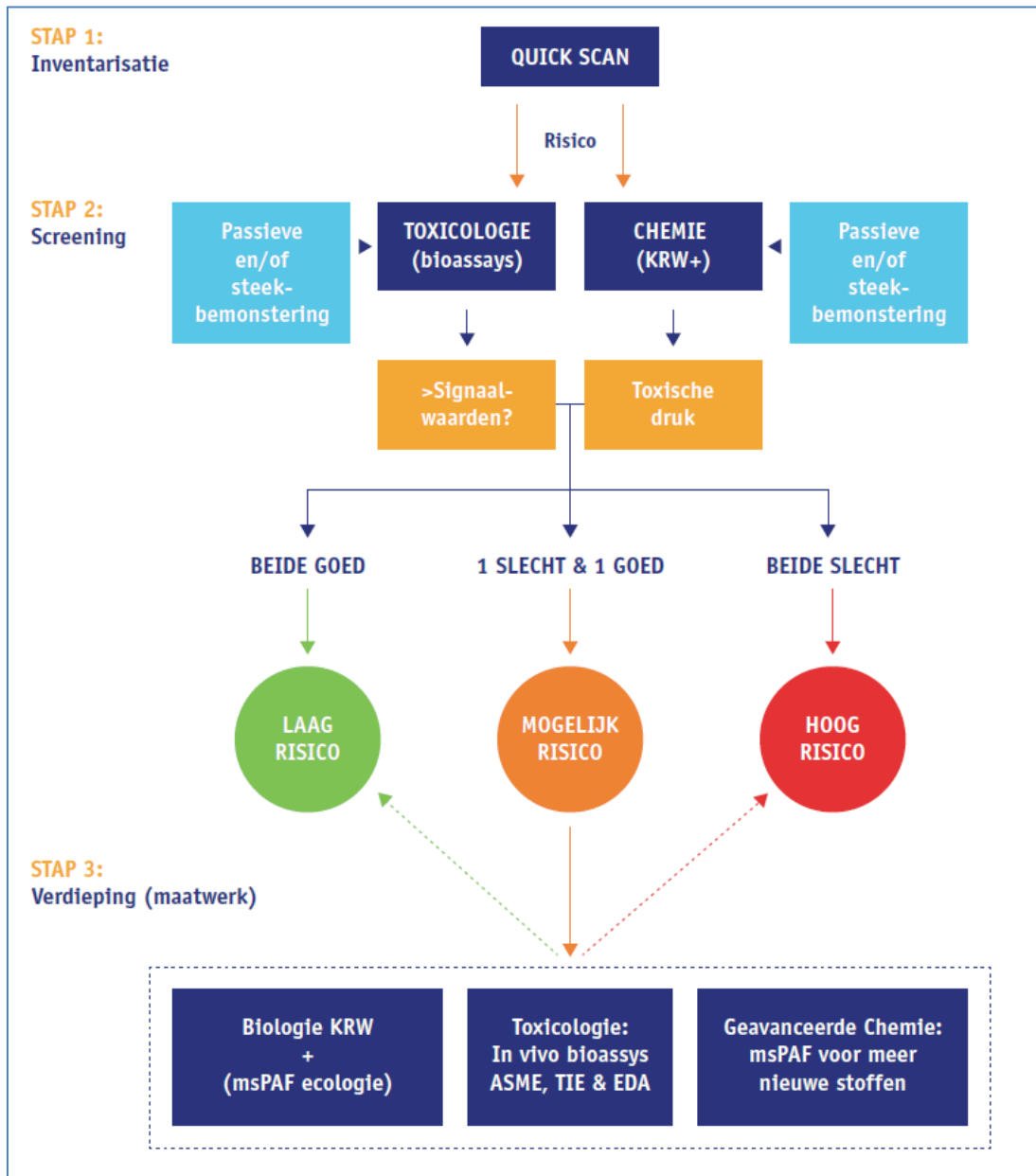
Waternet is vanaf 2011 betrokken bij de ontwikkeling van een strategie voor een effectgerichte monitoring met bioassays. Belangrijk hierbij was een selectie van de voor waterkwaliteit meest relevante bioassays en het ontwikkelen van effectsignaalwaarden (ESW) voor deze bioassays als indicatoren van een mogelijk milieurisico. In samenwerking met STOWA werd de eerste versie van het SIMONI-model voor de risicoanalyse in 2015 voltooid (STOWA 2016a, Van der Oost et al., 2017a). Het SIMONI-model is één van de twee sporen die zijn opgenomen in de Ecologische Sleutelfactor Toxiciteit (ESF-TOX). De ESF-TOX is één van de sleutelfactoren die door STOWA zijn ontwikkeld voor het analyseren van invloeden op de ecologie van het watersysteem. Met de ESF-TOX kunnen de risico's van microverontreinigingen worden geanalyseerd door gemeten stofconcentraties in te voeren in een model dat de mengsel-toxische druk berekent (het chemie-spoor) en door de effecten van het hele mengsel te meten met bioassays (het toxicologie-spoor). Het principe van de beide sporen is schematisch weergegeven in Figuur 1 en is beschreven in het STOWA-rapport over de ESF-TOX (STOWA, 2016a).

Voor de SIMONI strategie is een batterij simpele bioassays geselecteerd om de algemene toxiciteit en de meest relevante specifiek toxische effecten te analyseren. Deze selectie is gebaseerd op vijf criteria:

1. Identificatie van de risico's van een breed spectrum aan microverontreinigingen;
2. Kosteneffectieve batterij bioassays;
3. Betrouwbare bioassays die voldoen aan kwaliteitseisen;
4. Gemakkelijk implementeerbare bioassays;
5. Relevantie voor de watercyclus.

Op basis van de bovenstaande criteria en na bestudering van de wetenschappelijke literatuur is een selectie gemaakt van de 15 meest relevante toxische eindpunten voor de watercyclus. In tegenstelling tot chemische monitoring, waarbij een beperkt aantal stoffen wordt geanalyseerd, kunnen met deze set bioassays de eventuele effecten van een veel bredere scala aan probleemstoffen in het water worden aangetoond. Hierbij wordt zowel de algemene als de specifieke toxiciteit onderzocht. De algemene toxiciteit wordt bepaald met organismen van verschillende niveaus in de voedselketen (bacteriën, fytoplankton, zoöplankton). De meer gevoelige, specifieke bioassays kunnen de voor het watermilieu nadelige effecten van de belangrijkste groepen microverontreinigingen aantonen. De bioassays voldoen aan kwaliteitseisen, zoals robuust (niet foutgevoelig), selectief, reproduceerbaar, gevoelig en snel. Ze zijn

toepasbaar op milieuextracten en gevoelig voor microverontreinigingen die veel in het afval- en oppervlaktewater voorkomen.



Figuur 1: Schematische weergave van het principe van de Ecologische Sleutelfactor Toxiciteit

1.2 Ecologische relevantie van effectgerichte monitoring

Zoals boven besproken heeft de monitoring van biologische effecten duidelijke voordelen ten opzichte van de chemische monitoring van stoffen, omdat daarmee een meer volledig beeld van de risico's voor het watermilieu van zowel bekende als onbekende microverontreinigingen wordt verkregen. Naast bioassays kunnen voor dit doel ook biomarkers en ecosysteemparemeters worden toegepast (Van der Oost et al., 2003). Voorbeeld hiervan is de bioassay ER CALUX, waarbij de biomarker vitellogenine-inductie in het bloed van vissen is en de ecosysteemparemetere het optreden van geslachtsverandering bij vissen. Onderstaand worden de voor- en nadelen van de verschillende technieken vergeleken.

Biomarkers zijn biologische en biochemische reacties op chemische stoffen, gemeten binnen een organisme of in urine, faeces, haar, veren, enz., die wijzen op een afwijking van de normale toestand. Vaak zijn deze biochemische reacties veranderingen van bepaalde enzymenactiviteiten die worden ingezet als verdedigingsmechanisme tegen de nadelige effecten van chemicaliën. Met biomarkers in

waterorganismen die worden gevangen op een onderzoeklocatie worden vergelijkbare effecten gemeten als met de *in vitro* bioassays. Een voordeel van biomarkers is dat de ecologische relevantie hoger is dan in de *in vitro* bioassays omdat ze rekening houden met de toxicokinetiek, dat is de relatie tussen de concentratie in het water en de concentratie in de doelorganen van het organisme (opname, verdeling, omzetting en uitscheiding). De veranderingen van de biomarkers hoeven (net als bioassay effecten) niet altijd te leiden tot nadelige effecten op de ecologie, maar zijn een vroege waarschuwing dat er een risico aanwezig is. Nadelen van biomarkers zijn dat dergelijk onderzoek veel duurder is dan onderzoek met bioassays en dat ze ook door versturende factoren (zoutgehalte, temperatuur etc.) kunnen worden beïnvloed. Ook kan de spreiding in wilde organismen met een verschillende geschiedenis erg groot zijn, waardoor statistische toetsing lastig wordt. Dit laatste nadeel kan worden ondervangen door organismen uit een kweek (of van een schone locatie) in kooien uit te zetten op de onderzoeklocaties.

Met ecosysteeparameters kan de structuur en het functioneren van ecosystemen worden beschreven. Vaak worden hierbij bioindicatoren gebruikt. Dat zijn organismen die door hun aan- of afwezigheid of door hun gedrag/morfologie informatie geven over de milieuomstandigheden van hun leefgebied. Bij de huidige ecologische toestand monitoring volgens de kaderrichtlijn water (KRW) worden ecosysteeparameters bepaald door de populaties van waterplanten, fytoplankton, fyto-benthos, macro-evertebraten en vissen in kaart te brengen, en deze te vergelijken met specifieke maatlaten. Omdat met deze methodiek een direct effect op het ecosysteem wordt gemeten heeft ze de hoogste ecologische relevantie. Er zitten echter ook grote nadelen aan. Ten eerste is een onderzoek naar ecosysteeparameters erg duur. Daarnaast is het niet duidelijk of een verslechtering van de ecologische toestand wordt veroorzaakt door blootstelling aan microverontreinigingen of dat andere ecologische sleutelfactoren (lichtregiem, voedingsstoffen, habitat, organische belasting, etc.) een belangrijkere rol spelen. De relatie tussen de chemische en de ecologische toestand is beter te bepalen met bioassays en biomarkers.

Hoewel de ecologische relevantie van biomarkers en ecosysteeparameters hoger is dan van (*in vitro*) bioassays, lijkt de toepassing van de SIMONI fase 1 screening het meest zinvol voor een eerste inventarisatie van de milieurisico's van microverontreinigingen. Naast de *in vitro* bioassays die vooral indicatief zijn voor effecten op vissen, worden *in vivo* bioassays toegepast die indicatief zijn voor effecten op ongewervelde waterorganismen (bacteriën, algen, macro-evertebraten). Door de methode te combineren met passieve sampling ontstaat een beter beeld van de toxicokinetiek, omdat de stoffen die in de passieve samplers ophopen ook door waterorganismen kunnen worden opgenomen. Bij effluenten van rioolwaterzuiveringsinstallaties (rwzi's) kan zowel gebruik worden gemaakt van passieve sampling als van groot-volume waterextracten met tijd geïntegreerde debiet proportionele bemonstering (24- of 48-uursmonsters). Als met de SIMONI screening een verhoogd milieurisico wordt waargenomen kan in de tweede fase een verdiepend onderzoek (stap 3 in Figuur 1) worden uitgevoerd, waarbij ook biomarkers en ecosysteeparameters kunnen worden geanalyseerd.

1.3 Risico's van microverontreinigingen in rwzi effluenten

Het is bekend dat door stoffen in de rwzi-effluenten milieurisico's op kunnen treden. Het doel van het huidige onderzoek is om de invloed van poederkooldosering in het actief slibstelsel (PACAS) van rwzi Papendrecht op de ecologische risico's van de effluenttlozing te analyseren. In dit rapport worden de met bioassays bepaalde invloeden op de milieukwaliteit beschreven met en zonder toepassing van de PACAS technologie om microverontreinigingen te verwijderen. De resultaten van de effectgerichte SIMONI-risicoanalyses van organische microverontreinigingen worden samengevat en besproken.

2 Materialen & methoden

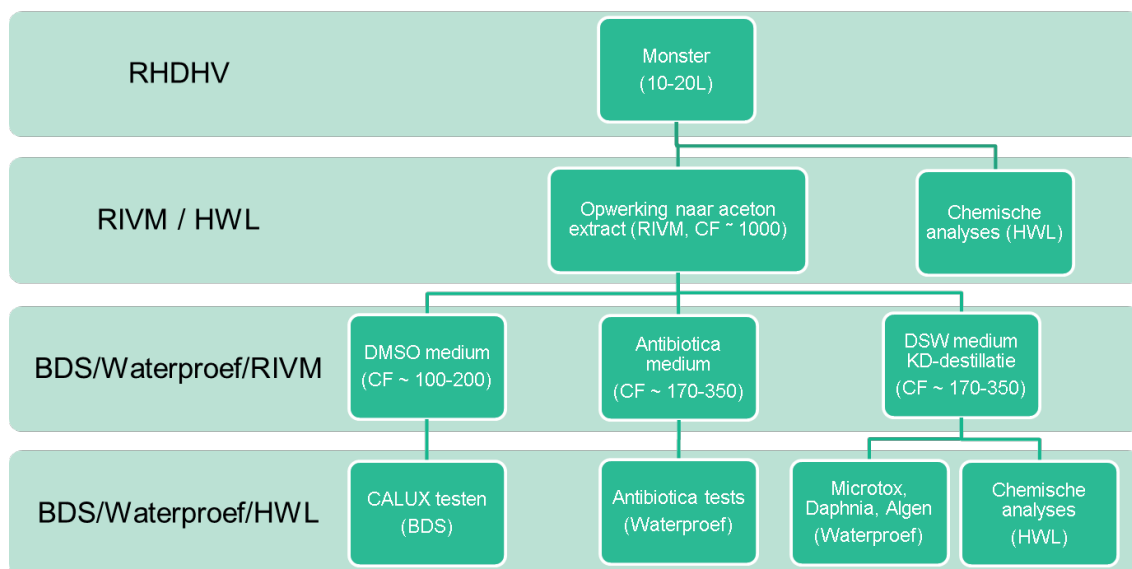
In 2016 en 2017 zijn voor het Schone Maaswaterketen (PACAS) project drie keer monsters genomen van het effluent van rwzi Papendrecht, in de onderzoeksperioden met 15, 20 en 25 mg/l poederkooldosering, die werden onderzocht met biologische effectmetingen (bioassays). De voor het SIMONI-model gebruikte procedures zijn beschreven in STOWA 2016b, en worden in dit hoofdstuk kort samengevat.

2.1 Monsterneming en -behandeling

Door Royal Haskoning/DHV (RHDHV) zijn bemonsteringscampagnes uitgevoerd op het effluent van rwzi Papendrecht. Deze rwzi bestaat uit twee identieke straten. Op één van de twee straten werden verschillende concentraties poederkool gedoseerd (PACAS-straat). De referentiestraat en de PACAS-straat werden tegelijkertijd bemonsterd in de maanden oktober en november 2016 (15 mg poederkool/l), in januari en februari 2017 (20 mg poederkool/l) en van maart tot juni 2017 (25 mg poederkool/l).

- Bemonstering: debiet proportionele 24 uursmonsters werden dagelijks verzameld en ingevroren in roestvrijstalen 20 liter vaten. Er is 0,5-1 liter per dag verzameld totdat de vaten vol waren en een volume van 20 liter was bereikt. Voor elke dag was het monstervolume van de referentie en de PACAS-straat hetzelfde. Voor de twee monsters bij de 15 mg/l poederkooldosering was er slechts 10 liter beschikbaar. De mengmonsters zijn opgestuurd voor concentreren (RIVM) en analyse (Waterproef, BDS en HWL).
- Monsterbehandeling en concentreren. De watermonsters werden 48 uur geëxtraheerd op een schudplateau met 300µl XAD hars /l (mengsel van XAD 4, 8 en 16). Het verzamelde XAD werd na 24 uur drogen geëxtraheerd met 19 ml aceton en ingevroren tot opwerking. Van het aceton extract werd uiterlijk drie dagen voor aanvang van de bioassays 16 ml ingedampt met de Kuderna-Danish methode. Het residu werd aangevuld tot 48 ml met Dutch standard water (DSW). Van dit residu werd 4 ml door HWL geanalyseerd op componenten om de recovery vast te stellen. De overige 44 ml werd gebruikt voor de Microtox, Algentox en Daphniatox bioassays. Voor de antibiotica bioassay werd 1 ml van het aceton extract ingedampt en opgelost in 3 ml methanol:water (1:1) mengsel. Voor de CALUX bioassays werd 2 ml van het aceton extract ingedampt en opgelost in 100 µl dimethylsulfoxide (DMSO).

De bemonsteringsprocedure is schematisch weergegeven in figuur 2. Naast de effluentmonsters zijn er ook procedure blanco's meegenomen, waarbij in plaats van het rwzi-effluent Milli-Q water werd gebruikt.



Figuur 2: Schematische weergave van de opwerking van de rwzi effluentmonsters voor de effectmetingen

2.2 Effectmetingen met bioassays

De extracten van de watermonsters zijn op het laboratorium onderzocht met een batterij van 14 bioassays. In tabel 1 is een overzicht gegeven van de toxische eindpunten, de bioassays waarmee deze geanalyseerd zijn en de voorbeelden van stofgroepen die een respons kunnen geven in de bioassays. De *in situ* bioassay, waarbij watervlooiën op de locatie worden uitgehangen, is om praktische redenen niet toegepast in de rwzi-effluenten.

Tabel 1: Overzicht van de gebruikte bioassays en stofgroepen die daarmee kunnen worden aangetoond

EINDPUNT	BIOASSAY	RESPONS OP STOFFEN
Algemene Toxiciteit (<i>in vivo</i>)		
Bacteriën	Microtox	Alle stoffen
Fytoplankton	Algaltokit	Alle stoffen
Zooplankton	Daphniatokit	Alle stoffen
	In situ Daphnia	Alle stoffen
Celkweek	Cytotox CALUX	Alle stoffen
Specifieke Toxiciteit (<i>in vitro</i>)		
Estrogene activiteit	ER CALUX	Natuurlijke en synthetische estrogenen, pseudo-estrogenen, bisfenol A, alkylfenolen, medicijnen, pesticiden
Anti-androgene activiteit	Anti-AR CALUX	Pesticiden, insecticiden, herbiciden, gebromeerde vlamvertragers, (pseudo-) androgenen, anabole steroïden, antibiotica, groeipromotors, estrogenen, polychloorbiphenylen (PCB's)
Glucocorticoïde activiteit	GR CALUX	Verschillende medicijnen, corticosteroïden
Omzetting giftige stoffen	PXR CALUX	Pesticiden, polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK's), alkylfenolen, triazine pesticiden, medicijnen, PCB's
Omzetting giftige stoffen	DR CALUX	Polychloor dibenzo dioxinen (PCDD's) en furanen (PCDF's), PCB's, PAK's, gebromeerde stoffen
Omzetting giftige stoffen	PAH CALUX	Polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK's)
Vetmetabolisme	PPARg CALUX	Organotin verbindingen, perfluorverbindingen (bijv. PFOS, PFOA), esters, vetzuurderivaten
Antibiotica activiteit	RIKILT WaterSCAN	Vijf klassen antibiotica (tetracyclines, quinolonen, macroliden/ -lactam, sulfonamiden en aminoglycosiden), biociden (bijv. triclosan)
Oxidatieve stress	Nrf2 CALUX	Algemene chemische stress, reactieve stoffen, fungiciden, insecticiden, fenolen, medicijnen, estrogenen
Genetische toxiciteit	P53 CALUX	Gechloreerde stoffen, aromatische aminen, PAK's

De bioassays voor algemene toxiciteit met bacteriën (30 minuten luminescentieremming met een mariene bacterie), algen (72 uur groeiremming met een zoetwateralg) en kreeftachtigen (48 uur immobiliteitstest met de zoetwatervlo) en de RIKILT-WaterSCAN voor antibiotica-activiteit werden alle uitgevoerd op het laboratorium van Waterproef, Edam. De CALUX-bioassays met genetisch gemodificeerde cellijnen werden uitgevoerd op het laboratorium van BioDetection Systems BV, Amsterdam. Alle methoden zijn beschreven in Van der Oost et al., 2017b.

2.3 SIMONI 1.2-risicoanalyse

De verschillende typen bioassays hebben een gewichtsfactor die hoger is naarmate ze een sterkere invloed op het ecosysteem kunnen aangeven. De veldtest voor acute toxiciteit en laboratorium-bioassays voor algemene chronische toxiciteit krijgen het hoogste gewicht (2x). De specifieke bioassays krijgen een lager gewicht (1x), maar leveren toch een belangrijk aandeel in de totaalscore als de signaalwaarden fors worden overschreden. Van de 5 antibiotica bioassays (5 x 0,2) en de 2 genotoxiciteit p53 CALUX bioassays (2 x 0,5) is het totaalgewicht 1x.

In het SIMONI 1.2-model voor integrale risicoanalyse worden de gegevens over de bemonstering en de extractie van de monsters ingevoerd. De bioassay resultaten worden omgerekend naar indicatieve waterconcentraties en vergeleken met de effectsignaalwaarden (ESW). Deze ESW zijn voor de verschillende bioassays afgeleid om, aan de hand van toxiciteitsgegevens van de stoffen die een effect in de bioassay veroorzaken, een indicatie van het milieurisico te geven (Van der Oost et al., 2017a&b). Alle relatieve bioassay activiteiten (effect/ESW) worden met de gewichtsfactoren vermenigvuldigd en gecombineerd tot een totale risicoanalyse, de SIMONI-score:

SIMONI-score = Σ [(effect/ESW)*gewicht bioassay] / 50% totaalgewicht bioassays

Een totaal SIMONI-score hoger dan 1 is een indicatie voor verhoogde risico's van microverontreinigingen voor het ecosysteem (STOWA, 2016a; Van der Oost et al., 2017a).

3 Resultaten & discussie

3.1 Bioassay resultaten

Op basis van effectmetingen met 14 bioassays zijn ecologische risicoanalyses uitgevoerd. De bioassay resultaten die in de waterextracten werden gemeten zijn teruggerekend naar waterconcentraties en vergeleken met de effectsignaalwaarden (ESW) voor mogelijke ecologische risico's. In tabel 2 is in een zogenaamde *heat map* een overzicht gegeven van de resultaten van de bioassay ten opzichte van de ESW. De absolute waarden van de bioassay activiteiten zijn weergegeven in de bijlage.

Tabel 2: Overzicht van de toxiciteitsprofielen (verhouding bioassay effect:ESW) van de SIMONI effectmetingen tijdens de PACAS proeven bij rwzi Papendrecht (doseringen 25, 20 en 15 mg poederkool/L; REF = referentiestraat; PAC = PACAS-straat; R = afname toxiciteit door PAC dosering).

Code	Microtox	Algentox	Daphniatox	cyto CALUX water	ER CALUX	anti-AR CALUX	GR CALUX	T	Q	Antibiotica activiteit				Totaal antibiotica	DR CALUX	PAH CALUX	PPARg CALUX	Nrf2 CALUX	PXR CALUX	p53 CALUX	p53+ CALUX	SIMONI score
										M+B	S	A										
REF 25	0,40	0,22	0,14	0,10	1,05	0,49	0,95	0,00	7,84	4,81	2,85	1,64	3,43	1,90	0,59	0,00	7,70	12,03	0,48	0,48	3,369	
PAC 25	0,24	0,08	0,09	0,10	0,99	0,14	0,43	0,00	0,00	3,49	2,85	0,91	1,45	0,89	0,30	0,00	5,99	7,60	0,48	0,48	2,142	
REF 20	0,28	0,07	0,24	0,10	1,41	0,15	2,47	0,00	10,13	1,72	2,16	2,62	3,33	3,04	1,71	0,00	5,61	25,65	0,48	0,48	5,023	
PAC 20	0,22	0,06	0,12	0,00	1,56	0,06	0,65	0,00	0,00	1,33	1,53	1,49	0,87	1,20	0,53	0,00	2,76	7,28	0,00	0,00	1,744	
REF 15	0,40	0,15	0,22	0,00	1,09	0,23	1,21	0,00	5,18	2,61	2,63	3,17	2,72	2,67	1,32	0,00	6,47	18,87	0,00	0,00	4,012	
PAC 15	0,28	0,00	0,00	0,00	1,84	0,15	0,36	0,00	0,00	1,99	0,00	1,73	0,74	1,11	1,41	0,00	4,03	5,05	0,00	0,00	1,695	
blanko 1	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,043	
blanko 2	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,03	0,00	1,33	0,00	0,00	0,00	0,181	
R 25	0,16	0,14	0,05	0,00	0,06	0,35	0,52	0,00	7,84	1,32	0,00	0,73	1,98	1,01	0,29	0,00	1,71	4,43	0,00	0,00	1,227	
R 20	0,07	0,01	0,12	0,10	-0,15	0,09	1,82	0,00	10,13	0,39	0,63	1,13	2,46	1,84	1,18	0,00	2,85	18,37	0,48	0,48	3,280	
R 15	0,13	0,15	0,22	0,00	-0,75	0,09	0,85	0,00	5,18	0,63	2,63	1,45	1,98	1,55	-0,09	0,00	2,44	13,81	0,00	0,00	2,317	

geen effect
effect < ESW
effect > ESW
toename na PAC
SIMONI > 1

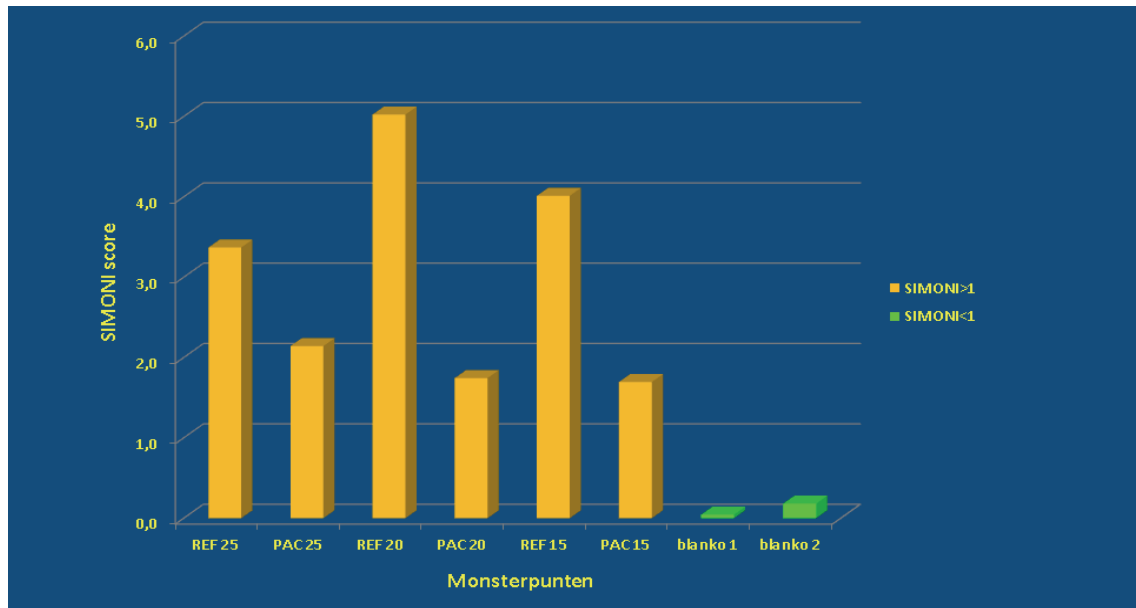
De relatieve resultaten van de bioassays in tabel 2 in de oranje vakken zijn overschrijdingen van de effectsignaalwaarden (ESW) en geven een mogelijk verhoogd milieurisico door microverontreinigingen aan. De gele vakken zijn meetbare bioassay resultaten die onder de ESW liggen en bij de groene vlakken werd geen bioassay activiteit gemeten. In de onderste drie rijen van tabel 2 zijn de afnamen (R = reductie) van de bioassay effecten weergegeven door de dosering van poederkool. De bioassay effecten die na dosering van poederkool hoger waren (negatieve R) zijn in paars weergegeven in tabel 2.

In geen van de monsters werden ESW-overschrijdingen waargenomen bij de bioassays voor algemene toxiciteit op bacteriën, algen, watervlooiën en celkweek. De meeste ESW-overschrijdingen werden gevonden als gevolg van hormoonverstoring (ER en GR CALUX), antibiotica effecten, dioxine- en PAK-specifieke detoxificatie (DR en PAH CALUX), oxidatieve stress door reactieve stoffen (Nrf2 CALUX) en pregnaan X receptor gemedieerde detoxificatie (PXR CALUX). Alle bioassay resultaten zijn verwerkt in een SIMONI-score, die als maat wordt gebruikt voor de overall milieurisico's. De SIMONI-scores van de risicoanalyses zijn weergegeven in de laatste kolom van tabel 2 en in figuur 3. Voor een beoordeling van de milieukwaliteit op basis van bioassay resultaten worden SIMONI-scores hoger dan 1 (in rood weergegeven in tabel 2) beschouwd als indicatoren voor verhoogde ecologische risico's door organische microverontreinigingen. Water met een SIMONI-score tussen 0,5 en 1 wordt beschouwd als matig vervuild (acceptabel risico door microverontreinigingen), terwijl water met SIMONI-scores lager dan 0,5 als relatief schoon (laag risico door microverontreinigingen) wordt beoordeeld (Van der Oost et al., 2017a&b). De SIMONI-scores in het effluent van zowel de PACAS-straat als van de referentiestraat zonder poederkool dosering waren hoger dan 1, wat duidt op een verhoogd ecologisch risico. Hierbij moet worden opgemerkt dat bij de metingen aan de rwzi Papendrecht gekozen is voor een andere concentreringsstap dan in Van der Oost et al., 2017a&b. In het laatstgenoemde onderzoek is het oppervlaktewater bemonsterd met passieve samplers. Omdat dit invloed heeft op het vaststellen van de ESW's, en daardoor voor de toetsing van de SIMONI-scores, moet het getal 1 voor ecologisch risico niet te absoluut worden geïnterpreteerd (zie ook paragraaf 3.3).

Bij vergelijking van de bioassay resultaten van het effluent van rwzi Papendrecht met meetwaarden van meer dan 75 oppervlaktewateren (Van der Oost et al., 2017b; De Baat et al, 2017) blijkt ESW-overschrijdingen substantieel hoger zijn voor glucocorticoïde activiteit (GR CALUX), antibiotica effecten, oxidatieve stress door reactieve stoffen (Nrf2 CALUX) en pregnaan X receptor gemedieerde detoxificatie

(PXR CALUX) en in mindere mate dioxine-specifieke detoxificatie (DR CALUX). Met uitzondering van de laatstgenoemde zijn het allemaal bioassays die een respons geven op stoffen als medicijnen en gewasbeschermingsmiddelen. Deze vijf bioassays geven ook een hoge activiteit op oppervlaktewateren die sterk worden beïnvloed door lozingen van rwzi's (Van der Oost et al., 2017b).

In het PACAS-onderzoek werd bij bijna alle bioassays een duidelijke afname van het effect gevonden na de poederkooldosering. De afname van de effecten door PACAS was het meest prominent bij de bioassays voor antibiotica effecten en pregnaan X receptor gemedieerde detoxificatie (PXR CALUX), gevolgd door oxidatieve stress door reactieve stoffen (Nrf2 CALUX), glucocorticoïden activiteit (GR CALUX) en dioxine-specifieke detoxificatie (DR CALUX). Dit zijn juist de bioassays waarbij het effluent van de rwzi Papendrecht zich onderscheidde met hogere ESW-overschrijdingen dan in oppervlaktewateren.



Figuur 3: Invloed van poederkooldosering (PACAS 25, 20 en 15 mg poederkool/l) op de SIMONI 1.2-scores voor milieurisico's door rwzi effluenten; oranje = indicatie voor een verhoogd ecologisch risico bij SIMONI-score >1.

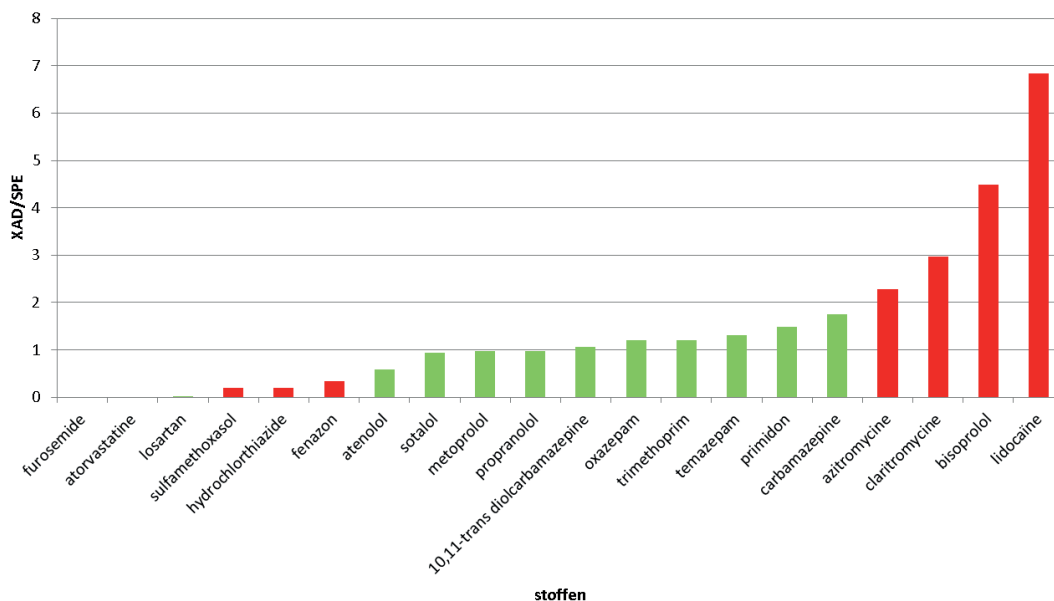
Uitzonderingen op de verbeterde kwaliteit waren toenames van de estrogene activiteit (ER CALUX) na dosering van 20 en 15 mg/l. De toename van de estrogene activiteit (20 en 15 mg/L doseringen) is niet goed te verklaren, omdat in Duitsland met de E-Screen bioassay (met gistcellen) juist een sterke afname werd waargenomen na poederkool dosering (Rijs, 2017). In het PACAS onderzoek werd alleen bij de dosering van 25 mg/L een lichte afname van de ER CALUX activiteit waargenomen.

Als de bioassay activiteiten worden vertaald naar een SIMONI-score is er een duidelijke afname van het totale milieurisico waar te nemen. Na dosering van 25, 20 en 15 mg poederkool per liter influent werd er een afname van respectievelijk 36%, 65% en 58% van de SIMONI-score gevonden. Opvallend is dat het verwijderingsrendement bij de hoogste poederkooldosering (25 mg/l) minder goed is als dat bij de lagere doseringen. Mogelijk heeft dit te maken met de lagere 'uitgangstoxiciteit' van het onbehandelde effluent. Op basis van de SIMONI scores bevat het pure effluent na poederkooldosering nog steeds concentraties microverontreinigingen die tot een verhoogd milieurisico kunnen leiden. Dit risico zal worden verlaagd als de concentraties afnemen door verdunning van het effluent in het ontvangende oppervlaktewater. Voor een analyse van het werkelijke milieueffect is het nuttig om bemonsteringen uit te voeren in de mengzone en benedenstrooms van het lozingspunt van de rwzi in het ontvangende water.

3.2 Concentreren van de monsters

Om een gevoelige analyse te maken van lange-termijn effecten van microverontreinigingen (chronische toxiciteit) met kortdurende bioassays (acute effecten) is het nodig om de stoffen in het water te concentreren. Het nadeel van elke concentreringsmethode, dus ook de toegepaste XAD-concentreringsmethode, is dat er altijd stoffen verloren gaan bij de opwerking. Ten eerste worden de zware metalen niet opgenomen in de XAD-harsen, dus mengseltoxiciteit van metalen en organische microverontreinigingen wordt niet

gemeten. Ook veel organische stoffen zullen echter niet voor 100% in het eindextract terecht komen omdat ze minder goed binden aan de XAD-harsen of uit het extract verdwijnen tijdens het indampen. Elke concentreringstechniek (vaste-fase extractie [SPE, *solid phase extraction*] met bijvoorbeeld XAD, passieve bemonstering, etc.) heeft zijn voor- en nadelen, maar geen enkele techniek zal een 100% recovery geven van alle stoffen in het complexe milieumengsel. Als voorbeeld hiervan zijn de chemische analyses van de SPE extractie en de XAD concentrering van de watermonsters met en zonder 20 mg/L poederkool dosering met elkaar vergeleken. In figuur 4 is de verhouding tussen de chemische concentraties na XAD en SPE opwerking weergegeven, waaruit blijkt dat slechts voor 50% van de stoffen een vergelijkbaar extractierendement werd verkregen (groene balken, verhouding XAD/SPE tussen 0,5 en 2), terwijl voor 30% van de stoffen de extractie met SPE beter ging (links in de grafiek) en voor 20% van de stoffen juist de XAD opwerking efficiënter was (rechts in de grafiek).



Figuur 4: Verhouding tussen de resultaten van de chemische analyses na XAD opwerking, ten opzichte van de resultaten na SPE extractie; groen = vergelijkbare resultaten; rood = afwijkende resultaten.

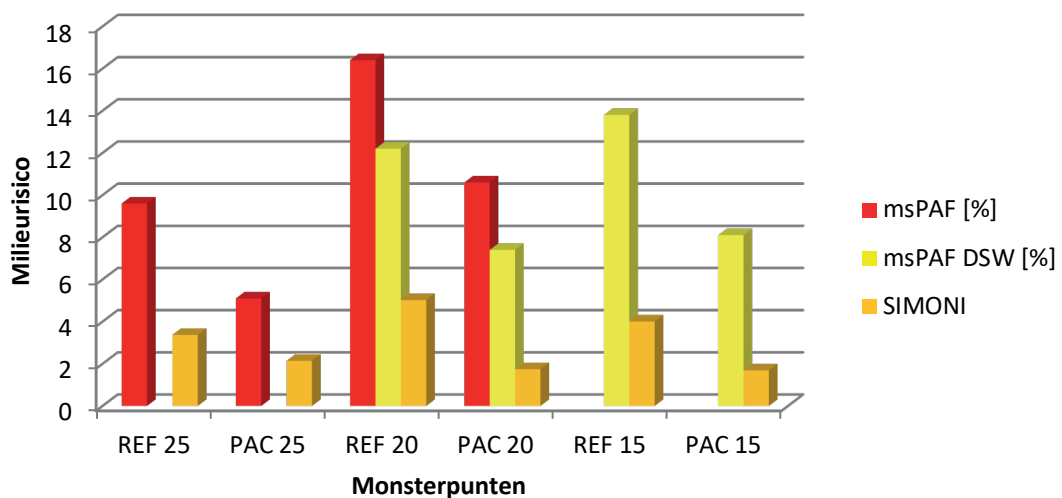
3.3 Invloed van concentratiemethode op de ESW

Het SIMONI model is tot nu toe vooral toegepast op monsters die zijn geconcentreerd met passieve bemonstering (zowel polaire als apolaire passieve samplers). Voor het bepalen van de effectsignaalwaarden (ESW) zijn ook de resultaten van oppervlaktewatermonsters gebruikt. Met de effecten op ecologisch goede locaties zijn de achtergrondwaarden van de bioassays vastgesteld. Het is mogelijk dat deze achtergrondwaarden veranderen als er een andere techniek wordt toegepast voor het concentreren van de microverontreinigingen in het water. Dit zal vooral invloed kunnen hebben op de ESW die voor een belangrijk deel zijn bepaald met de bioassay achtergrondwaarden (anti-AR, PPAR γ , Nrf2 en PXR CALUX). Opvallend in de XAD extracten waren vooral de erg hoge activiteiten van de Nrf2 en PXR CALUX bioassays. Als deze beide resultaten niet zouden worden meegenomen bij de berekening van de totale SIMONI-scores, dan zouden de scores na poederkool dosering iets lager dan 1 (acceptabel risico) worden. Het zou daarom nuttig zijn voor zowel het huidige onderzoek als de validatie van het SIMONI model om de achtergrondwaarden van de bioassay batterij te bepalen bij toepassing van groot volume waterextracties (zoals XAD), door campagnes uit te voeren op een aantal locaties met een goede ecologische status.

3.4 Vergelijking effectmetingen met de chemische analyses

De resultaten van de chemische analyses van de monsters waarmee de effectmetingen zijn uitgevoerd laten een vergelijkbaar beeld zien als de bioassays (figuur 5). De effluentconcentraties van de meeste stoffen zijn lager na de dosering van poederkool. Met de chemische data werd een analyse van de toxische druk uitgevoerd, volgens het chemie-spoor van de Ecologische Sleutelfactor Toxiciteit (STOWA,

2016). Met deze modelberekening is de msPAF (meer-stoffen Potentieel Aangetaste Fractie) bepaald, die een indicatie geeft van het percentage van de waterorganismen die een nadelig effect kunnen ondervinden van het chemische mengsel. Bij de proef met een kooldosering van 20 mg/l nam de msPAF af van 16,4% naar 10,6%, terwijl de msPAF na kooldosering van 25 mg/l afnam van 9,6% naar 5,1%. Ook in het extract na XAD concentrering (omgezet naar Dutch Standard Water, DSW) zijn bij twee bemonsteringen chemische analyses uitgevoerd. Bij de proef met een kooldosering van 15 mg/l nam de msPAF af van 13,8 % naar 8,1%, terwijl de msPAF na kooldosering van 20 mg/l afnam van 12,2% naar 7,4%. De voorlopige grenswaarden van de msPAF zijn 0,5% voor risico's op chronische effecten (langdurige blootstelling) en 10% voor een acuut effect (korte blootstelling) op de biodiversiteit. De grenswaarde voor mogelijke chronische effecten werd in alle monsters overschreden, terwijl de grenswaarde voor acute effecten in zowel de PAC als de REF monsters van de 20 mg/L dosering werd overschreden. In de DSW extracten zien we dat bij de 15 en 20 mg/L doseringen de REF monsters boven de acute grenswaarde liggen, terwijl de PAC monsters deze grenswaarde niet overschrijden. Ook voor de msPAF geldt dat de chemische milieurisico's afnemen als het effluent wordt verdund in het ontvangende oppervlaktewater.



Figuur 5: Vergelijking van de milieurisico's volgens de chemie-spoor [% msPAF] en het toxicologie-spoor [SIMONI score] van de Ecologische Sleutelfactor Toxiciteit (ESF-TOX); SIMONI > 1 en msPAF > 0,5% zijn indicatief voor chronische milieurisico's en msPAF > 10% is indicatief voor een acuut milieurisico.

Uit de resultaten van de msPAF analyses blijkt dat het percentage potentieel aangetaste waterorganismen voor meer dan 95% werd bepaald door twee geneesmiddelen, het plasmiddel furosemide en het antibioticum azitromycine. De stof furosemide werd echter niet aangetroffen in het XAD extract (zie figuur 4), dus zal niet meetbaar zijn in de bioassays. In het XAD extract werd echter een hogere concentratie claritromycine gevonden, die een significante bijdrage aan de msPAF DSW waarden levert. Azitromycine en claritromycine zijn beide antibiotica van de macroliden klasse. Zowel bij de chemische analyses als bij de antibiotica bioassay (M+B in tabel 2) werd een afname waargenomen na de doseringen van poederkool. De beperking van de msPAF analyse van de toxische druk is dat deze sterk afhankelijk is van het aantal stoffen waarvan de concentraties bekend zijn. Omdat bij de SIMONI analyse alle stoffen in het XAD extract worden meegenomen voor de risicoanalyse zijn de twee sporen niet één op één vergelijkbaar, maar geven aanvullende informatie. De sterk verhoogde activiteiten van de PXR en de Nrf2 CALUX bioassays worden bijvoorbeeld veroorzaakt door een breed scala aan organische microverontreinigingen, waarvan de meesten niet chemisch zijn geanalyseerd.

4 Conclusies & aanbevelingen

4.1 Conclusies

- Op basis van het effectgerichte onderzoek met de SIMONI-methode blijkt dat de milieurisico's van organische microverontreinigingen in het effluent van rwzi Papendrecht duidelijk afnemen na de dosering van poederkool. De afname van de overall toxiciteit (SIMONI-score) na toediening van 25, 20 of 15 mg poederkool per liter was respectievelijk 36%, 65% en 58%.
- De afname van de effecten door poederkooldosering was het meest prominent bij de bioassays voor antibiotica effecten en pregnaan X receptor gemedieerde detoxificatie (PXR CALUX), gevolgd door oxidatieve stress door reactieve stoffen (Nrf2 CALUX), glucocorticoïden activiteit (GR CALUX) en dioxine-specifieke detoxificatie (DR CALUX). Dit zijn juist de bioassays waarbij het effluent van de rwzi Papendrecht zich onderscheidt door hogere effectsignaalwaarden (ESW) ten opzichte van die gemeten in oppervlaktewater (zie echter voorbehoud onder aanbevelingen).
- De toxiciteit op basis van de SIMONI-score was ook na de poederkool dosering nog hoger dan 1, wat indicatief is voor een verhoogd ecologisch risico door microverontreinigingen (zie echter voorbehoud onder aanbevelingen)..

4.2 Aanbevelingen

- Om de juiste achtergrondwaarden van de bioassay batterij bij de gebruikte XAD concentrering te bepalen wordt aanbevolen om SIMONI campagnes met deze methode uit te voeren op een aantal locaties met een goede ecologische status. Mogelijk worden de ESW voor een aantal bioassays daardoor aangepast, waardoor de SIMONI-score kan veranderen. Dit zal vooral invloed kunnen hebben op de ESW die voor een belangrijk deel zijn bepaald met de bioassay achtergrondwaarden (anti-AR, PPAR α , Nrf2 en PXR CALUX). De laatste twee bioassays hebben een significant effect op de totaal SIMONI scores van de onderzochte rwzi effluenten.
- Om de werkelijke invloed van het rwzi effluent op de kwaliteit van het oppervlaktewater te bepalen wordt aanbevolen om passieve samplers te gebruiken en deze uit te hangen in het rwzi-effluent, in de mengzone bij het lozingspunt van het effluent en benedenstrooms in het ontvangende oppervlaktewater. Met de extracten van deze passieve samplers kan een SIMONI onderzoek worden uitgevoerd. Om de invloed van de poederkooldosering te bepalen wordt aanbevolen om meetcampagnes uit te voeren als de rwzi draait met en zonder poederkooldosering.

5 Literatuur

Rijs G, 2017. Effecten op ecologie door vergaande zuivering met actief-kool op rwzi's. Rijkswaterstaat notitie.

STOWA, 2014. Microverontreinigingen in het water | een overzicht, Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer, STOWA rapport 2014-45

STOWA, 2016a. Posthuma L, De Zwart D, Osté L, Van der Oost R, Postma J, Ecologische Sleutelfactor Toxiciteit. Deel 1: Methode voor het in beeld brengen van de toxiciteit. Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer, STOWA rapport 2016-15A, Link: http://www.stowa.nl/projecten/ecologische_sleutelfactor_8_toxiciteit_ontwikkeling_instrument_voor_ecologische_effectanalyse_toxiciteit

STOWA, 2016b. Van der Oost R en Nguyen MT. Ecologische Sleutelfactor Toxiciteit. Deel 4: SIMONI procedures voor effectgerichte monitoring. Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer, STOWA rapport 2016-15D

Van der Oost R, Beyer J, en Vermeulen NPE, 2003. Fish bioaccumulation and biomarkers in environmental risk assessment: a review. Environ. Toxicol. Pharmacol. 13: 57-149

Van der Oost R, Sileno G, Suarez Muñoz M, Nguyen MT, Besselink H & Brouwer A, 2017a. SIMONI (Smart Integrated Monitoring) as a novel bioanalytical strategy for water quality assessment: Part I. model design and effect-based trigger values. Environ. Toxicol. Chem., in press.

Van der Oost, R, Sileno, G, Janse T, Nguyen MT, Besselink H, and Brouwer A, 2017b. SIMONI (Smart Integrated Monitoring) as a novel bioanalytical strategy for water quality assessment: Part II. Field feasibility survey. Environ. Toxicol. Chem., in press.

De Baat ML, Van der Oost R, Kraak MHS, De Voogt P & Verdonschot PFM, 2017. Smart Monitoring: Application of innovative tools in nationwide water quality assessment. Poster

6 Bijlage: Bioassay resultaten

Bioassays voor algemene toxiciteit

Locaties	in situ	algemeen			
	Daphnia veld	Microtox	Algentox	Daphniatox	cyto CALUX P POCIS
	% sterfte	TU	TU	TU	TU
Effluent REF 25	0	0,020	0,01	0,01	0,005
Effluent PACAS 25	0	0,012	0,00	0,00	0,005
Effluent REF 20	0	0,014	0,00	0,01	0,005
Effluent PACAS 20	0	0,011	0,00	0,01	0,000
Effluent REF 15	0	0,020	0,01	0,01	0,000
Effluent PACAS 15	0	0,014	0,00	0,00	0,000
Proc blanco 1	0	0,007	0,00	0,00	0,000
Proc blanco 2	0	0,005	0,00	0,00	0,000
	0	-	-	-	-
ESW	20	0,05	0,05	0,05	0,05
gewicht	2	2	2	2	2

Specifieke bioassays (vooral polaire stoffen)

Locaties	specifiek polair							
	ER CALUX	anti-AR CALUX	GR CALUX	Antibiotica activiteit				
	ng EEQ/L	µg FluEQ/L	ng DexEQ/L	T	Q	M+B	S	A
			ng OxyEQ/L	ng FlqEQ/L	ng PenEQ/L	ng SulEQ/L	ng NeoEQ/L	
Effluent REF 25	1	12,350	95,00	0,00	783,750	241	285,000	821,62
Effluent PACAS 25	0	3,610	42,75	0,00	0,000	174	285,000	455,74
Effluent REF 20	1	3,705	247,00	0,00	1012,970	86	216,000	1310,69
Effluent PACAS 20	1	1,520	64,60	0,00	0,000	67	153,000	745,64
Effluent REF 15	1	5,862	121,28	0,00	517,585	131	263,298	1586,47
Effluent PACAS 15	1	3,646	36,46	0,00	0,000	99	0,000	863,01
Proc blanco 1	0	0,000	0,00	0,00	0,000	0	0,000	0,00
Proc blanco 2	0	0,000	0,00	0,00	0,000	0	0,000	0,00
	-	-	-	-	-	-	-	-
ESW	0,5	25	100	250	100	50	100	500
gewicht	1	1	1	1	1	1	1	1

Specifieke bioassays (vooral apolaire stoffen)

Locaties	specifiek apolair						
	DR CALUX	PAH CALUX	PPARg CALUX	Nrf2 CALUX	PRX CALUX	p53 CALUX	p53+ CALUX
	pg TEQ/L	ng BaPEQ/L	ng RosEQ/L	µg CurEQ/L	µg NicEQ/L	GTU	GTU
Effluent REF 25	95,0	88,4	0,00	76,95	36,10	0,00	0,00
Effluent PACAS 25	44,7	44,7	0,00	59,85	22,80	0,00	0,00
Effluent REF 20	152,0	256,5	0,00	56,05	76,95	0,00	0,00
Effluent PACAS 20	59,9	79,8	0,00	27,55	21,85	0,00	0,00
Effluent REF 15	133,4	198,1	0,00	64,68	56,60	0,00	0,00
Effluent PACAS 15	55,7	211,1	0,00	40,30	15,16	0,00	0,00
Proc blanco 1	2,9	8,3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Proc blanco 2	3,3	4,1	0,00	13,30	0,00	0,00	0,00
	-	-	-	-	-	-	-
ESW	50	150	10	10	3	0,005	0,005
gewicht	1	1	1	1	1	0,5	0,5

BIJLAGE M

RAPPORTAGEGRENZEN MEETONZEKERHEID EN ACCURAATHEID VAN DE ANALYSES

Bron: www.hetwaterlaboratorium.nl;						
bron geraadpleegd op 23-6-2017.						
de gegevens refereren naar de matrix oppervlaktewater						
		Rapportagegrens		Reproduceer	Meetonzeker-	
		eenheid	waarde	baarheid (%)	heid (%)	Juistheid (%)
Pakket 1	10,11-trans diolcarbamazepine	ng/l	20	-	-	-
	acetylsulfamethoxazole	ng/l	20	-	-	-
	azitromycine	ng/l	20	-	-	-
	bisoprolol	ng/l	0,2	56	100	91
	carbamazepine	ng/l	5	51	120	42
	claritromycine	ng/l	20	-	-	-
	clofibrinezuur	ng/l	5	45	120	42
	diazepam	ng/l	0,2	27	82	63
	diclofenac	ng/l	4	71	130	44
	fenazon	ng/l	0,2	24	69	70
	furosemide	ng/l	3	39	93	110
	guanylureum	ng/l	50	-	-	-
	hydrochlorthiazide	ng/l	4	5	11	98
	hydroxy-ibuprofen	ng/l	20	-	-	-
	ibuprofen	ng/l	32	22	43	93
	iopromide	ng/l	1,5	99	140	54
	lidocaïne	ng/l	1	-	-	-
	linc mycine	ng/l	0,1	91	210	120
	metformin	ng/l	10	-	-	-
	metoprolol	ng/l	5	74	120	69
	oxazepam	ng/l	1	68	150	28
	paracetamol	ng/l	1	22	57	110
	primidon	ng/l	1	45	150	27
	propranolol	ng/l	0,3	27	57	100
	sotalol	ng/l	0,1	40	90	110
	sulfamethoxasol	ng/l	4	29	69	73
	temazepam	ng/l	0,4	56	120	43
	trimethoprim	ng/l	2	17	34	95
Pakket 2 en 3	4-methyl benzotriazole	µg/l	0,1	-	-	-
	5-methyl benzotriazole	µg/l	0,1	-	-	-
	acesulfaam	µg/l	0,02	14,81	32,9	106,51
	ampa	µg/l	0,1	14	28	96
	bentazon	µg/l	0,02	7,6	15,4	101
	benzotriazole	µg/l	0,1	-	-	-
	Bisfenol A	µg/l	0,03	-	-	-
	carbendazim	µg/l	0,02	10	20	99
	dalapon	µg/l	0,01	9,3	19,1	97
	DEET	µg/l	0,02	11	22	100
	Desethylterbutylazine	µg/l	0,01	6,5	13	101
	Diazinon	µg/l	0,3	46	83	83
	diuron	µg/l	0,02	11	28	110
	glyfosaat	µg/l	0,05	14	31	92
	imidacloprid	µg/l	0,1	-	-	-
	isoproturon	µg/l	0,02	8,6	18	100
	mcpa	µg/l	0,01	6,4	16,4	105
	mecoprop	µg/l	0,01	4,5	9,1	101
	metolachloor	µg/l	0,01	6,8	15	103
	propoxur	µg/l	0,02	13	25	99
	Terbutylazine	µg/l	0,01	8,6	18	101
	tributylfosfaat	µg/l	0,1	27	53	96
	triethylfosfaat	µg/l	0,02	5,1	10	100
	trisisobutylfosfaat	µg/l	0,2	34	64	91

