



Ministerie van Infrastructuur
en Waterstaat

stowa

HAALBAARHEIDSTUDIE BODAC

BIOLOGISCH ACTIEFKOOLFILTRATIE MET ZUURSTOFDOSERING VOOR VERWIJDERING MICROVERONTREINIGINGEN UIT RWZI-AFVALWATER



RAPPORT

2020
46

HAALBAARHEIDSSSTUDIE BODAC

BIOLOGISCH ACTIEFKOOLFILTRATIE MET ZUURSTOFDOSERING VOOR
VERWIJDERING MICROVERONTREINIGINGEN UIT RWZI-AFVALWATER

RAPPORT

2020

46

ISBN 978.90.5773.915.6



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

AUTEURS D. de Vogel - Waterlaboratorium Noord (thans werkzaam bij waterschap Noorderzijlvest)
P. van der Maas - Waterlaboratorium Noord
J. Kloosterman-Greftenhuis – Waterschap Vechtstromen
S. Dost - Waterleiding Maatschappij Drenthe

BEGELEIDINGSCOMMISSIE

P. Wessels - Isle Utilities
M. Mulder - Mirabella Mulder Wastewater management
P. Wessels - Isle Utilities
G. Rijs - Rijkswaterstaat
A. Deeke - Waterschap de Dommel
J. Kramer – Witteveen en Bos
C. de Jong – Witteveen en Bos
C. Uijterlinde - STOWA
J. Foekema - CABOT
M. Bechger - Waternet

DRUK Kruyt Grafisch Adviesbureau
STOWA STOWA 2020-46
ISBN 978.90.5773.915.6

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

Biologische actieve koolfiltratie met zuurstofdoserings (BODAC) lijkt een veelbelovende techniek voor de verwijdering van medicijnresten en andere microverontreinigingen uit afvalwater. Met name vanwege de jarenlange standtijd van de kool is de techniek concurrerend qua kosten en CO2 footprint.

In het kader van het Innovatieprogramma 'Microverontreinigingen uit RWZI-afvalwater', is een haalbaarheidsonderzoek uitgevoerd naar de potentie van Biological Oxygen Dosed Activated Carbon (BODAC) als techniek voor de verwijdering van medicijnresten uit afvalwater.

In het haalbaarheidsonderzoek stond de BODAC installatie bij de RWZI Emmen centraal. Daar wordt het BODAC concept al sinds 2010 toegepast door NieuWater, een joint venture van Waterschap Vechtstromen en Waterbedrijf Drenthe (WMD), bij de productie van ultra puur water (UPW) uit RWZI-effluent. Hoewel BODAC in Emmen is ontworpen en gebouwd voor het voorkomen van biofouling op omgekeerde osmose-membranen, blijkt de techniek ook medicijnresten vergaand uit effluent te verwijderen, terwijl de actieve kool sinds de opstart (inmiddels ruim 10 jaar geleden) niet is vervangen. De basis van BODAC is biologische actieve koolfiltratie onder zuurstofrijke condities. Hoewel het werkingsmechanisme nog niet helemaal duidelijk is, is het waarschijnlijk dat de verwijdering van geneesmiddelen plaatsvindt door een samenspel van adsorptie, desorptie en biologische omzetting.

Het haalbaarheidsonderzoek is uitgevoerd op praktijkschaal (UPW-fabriek Emmen) in de periode mei 2019 tot mei 2020 door een consortium bestaande uit Waterschap Vechtstromen, NieuWater, WMD en WLN. Op basis van de resultaten lijkt BODAC een aantrekkelijke techniek voor de verwijdering van medicijnresten uit afvalwater omdat hoge verwijderingspercentages voor geneesmiddelen worden bereikt met naast deze medicijnresten een breed scala aan organische microverontreinigingen wordt verwijderd. De techniek heeft een relatief laag energieverbruik en lage CO2-footprint vanwege het achterwege blijven van actieve koolregeneratie. Dit heeft ook een gunstig effect op de kosten.

BODAC, als na-zuivering, is relatief eenvoudig en breed toepasbaar in de huidige zuiveringspraktijk. Er bestaan op dit moment nog onzekerheden met betrekking tot de noodzaak van deeltjesverwijdering voorafgaand aan BODAC filtratie. In Emmen wordt nu ultrafiltratie toegepast, maar om als nabehandelingstechniek (m.n. financieel) concurrerend te zijn, is een eenvoudigere en goedkopere manier van voorfiltratie wenselijk. Deze eenvoudige voorzuivering wordt thans onderzocht in pilotonderzoek, als vervolg op deze haalbaarheidsstudie. In het pilotonderzoek wordt ook de opstartfase van BODAC filtratie nader onderzocht.

Joost Buntsma
Directeur STOWA

SAMENVATTING

In Emmen wordt al sinds 10 jaar uit RWZI-effluent ultra puur water gemaakt door NieuWater, een joint venture van Waterschap Vechtstromen en WMD. In het proces wordt Biological Oxygen Dosed Activated Carbon (BODAC) filtratie toegepast als voorzuivering. Hoewel BODAC is ontworpen en gebouwd ten behoeve van het voorkomen van biofouling op omgekeerde osmose membranen, blijkt de techniek ook medicijnresten vergaand te verwijderen, terwijl de actieve kool sinds de opstart (10 jaar geleden) niet is vervangen.

De geconstateerde medicijnrestenverwijdering maakt het BODAC-concept, zoals dat in Emmen op praktijkschaal wordt toegepast, een potentieel veelbelovende techniek voor nazuivering van RWZI-effluent.

In de periode mei 2019 tot mei 2020 is een haalbaarheidsonderzoek uitgevoerd naar de potentie van BODAC als concurrerende techniek voor de verwijdering van medicijnresten uit afvalwater. Het onderzoek is uitgevoerd in het kader van het Innovatieprogramma microverontreinigingen uit water van STOWA en het ministerie van Infrastructuur en Waterstaat. Het haalbaarheidsonderzoek omvatte verschillende onderdelen, zoals een meetcampagne op de RWZI Emmen en bij de BODAC-installatie van NieuWater. De resultaten van dat onderzoek zijn vertaald naar ontwerputgangspunten en dimensioneringsgrondslagen.

Uit dit haalbaarheidsonderzoek kan worden geconcludeerd dat BODAC een aantrekkelijke techniek lijkt voor de verwijdering van medicijnresten uit afvalwater omdat:

1. Hoge verwijderingspercentages voor medicijnresten worden bereikt: 80% verwijdering uit RWZI effluent bij 1 filtratiestap (16 minuten contacttijd) en 91% verwijdering uit RWZI effluent bij filtratie over 2 filters in serie (16+32 = 48 minuten contacttijd). Dit rendement is de gemiddelde verwijdering van 7 (van de 11) gidsstoffen: *metoprolol*, *claritromycine*, *diclofenac*, *hydrochloorthiazide*, *propranolol*, *sotalol* en *trimethprim*.
2. Naast deze medicijnresten een breed scala aan organische microverontreinigingen wordt verwijderd. Het is daarom aannemelijk dat de ecotoxicologische druk op oppervlaktewater substantieel wordt verlaagd;
3. De techniek een energieverbruik heeft van 0,12 – 0,14 kWh/m³, terwijl de CO₂-footprint 95 g CO₂/m³ bij 12 jaar standtijd actievekool en 108 g CO₂/m³ bij 6 jaar standtijd.
4. De kosten circa € 0,15 – 0,17 per m³ bedragen;
5. De techniek, als na-zuivering, relatief eenvoudig en breed toepasbaar is in de huidige zuiveringspraktijk.

Er bestaan op dit moment nog onzekerheden met betrekking tot de noodzaak tot deeltjesverwijdering voorafgaand aan BODAC-filtratie. Ook kan de contacttijd (nu doorgerekend met 16 minuten) mogelijk nog verder worden geoptimaliseerd. Om te komen tot een geoptimaliseerd ontwerp is het van belang om ervaring op te doen met andere procesconfiguraties van BODAC: (1) eenvoudiger of geen voorfiltratie en (2) kortere contacttijden. De vraag is of bij deze configuraties de zuiveringsprestaties van het BODAC-concept op peil blijven of zelfs verbeteren. Om dit te onderzoeken stellen we pilotonderzoek voor waarin de ontwerputgangspunten uit deze haalbaarheidsstudie worden bevestigd en geoptimaliseerd.

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 aan 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.

HAALBAARHEIDSSTUDIE BODAC BIOLOGISCH ACTIEFKOOLFILTRATIE MET ZUURSTOFDOSERING VOOR VERWIJDERING MICROVERONTREINIGINGEN UIT RWZI-AFVALWATER

INHOUD

	TEN GELEIDE	
	SAMENVATTING	
	DE STOWA IN HET KORT	
1	INLEIDING	1
1.1	Ultrapuur water uit RWZI effluent	1
1.2	Medicijnrestenverwijdering	1
1.3	Haalbaarheidsonderzoek	2
1.4	Leeswijzer	3
2	BODAC: BIOLOGISCHE ACTIEF KOOLFILTRATIE MET ZUURSTOFDOSERING	4
2.1	BODAC in de UPW fabriek	4
2.2	Biologische actief koolfiltratie	4
3	LITERATUUR REVIEW	6
3.1	Algemeen	6
3.2	Verwijdering medicijnresten met actief koolfiltratie	7
3.3	Verwijdering van medicijnresten met Biologische Aktief Koolfiltratie	8
3.4	Discussie en conclusie	11
4	ONDERZOEKEN	13
4.1	Verwijdering van medicijnresten uit RWZI effluent	13
4.1.1	Opzet van het onderzoek	13
4.1.2	Resultaten monitoringprogramma	14
4.2	Afvoer van gidsstoffen via spoelwater	19
4.2.1	Opzet van het onderzoek	19
4.2.2	Resultaten	19
4.3	Effecten op potentiële ecotoxiciteit	21
4.3.1	Opzet van het onderzoek	21
4.3.2	Resultaten LC-MS screening	21
4.3.3	Resultaten biologische effectmetingen	23
4.4	De noodzaak voor deeltjesverwijdering	24
4.5	Vertaling onderzoeksresultaten naar ontwerp	25

5	DIMENSIONERINGSGRONDSLAGEN	26
6	KWANTIFICERING EN ONDERBOUWING CRITERIA	28
6.1	Behandelde hoeveelheid afvalwater	28
6.2	Verwijderingsrendement gidsstoffen	29
6.3	Hulpstoffen en chemicaliën	29
6.4	Energieverbruik	29
6.5	Slibproductie	29
6.6	Spoelwaterverbruik en waswaterproductie	30
6.7	CO ₂ -footprint conform STOWA model	30
6.8	Kostenberekeningen	31
7	TECHNOLOGY READINESS LEVEL	33
8	INPASSING IN DE NEDERLANDSE ZUIVERINGSPRAKTIJK	35
8.1	Effluentkwaliteit	35
8.2	Slibproductie, chemicaliën en energieverbruik	36
8.3	Fysieke inpassing	36
8.4	Geschikte RWZI's in Nederland	36
9	CONCLUSIE EN VERVOLG	37
9.1	Conclusie	37
9.2	Vervolg	37
10	REFERENTIES	39
BIJLAGE 1	ANALYSERESULTATEN MONITORINGPROGRAMMA	41
BIJLAGE 2	VERWIJDERINGSRENDEMENTEN BODAC T.O.V. RWZI INFLUENT	43
BIJLAGE 3	VERWIJDERINGSRENDEMENTEN BODAC T.O.V. RWZI EFFLUENT	44
BIJLAGE 4	ZUIVERINGSPRESTATIE PER BEMONSTERINGSRONDE (O.B.V. 7 V/D 11 GIDSSTOFFEN)	45
BIJLAGE 5	RESULTATEN LC-MS SCREENING	47
BIJLAGE 6	BIOLOGISCHE EFFECTMETINGEN	53
BIJLAGE 7	BENODIGDE ZUIVERINGSCAPACITEIT OP BASIS VAN AANVOERPATRONEN	56

1

INLEIDING

1.1 ULTRAPUUR WATER UIT RWZI EFFLUENT

Sinds 2010 produceert NieuWater BV, een joint venture van waterschap Vechtstromen en WMD, ultrapuur water (UPW) uit het effluent van de RWZI Emmen. Het UPW wordt, met een maximale capaciteit van 8.200 m³ per dag, als proceswater geleverd aan de NAM in Schoonebeek, waar het wordt toegepast als ketelvoedingswater voor stoomproductie. In de UPW fabriek van NieuWater wordt Omgekeerde osmose (RO) als belangrijkste ontzoutings-techniek toegepast. Voorafgaand aan de RO wordt biologische actief koolfiltratie met zuurstofdosering (BODAC) toegepast om biologische vervuiling (biofouling) van de RO-membranen te beheersen (Boorsma *et al.*, 2020).

FIGUUR 1 UPW FABRIEK VAN NIEUWATER EN DE RWZI EMMEN VAN WATERSCHAP VECHTSTROMEN

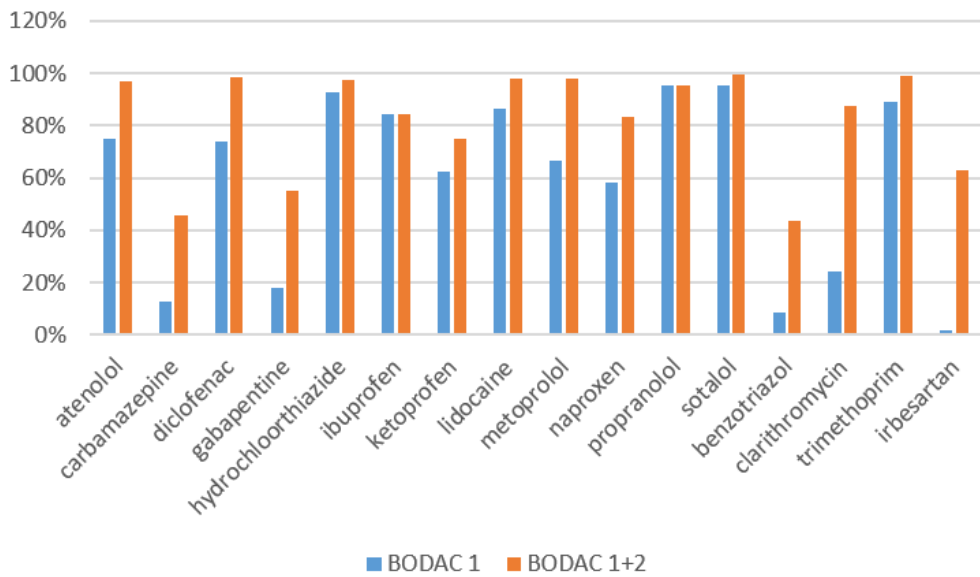


1.2 MEDICIJNRESTENVERWIJDERING

Uit oriënterend onderzoek van NieuWater in 2018 blijkt dat het BODAC-concept in Emmen veel medicijnresten vergaand (>80%) uit het RWZI-effluent verwijdert, ook na negen jaar filtratie, overeenkomend met ruim 200.000 bedvolumes (Van der Maas *et al.*, 2020). Figuur 2 presenteert de gemiddelde verwijdering van medicijnresten uit RWZI effluent (twee meetrondes eind 2018, steekmonsters RWZI effluent en het filtraat van de BODAC-filters). De kool is beladen met organische stof (Dissolved Organic Carbon, DOC). Reeds jaren geleden, na ca. 10.000 bedvolumes, is het punt van evenwicht (belading van kool met organische stof) al bereikt (figuur 3).

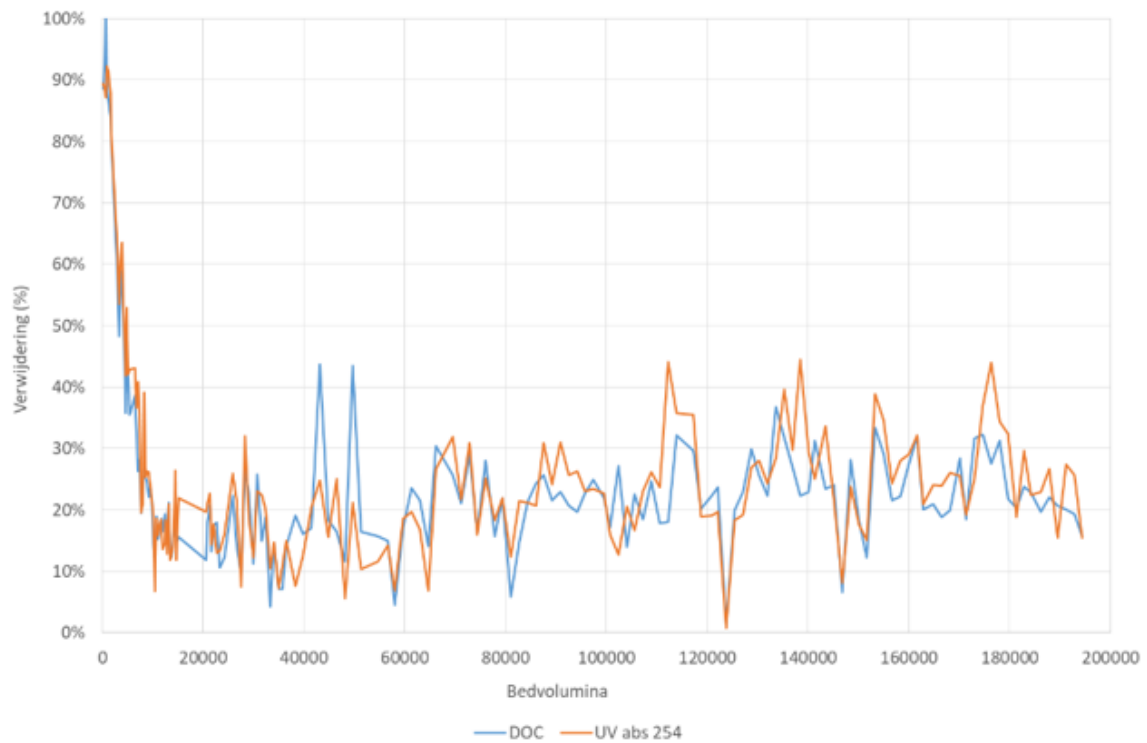
FIGUUR 2

GEMIDDELDE VERWIJDERING VAN MEDICIJNRESTEN UIT RWZI EFFLUENT MET BODAC OP BASIS VAN TWEE MEETRONDES EIND 2018 D.M.V. STEEKBEMONSTERING. BLAUW: VERWIJDERING IN HET EERSTE BODAC-FILTER, ORANJE: TOTALE VERWIJDERING (EERSTE EN TWEEDE BODAC-FILTER)



FIGUUR 3

DOC-VERWIJDERING EMMEN TEGEN HET AANTAL BEDVOLUMES



1.3 HAALBAARHEIDSONDERZOEK

De geconstateerde medicijnrestenverwijdering maakt het BODAC concept, zoals dat in Emmen op praktijkschaal wordt toegepast, een potentieel veelbelovende techniek voor nazuivering van RWZI-effluent. In de periode mei 2019 tot mei 2020 is een haalbaarheidsonderzoek uitgevoerd naar de potentie van BODAC als concurrerende techniek voor de verwijdering van medicijnresten uit afvalwater. Het onderzoek is uitgevoerd in het kader van het 'Innovatieprogramma Microverontreinigingen uit RWZI-afvalwater' van STOWA en het ministerie van Infrastructuur en Waterstaat.

1.4 LEESWIJZER

In dit rapport wordt verslag gedaan van dat haalbaarheidsonderzoek. Hierna wordt in Hoofdstuk 2 de BODAC technologie beschreven. Vervolgens presenteert hoofdstuk 3 een literatuur review naar de verwijdering van medicijnresten uit afvalwater met behulp van granulaire actieve kool en de rol die simultane bio-regeneratie mogelijk kan spelen. In hoofdstuk 4 worden de resultaten gepresenteerd van aanvullend onderzoek: de verwijdering van medicijnresten in de BODAC-filters (4.1), de hoeveelheid medicijnresten die wordt afgevoerd met het spoelwater (4.2), het effect van BODAC filtratie op de potentiële ecotoxiciteit (4.3) en de noodzaak van deeltjesverwijdering voorafgaand aan BODAC filtratie (4.4). De resultaten van dat onderzoek vormen belangrijke input voor de ontwerpgrondslagen voor de BODAC technologie voor medicijnrestenverwijdering (hoofdstuk 5). Op basis van die ontwerpgrondslagen is de techniek op verschillende criteria beoordeeld, zoals zuiveringsrendement, kosten en CO₂-footprint. Deze criteria en de onderbouwing daarvan komen aan bod in hoofdstuk 6. In hoofdstuk 7 wordt de Technology Readiness Level (TRL) van BODAC filtratie ten behoeve van medicijnrestenverwijdering uit afvalwater bediscussieerd. De inpassing daarvan in de huidige zuiveringspraktijk is onderwerp van hoofdstuk 8. Tenslotte worden in hoofdstuk 9 algemene conclusies getrokken en wordt een voorstel gedaan voor vervolgonderzoek.

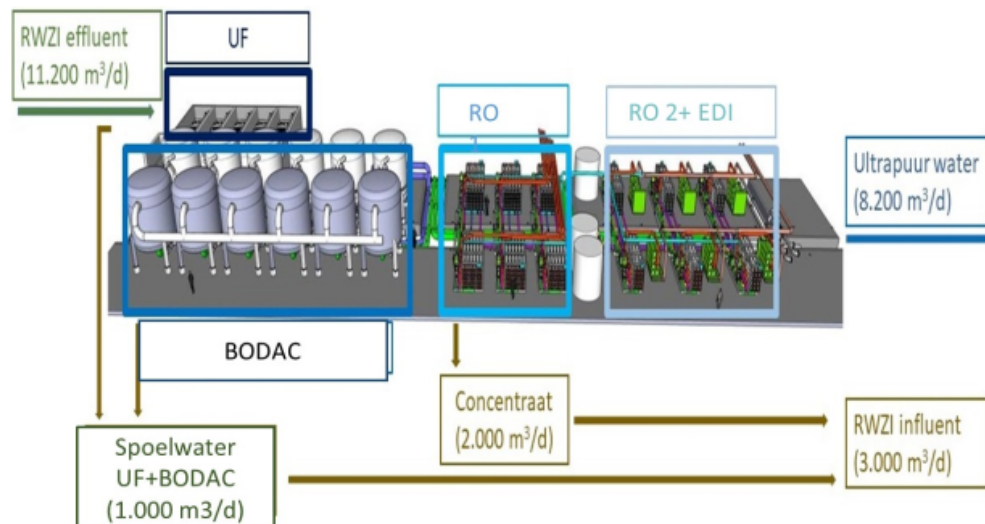
2

BODAC: BIOLOGISCHE ACTIEF KOOLFILTRATIE MET ZUURSTOFDOSERING

2.1 BODAC IN DE UPW FABRIEK

In de UPW fabriek van NieuWater in Emmen wordt sinds 2010 biologische actief koolfiltratie met zuurstofdosering op praktijkschaal toegepast, met als doel biofouling op de nageschakelde RO membranen te voorkomen. De BODAC-installatie in Emmen wordt gevoed met door ultrafiltratie (UF) gefiltreerd, dus deeltjesvrij, RWZI effluent, zie figuur 4.

FIGUUR 4 BODAC ALS VOORZUIVERING VOOR RO, UPW-FABRIEK NIEUWATER



De maximale capaciteit van de BODAC-filters in Emmen bedraagt circa 500 m³ per uur. De BODAC-installatie bestaat uit twee filtratiestappen in serie met verblijftijden (empty bed retention times) van respectievelijk 16 minuten (stap 1) en 32 minuten (stap 2). Aan het influent van beide filtratiestappen wordt zuurstof gedoseerd om anaerobe omstandigheden in de BODAC-filters te voorkomen. De zuurstofdosering is nodig om te voldoen aan de zuurstofvraag tijdens de biologische filtratie. Met name wanneer het RWZI effluent verhoogde ammoniumconcentraties bevat, is de zuurstofvraag in de BODAC-filters relatief hoog als gevolg van nitrificatie.

2.2 BIOLOGISCHE ACTIEF KOOLFILTRATIE

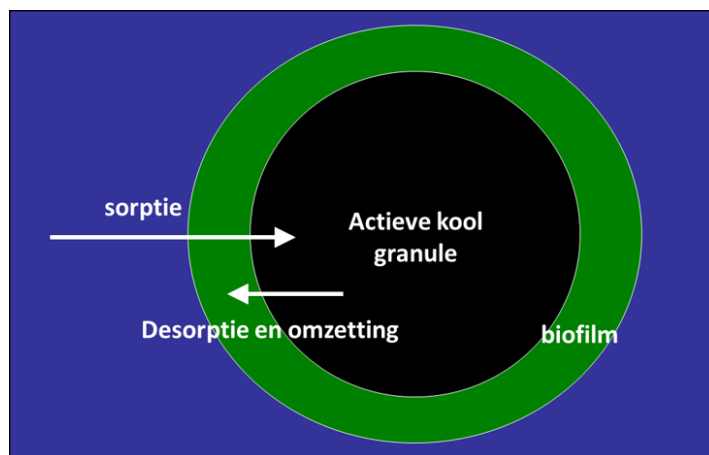
BODAC is gebaseerd op biologische actiefkoolfiltratie. Om de actief koolkorrels groeit een biofilm. De rol van de actief kool is tweeledig: (1) oppervlak voor biofilmvorming en (2) sorptie en desorptie van substraat. Verondersteld wordt dat de makkelijk opneembare organische verbindingen in de biofilm worden omgezet, maar tevens krijgt dezelfde biomassa ook de tijd om moeilijk afbreekbare stoffen af te breken en om te zetten (figuur 5). De biofilm op de kool-

korrels zorgt voor vergaande verlaging van de biofoulingpotentie, waardoor geen noemenswaardige fouling op de nageschakelde RO membranen plaatsvindt. De BODAC-filters doen dus waarvoor ze oorspronkelijk ontworpen zijn: het voorkomen van problematische biofouling op RO-membranen (Boorsma *et al.*, 2020).

De BODAC-filters worden periodiek teruggespoeld om overtollige biomassa te verwijderen. De spoelfrequentie is hierbij 0,5 tot 2 keer per week, afhankelijk van de temperatuur. Het spoelwater van de BODAC-filters wordt, samen met het UF-concentraat, teruggeleid naar de RWZI. De actieve kool (Norit 830P) in de BODAC-filters is tien jaar geleden geplaatst en sindsdien niet geregenereerd.

FIGUUR 5

SCHEMATISCHE WEERGAVE MECHANISME IN DE BODAC-FILTERS



3

LITERATUUR REVIEW

3.1 ALGEMEEN

Er bestaat op dit moment geen helder beeld van het principe van de verwijdering van medicijnresten door het BODAC-concept zoals dat in Emmen plaatsvindt. Zowel biodegradatie als sorptie kunnen een rol spelen, maar daarbij worden op voorhand drie kanttekeningen geplaatst:

- Biodegradatie: de medicijnresten die door BODAC in hoge mate worden verwijderd, worden in de hoofdzuivering van de RWZI slechts in beperkte mate verwijderd (tabel 1, overgenomen uit Van der Maas *et al.*, 2020). De stoffen zijn dus niet goed bio-abbrekbaar of adsorberen niet aan het actief slib in de hoofdzuivering.
- Sorptie aan de biofilm: de (aangegroeide) biofilm in de BODAC-filters wordt periodiek teruggespoeld om de hoeveelheid biologisch materiaal constant te houden. In principe kunnen zo ook aan de biofilm gesorbeerde medicijnresten worden verwijderd. Sorptie aan actiefslib in de hoofdzuivering speelt echter naar verwachting geen doorslaggevende rol, gezien het feit dat de medicijnresten in de hoofdzuivering beperkt worden verwijderd (tabel 1).
- Adsorptie aan actiefkool kan een rol spelen, maar het is niet waarschijnlijk dat dit na negen jaar de verwijdering van medicijnresten verklaart. Sbardella *et al.* (2018), die de toepasbaarheid van biologische actief kool met nageschakelde ultrafiltratie (BAC-UF) op RWZI-effluent onderzochten, zagen dat de verwijdering van medicijnresten door biologische actief koolfiltratie na circa 10.000 bedvolumina (BV) sterk afnam, terwijl de verwijdering in de eerste 10.000 BV hoog lag (zie tabel 1). Dit gegeven maakt het niet aannemelijk dat adsorptie in verzadigde toestand (na > 10.000 BV, zoals het geval is in Emmen) de hoge verwijdering van medicijnresten door BODAC in Emmen kan verklaren; in dit geval lijkt verzadiging van kool niet of veel minder een rol te spelen bij de verwijdering van medicijnresten.

TABEL 1 VERWIJDERING MEDICIJNRESTEN IN RWZI EMMEN (HOOFDZUIVERING), BODAC NIEUWATER (ORIËNTEREND ONDERZOEK EIND 2018 EN REFERENTIE BIOLOGISCHE ACTIEF KOOL (BAC) VOLGENS SBARDELLA ET AL. (2018) (PILOTSCHAAL, VERWIJDERING IN PERIODE 9800 – 13800 BEDVOLUMES). TABEL AFKOMSTIG UIT VAN DER MAAS ET AL. (2020). RENDEMENTEN BODAC EN REFERENTIE BAC BETREFFEN DE VERWIJDERING VAN MEDICIJNRESTEN UIT RWZI-EFFLUENT (DUS EXCL. DE VERWIJDERING DOOR ACTIEFSLIB O.I.D.)

Component	Verwijdering in RWZI (n = 2)	Verwijdering in BODAC (n = 2)	Referentie BAC Sbardella et al. (2018)
Diclofenac	14%	98%	
Hydrochloorthiazide	51%	97%	Ca. 45%
Propanol	64%	95%	Ca. 60 %
Atenolol	68%	97%	Ca. 40 %
Metoprolol	34%	98%	Ca. 60 %
Sotalol	19%	99%	
Carbamazepine		42%	Ca. 20 %
Trimethoprim		99%	
Gabapentine	49%	52%	

Component	Verwijdering in RWZI (n = 2)	Verwijdering in BODAC (n = 2)	Referentie BAC Sbardella et al. (2018)
Claritomicyne		88%	
Benzotriazol		41%	
Irbesartan		59%	Ca. 20%
Lidocaïne	18%	98%	
Ketoprofen		75%	

Hieronder volgt een beknopte literatuurstudie met betrekking tot de verwijdering van medicijnresten uit afvalwater door middel van granulaire actief kool en de rol die simultane bioregeneratie daarbij kan spelen.

3.2 VERWIJDERING MEDICIJNRESTEN MET ACTIEF KOOLFILTRATIE

Actief koolfiltratie is een zuiveringstechniek die gebaseerd is op adsorptie. Door de fysische eigenschappen van actief kool is deze in staat om een breed scala aan organische microverontreinigingen, waaronder medicijnresten, door middel van adsorptie uit het afvalwater te verwijderen (Rattier *et al.*, 2012, Guillosou *et al.*, 2019, Snyder *et al.*, 2007). Bij de adsorptie spelen verschillende drijvende krachten een rol (Simpson, 2008). Allereerst de hydrofobiciteit van de opgeloste stof: slecht oplosbare componenten (hydrofoob) adsorberen beter dan goed oplosbare stoffen (hydrofiel). Naast de oplosbaarheid en hydrofobiciteit van een component speelt het ladingsverschil tussen het oppervlak van de actief kool en de component (Van der Waals krachten) een rol (Rattier *et al.*, 2012).

De mate van adsorptie van componenten aan de kool hangt af van de volgende eigenschappen (Abromaitis, 2018):

- adsorptie eigenschappen van componenten, zoals de hydrofobiciteit ($\log K_{ow}$ waarde);
- het type kool, zoals de fysieke vorm, de lading, de aanwezigheid van micro- en macroporiën, het adsorptieoppervlak en het basismateriaal waaruit de kool is vervaardigd;
- de verhouding hydrofobe/hydrofiel componenten;
- de beschikbaarheid/concentratie van componenten;
- de aanwezigheid van concurrerende stoffen, zoals opgelost organisch koolstof (DOC). DOC is hydrofoob en concurreert met andere hydrofobe stoffen om de beschikbare adsorptieplaatsen. Daarnaast kunnen deeltjes de macroporiën verstoppen ("blocking" van de macroporiën) met als gevolg dat er minder adsorptieplaatsen vrij zijn.

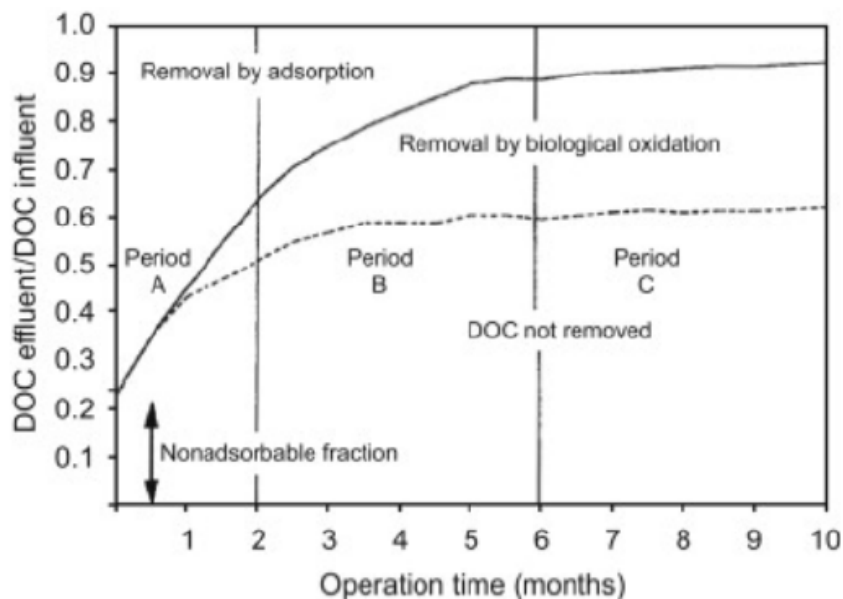
Granulaire Actiefkoolfiltratie (GAK) is een effectieve methode voor het verwijderen van microverontreinigingen, waaronder medicijnresten, uit RWZI-effluent (STOWA, 2017). Echter, door verzadiging van het GAK zal de adsorptiecapaciteit in de tijd steeds verder afnemen, met als gevolg doorslag van componenten. Het moment waarop doorslag van een component plaatsvindt is afhankelijk van de stoffeigenschappen van de component en het aantal beschikbare adsorptieplaatsen voor deze component. Het aantal geschikte adsorptieplaatsen, en daarmee ook het moment van doorslag, verschilt per component (Mailer *et al.*, 2016). Na verzadiging van de actief kool dient deze te worden geregenereerd om de adsorptiecapaciteit te herstellen. De stand- en contacttijd hebben grote invloed op de verwijderingsrendementen van microverontreinigingen (Rattier *et al.*, 2012). Als vergaande verwijdering van microverontreinigingen gewenst is, moet de kool na circa 8.000-15.000 bedvolumes vervangen worden. Zonder re-activatie is de vergaande verwijdering van medicijnresten beperkt tot circa 6 maanden (STOWA, 2017).

3.3 VERWIJDERING VAN MEDICIJNRESTEN MET BIOLOGISCHE AKTIEF KOOLFILTRATIE

In de literatuur zijn verschillende artikelen en reviews te vinden over biologische actief koolfiltratie (BAKF) en de verwijdering van medicijnresten. In een BAKF kunnen medicijnresten verwijderd worden door adsorptie, biodegradatie en bioregeneratie (Rattier *et al.*, 2012; El Gamal *et al.*, 2018).

De opstart van een BAKF kent drie fasen (Abromaitis, 2018; De Wilt, 2018). Figuur 6 representeert een model van de verschillende fasen in een BAKF in relatie met DOC verwijdering. In de eerste fase (periode A, figuur 6) is hoofdzakelijk adsorptie verantwoordelijk voor de verwijdering van DOC. Na verloop van tijd zal de actief kool langzaam verzadigd raken met DOC. In de tweede fase (periode B, figuur 6) wordt DOC, door het verzadigd raken van de actief kool, niet meer volledig geadsorbeerd. Hierdoor zal het DOC-gehalte in het effluent weer toenemen. De biomassa, die in deze fase wordt blootgesteld aan hogere concentraties DOC in het effluent, zal toenemen. De kool raakt steeds verder verzadigd en het aantal beschikbare adsorptieplekken neemt verder af. De biofilm ontwikkelt zich op de actief kool met als gevolg toenemende biologische activiteit in het actief kool filterbed. In deze fase neemt de adsorptie steeds verder af en indien voldoende actieve (specifieke) biomassa aanwezig is, zal de biodegradatie toenemen. In de derde fase (periode C in figuur 6) is de biodegradatie dominant en speelt, als gevolg van verzadiging van de actief kool, adsorptie nauwelijks meer een rol (Abromaitis, 2018).

FIGUUR 6 VERWIJDERING VAN MET OZON BEHANDELDE DOC DOOR ADSORPTIE EN BIOLOGISCHE DEGRADATIE DOOR DE TIJD. DE STIPPELLIJN EN DOORGETROKKEN LIJN GEVEN DE HOEVEELHEID VERWIJDERDE DOC DOOR RESPECTIEVELIJK ADSORPTIE EN BIOLOGISCHE DEGRADATIE WEER. OVERGENOMEN VAN RATIER, ET AL (2012), SIMPSON, ET AL (2008)



Voor de biologische afbraak (biodegradatie) van specifieke componenten zijn specifieke bacteriën nodig. Voor de ontwikkeling van die specifieke bacteriën moeten de omstandigheden juist zijn (Abromaitis, 2018). De biodegradatie van slecht afbreekbare componenten kan versterkt worden door co-metabolisme. Door de aanwezigheid van gemakkelijk afbreekbare componenten is er voldoende koolstof aanwezig om de (specifieke) biomassa in stand te houden en zo beschikbaar te blijven voor de afbraak van slecht afbreekbare componenten. Kortom: de makkelijk afbreekbare componenten zorgen voor een stabiele biomassa (Abromaitis, 2018). Ook bij lage concentraties van microverontreinigingen in het RWZI-effluent kunnen deze nog steeds verwijderd worden indien er voldoende hoge concentraties gemakkelijk afbreek-

baar organisch materiaal aanwezig zijn die de microbiologische groei voldoende stimuleren (Abromaitis, 2018).

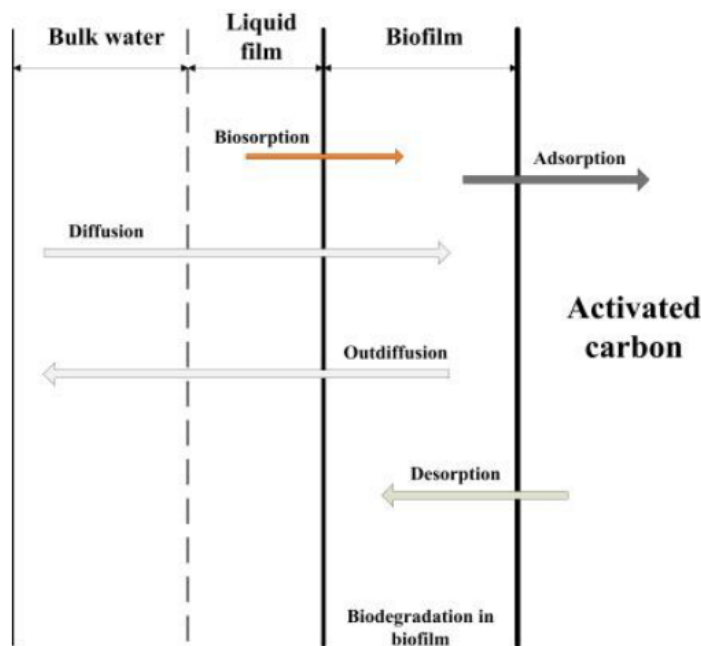
De relatie tussen biologische activiteit en de verwijdering van microverontreinigingen, waaronder medicijnresten, is volgens Abromaitis (2018) nog niet exact bekend. Wel is bekend dat elektrostatische interactie tussen moleculen en biofilm de verwijdering van componenten in een BAKF kan beïnvloeden (Sbardella *et al.*, 2018). Biofilm is meestal negatief geladen, hierdoor zouden mogelijk positief geladen hydrofiele deeltjes toch afgevangen kunnen worden (Sbardella *et al.*, 2018).

Naast adsorptie en biodegradatie kan, onder de juiste omstandigheden, bioregeneratie in een BAKF plaatsvinden (Rattier *et al.*, 2012; El Gamal *et al.*, 2018). Bioregeneratie is het proces waarbij, door de aanwezigheid van micro-organismen, de adsorptiecapaciteit weer hersteld wordt nadat het actief kool verzadigd is met verontreinigingen. De microbiologisch actieve biofilm in een BAKF is onder de juiste omstandigheden in staat tot bioregeneratie (Abromaitis, 2018).

Bij het verwijderen van microverontreinigingen in een BAKF speelt een combinatie van de adsorptie met de biosorptie in de biofilm, biodegradatie en bioregeneratie door micro-organismen een rol (Rattier *et al.*, 2012; Abromaitis, 2018). In figuur 7 zijn schematisch de processen in een BAKF weergegeven.

FIGUUR 7

MODEL VAN HET WERKINGSPRINCIPE BAKF. OVERGENOMEN VAN RATTIER ET AL., (2012), ABROMAITIS (2018)



Componenten uit het RWZI-effluent (de waterfase) kunnen door diffusie of biosorptie in de biofilm terecht komen. Vervolgens worden deze componenten geadsorbeerd aan de kool of door de micro-organismen in de biofilm afgebroken (biodegradatie). Het verschil in de concentratie gradiënt tussen de geadsorbeerde component, het actief kool en de concentratie van de component in het RWZI-effluent spelen een rol bij de desorptie van de component. Wanneer micro-organismen geadsorbeerde componenten omzetten verschuift het evenwicht en dit resulteert in desorptie. Kortom: als het evenwicht tussen de componenten, zoals medicijnresten, in de vloeistoffase en de laag tussen de biofilm en de actief kool daalt, dan leidt dit tot desorptie van de component uit de poriën van de actieve kool. Hierdoor komt deze in

de vloeistoffase terecht en is daarmee beschikbaar voor biodegradatie (Rattier *et al.*, 2012; Abromaitis, 2018).

Een andere hypothese die in de literatuur wordt genoemd, maar waar niet veel onderzoek naar is gedaan, is bioregeneratie door exo-enzymatische reacties (Abromaitis, 2018). Volgens de exo-enzymatische reactietheorie zijn bacteriën met een grootte van enkele micrometers vanwege hun grootte niet in staat te diffunderen in de poriën van actief kool. De micro-organismen scheiden enzymen af die in staat zijn om in de poriën te diffunderen om vervolgens de afbraak van organische microverontreinigingen te katalyseren. Deze reactie leidt tot de hydrolytische degeneratie en opname van de geadsorbeerde stof door de micro-organismen. Dit leidt tot desorptie van de verontreiniging en verwijdering van de afbraakproducten (El Gamal *et al.*, 2018; Abromaitis, 2018).

De omkeerbaarheid van het adsorptieproces is de belangrijkste bepalende factor voor biologische regeneratie van actief kool. Wanneer het evenwicht is bereikt, is het te adsorberen materiaal verdeeld over de oplossing en het oppervlak van de actief kool. Deze balans wordt beïnvloed c.q. verstoord wanneer micro-organismen het adsorbeerbare materiaal afbreken, wat uiteindelijk leidt tot desorptie. Er is een verband tussen adsorptie en desorptie. Desorptie vindt alleen plaats als de concentraties in de vloeistof lager zijn dan de voor de component geldende evenwichtsfactor (Abromaitis, 2018, figuur 7).

Bioregeneratie is afhankelijk van verschillende factoren, zoals de microbiologische populatie die aanwezig is, adsorptie-desorptie hysteresis, biodegradeerbaarheid van de geadsorbeerde componenten, verzadiging van de kool, etc. (Abromaitis, 2018). Daarnaast hebben ook de fysieke eigenschappen van de actief kool zoals: korrelgrootte, porositeit, aanwezige actieve groepen op de kool, etc. indirect effect op de bioregeneratie van actief kool (El Gamal, 2018; Abromaitis, 2018).

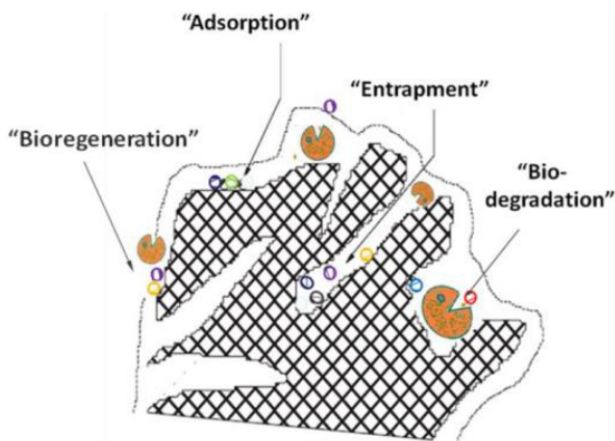
De aanwezigheid van (specifieke) biomassa is cruciaal voor het goed functioneren van een BAKF, maar ook voor bioregeneratie. Echter kan te veel biomassa op het kooloppervlak leiden tot verstopping van de poriën van de kool, wat het “intra-particle transport” van de componenten beperkt (Abromaitis, 2018).

Bioregeneratie kan resulteren in verlenging van de standtijden van actief kool (Abromaitis, 2018). Echter, actief kool kan niet volledig geregenereerd worden door bioregeneratie. Dit komt doordat componenten door chemische binding aan de actief kool kunnen zitten en doordat poriën geblokkeerd kunnen zijn door substraat moleculen (Abromaitis, 2018). Hoe effectief biodegradatie en bioregeneratie in een BAKF verloopt hangt af van vele factoren, onder andere (El Gamal *et al.*, 2018):

- Omkeerbaarheid van de adsorptie van de stoffen;
- Mogelijkheid om de geadsorbeerde stoffen biologisch af te breken;
- Het vermogen van de microbiologische populatie om de substraten biologisch af te breken;
- De aanwezige microverontreinigingen;
- De aanwezige opgeloste biomassa in het actief koolfilter.

In figuur 8 zijn de verschillende werkingsprincipes (adsorptie, blocking, biodegradatie en bioregeneratie) in een BAKF afgebeeld.

FIGUUR 8 HET WERKINGSPRINCIPE VAN BIOLOGISCHE ACTIEF KOOL. DE MECHANISMEN ADSORPTIE, BIODEGRADATIE, BLOCKING (ENTRAPMENT) EN BIOREGENERATIE WORDEN HIERIN AFGEBEELD. OVERGENOMEN VAN RATTIER ET AL. (2012), ABROMAITIS (2018)



De biologische afbraak in een BAKF is, onder de juiste omstandigheden, een oneindig proces (in tegenstelling tot adsorptie). Hierdoor kan biologische activiteit de actieve levensduur van de actief kool verlengen. De aanwezigheid van zuurstof heeft een positief effect op de afbraak van de meeste medicijnresten (De Wilt, 2018). De biologische afbraak van microverontreinigingen, waaronder medicijnresten, wordt namelijk gestimuleerd door de aanwezigheid van zuurstof (Sbardella *et al.*, 2018, STOWA, 2015).

3.4 DISCUSSIE EN CONCLUSIE

Het is aannemelijk dat de hierboven beschreven processen (adsorptie, biodegradatie en bioregeneratie) ook zullen plaatsvinden in de BODAC-filters van NieuWater te Emmen. In deze beknopte literatuurstudie is getracht zicht te krijgen op openbare kennis met betrekking tot processen in, en zuiveringsprestaties van, (biologische) actief koolfilters in relatie tot de verwijdering van medicijnresten uit afvalwaterstromen. Geconcludeerd kan worden dat het moeilijk is om de verschillende processen (adsorptie, biodegradatie en bioregeneratie) die optreden in biologische actief koolfilters (zoals ook BODAC-filters) te onderscheiden. In de literatuur wordt alleen gespeculeerd over de mate waarin deze processen bijdragen aan de verwijdering en (de samenhang tussen de verschillende) verwijderingsmechanismen in biologische actief koolfilters. Ten opzichte van de biologische actief koolfilters die in de literatuur beschreven zijn, is de BODAC-installatie afwijkend vanwege de dosering van zuurstof in de biologische actief koolfilters en de voorafgaande deeltjesverwijdering.

In relatie tot het BODAC concept en de toepassing daarvan in Emmen kunnen een aantal punten worden opgemerkt:

- De configuratie zoals bij NieuWater in Emmen (biologische actief koolfilters met zuurstofdosering, voorafgegaan door ultrafiltratie) lijkt uniek. Wij hebben geen vergelijkbaar systeem gevonden in de literatuur.
- De actieve kool in de BODAC-filters in Emmen heeft een standtijd van 10 jaar (> 200.000 bedvolumina) en toont (nog steeds) hoge rendementen voor verwijdering van medicijnresten. Er heeft in die 10 jaar geen verversing of regeneratie van actieve kool plaatsgevonden. Het verwijderingsrendement bij literatuurreferenties van biologische actief koolfilters laat (voor zover wij hebben gevonden) dalende rendementen zien na ordegruotte 10.000 bedvolumina, vaak overeenkomend met 0,5 tot 1 jaar looptijd.
- Daarnaast zijn de gevonden bedvolumina in de literatuur (biologische actief koolfiltratie

zonder zuurstofdosing) vele malen kleiner dan bij de situatie in Emmen (BODAC, met zuurstofdosing) en laten de referenties grote verschillen in verwijderingsrendementen ten aanzien van medicijnresten zien.

- Aangezien het gerapporteerde aantal bedvolumina in de literatuurreferenties vaak relatief laag is, is het de vraag of bij de BAKF-installaties (in de referenties) de verwijdering van medicijnresten gebaseerd is op significante biodegradatie, of dat adsorptie een dominante rol speelt.
- De BODAC-installatie van NieuWater in Emmen is al jaren geleden verzadigd met organische stof (vastgesteld aan de hand van DOC-doorslag). Daarom is het aannemelijk dat adsorptie niet meer het hoofdproces is bij de verwijdering van medicijnresten.
- Het is aannemelijk dat (adsorptie en simultane) biodegradatie een belangrijke rol speelt bij de verwijdering van medicijnresten in de BODAC-installatie van NieuWater in Emmen.
- Het is niet bekend hoe het verwijderingsrendement voor medicijnresten / gidsstoffen zich gedurende de afgelopen 10 jaar (standtijd van de kool) heeft ontwikkeld. Mogelijk heeft de zeer lange standtijd gezorgd voor optimale omstandigheden om een zeer specifieke biomassa op de koolkorrels op te bouwen en worden de onderzochte componenten hierdoor zeer goed verwijderd (al dan niet in samenspel met adsorptie).
- Mogelijk speelt de dosering van zuurstof in de BODAC-filters een belangrijke rol bij de zuiveringsprestaties. In de onderzochte literatuur worden geen zuurstofgehalten in de BAKF-filters gerapporteerd. Mogelijk is het zuurstofgehalte limiterend bij deze (referentie) installaties en verklaart dit de grote verschillen tussen de prestaties van de BAKF uit de literatuur (zonder zuurstofdosing) en het BODAC-concept (met zuurstofdosing).
- Door de dosering van zuurstof in de aanwezigheid van organische stof (NOM) en transitometalen (bijvoorbeeld mangaan, koper, of ijzer) zou het theoretisch mogelijk kunnen zijn dat in de BODAC-installatie radicaalvorming plaatsvindt via Haber Weiss en Fenton processen (Liu *et al.*, 2018). Deze processen kunnen bijdragen aan de oxidatieve afbraak van medicijnresten (Forrez *et al.*, 2010). Echter, er bestaat op dit moment geen zicht op eventuele radicaalvorming in de BODAC-filters, noch op de bijdrage hiervan aan de verwijdering van medicijnresten.

4

ONDERZOEKEN

Om meer zicht te krijgen op de prestatiekenmerken van BODAC m.b.t. de verwijdering van medicijnresten uit afvalwater is aanvullend onderzoek uitgevoerd rond de volgende onderwerpen:

1. Verwijdering van medicijnresten uit RWZI-effluent;
2. Afvoer van gidsstoffen via BODAC-spoelwater;
3. Effecten van BODAC-filtratie op potentiële ecotoxiciteit;
4. Noodzaak van deeltjesverwijdering voorafgaand aan BODAC-filters.

4.1 VERWIJDERING VAN MEDICIJNRESTEN UIT RWZI EFFLUENT

4.1.1 OPZET VAN HET ONDERZOEK

Gedurende een periode van juli 2019 tot en met maart 2020 is op de RWZI Emmen en de BODAC-filters van de UPW fabriek een monitoringscampagne uitgevoerd waarbij een bepaalde set van 11 medicijnresten, de zgn. gidsstoffen¹, is gemonitord. De analyses zijn uitgevoerd door Aqualysis, het laboratorium van waterschap Vechtstromen. In het monitoringsprogramma zijn de onderstaande monsterpunten opgenomen (figuur 9):

FIGUUR 9 SCHEMATISCHE WEERGAVE MONSTERPUNTEN



Binnen het monitoringsprogramma is gestreefd naar het toepassen van de bemonsteringsrichtlijnen zoals opgesteld door het ministerie van Infrastructuur en Waterstaat. Daarbij is het uitgangspunt gehanteerd om zoveel mogelijk aan te sluiten op de reguliere monsternamen voorzieningen en de lopende monsternamenplanning.

Bij het monitoringsprogramma zijn de volgende richtlijnen gehanteerd:

- Alle bemonsteringen zijn tijdsproportioneel en hebben een duur van 48 uur;
- De bemonsteringen worden zoveel mogelijk uitgevoerd onder DWA (droog weer aanvoer) omstandigheden;
- Bij de bemonstering is rekening gehouden met de verblijftijd van het water in de RWZI. De verblijftijd spreiding in de UPW fabriek is relatief kort en hierdoor verwaarloosbaar.

1 Gidsstoffen: 1,2,3-benzotriazol, carbamazepine, claritromycine, diclofenac, hydrochloorthiazide, metoprolol, propranolol, sotalol, sulfamethoxazol, trimethoprim.

Voor het vaststellen van de zuiveringsprestatie is de prestatierichtlijn voor demo-installaties² aangehouden. In deze prestatierichtlijn zijn de volgende punten opgenomen:

- De zuiveringsprestatie wordt berekend als rekenkundig gemiddelde van het verwijderingspercentage van 7 van de 11 gidsstoffen. Het verwijderingspercentage wordt berekend ten opzichte van het influent van de RWZI of afloop voorbezinktank.
- De gidsstoffen die in de zuiveringsprestatie worden meegenomen betreffen de 7 componenten (van de 11) met het hoogste verwijderingspercentage. Deze kunnen dus per bemonsteringsronde (datum) verschillen.
- Bij concentraties beneden de rapportagegrens van de analysemethode wordt de rapportagegrens als waarde meegenomen in de berekening voor het bepalen van de afzonderlijke zuiveringsrendementen per gidsstof.
- De zuiveringsprestatie moet voldoen aan een gidsstoffenverwijderingsrendement groter dan 70% over de rwzi. Dit betreft de vrachtverwijdering uit influent op jaarbasis.

4.1.2 RESULTATEN MONITORINGPROGRAMMA

In dit onderzoek zijn in totaal 37 monsters geanalyseerd op gidsstoffen: RWZI influent (n=3), RWZI effluent (n=10), Permeaat UF (n=4), Filtraat BODAC 1 (n=10), Filtraat BODAC 2 (n=10). Een volledig overzicht van alle analysesresultaten is opgenomen in bijlage 1.

BEMONSTERING

De duur van een bemonsteringsronde wordt met name bepaald door de tijd die het afvalwater in de RWZI verblijft. De DWA verblijftijdspreading is voor de start van het monitoringsprogramma afgeleid uit operationele gegevens. Daarbij is vastgesteld dat de verblijftijd onder DWA condities 55 uur bedraagt. Dit betekent dat de bemonstering op alle monsterpunten vanaf het RWZI effluent (zie figuur 9) 55 uur later start dan de RWZI influent bemonstering.

Deze periode is lang en gevoelig voor variaties in de aanvoer naar de RWZI. Hiervan is waargenomen dat deze, ook onder DWA condities, behoorlijk kan variëren. Dit wordt zichtbaar in de waargenomen verblijftijdspreading in de RWZI Emmen tijdens DWA. Uit de eerste drie bemonsteringen bleek dat de werkelijke verblijftijdspreading behoorlijk afwijkt van het uitgangspunt, 55 uur.

De eerste drie bemonsteringsronden zijn allen onder DWA condities uitgevoerd. Na iedere bemonsteringsronde is de verblijftijd bepaald en deze varieerde tussen de 59 en 73 uur. Dit is een verschil van tussen de 4 en 18 uur ten opzichte van de aangehouden verblijftijd van 55 uur. De consequentie hiervan is dat de bemonstering van het RWZI influent en de overige bemonsteringen niet helemaal goed op elkaar aansloten. De verblijftijdspreading richtlijn bleek voor de RWZI Emmen in de praktijk niet haalbaar. In overleg met de begeleidingscommissie is besloten om de influent bemonstering uit het monitoringsprogramma te halen en de resterende bemonsteringen te starten vanaf het RWZI effluent.

GIDSSTOFFEN VERWIJDERINGSRENDEMENT VAN DE RWZI

De verwijdering van gidsstoffen in de RWZI Emmen is weergegeven in Tabel 2. Opvallend zijn de relatief hoge standaarddeviaties, maar daarbij moet worden gerealiseerd dat deze gebaseerd zijn op slechts 3 bemonsteringen (zie voor bemonsteringsdagen bijlage 1). Desalniettemin varieert het zuiveringsrendement, mogelijk onder invloed van verschillende aanvoersomstandigheden of procescondities tussen de bemonsteringsdagen. Het rekenkundig gemiddelde van het verwijderingsrendement van de 11 gidsstoffen bedraagt 37%.

² Ministerie van IenW: Bijlage A (v1.1.) Zuiveringsprestaties Demo's; Prestatievereisten voor een demo-installatie voor vergaande zuivering van medicijnresten en overige organische microverontreinigingen op een rioolwaterzuivering.

TABEL 2

GIDSSTOFFEN VERWIJDERING IN DE RWZI EMMEN

Verwijderingsrendement RWZI					
parameter	n	Gem	Min	Max	st dev
1,2,3-benzotriazool	3	38%	25%	51%	13%
som 4- en 5-methyl-1H-benzotriazool	3	-6%	-17%	0%	10%
carbamazepine	3	1%	-25%	24%	25%
claritromycine	3	58%	42%	76%	17%
diclofenac	3	19%	-4%	31%	20%
hydrochloorthiazide	3	8%	-11%	26%	18%
metoprolol	3	26%	11%	45%	18%
propranolol	3	54%	41%	63%	11%
sotalol	3	33%	14%	48%	17%
sulfamethoxazol	3	84%	75%	89%	7%
trimethoprim	3	88%	78%	95%	9%

Invloed van ultrafiltratie

Ultrafiltratie (UF) wordt in Emmen toegepast als absolute barrière tegen deeltjes, zodat de BODAC-filters, en vooral de navolgende omgekeerde osmose installaties, daar niet mee belast worden. Omdat aangenomen mag worden dat de gidsstoffen in het effluent niet gebonden zijn aan deeltjes (dan waren ze logischerwijs in de nabezinktanks van de RWZI tegengehouden), mag worden verondersteld dat UF geen significante bijdrage levert aan de verwijdering van gidsstoffen uit het water. Om deze hypothese te toetsen is het concentratieverschil tussen het UF permeaat en het RWZI effluent vergeleken met de rapportagegrens van de gidsstoffen (Tabel 3). Hieruit blijkt dat de verschillen tussen de concentratie in het RWZI effluent en het permeaat van de UF zeer klein zijn. De concentraties in het RWZI effluent en het UF permeaat (waaruit de verschillen zijn afgeleid) staan gepresenteerd in Tabel 3B. Deze resultaten bevestigen dat UF geen significante invloed heeft op de concentratie van gidsstoffen in het water.

TABEL 3A

CONCENTRATIEVERSCHILLEN IN µG/L TUSSEN RWZI EFFLUENT EN PERMEAAT UF

parameter	n	Rapportagegrens	min	max	gem	stdev	RWZI effluent - Permeaat UF				eenheid
							31-jul-19	29-aug-19	5-sep-19	12-dec-19	
1,2,3-benzotriazool	4	0.02	0.10	0.40	0.20	0.1	0.40	0.20	0.10	0.10	ug/l
som 4- en 5-methyl-1H-benzotriazool	4	0.01	0.00	0.06	0.03	0.0	0.00	0.06	0.05	0.01	ug/l
carbamazepine	4	0.01	-0.05	0.11	0.04	0.1	0.08	-0.05	0.11	0.01	ug/l
claritromycine	4	0.01	0.00	0.06	0.04	0.0	0.00	0.05	0.06	0.04	ug/l
diclofenac	4	0.01	0.01	0.04	0.03	0.0	0.04	0.02	0.03	0.01	ug/l
hydrochloorthiazide	4	0.20	-0.10	0.30	0.10	0.2	0.10	-0.10	0.30	0.10	ug/l
metoprolol	4	0.02	0.10	0.30	0.18	0.1	0.10	0.20	0.30	0.10	ug/l
propranolol	4	0.01	0.01	0.02	0.02	0.0	0.02	0.01	0.02	0.01	ug/l
sotalol	4	0.01	0.02	0.28	0.18	0.1	0.23	0.28	0.19	0.02	ug/l
sulfamethoxazol	4	0.01	-0.03	0.01	-0.01	0.0	0.01	-0.02	0.01	-0.03	ug/l
trimethoprim	4	0.01	0.00	0.01	0.00	0.0	0.00	0.00	0.01	0.00	ug/l

TABEL 4B

CONCENTRATIES IN RWZI EFFLUENT EN PERMEAAT UF

parameter	Datum	RWZI effluent	UF permeaat	RWZI effluent	UF permeaat	RWZI effluent	UF permeaat	RWZI effluent	UF permeaat
		31-jul-19	31-jul-19	29-aug-19	29-aug-19	5-sep-19	5-sep-19	12-dec-19	12-dec-19
1,2,3-benzotriazool	ug/l	4	3,6	4,4	4,2	3,9	3,8	3,1	3
som 4- en 5-methyl-1H-benzotriazool	ug/l	1,1	1,1	0,97	0,91	0,96	0,91	0,63	0,62
carbamazepine	ug/l	0,84	0,76	0,79	0,84	0,84	0,73	0,43	0,42
claritromycine	ug/l	0,09	0,09	0,2	0,15	0,19	0,13	0,13	0,09
diclofenac	ug/l	0,52	0,48	0,59	0,57	0,51	0,48	0,35	0,34
hydrochloorthiazide	ug/l	2,1	2	2,3	2,4	2	1,7	1,3	1,2
metoprolol	ug/l	1,8	1,7	2	1,8	1,7	1,4	1,2	1,1
propranolol	ug/l	0,11	0,09	0,1	0,09	0,1	0,08	0,09	0,08
sotalol	ug/l	0,93	0,7	0,87	0,59	0,78	0,59	0,62	0,6
sulfamethoxazol	ug/l	0,24	0,23	0,27	0,29	0,27	0,26	0,17	0,2
trimethoprim	ug/l	0,02	0,02	0,03	0,03	0,04	0,03	0,13	0,13

GIDSSTOFFEN VERWIJDERINGSRENDEMENTEN TEN OPZICHTE VAN RWZI INFLUENT

Zoals eerder toegelicht is het influent drie keer bemonsterd in het monitoringsprogramma. Op basis van de prestatierichtlijn is het verwijderingsrendement ten opzichte van het RWZI influent per parameter bepaald. De resultaten van BODAC 1 zijn weergegeven in Tabel 5 en de resultaten voor BODAC 1+2 zijn weergegeven in Tabel 6. Een overzicht van alle verwijderingsrendementen ten opzichte van RWZI effluent is opgenomen in bijlage 2.

TABEL 5

GIDSSTOFFEN VERWIJDERINGSRENDEMENTEN BODAC 1, T.O.V. RWZI INFLUENT

BODAC 1						
parameter	n	min	max	gem	stdev	
1,2,3-benzotriazool	3	27%	49%	38%	10.9%	
som 4- en 5-methyl-1H-benzotriazool	3	-13%	9%	0%	12.0%	
carbamazepine	3	10%	39%	25%	14.3%	
claritromycine	3	85%	89%	88%	2.5%	
diclofenac	3	92%	96%	94%	2.2%	
hydrochloorthiazide	3	89%	94%	91%	2.1%	
metoprolol	3	91%	94%	93%	1.4%	
propranolol	3	94%	97%	95%	1.3%	
sotalol	3	99%	99%	99%	0.3%	
sulfamethoxazol	3	77%	88%	84%	5.6%	
trimethoprim	3	94%	97%	96%	1.6%	

Algemeen kan gesteld worden dat de verwijderingsrendementen van de gidsstoffen voor BODAC 1 hoog zijn en de spreiding in de resultaten gering. Echter, dit geldt niet voor de somparameter 4- en 5-benzotriazool. Deze parameter heeft een laag verwijderingsrendement en heeft een grillig verloop in de afzonderlijke resultaten. Carbamazepine en 1,2,3, benzotriazool hebben een positief verwijderingsrendement, maar een lager rendement dan de overige parameters. De overige parameters tonen hoge verwijderingsrendementen, tussen 84% en 99%.

De verwijderingsrendementen van BODAC 1+2 zijn nog hoger en constanter in vergelijking met filtratie over alleen BODAC 1. De stoffen met lagere rendementen in BODAC 1 worden in het tweede BODAC-filter verder verwijderd.

TABEL 6

GIDSSTOFFEN VERWIJDERINGSRENDEMENTEN BODAC 1+2, T.O.V. RWZI INFLUENT

BODAC 1+2						
parameter	n	min	max	gem	stdev	
1,2,3-benzotriazool	3	35%	52%	45%	9.2%	
som 4- en 5-methyl-1H-benzotriazool	3	21%	35%	27%	7.5%	
carbamazepine	3	28%	52%	41%	11.8%	
claritromycine	3	97%	98%	97%	0.4%	
diclofenac	3	98%	99%	98%	0.5%	
hydrochloorthiazide	3	89%	94%	91%	2.1%	
metoprolol	3	99%	99%	99%	0.2%	
propranolol	3	94%	97%	95%	1.3%	
sotalol	3	99%	99%	99%	0.3%	
sulfamethoxazol	3	97%	99%	98%	0.6%	
trimethoprim	3	94%	97%	96%	1.6%	

ZUIVERINGSPRESTATIE TEN OPZICHTE VAN RWZI INFLUENT

De zuiveringsprestaties van BODAC 1 en de combinatie BODAC 1+2 ten opzichte van RWZI influent zijn berekend volgens de richtlijn zoals beschreven in paragraaf 4.1.1. De achterliggende informatie is weergegeven in bijlage 4. Om de zuiveringsprestaties te berekenen zijn per bemonsteringsronde de 7 componenten geselecteerd met de hoogste rendementen, waarvan

vervolgens het rekenkundig gemiddelde is bepaald. Het overall zuiveringsrendement is berekend door het gemiddelde te berekenen van alle afzonderlijke rendementen.

De overall zuiveringsprestaties voor BODAC 1 en BODAC 1+2 ten opzichte van RWZI influent komen uit op respectievelijk 97% en 98%. *Claritromycine, diclofenac, hydrochloorthiazide, metoprolol, propranolol, sotalol, sulfamethoxazol en trimethoprim* worden goed verwijderd en zijn bepalend voor de overall zuiveringsprestatie.

GIDSSTOFFEN VERWIJDERINGSRENDEMENTEN TEN OPZICHTE VAN RWZI EFFLUENT

Zoals gezegd is het RWZI influent niet meer meegenomen na de eerste drie bemonsteringsronden. Op basis van de overige metingen is de zuiveringsprestatie berekend ten opzichte van het RWZI effluent. In deze rekenwijze wordt de zuiveringscapaciteit van de RWZI niet meegenomen, waardoor de zuiveringsprestaties lager uitvallen dan ten opzichte van influent. De resultaten uit het monitoringsprogramma en de zuiveringsprestaties zijn op dezelfde wijze weergegeven als in de voorgaande sectie. De resultaten zijn gepresenteerd in respectievelijk tabel 6 (BODAC 1) en tabel 7 (BODAC 1+2). Een overzicht van alle verwijderingsrendementen ten opzichte van RWZI effluent is opgenomen in bijlage 3.

BODAC 1 laat voor de parameters benzotriazolen, carbamazepine en sulfamethoxazol wisselende verwijderingsrendementen zien, en ook negatieve rendementen. Dit is opmerkelijk omdat het suggereert dat de concentratie toeneemt in het BODAC-filter. Niet duidelijk is of dit daadwerkelijk het geval is, of dat er sprake is van een 'analytisch artefact'. De overige 8 parameters worden goed verwijderd. De verwijderingsrendementen van BODAC1+2 liggen over de gehele linie hoger dan van BODAC 1. Daarbij is het opvallend dat sulfamethoxazol hier wel goed wordt verwijderd. De verwijdering van carbamazepine heeft ook in BODAC 1+2 een wisselend verloop.

TABEL 7

GIDSSTOFFEN VERWIJDERINGSRENDEMENTEN BODAC 1, T.O.V. RWZI EFFLUENT

BODAC 1+2					
parameter	n	min	max	gem	stdev
1,2,3-benzotriazool	10	-26%	35%	7%	18.8%
som 4- en 5-methyl-1H-benzotriazool	10	-48%	31%	4%	20.4%
carbamazepine	10	-70%	29%	0%	32.3%
claritromycine	10	21%	75%	50%	16.5%
diclofenac	10	65%	95%	80%	10.3%
hydrochloorthiazide	10	71%	91%	85%	5.8%
metoprolol	10	43%	92%	75%	14.3%
propranolol	10	83%	92%	89%	2.9%
sotalol	10	94%	99%	97%	2.0%
sulfamethoxazol	10	-104%	7%	-51%	40.3%
trimethoprim	10	50%	98%	82%	14.5%

TABEL 8

GIDSSTOFFEN VERWIJDERINGSRENDEMENTEN BODAC 1+2, T.O.V. RWZI EFFLUENT

BODAC 1+2					
parameter	n	min	max	gem	stdev
1,2,3-benzotriazool	10	3%	47%	21%	15.8%
som 4- en 5-methyl-1H-benzotriazool	10	13%	56%	33%	12.4%
carbamazepine	10	-78%	47%	6%	42.8%
claritromycine	10	86%	95%	91%	2.7%
diclofenac	10	95%	99%	97%	1.0%
hydrochloorthiazide	10	71%	92%	86%	6.4%
metoprolol	10	94%	99%	97%	2.1%
propranolol	10	83%	92%	89%	2.9%
sotalol	10	97%	99%	98%	0.7%
sulfamethoxazol	10	50%	89%	76%	12.3%
trimethoprim	10	50%	99%	84%	15.6%

ZUIVERINGSPRESTATIE TEN OPZICHTE VAN HET RWZI EFFLUENT

De zuiveringsprestaties van BODAC 1 en van de combinatie BODAC 1+2 zijn berekend ten opzichte van het RWZI effluent. In bijlage 4 zijn alle zuiveringsprestaties weergegeven. De overall zuiveringsprestaties voor BODAC 1 en BODAC 1+2 ten opzichte van RWZI effluent komen uit op respectievelijk 80% en 91%, als gemiddeld zuiveringsrendement voor 7 (van de 11) gidsstoffen: *metoprolol*, *claritromycine*, *diclofenac*, *hydrochloorthiazide*, *propranolol*, *sotalol* en *trimethoprim*.

KANDIDAAT GIDSSTOFFEN

De 8 kandidaat gidsstoffen zijn ook gemeten in dit onderzoek. De verwijdering van amisulpride door BODAC kan niet worden bepaald omdat de concentratie in het RWZI effluent in alle 3 bemonsteringen onder de rapportagegrens lag. Van de overige stoffen zijn de gemiddelde zuiveringsrendementen ten opzichte van RWZI influent en RWZI effluent gepresenteerd in respectievelijk Tabel 8 en Tabel 9.

TABEL 9

KANDIDAAT GIDSSTOFFEN VERWIJDERING T.O.V. RWZI INFLUENT

n	parameter	BODAC 1	BODAC 1+2
3	amisulpride	N.T.B.	N.T.B.
3	azitromycine	91%	99%
3	candesartan	42%	65%
3	citalopram	96%	96%
3	furosemide	94%	96%
3	gabapentine	76%	84%
3	irbesartan	58%	88%
3	venlafaxine	89%	98%
		78%	89%

TABEL 10

KANDIDAAT GIDSSTOFFEN VERWIJDERING T.O.V. RWZI EFFLUENT

n	parameter	BODAC 1	BODAC 1+2
10	amisulpride	N.T.B.	N.T.B.
10	azitromycine	84%	98%
10	candesartan	16%	50%
10	citalopram	93%	93%
10	furosemide	84%	90%
10	gabapentine	34%	56%
10	irbesartan	28%	79%
10	venlafaxine	80%	96%
		60%	80%

4.2 AFVOER VAN GIDSSTOFFEN VIA SPOELWATER

De BODAC-filters worden periodiek teruggespoeld om overtollige biomassa af te voeren. De spoelfrequentie varieert van 0,5 tot 2 keer per week, afhankelijk van de opbouw van biomassa, dat wil zeggen omstandigheden met betrekking tot temperatuur en kwaliteit voedingswater. Het spoelwater wordt retour geleid naar de RWZI (zie figuur 4 in hoofdstuk 2). Bij een terugspoeling wordt filtraat in tegengestelde richting (upflow) met hoge snelheid door het filter geleid. Beide filters (BODAC 1 en 2) worden gespoeld met filtraat van BODAC 2. Het totale spoelwaterverlies bedraagt circa 5%.

In principe bestaat de mogelijkheid dat de verwijderde medicijnresten (deels) met het spoelwater worden afgevoerd, namelijk de fractie die gebonden is aan (biomassa)deeltjes. Om zicht te krijgen op het aandeel van de medicijnrestenvracht dat wordt afgevoerd met het BODAC spoelwater, is onderzocht welke fractie van de totale medicijnrestenconcentratie in het spoelwater gebonden is aan (biomassa) deeltjes ten opzichte van de opgeloste fractie in het spoelwater. Met dit inzicht kan een semi-kwantitatieve uitspraak worden gedaan over het aandeel medicijnresten dat met het spoelwater wordt afgevoerd.

4.2.1 OPZET VAN HET ONDERZOEK

Tijdens twee meetronden (bemonsteringsdagen: 30 september en 7 november 2019) zijn steekmonsters genomen tijdens een spoeling van BODAC 1 (voorfilter 4) en BODAC 2 (nafilter 4). Deze monsters zijn 30 minuten gecentrifugeerd bij 4000 rpm. Hiermee wordt een scheiding aangebracht tussen deeltjes (bodem) en heldere vloeistof (bovenstaand). De heldere oplossing bovenop de deeltjes is vervolgens gescheiden van het sediment en verdund. Deze verdunding is geanalyseerd op medicijnresten met LC-MS (laboratorium WLN).

Aan het sediment is ongeveer een gelijk volume aan methanol toegevoegd. Om zoveel mogelijk medicijnresten over te brengen van de deeltjes naar de vloeistoffase, is het methanol mengsel, na aanvulling met ultrazuiver water, gedurende 30 minuten in een ultrasoon bad geplaatst. Na centrifugeren is een hoeveelheid van de bovenstaande vloeistof verdund en met LC-MS geanalyseerd op de gidsstoffen.

4.2.2 RESULTATEN

Tabel 11 presenteert de fractie van de medicijnresten die aan het slib gebonden is ten opzichte van de totale hoeveelheid medicijnresten in het spoelwater. Hieruit blijkt dat de meeste gidsstoffen niet de neiging hebben om aan slibdeeltjes te binden. Uitzonderingen daarop zijn 4+5 methylbenzotriazol, metoprolol, propanolol en trimethoprim: deze stoffen lijken in het spoelwater voornamelijk gebonden aan deeltjes.

TABEL 11 FRACTIE VAN MEDICIJNRESTEN GEBONDEN AAN DEELTJES IN SPOELWATER (TEN OPZICHTE VAN TOTAAL)

Component	BODAC 1		BODAC 2	
	Fractie deeltjes-gebonden		Fractie deeltjes-gebonden	
	30 september	7 november	30 september	7 november
4-methylbenzotriazol	36%	29%	16%	38%
5-methylbenzotriazol	51%	39%	29%	51%
benzotriazol	<10%	<10%	<10%	<10%
carbamazepine	25%	<10%	<10%	<10%
clarithromycin	<10%	<10%	<10%	10%
diclofenac	<10%	<10%	<10%	<10%
hydrochloorthiazide	21%	<10%	<10%	<10%
metoprolol	55%	24%	29%	32%
propranolol	97%	85%	92%	82%
sotalol	<10%	<10%	<10%	<10%
sulfamethoxazol	<10%	93%	<10%	<10%
trimethoprim	92%	83%	100%	93%

Het spoelwaterverlies van de BODAC-filters bedroeg ten tijde van de bemonsteringen (najaar 2019) circa 6%³. Op basis van deze gegevens (dat wil zeggen de verdeling van medicijnresten over de deeltjes- en vloeistoffase), de kwaliteit van het voedingswater van BODAC 1 (bijlage 1), de filtraatkwaliteit van BODAC 2 (bijlage 1) en het spoelwaterverlies (6%) kan de relatieve afvoer van medicijnresten met het spoelwater (retour naar influent RWZI) via een massabalans globaal worden berekend (Tabel 12).

Uit te massabalans blijkt dat de afvoer van medicijnresten via het spoelwater beperkt is, dat wil zeggen < 10% van de aanvoer (voeding BODAC 1) voor alle gidsstoffen.

TABEL 12 MASSABALANS OVER BODAC (1+2). AANVOER VIA VOEDINGSWATER BODAC 1 = 100%

Component	Afvoer via spoelwater	Afvoer via filtraat	Omgezet in BODAC 1 + 2
	BODAC 1 + 2	BODAC 2	
4+5-benzotriazol	6%	43%	51%
benzotriazol	4%	65%	31%
carbamazepine	4%	66%	30%
clarithromycin	1%	8%	91%
diclofenac	0%	2%	98%
hydrochloorthiazide	0%	5%	95%
metoprolol	0%	1%	99%
propranolol	2%	5%	93%
sotalol	0%	1%	99%
sulfamethoxazol	9%	94%	-3%
trimethoprim	8%	10%	80%

3 Het spoelwaterverlies is op dit moment, nu de klant (NAM) relatief weinig UP water afneemt, circa 6 % v/v. Dit relatieve verlies wordt lager wanneer de NAM meer UP water afneemt.

4.3 EFFECTEN OP POTENTIËLE ECOTOXICITEIT

4.3.1 OPZET VAN HET ONDERZOEK

Eén van de beoordelingscriteria voor zuiveringstechnieken ten behoeve van de verwijdering van medicijnresten en andere organische microverontreinigingen uit afvalwater is het effect van de behandeling op de mogelijke ecotoxiciteit. In het kader van deze haalbaarheidsstudie is getracht zicht te krijgen op dat effect door middel van screening met vloeistofchromatografie en massaspectrometrie (LC-MS). Met LC-MS worden organische microverontreinigingen in water geïdentificeerd op basis van accurate massa. Dit betekent dat veel componenten worden aangetoond, dat wil zeggen onderscheiden van elkaar op basis van molecuulgewicht. Identificatie van de gevonden componenten is een volgende stap, bijvoorbeeld met behulp van databases en (vervolgens) bevestiging met de betreffende stof. In dit haalbaarheidsonderzoek is door WLN LC-MS screening uitgevoerd op monsters UF permeaat (d.w.z. deeltjesvrij RWZI effluent = voedingswater BODAC), het effluent van BODAC 1 en het effluent van BODAC 2. Deze screening levert per monster een omvangrijk aantal organische microverontreinigingen op die op basis van molecuulmassa van elkaar kunnen worden onderscheiden, maar waarvan de identiteit (naam) onbekend kan zijn. De chromatogrammen leveren pieken op van de verschillende componenten (onderscheiden op basis van molecuulmassa), zie voorbeelden in bijlage 5. De hoogte van de pieken is een relatieve maat voor de concentratie. Door de chromatogrammen van de verschillende monsters onderling te vergelijken, kan een uitspraak worden gedaan over de toe- of afname van bepaalde componenten tijdens BODAC-filtratie.

Naast LC-MS screening is getracht het effect van BODAC-filtratie op de ecotoxicologische druk van het effluent op oppervlaktewater te kwantificeren met biologische effectmetingen. In opdracht van waterschap Vechtstromen zijn door Waterproef en BDS biologische effectmetingen uitgevoerd op 48-uurs monsters genomen op 12 december 2019. In tabel 12 is een overzicht opgenomen met de toegepaste testen en waar de test op reageert. Voor de demonstratieprojecten voor aanvullende zuivering in de bijdrageregeling van het ministerie van Infrastructuur en Milieu bestaat een prestatievereiste van 50% reductie van de ecotoxicologische risico's voor het watermilieu. Aangezien er vrijwel geen ervaring is met de toepassing van biologische effectmonitoring op effluent geldt hiervoor een inspanningsverplichting en geen resultaatverplichting zoals bij de gidsstoffen (Rijs, 2019).

TABEL 12

BIOLOGISCHE EFFECTMETINGEN

Test	Respons
Daphniatox	Algemene toxiciteit watervlo
Microtox	Algemene toxiciteit bacteriën
PAH-calux	Toxiciteit PAK
ER-calux	Hormoonverstorende werking van stoffen (oestrogenen)
PXR-calux	Omzetting giftige stoffen
GR-calux	Hormoonverstorende werking van stoffen (glucocorticoid)

4.3.2 RESULTATEN LC-MS SCREENING

De resultaten van de LC-MS screening zijn hieronder en in de bijlagen gepresenteerd als vulcano-plots, waaruit is af te lezen hoeveel componenten significant in concentratie afnemen c.q. toenemen tijdens de BODAC filtratie. Figuur 10 presenteert als voorbeeld een vulcano-plot waarin de concentraties van (op molecuulmassa onderscheiden) componenten in het UF concentraat (voeding BODAC 1) zijn vergeleken met de concentraties in het BODAC

1 filtraat. In dit geval resulteerde de filtratie over het eerste BODAC-filter in een afname van 198 componenten met meer dan een factor 2 (verwijdering >50%), dat wil zeggen de groene stippen aan de linkerkant van Figuur 10. Van 25 componenten nam de concentratie toe met minimaal een factor 2, dat wil zeggen de rode stippen aan de rechterkant van Figuur 10.

Deze analyse is uitgevoerd voor de filtratie over het eerste en tweede BODAC-filter in twee meetronden: monsternames op 12 december 2019 en 24 januari 2020. Tabel presenteert het effect van BODAC filtratie op de verwijdering c.q. vorming van organische microverontreinigingen, dat wil zeggen het aantal componenten dat met minimaal een factor 2 is toe- of afgenomen tijdens filtratie. De vulcano-plots zijn opgenomen in bijlage 5. Benadrukt wordt dat bij de componenten die toenamen in concentratie tijdens BODAC filtratie, deze toename maximaal een factor 21 bedroeg. In dat geval is het onwaarschijnlijk dat nieuwe componenten worden gevormd, omdat dan (bij afwezigheid in het voedingswater en aanwezigheid in het filtraat) de toename (factor) vele malen groter zou zijn geweest (delen door praktisch 'nul' geeft oneindig hoge factoren). Geïdentificeerde componenten die in concentratie toenamen tijdens BODAC-filtratie zijn bijvoorbeeld sulfamethoxazole en tributyl-fosfaat (zie bijlage 5).

TABEL 13

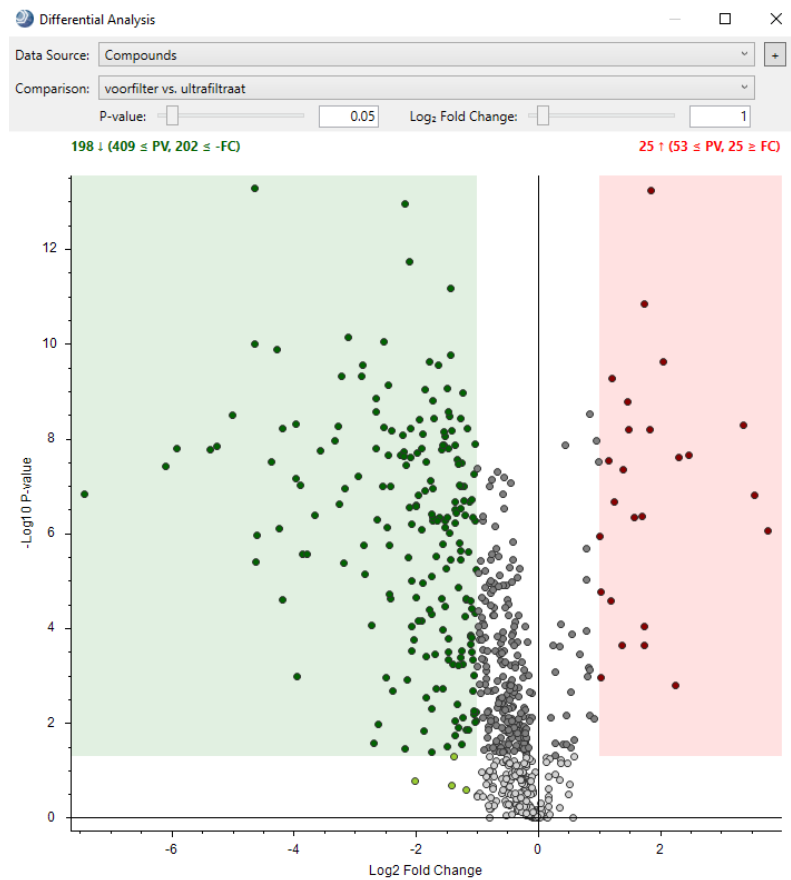
AANTAL COMPONENTEN DAT IN CONCENTRATIE MET MINIMAAL EEN FACTOR 2 IS TOE- OF AFGENOMEN TIJDENS FILTRATIE OVER BODAC 1 EN BODAC 2, EN DE FACTOR (RANGE) WAARMEE DE CONCENTRATIES ZIJN TOEGENOMEN C.Q. AFGENOMEN. ZIE OOK BIJLAGE 5

	BODAC 1		BODAC 2	
	Aantal componenten	Factor (range)	Aantal componenten	Factor toe- of afname
Afname meetronde 1 (12-12-2019)	249	0.5 - 0.001	61	0.5 - 0.03
Toename meetronde 1	27	2 - 11	14	2 - 21
Afname meetronde 2 (24-01-2020)	198	0.5 - 0.006	385	0.5 - 0.008
Toename meetronde 2	25	2 - 14	4	2 - 8

Op grond van de bovenstaande resultaten (concentratie-afname van honderden organische microverontreinigingen, geen vorming van nieuwe stoffen) is het aannemelijk dat BODAC filtratie leidt tot een substantiële afname van de ecotoxicologische druk van het RWZI effluent op oppervlaktewater. Echter, deze veronderstelling zal in vervolgonderzoek verder moeten worden onderbouwd en bevestigd.

FIGUUR 10

VOORBEELD VAN EEN VULCANO-PLOT: VERSCHIL-ANALYSE M.B.T. ORGANISCHE MICROCOMPONENTEN OVER BODAC 1. DE PUNTEN REPRESENTEREN VERSCHILLENDE COMPONENTEN DIE ZIJN ONDERSCHIEDEN IN DE LC-MS CHROMATOGRAMMEN. LINKS (GROEN) STAAN DE COMPONENTEN WAARVAN DE CONCENTRATIE MET MINIMAAL EEN FACTOR 2 IS AFGENOMEN TIJDENS BODAC FILTRATIE, RECHTS (ROOD) DE COMPONENTEN DIE ZIJN TOEGENOMEN IN CONCENTRATIE. OP DE X-AS STAAT DE MATE VAN TOENAME C.Q. AFNAME IN CONCENTRATIE. DE WAARDE "3" BETEKEN DAT EEN CONCENTRATIE IN HET EFFLUENT VAN HET EERSTE BODAC-FILTER EEN FACTOR (23) = 8 KEER HOGER IS DAN IN HET VOEDINGSWATER. DE WAARDE "-3" BETEKEN DAT DE CONCENTRATIE IN HET EFFLUENT (2-3) = 8 KEER LAGER IS DAN IN HET INFLUENT VAN HET FILTER



4.3.3 RESULTATEN BIOLOGISCHE EFFECMETINGEN

De resultaten van de toegepaste biologische effectmetingen zijn weergegeven in Tabel 14. De onderlinge verschillen in de ER-calux, PXR-calux en GR-calux zijn klein en niet veel hoger dan de blanco. Er is een lichte afname van de toxiciteit te zien na de aanvullende behandeling van het effluent. De algemene toxiciteit voor watervlooien en bacteriën zijn voor de verschillende behandelingen vrij gelijkwaardig in getalsgrootte, waarbij het niet logisch lijkt dat de toxiciteit toeneemt na aanvullende behandeling van het effluent. De resultaten van PAH-calux zijn helemaal opvallend, waarbij de toxiciteit na de behandeling fors lijkt toe te nemen. De monsters voor en na behandeling verschillen wel duidelijk van de blanco.

TABEL 14 RESULTATEN BIOLOGISCHE EFFECTMETINGEN

Test	Eenheid	blanco LV-SPE	onbehandeld	na 1e behandeling	na 2e behandeling
Daphniatox	TU/l	1	2	2,5	2,5
Microtox	TU/l	0,5	1,5	2	2
PAH-calux	ng Benzo[a]pyrene eq./l	15	41	570	260
ER-calux	ng 17b Estradiol eq./l	LOQ (<0.054)	0,14	0,12	LOQ (<0.12)
PXR-calux	ug Nicardipine eq./l	10	27	24	23
GR-calux	ng Dexamethasone eq./l	LOQ (<7.9)	8,8	6,3	LOQ (<4.6)

De analyses van de gidsstoffen op de extracten waarmee de effecttesten zijn uitgevoerd laten voor vrijwel alle stoffen een afname zien na de aanvullende behandeling van het effluent, waarbij de concentraties na de 2^e behandeling het laagst zijn. Na de opvallende en onverwachte resultaten in de PAH-calux test zijn PAK analyses (15 stoffen) uitgevoerd op de verschillende extracten. De som van deze 15 stoffen is na de aanvullende behandelingen lager, waarbij de somconcentratie na de 1^e behandeling het laagst is. De concentraties van de individuele stoffen zijn na de behandelingen niet altijd lager. Helaas bleken de concentraties in de blanco relatief hoog. In PAH-calux test worden de effecten van veel meer PAK en aanverwante verbindingen meegenomen.

Ook de PAH-calux test is opnieuw uitgevoerd. Bij de nieuwe testronden op de overgebleven extracten gaf de test voor de monsters na de aanvullende behandeling van het effluent een lagere toxiciteit te zien dan ervoor. Gezien de ervaringen met biologische effecttesten zijn er in dit onderzoek maar weinig testen met een duidelijke respons. In de meeste gevallen is de verhoging ten opzichte van de blanco een factor 2-4, wat voor dit soort testen geen ongebruikelijke variatie is. Het is daarmee niet onmogelijk dat de resultaten vooral “ruis” laten zien (Postma, persoonlijke mededeling). De respons is in ieder geval aan de lage kant, waarmee het lastig is om een betrouwbare reductie in effecten waar te nemen.

De onverwachte resultaten van de PAH-calux test werpt vragen op, zie de discussie in bijlage 6. Met deze vraagtekens is het moeilijk conclusies te verbinden aan dit onderdeel van het onderzoek. Het verdient aanbeveling om de resultaten van dit onderzoek nader te evalueren met specialisten, ook in het kader van prestatiebeoordelingen van zuiveringstechnieken.

4.4 DE NOODZAAK VOOR DEELTJESVERWIJDERING

In Emmen wordt de BODAC-installatie voorafgegaan door ultrafiltratie (UF) ten behoeve van deeltjesverwijdering. Deze combinatie is destijds ontworpen als voorbehandeling voor omgekeerde osmosemembranen, dat wil zeggen het belangrijkste ontzoutingsproces bij de productie van ultrapuur water op de UPW fabriek. Voor succesvolle toepassing van RO moet het voedingswater deeltjesvrij zijn en een lage biofoulingpotentie hebben. Vandaar de combinatie UF-BODAC.

Echter, voor de toepassing voor medicijnresten verwijdering uit RWZI-effluent is deze combinatie van technieken nadelig vanwege de relatief hoge kosten voor UF. In het kader van deze haalbaarheidsstudie is daarom de vraag relevant in welke mate deeltjesverwijdering voorafgaand aan het BODAC-filter noodzakelijk is.

Aan de hand van referentie onderzoek en een beschouwing van operationele data van de UPW fabriek is getracht om deze vraag te beantwoorden. Er is gezocht naar situaties waarin de filters te maken hebben met een hogere deeltjesbelasting, maar deze komen in de praktijk niet voor. Referentie onderzoek heeft geen informatie opgeleverd over vergelijkbaar werkende systemen. Dat wil zeggen, biologische actief koolfilters die langdurig organisch microverontreiniging verwijderen zonder of met een eenvoudige vorm van voorfiltratie. Koolfilters die direct op RWZI effluent werken, zie Stowa 2010-27 en bijvoorbeeld het One-Step filter op de RWZI Horstermeer, verwijderen medicijnresten totdat de actiefkool beladen is. Deze zijn daarom niet vergelijkbaar met BODAC. De vraag in welke mate deeltjesverwijdering voor BODAC noodzakelijk is, blijft in de haalbaarheidsstudie onbeantwoord.

Een mogelijk effect van geen of een eenvoudiger type voorfiltratie is dat drukopbouw in de koolfilters sneller toeneemt en daarmee de spoelfrequentie. Verondersteld wordt dat het BODAC-filter onder deze omstandigheden nog goed in staat is om vergaand medicijnresten te verwijderen, maar deze hypothese zal in vervolgonderzoek moeten worden bevestigd (zie paragraaf 9.2).

4.5 VERTALING ONDERZOEKRESULTATEN NAAR ONTWERP

Uit het hierboven beschreven onderzoek kunnen de volgende uitgangspunten voor het ontwerp en de dimensionering worden afgeleid:

Eén filtratiestap

De zuiveringsprestatie van het eerste BODAC-filter (BODAC 1) bedraagt 80% ten opzichte van RWZI effluent. Daarmee wordt voldaan aan de prestatievereisten voor vergaande verwijdering van microverontreinigingen uit afvalwater. Filtratie over één filter (BODAC 1) vormt daarom het uitgangspunt voor het ontwerp van het BODAC zuiveringsconcept.

Deeltjesverwijdering

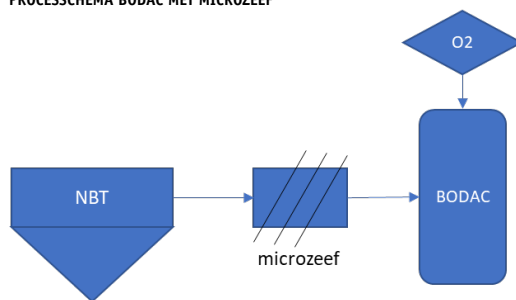
Op dit moment kan geen harde uitspraak worden gedaan over de noodzaak van deeltjesverwijdering voorafgaand aan het BODAC-filter. Ultrafiltratie lijkt, op basis van expert-judgment, niet noodzakelijk als voorbehandeling. Voor de het ontwerp van het BODAC concept (volgende hoofdstuk) wordt uitgegaan van een eenvoudiger techniek voor deeltjesverwijdering, nl. een microzeef. Het doel van de microzeef is het beschermen van de actiefkool tegen verhoogde aanvoer van deeltjes vanuit de nabezinktank.

5

DIMENSIONERINGSGRONDSLAGEN

In dit hoofdstuk is het ontwerp uitgewerkt op basis van de door STOWA verstrekte uitgangspunten volgens de richtlijnen voor de haalbaarheidsstudie. Het processchema is weergegeven in figuur 11. De grondslagen zijn gebruikt om een ontwerp te maken van een BODAC installatie die geplaatst kan worden op een RWZI van 100.000 inwoner equivalenten.

FIGUUR 11 PROCESSHEMA BODAC MET MICROZEEF



Het procesontwerp is gebaseerd op operationele gegevens van de full scale BODAC technologie in Emmen en de inzichten uit het uitgevoerde onderzoek (Hoofdstuk 4). Op basis daarvan gaan we uit van de volgende dimensioneringsgrondslagen:

- Zuurstofdosing: 5-15 g O₂/m³ water
- Gemiddelde hydraulisch belasting: (10 m/h)
- Contacttijd in koolbed (EBCT): 16 minuten
- Standtijd kool: 12 jaar. De huidige standtijd van de kool in de UPW fabriek van NieuWater bedraagt 10 jaar. Verwacht wordt dat (in de configuratie met UF als voorfiltratie) een standtijd van minimaal 12 jaar haalbaar is. Mogelijk moet, in het geval van eenvoudiger voorfiltratie (microzeef) de kool sneller worden vervangen c.q. geregenereerd. Om de gevoeligheid inzichtelijk te maken is in de uitwerking ook gerekend met een standtijd van 6 jaar.
- Spoelwaterverlies: 5%
- Geen tussentijdse aanvulling of regeneratie van actiefkool

De zuurstofdosing is afgeleid van de dosering die in de praktijk op de UPW fabriek wordt toegepast. Afhankelijk van de samenstelling van het RWZI effluent varieert het verbruik, bijvoorbeeld toename in verbruik door nitrificatie bij hoge ammoniumgehalten of bij een hoger zwevende stof gehalte. De hydraulische belasting en contacttijd zijn conform de omstandigheden tijdens het monitoringprogramma (hoofdstuk 4). Voor de standtijd van de kool is de verwachting dat deze langer dan 12 jaar zal zijn. Dit is gebaseerd op het feit dat in de full-scale installatie (in bedrijf sinds 2010) de kool nog niet geregenereerd is en er op dit moment nog geen signalen zijn die er op wijzen dat binnenkort regeneratie zou moeten plaatsvinden.

De belangrijkste ontwerpparameters die gebruikt zijn voor de kostenberekeningen in het volgende hoofdstuk zijn:

- Totaal filteroppervlak: 104 m²
- Filterbed hoogte: 2,5 m
- Aantal filters: 10
- Opvoerhoogte: 30 mwk
- Zeefoppervlak microzeef: 35 m²

6

KWANTIFICERING EN ONDERBOUWING CRITERIA

In dit hoofdstuk worden de prestatiekenmerken voor de toetsingscriteria (CO₂ footprint, kosten en verwijderingsrendement) onderbouwd. De berekeningen zijn gebaseerd op de door STOWA verstrekte richtlijnen⁴. Daarnaast is er gebruik gemaakt van operationele gegevens van de full scale installatie. De resultaten van de berekeningen voor BODAC zijn gepresenteerd in Tabel 13.

TABEL 13 PRESTATIE INDICATOREN

	Eenheid	PACAS	Ozon –Zand	GAK	MZ –BODAC (16min)
CO ₂ -footprint	g CO ₂ /m ³	122	128	325	95-108*
Kosten	€/m ³	0,05	0,17	0,26	0,15 -0,17**
Zuiveringsprestatie	%	70-75	80-85	80-85	80%***

* CO₂ footprint afhankelijk van de standtijd van actieve kool: 95 g CO₂/m³ bij een standtijd van 12 jaar, 108 g CO₂/m³ bij een standtijd van 6 jaar. CO₂ footprint berekend op basis van behandeling van 5.365.500 m³/per jaar, zie paragraaf 6.1.

** Kosten per m³, afhankelijk van de behandelde hoeveelheid afvalwater, zie paragrafen 6.1 en 6.8.

*** 80% verwijdering gidsstoffen uit RWZI effluent. Bij een ontwerpdebiet van 1.040 m³/h (paragraaf 6.1) wordt voldaan aan de prestatie-eis van tenminste 70% verwijdering van de influentvrucht op jaarbasis. Zie paragraaf 6.2 en bijlage 7.

Vanuit de begeleidingscommissie is aangegeven dat een GAK-filter de referentietechniek is voor BODAC. De prestatie-indicatoren van de referentietechnieken zijn onderbouwd in het STOWA rapport 2015-27 en sluiten aan op de richtlijnen voor de haalbaarheidsstudie.

Op alle criteria scoort het BODAC-filter ruim beter dan de referentietechniek (GAK). Met name de standtijd van kool is bepalend voor de CO₂-footprint. In het geval van BODAC is de verwachte standtijd lang, wat resulteert in een lage CO₂-footprint. Een GAK filter heeft een hogere CO₂-footprint, omdat de kool na circa 6 tot 8 maanden geregenereerd dient te worden om aan het verwijderingsrendement te kunnen blijven voldoen. Op basis van de huidige inzichten komen de kosten van het BODAC-filter lager uit dan van het GAK-filter. Ook ten opzichte van de andere referentie technieken komt BODAC op verwijderingsrendement en CO₂-footprint goed uit de berekening.

6.1 BEHANDELDE HOEVEELHEID AFVALWATER

Het procesontwerp is gebaseerd op toepassing van de BODAC technologie als nabehandeling op een RWZI van 100.00 inwoner equivalenten. Conform de richtlijnen is er daarbij van uitgegaan dat er jaarlijks 7.665.000 m³ communaal afvalwater wordt aangevoerd waarvan minimaal 70% wordt verwerkt door de BODAC-filters. Dit komt overeen met 5.365.500 m³ afvalwater per jaar. De praktijk wijst uit dat hogere belastingen mogelijk zijn (contacttijd

4 Richtlijnen haalbaarheidsstudie onderzoeksprogramma microverontreinigingen uit afvalwater, inclusief een model voor het berekenen van de CO₂-footprint, versie 5.

14 minuten). Daarom zijn ook berekeningen uitgevoerd met de aanname dat 80% van de totale hoeveelheid afvalwater wordt behandeld met BODAC, oftewel 6.132.000 m³ per jaar.

De installatie is ontworpen voor de behandeling van een DWA-piek van 1.040 m³/h (piekfactor 1,7). Op het moment dat de DWA-piek overschreden wordt, zal het overtollige water via een bypass worden geleid. In het ontwerp gaan we uit van een gemiddelde hydraulische belasting van 10 m/h, maar tijdelijke hogere belastingen zijn geen probleem. Hogere belastingen komen op de full scale BODAC-installatie geregeld voor, bijvoorbeeld als er filters buiten gebruik staan door spoelingen of wanneer de watervraag toeneemt.

6.2 VERWIJDERINGSRENDEMENT GIDSSTOFFEN

Voor de verwijderingsrendementen van de gidsstoffen wordt verwezen naar paragraaf 4.1. De verwijdering van medicijnresten met één filtratiestap (BODAC 1) uit RWZI effluent bedraagt 80%, als gemiddeld zuiveringsrendement voor 7 gidsstoffen: *metoprolol*, *claritromycine*, *diclofenac*, *hydrochloorthiazide*, *propranolol*, *sotalol* en *trimethprim*. M.b.v. influentdata van de RWZI Emmen is berekend dat meer dan 70% van de influentvracht medicijnresten (gidsstoffen) op jaarbasis wordt verwijderd indien de BODAC installatie wordt gedimensioneerd op 1.040 m³/h. Indien wordt uitgegaan van een zuiveringsrendement door actiefslib van 37% (Tabel 2) en een rendement van 80% door BODAC (enkele filtratiestap, Tabel 6), dan leidt dit tot een vrachtverwijdering van 73% op jaarbasis bij een BODAC ontwerpcapaciteit van 1.040 m³/h (zie grafieken in bijlage 7). De techniek voldoet daarmee aan de prestatie-eis van minimaal 70% vrachtverwijdering op jaarbasis.

6.3 HULPSTOFFEN EN CHEMICALIËN

Voor het verwijderen van organische microverontreinigingen in het BODAC-filter is zuurstof een belangrijke hulpstof. Het hele proces is ontworpen om anaerobe condities in het filter te voorkomen. Op basis van een specifiek verbruik van 5-15 g O₂/m³ (ervaring BODAC UPW Emmen) bedraagt het jaarlijkse zuivere zuurstofverbruik voor het BODAC proces circa 60-70 ton.

6.4 ENERGIEVERBRUIK

Het energieverbruik wordt bepaald door de pompen voor voedings- en spoelwater. De pompenergie is berekend in het CO₂-footprint model. Daarbij is uitgegaan is van 5% spoelwaterverlies en een standaard opvoerhoogte van 8 meter. Het totale energieverbruik komt uit op 751.000 kWh per jaar, ofwel 0,12-0,14 kWh per m³ behandeld afvalwater.

6.5 SLIBPRODUCTIE

De slibproductie in het BODAC proces is verwaarloosbaar klein ten opzichte van de slibproductie in de hoofdzuivering. Het slib dat wordt geproduceerd via biofilmvorming, en bij terugspoeling vrijkomt, zal geen noemenswaardig effect hebben op de totale slibproductie van de zuivering.

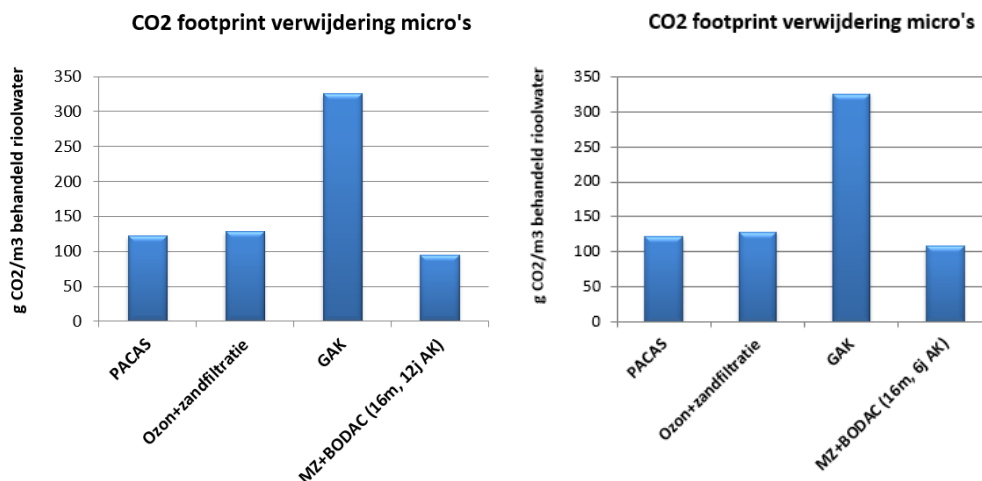
6.6 SPOELWATERVERBRUIK EN WASWATERPRODUCTIE

De spoelfrequentie is afhankelijk van de omstandigheden en de instelling van het proces. Op de full scale installatie van NieuWater worden de filters van BODAC 1 in de zomer (warme periode) om de twee dagen gespoeld. In andere jaargetijden (kouder) is dit om de drie dagen. Omdat er in het ontwerp wordt uitgegaan van een microzeef als voorbehandeling, zal de deeltjesbelasting ten opzichte van ultrafiltratie (huidige situatie UPW fabriek) op de filters groter zijn, waardoor naar verwachting eerder gespoeld zal moeten worden. Als we uitgaan van een spoelfrequentie van eens per 1 a 2 dagen, verwachten we een spoelwaterverlies van ca. 7% overeenkomend met ca. 370.000 m³ per jaar. Het spoelwater wordt teruggevoerd naar de waterlijn van de RWZI (influent).

6.7 CO₂-FOOTPRINT CONFORM STOWA MODEL

Zoals eerder vermeld is de standtijd van de actiefkool van invloed op de CO₂-footprint. Onze berekeningen zijn uitgevoerd met het CO₂-footprint model van STOWA. Bij een actieve kool standtijd van 12 jaar heeft het BODAC-filter (EBRT 16 minuten) een CO₂ footprint van 95 g CO₂ per m³. Indien de standtijd van de kool 6 jaar bedraagt, dan wordt de footprint 108 g CO₂/m³.

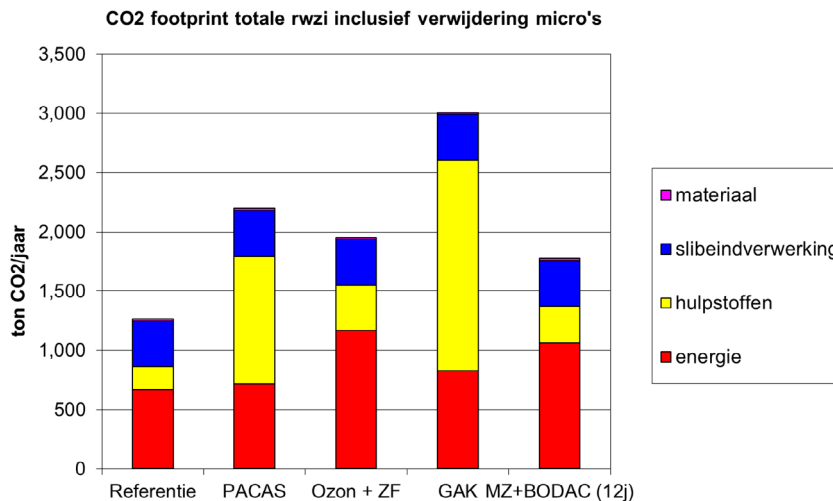
FIGUUR 12 RESULTATEN CO₂-FOOTPRINT STOWA MODEL VOOR MICROZEEF + BODAC EN 12 JAAR ACTIEKOOLO (LINKS) EN 6 JAAR ACTIEKOOLO EN TUSSENTIJDSE REGENERATIE (RECHTS)



In figuur 13 is de CO₂-footprint voor de totale RWZI, inclusief de behandeling voor verwijdering van microverontreinigingen, gepresenteerd. De referentie staat voor de CO₂-footprint van een RWZI van 100.000 inwoner equivalenten zonder aanvullende zuivering voor microverontreinigingen. De CO₂- footprint van BODAC (met microzeef als voorfiltratie) is volgens deze berekening vergelijkbaar met die van ozon met zandfiltratie.

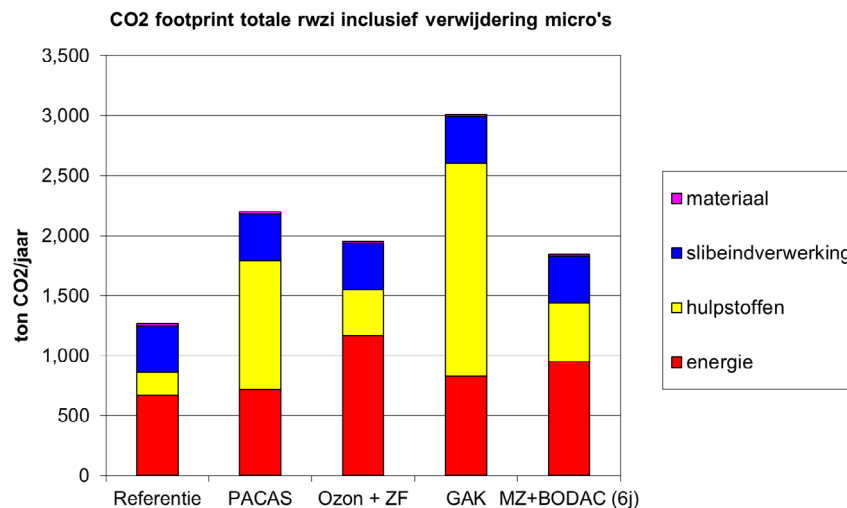
FIGUUR 13

RESULTATEN CO₂-FOOTPRINT STOWA MODEL VOOR DE GEHELE ZUIVERING MET 12 JAAR ACTIEKOOLO STANDTIJD. DE REFERENTIE BETREFT EEN RWZI VAN 100.000 INWONER EQUIVALENTEN ZONDER AANVULLENDE ZUIVERING VAN MICROVERONTREINIGINGEN



FIGUUR 14

RESULTATEN CO₂-FOOTPRINT STOWA MODEL VOOR DE GEHELE ZUIVERING MET 6 JAAR ACTIEKOOLO STANDTIJD. DE REFERENTIE BETREFT EEN RWZI VAN 100.000 INWONER EQUIVALENTEN ZONDER AANVULLENDE ZUIVERING VAN MICROVERONTREINIGINGEN



6.8 KOSTENBEREKENINGEN

De investerings- en exploitatiekosten zijn bepaald met behulp van de applicatie "Kostencalculator drinkwater" welke gebaseerd is op de kostenstandaard drinkwater⁵. De kostenstandaard volgt de standaardsystematiek kostenramingen (SSK) methodiek. De kentallen voor kosten worden jaarlijks bijgewerkt met nieuwe gegevens van gerealiseerd projecten. Volgens deze methode voor kostenrekening bedraagt een investering in een BODAC-filter inclusief microzeef bijna 6 M€ exclusief BTW (tabel 11). De exploitatiekosten bedragen ruim 0,9 M€ per jaar, overeenkomend met € 0,15 – 0,17 per m³ (tabel 12).

De uitgangspunten hierbij zijn:

- Kapitaallasten zijn berekend op basis van lineaire afschrijving over 30 jaar voor C en 15 jaar voor W/E/PA, rente van 4% en inflatie van 1,5%;
- De jaarlijkse onderhoudskosten zijn bepaald op basis van een percentage over de bouwkosten per discipline (C, W/E/PA) inclusief onvolledigheid/opslagen. Civiel: 0,5% en W/E/

⁵ De applicatie en meer informatie is te vinden op www.kostenstandaard.nl.

PA: 3%;

- De exploitatiekosten zijn gebaseerd op de eerder genoemde verbruiken.
- Personeelskosten: € 50.000 per fte. Uit de praktijk blijkt dat voor de BODAC-filters ca. 0,3 fte benodigd is;
- Elektriciteit: € 0,10/kWh;
- Vloeibare zuurstof: € 0,20/kg;
- Actief kool (granulair): € 1.200/m³;
- Verwerking van spoelwater op de RWZI: € 0,01/m³.

De jaarlijkse lasten voor energie zijn verwerkt in de jaarlijkse kosten per onderdeel en bedragen in totaal € 75.100,- per jaar. De jaarlijkse lasten voor de inkoop van zuivere zuurstof bedragen € 13.000,-.

TABEL 14

BEREKENDE STICHTINGSKOSTEN BODAC INCL. MICROZEEF

Microzeef en BODAC				Investering
Screens				€ 882,000
Pomphasen				€ 1,245,000
Zuurstofdosering	5-12 g/m ³			€ 135,000
Drukfiltratie	10 m/h			€ 3,193,000
Actiefkool	260 m ³			€ 312,000
Spoelwaterbuffer	400 m ³			€ 178,000
Raming inclusief opslagfactoren:				€ 5,945,000
Stichtingskosten incl. BTW:				€ 7,194,000

TABEL 15

JAARLIJKSE KOSTEN BODAC INCL. MICROZEEF

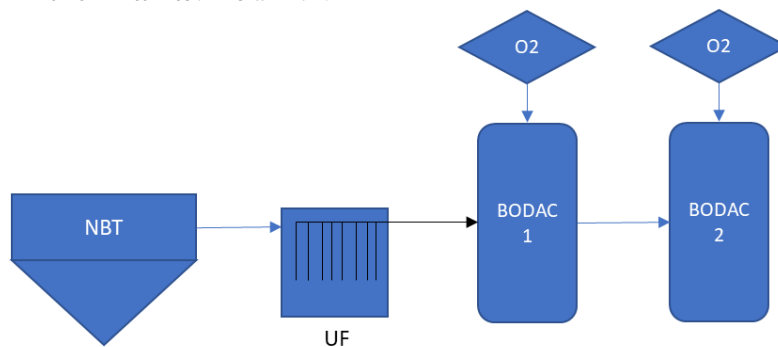
		5365500 m ³ /j	6132000 B4m ³ /j
Microzeef en BODAC	Jaarlijkse kosten	€ per m ³	per m ³
screens	€ 122,040	€ 0.023	€ 0.020
pomphasen	€ 230,236	€ 0.043	€ 0.038
zuurstofdosering	€ 99,323	€ 0.019	€ 0.016
drukfiltratie vf	€ 427,290	€ 0.080	€ 0.070
actief kool	€ 26,000	€ 0.005	€ 0.004
spoelwaterbuffer	€ 22,376	€ 0.004	€ 0.004
Totaal jaarlijkse lasten	€ 927,265	€ 0.17	€ 0.15

7

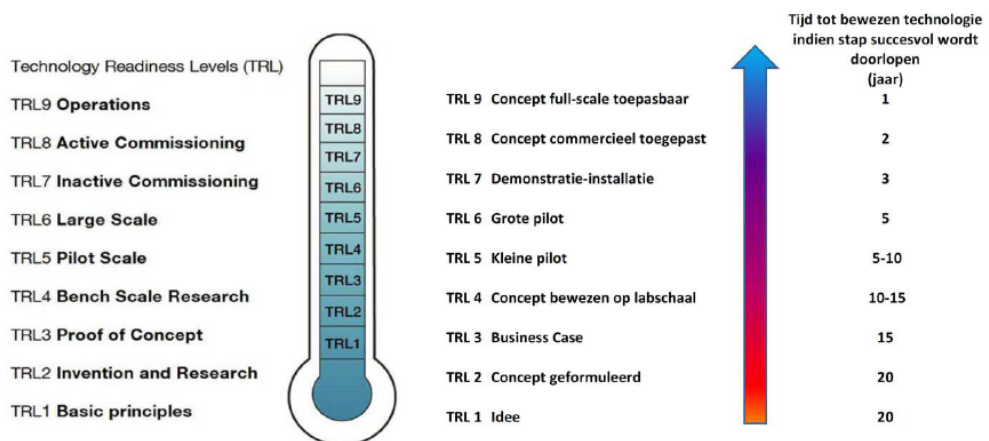
TECHNOLOGY READINESS LEVEL

Het BODAC concept met twee filtratiestappen en met UF als voorfiltratie (figuur 14) is in Emmen nu circa 10 jaar operationeel op praktijkschaal. Het Technology Readiness Level (figuur 15) van die configuratie is derhalve TRL 9. Echter, dit concept is destijds niet ontworpen voor het doel om organische microverontreinigingen te verwijderen uit RWZI-effluent. Het huidige concept, met UF als voorfiltratie, is weliswaar een robuuste combinatie, maar ook een relatief dure toepassing. In het onderzoek dat is uitgevoerd in het kader van deze haalbaarheidsstudie (hoofdstuk 4) is aangetoond dat enkelvoudige BODAC filtratie voldoet aan de STOWA en I&W voorwaarden m.b.t. zuiveringsprestatie.

FIGUUR 14 PFD BODAC IN DE CONFIGURATIE UPW FABRIEK EMMEN

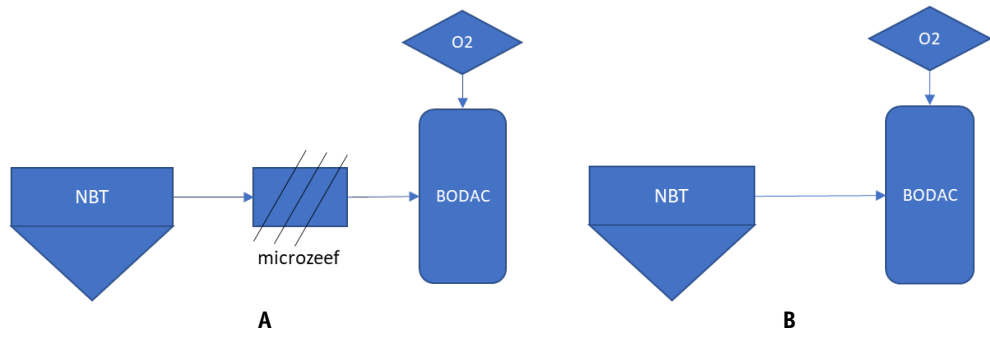


FIGUUR 15 TECHNOLOGY READINESS LEVELS



Zoals eerder aangegeven verwachten wij dat een eenvoudiger voorfiltratie in de vorm van een microzeef voldoet. Deze combinatie, dus enkelvoudige filtratie met microzeef als voorgeschakelde deeltjesverwijdering (figuur 16A), is meer kosteneffectief, maar is op dit moment nog geen bewezen technologie. De TRL zit op niveau 5-7. Mogelijk functioneert de BODAC technologie ook goed zonder voorafgaande deeltjesverwijdering. Directe toepassing van BODAC op RWZI effluent (figuur 16B) schatten we in op TRL niveau 4-5.

FIGUUR 16 PFD BODAC MET MICROZEEF T.B.V. DEELTJESVERWIJDERING (A) EN ZONDER VOORBEHANDELING (B)



8

INPASSING IN DE NEDERLANDSE ZUIVERINGSPRAKTIJK

BODAC is een techniek voor nazuivering van RWZI effluent voor de verwijdering van medicijnresten en andere organische microverontreinigingen. In dit hoofdstuk wordt ingegaan op de effecten van de inpassing van het BODAC concept op de bedrijfsvoering van een RWZI (effluentkwaliteit, slibproductie, chemicaliën- en energieverbruik) en de fysieke inpassing van de techniek bij RWZI's. Ook wordt aangegeven voor welke RWZI's BODAC een adequate techniek is voor de verwijdering van medicijnresten.

8.1 EFFLUENTKwaliteit

BODAC is een nageschakelde techniek die positieve effecten heeft op de effluentkwaliteit:

Verwijdering microverontreinigingen

Zoals beschreven in paragraaf 4.1.2 kan met BODAC in een enkele filtratiestap een reductie in medicijnresten worden bereikt van 80% ten opzichte van de afloop van de nabezinktank, gemeten volgens het gidsstoffen-criterium. Uit paragraaf 4.3.2 blijkt dat BODAC filtratie leidt tot concentratieverlaging van honderden verschillende microverontreinigingen, breder dan medicijnresten. Het is aannemelijk dat de eco-toxische druk van het effluent op het ontvangende oppervlaktewater hierdoor substantieel afneemt.

Nitrificatie en deeltjesverwijdering

In de praktijk (UPW fabriek, RWZI Emmen) is gebleken dat ammonium (aanwezig in het effluent) in de BODAC-filters vrijwel volledig wordt omgezet in nitraat. BODAC werkt dus als een nitrificerend filter. Hoewel de BODAC-filters in Emmen worden gevoed met deeltjesvrij UF permeaat, is het aannemelijk dat, indien geen voorafgaande deeltjesverwijdering wordt toegepast, BODAC ook zelf zal leiden tot vergaande deeltjesverwijdering door de filterende werking van het actiefkool-bed.

Biofoulingpotentie

Het BODAC concept is oorspronkelijk ontwikkeld, en wordt in Emmen toegepast, ten behoeve van verlaging van de biofoulingpotentie van het RWZI effluent. Deze verlaging is nodig voor het succesvol toepassen van omgekeerde osmose tijdens de productie van industriewater. De afgelopen 10 jaar is op praktijkschaal bewezen dat BODAC een robuuste en duurzame techniek is voor vergaande verlaging van de biofoulingpotentie van RWZI effluent. De techniek draagt daarmee bij aan de geschiktheid van effluent als bron voor industriewaterproductie.

8.2 SLIBPRODUCTIE, CHEMICALIËN EN ENERGIEVERBRUIK

Zoals aangegeven in paragraaf 6.5 is de slibproductie door BODAC nihil, d.w.z. verwaarloosbaar ten opzichte van de slibproductie van de RWZI. Het chemicaliën- en energiegebruik is beschreven in de paragrafen 6.3 en 6.4.

8.3 FYSIEKE INPASSING

BODAC wordt als nageschakeld filter toegepast. Het filter kan worden gevoed met effluent, bijvoorbeeld afkomstig uit een (bestaande) effluentput.

Het processchema van het BODAC-filter, in de configuratie met een enkele filtratiestap en een microzeef als voorzuivering, is in hoofdstuk 7 weergegeven (figuur 16A). Het BODAC-filter wordt periodiek gespoeld met het eigen filtraat. Hiervoor is een beperkte filtraatbuffer nodig, volume circa 400 m³ voor een RWZI van 100.000 inwoner equivalenten. Het BODAC-filter, inclusief randapparatuur zoals opslag van vloeibare zuurstof, gebouw (o.a. pompen, E/I installatie) en spoelwaterbuffer heeft naar verwachting een footprint van ongeveer 500 m², uitgaande van compacte bouw en een RWZI van 100.000 inwoner equivalenten.

8.4 GESCHIKTE RWZI'S IN NEDERLAND

In principe kan het BODAC concept worden toegepast op elke RWZI waar behoefte is aan verdergaande verwijdering van medicijnresten (en breder: organische microverontreinigingen), en waar beperkt fysieke ruimte aanwezig is voor de (de bouw van) nageschakelde biologische actiefkoolfilters.

Een kansrijke introductie van het BODAC concept is via de ombouw van GAK-installaties. Indien GAK wordt uitgevoerd als drukfiltratie kan de ombouw tot BODAC relatief eenvoudig via de implementatie van zuurstofdoseringsystemen.

9

CONCLUSIE EN VERVOLG

9.1 CONCLUSIE

Uit dit haalbaarheidsonderzoek kan worden geconcludeerd dat BODAC een concurrerende techniek lijkt voor de verwijdering van gidsstoffen uit afvalwater omdat:

1. Hoge verwijderingspercentages voor gidsstoffen worden bereikt: 80% ten opzichte van RWZI effluent voor 7 van de 11 gidsstoffen (paragraaf 4.1);
2. Naast deze medicijnresten een breed scala aan organische microverontreinigingen wordt verwijderd. Het is daarom aannemelijk dat de ecotoxicologische druk op oppervlaktewater substantieel wordt verlaagd (paragraaf 4.3.2);
3. De techniek een relatief laag energieverbruik kent (paragraaf 6.4), evenals een lage CO₂-footprint (paragraaf 6.7);
4. De kosten € 0,15 – 0,17 per m³ bedragen (paragraaf 6.8);
5. De techniek, als na-zuivering, relatief eenvoudig en breed toepasbaar is in de huidige zuiveringspraktijk.

Deze eerste twee conclusies zijn gebaseerd op onderzoek bij de full-scale BODAC installatie in Emmen. Daar wordt de BODAC installatie gevoed met deeltjesvrij UF permeaat en wordt de techniek toegepast in twee filtratiestappen. Op basis van expert judgment wordt verondersteld dat de voorbehandeling een stuk eenvoudiger kan in de vorm van een microzeef. De conclusies 3 en 4 zijn op deze aanname gebaseerd. Mogelijk kan BODAC ook goed zonder voorfiltratie functioneren. Ook de contacttijd over het BODAC-filter (één stap, in Emmen 16 minuten) kan mogelijk verder worden beperkt, zodat de kosten verder kunnen worden gereduceerd.

Voorgesteld wordt om deze veronderstellingen, nl. dat BODAC succesvol kan worden toegepast voor de verwijdering van medicijnresten met (1) geen of eenvoudige voorfiltratie en (2) lagere contacttijden, in de volgende fase te verifiëren met pilotonderzoek.

9.2 VERVOLG

Om te komen tot een geoptimaliseerd ontwerp is het van belang om ervaring op te doen met andere procesconfiguraties van BODAC: (1) eenvoudiger of geen voorfiltratie en (2) kortere contacttijden.

De vraag is of bij deze geoptimaliseerde configuraties de zuiveringsprestaties van het BODAC concept op het peil blijven zoals beschreven in dit rapport (hoofdstuk 6) of zelfs verbeteren. Om dit te onderzoeken stellen we pilotonderzoek voor waarin de ontwerpuitgangspunten uit deze haalbaarheidsstudie worden bevestigd en geoptimaliseerd. Dit onderzoek zal op praktijk- en pilotschaal worden uitgevoerd op de RWZI Emmen en op een andere (nader te bepalen) locatie.

De onderzoeksvragen zijn gericht op:

- Relatie tussen contacttijd en zuiveringsprestaties;
- Relatie tussen voorfiltratie en zuiveringsprestaties;
- De opstartfase: verwijderingsrendementen en verkorten van de opstartduur;
- Algemene toepasbaarheid: worden de zuiveringsprestaties in Emmen ook behaald op andere locaties;
- Beter zicht op de effecten van BODAC op verlaging van de eco-toxische druk van effluent.

De onderzoeksvragen zullen in afstemming met STOWA verder worden gespecificeerd, waarna de opzet van het pilotonderzoek verder kan worden uitgewerkt in een Plan van Aanpak.

10

REFERENTIES

Abromaitis, V. (2018). Metoprolol adsorption desorption and biodegradation dynamics in biological activated carbon systems. Doctoral Thesis, Technological sciences, chemical engineering.

Boorsma, M., Dost, S., Prummel, H. (2020) Geen biofouling op omgekeerde-osmosemembranen door voorzuivering met biologische actiefkoolfiltratie. H2O online, 24 januari 2020. <https://www.h2owaternetwerk.nl/vakartikelen/geen-biofouling-op-omgekeerde-osmose-membranen-door-voorzuivering-met-biologisch-actiefkoolfiltratie>

De Wilt, H.A. (2018). Pharmaceutical removal, Synergy between biological and chemical processes for wastewater treatment. Doctoral Thesis.

El Gamal, M., Mousa H.A., El-Naas M.H., Zacharia R., Judd S. (2018). Bio-regeneration of activated carbon: A comprehensive review., Elsevier Separation and purification Technology 197, 345-359.

Forrez, I., Carballa, M., Verbeken, K., Van Haecke, L., Sciusener, M., Ternes, T., Boon, N., Verstraete, W. (2010). Diclofenac Oxidation by Biogenic Manganese Oxides. Environ. Sci. Technol. 20, 3449 -3454.

Guillosou, R., Le Roux, J., Mailler, R., Vulliet, E., Morlay, C., Nauleau, F., Gasperi, J., Rocher, V. (2019). Organic micropollutants in a large wastewater treatment plant: What are the benefits of an advanced treatment step by activated carbon adsorption in comparison to conventional treatment? Chemosphere 218, 1050-1060,

Liu X, Sang Y, Yin H, Lin A, Guo Z.(2018). Progress in the Mechanism and Kinetics of Fenton Reaction. MOJ Eco Environ Sci 3(1): 00060. DOI: 10.15406/mojes.2018.03.00060

Mailler, R., Gasperi, J., Coquet, Y., Derome, C., Buleté, A., Vulliet, E., Bressy, A., Varrault, G., Chebbo, G., Rocher, V. (2016). Removal of emerging micropollutants from wastewater by activated carbon adsorption: Experimental study of different activated carbons and factor influencing the adsorption of micropollutants in wastewater. Journal of environmental chemical engineering 4, 1102-1109.

Posthuma, L, D. de Zwart, L. Osté, R. van der Oost, J. Postma (2016). Ecologische sleutelfactor toxiciteit. Deel 1 Methode voor het in beeld brengen van de effecten van giftige stoffen in oppervlaktewater. STOWA rapport 2016-15A

Postma, J. (2019). Handreiking uitvoeren van biologische effectmonitoring bij vergaande zuivering van RWZI-effluenten. Versie 0.6, 22-11-2019. Door Ecofide in opdracht van

Rijkswaterstaat-WVL.

Rattier, M., Reungoat, J., Gernjak, W., Keller, J. (2012). Organic Micropollutant Removal by Biological Activated Carbon Filtration: A review, Urban Water Security Research Alliance Technical Report No.53.

Rijs, G. (2019). Effectgerichte monitoring bij vergaande zuivering van micro's in rwzi's. Rijkswaterstaat-WVL. Presentatie 4 april 2019.

Sbardella, L., Comas, J., Fenu, A., Rodriguez-Roda, I., Weemaes M. (2018). Advanced biological activated carbon filter for removing pharmaceutically active compounds from treated waste water. Science of the total environment 636, 519-529.

Simpson, D.R. (2008). Biofilm processes in biologically active carbon water purification. Water research 42, 2839-3848.

Snyder, S.A., Adham, S., Redding A.M., Cannon F.S., DeCarolis J., Oppereimer J., Wert E.C., Yoon Y.

(2007). Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. Desalination 202, 156-181.

STOWA (2015). Verwijderen van microverontreinigingen uit effluent van RWZI's, een vertaling van kennis en ervaring uit Duitsland en Zwitserland, rapportnummer 2015/27.

STOWA (2017). Verkenning technologische mogelijkheden voor verwijdering van medicijnresten uit afvalwater. Rapportnummer 2017/36.

Van der Maas, P., Veenendaal, G., Nonnekens, J., Brink, H., de Vogel, D. (2020). Biologische actiefkoolfiltratie met zuurstofdosing: veelbelovende techniek voor verwijdering medicijnresten? H2O online 12 februari 2020. <https://edepot.wur.nl/514872>

Van der Oost, R. (2017). SIMONI analyse effectmetingen microverontreinigingen rwzi's. PACAS project rwzi Papendrecht. Waternet projectnummer 01.1273. In opdracht van Rijkswaterstaat -WVL

BIJLAGE 1

ANALYSERESULTATEN MONITORINGPROGRAMMA

							Lab NR	1923835	1927019	1927694	
							Omschrijving	Influent RWZI Emmen			
							Status	Validated	Validated	Validated	
							Datum	30-jul-19	26-aug-19	3-sep-19	
							Tijd	01:00	01:00	01:00	
NR	parameter	n	kleinste	grootste	gem	stdev	eenheid	w500upw-ik	w500upw-ik	w500upw-ik	
1	1,2,3-benzotriazol	3	5.20	8.20	6.87	1.53	ug/l	8.20	7.20	5.20	
2	som 4- en 5-methyl-1H-benzotriazol	3	0.82	1.10	0.96	0.14	ug/l	1.1	0.96	0.82	
3	carbamazepine	3	0.67	1.10	0.86	0.22	ug/l	1.10	0.82	0.67	
4	claritromycine	3	0.33	0.44	0.38	0.06	ug/l	0.38	0.44	0.33	
5	diclofenac	3	0.49	0.85	0.70	0.19	ug/l	0.75	0.85	0.49	
6	hydrochloorthiazide	3	1.90	3.10	2.40	0.62	ug/l	1.90	3.10	2.20	
7	metoprolol	3	1.90	3.30	2.60	0.70	ug/l	3.30	2.60	1.90	
8	propranolol	3	0.17	0.30	0.23	0.07	ug/l	0.30	0.23	0.17	
9	sotalol	3	0.91	1.80	1.37	0.45	ug/l	1.80	1.40	0.91	
10	sulfamethoxazol	3	1.10	2.10	1.73	0.55	ug/l	2.10	2.00	1.10	
11	trimethoprim	3	0.18	0.39	0.29	0.11	ug/l	0.39	0.31	0.18	

							Lab NR	1924109	1927220	1928185	1939406	2002105	2003445	2004109	2004991	2005615	2006172
							Omschrijving	Effluent rwzi									
							Status	Validated	Validated	Validated	Validated	Validated	Validated	Validated	Validated	Validated	Validated
							Datum	31-jul-19	29-aug-19	5-sep-19	12-dec-19	24-jan-20	7-feb-20	13-feb-20	21-feb-20	28-feb-20	4-mrt-20
							Tijd	01:00	08:57	01:00	08:00	08:00	08:00	08:00	08:00	08:00	08:00
NR	parameter	n	kleinste	grootste	gem	stdev	eenheid	w500ups-es	w500ups-es	w500ups-es	w500ups-es	w500ups-es	w500ups-es	w500ups-es	w500ups-es	w500ups-es	
1	1,2,3-benzotriazol	10	1.90	4.40	3.35	0.93	ug/l	4	4.4	3.9	3.1	4.3	3.9	1.9	2.6	2.3	3.1
2	som 4- en 5-methyl-1H-benzotriazol	10	0.40	1.10	0.79	0.23	ug/l	1.1	0.97	0.96	0.63	1	0.87	0.4	0.6	0.7	0.69
3	carbamazepine	10	0.23	0.84	0.57	0.25	ug/l	0.84	0.79	0.84	0.43	0.79	0.64	0.23	0.34	0.33	0.45
4	claritromycine	10	0.09	0.29	0.16	0.07	ug/l	0.09	0.2	0.19	0.13	0.24	0.29	0.1	0.11	0.12	0.14
5	diclofenac	10	0.21	0.73	0.45	0.17	ug/l	0.52	0.59	0.51	0.35	0.73	0.54	0.21	0.32	0.29	0.46
6	hydrochloorthiazide	10	0.70	2.40	1.68	0.62	ug/l	2.1	2.3	2	1.3	2.4	2	0.7	1.1	1.1	1.8
7	metoprolol	10	0.56	2.00	1.37	0.54	ug/l	1.8	2	1.7	1.2	2	1.5	0.56	0.86	0.83	1.2
8	propranolol	10	0.06	0.13	0.09	0.02	ug/l	0.11	0.1	0.1	0.09	0.13	0.12	0.07	0.07	0.06	0.09
9	sotalol	10	0.31	1.20	0.72	0.28	ug/l	0.93	0.87	0.78	0.62	1.2	0.81	0.31	0.49	0.46	0.68
10	sulfamethoxazol	10	0.10	0.27	0.21	0.06	ug/l	0.24	0.27	0.27	0.17	0.24	0.24	0.1	0.18	0.12	0.22
11	trimethoprim	10	0.02	1.20	0.21	0.37	ug/l	0.02	0.03	0.04	0.13	0.14	0.16	0.08	1.2	0.16	0.15

		Lab NR					1924110	1927221	1928186	1939409	
		Omschrijving					UF permeaat				
		Status					Validated	Validated	Validated	Validated	
		Datum					31-jul-19	29-aug-19	5-sep-19	12-dec-19	
		Tijd					01:00	09:15	01:00	08:00	
NR	parameter	n	kleinste	grootste	gem	stdev	eenheid	w500upw-fuf	w500upw-fuf	w500upw-fuf	w500upw-fuf
1	1,2,3-benzotriazool	4	3.00	4.20	3.67	0.50	ug/l	3.6	4.2	3.8	3
2	som 4- en 5-methyl-1H-benzotriazool	4	0.62	0.91	0.81	0.20	ug/l	1.1	0.91	0.91	0.62
6	carbamazepine	4	0.42	0.84	0.66	0.18	ug/l	0.76	0.84	0.73	0.42
8	claritromycine	4	0.09	0.15	0.12	0.03	ug/l	0.09	0.15	0.13	0.09
9	diclofenac	4	0.34	0.57	0.46	0.09	ug/l	0.48	0.57	0.48	0.34
12	hydrochloorthiazide	4	1.20	2.40	1.77	0.51	ug/l	2	2.4	1.7	1.2
14	metoprolol	4	1.10	1.80	1.43	0.32	ug/l	1.7	1.8	1.4	1.1
15	propranolol	4	0.08	0.09	0.08	0.01	ug/l	0.09	0.09	0.08	0.08
16	sotalol	4	0.59	0.60	0.59	0.05	ug/l	0.7	0.59	0.59	0.6
17	sulfamethoxazol	4	0.20	0.29	0.25	0.04	ug/l	0.23	0.29	0.26	0.2
18	trimethoprim	4	0.03	0.13	0.06	0.05	ug/l	0.02	0.03	0.03	0.13

		Lab NR					1924111	1927222	1928187	1939407	2002106	2003446	2004110	2004992	2005616	2006173
		Omschrijving					Filttraat BODAC 1									
		Status					Validated	Validated	Validated	Validated	Validated	Validated	Validated	Validated	Validated	Validated
		Datum					31-jul-19	29-aug-19	5-sep-19	12-dec-19	24-jan-20	7-feb-20	13-feb-20	21-feb-20	28-feb-20	4-mrt-20
		Tijd					01:00	09:10	01:00	08:00	08:00	08:00	08:00	08:00	08:00	08:00
NR	parameter	n	kleinste	grootste	gem	stdev	eenheid	w500upw-fb1	w500upw-fb1	w500upw-fb1	w500ups-vbd4	w500ups-vbd4	w500ups-vbd4	w500ups-vbd4	w500ups-vbd4	w500ups-vbd4
1	1,2,3-benzotriazool	10	2.40	4.40	2.91	0.78	ug/l	4.2	4.4	3.8	2.5	2.8	2.8	2.7	2.4	2.4
2	som 4- en 5-methyl-1H-benzotriazool	10	0.59	0.93	0.70	0.15	ug/l	1	0.91	0.93	0.59	0.69	0.7	0.59	0.62	0.64
3	carbamazepine	10	0.39	0.61	0.49	0.10	ug/l	0.67	0.61	0.6	0.41	0.57	0.55	0.39	0.44	0.43
4	claritromycine	10	0.05	0.18	0.09	0.05	ug/l	0.04	0.05	0.05	0.06	0.14	0.18	0.06	0.05	0.07
5	diclofenac	10	0.03	0.16	0.09	0.05	ug/l	0.06	0.03	0.03	0.07	0.15	0.15	0.07	0.06	0.06
6	hydrochloorthiazide	10	0.20	0.30	0.28	0.05	ug/l	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.3	0.3	0.2	<0.2	<0.2
7	metoprolol	10	0.16	0.44	0.29	0.10	ug/l	0.24	0.16	0.17	0.23	0.43	0.44	0.32	0.28	0.23
8	propranolol	10	<0.01	<0.01	0.01	ug/l	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
9	sotalol	10	0.01	0.04	0.02	0.01	ug/l	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.04	0.03	0.02	0.01	0.01
10	sulfamethoxazol	10	0.19	0.49	0.30	0.10	ug/l	0.29	0.25	0.25	0.28	0.43	0.49	0.2	0.24	0.19
11	trimethoprim	10	0.01	0.03	0.02	0.01	ug/l	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.02	<0.01	0.03	0.02

		Lab NR					1924112	1927223	1928188	1939408	2002107	2003447	2004111	2004993	2005617	2006174
		Omschrijving					Filttraat BODAC 2									
		Status					Validated	Validated	Validated	Validated	Validated	Validated	Validated	Validated	Validated	Validated
		Datum					31-jul-19	29-aug-19	5-sep-19	12-dec-19	24-jan-20	7-feb-20	13-feb-20	21-feb-20	28-feb-20	4-mrt-20
		Tijd					01:00	09:16	01:00	08:00	08:00	08:00	08:00	08:00	08:00	08:00
NR	parameter	n	kleinste	grootste	gem	stdev	eenheid	w500upw-fb2	w500upw-fb2	w500upw-fb2	w500ups-nbd4	w500ups-nbd4	w500ups-nbd4	w500ups-nbd4	w500ups-nbd4	w500ups-nbd4
1	1,2,3-benzotriazool	10	1.80	3.90	2.60	0.78	ug/l	3.9	3.8	3.4	2.1	2.3	2.2	1.8	2.2	2.1
2	som 4- en 5-methyl-1H-benzotriazool	10	0.35	0.71	0.51	0.13	ug/l	0.71	0.71	0.65	0.39	0.44	0.46	0.35	0.42	0.44
3	carbamazepine	10	0.36	0.53	0.45	0.05	ug/l	0.53	0.48	0.48	0.36	0.42	0.47	0.41	0.46	0.46
4	claritromycine	10	0.01	0.03	0.02	0.01	ug/l	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	0.03	0.01	<0.01	<0.01
5	diclofenac	10	<0.01	<0.01	0.010	ug/l	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
6	hydrochloorthiazide	10	<0.2	<0.2	0.01	ug/l	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
7	metoprolol	10	0.02	0.07	0.04	0.02	ug/l	0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.03	0.04	0.03	0.05	0.04
8	propranolol	10	<0.01	<0.01	0.010	ug/l	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
9	sotalol	10	<0.01	<0.01	0.010	ug/l	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
10	sulfamethoxazol	10	0.03	0.08	0.05	0.02	ug/l	0.04	0.03	0.03	0.04	0.05	0.08	0.05	0.03	0.03
11	trimethoprim	10	<0.01	<0.01	0.010	ug/l	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

BIJLAGE 2

VERWIJDERINGSRENDEMENTEN BODAC T.O.V. RWZI INFLUENT

						1924111	1927222	1928187
						BODAC 1	BODAC 1	BODAC 1
						Validated	Validated	Validated
						31-jul-19	29-aug-19	5-sep-19
Verwijderingsrendement BODAC 1 tov RWZI influent						01:00	09:10	01:00
parameter	n	min	max	gem	stdev	w500upw-fb1	w500upw-fb1	w500upw-fb1
1,2,3-benzotriazool	3	27%	49%	38%	10.9%	49%	39%	27%
som 4- en 5-methyl-1H-benzotriazool	3	-13%	9%	0%	12.0%	9%	5%	-13%
carbamazepine	3	10%	39%	25%	14.3%	39%	26%	10%
claritromycine	3	85%	89%	88%	2.5%	89%	89%	85%
diclofenac	3	92%	96%	94%	2.2%	92%	96%	94%
hydrochloorthiazide	3	89%	94%	91%	2.1%	89%	94%	91%
metoprolol	3	91%	94%	93%	1.4%	93%	94%	91%
propranolol	3	94%	97%	95%	1.3%	97%	96%	94%
sotalol	3	99%	99%	99%	0.3%	99%	99%	99%
sulfamethoxazol	3	77%	88%	84%	5.6%	86%	88%	77%
trimethoprim	3	94%	97%	96%	1.6%	97%	97%	94%

						1924112	1927223	1928188
						BODAC 1+2	BODAC 1+2	BODAC 1+2
						Validated	Validated	Validated
						31-jul-19	29-aug-19	5-sep-19
Verwijderingsrendement BODAC 1+2 tov RWZI influent						01:00	09:16	01:00
parameter	n	min	max	gem	stdev	w500upw-fb2	w500upw-fb2	w500upw-fb2
1,2,3-benzotriazool	3	35%	52%	45%	9.2%	52%	47%	35%
som 4- en 5-methyl-1H-benzotriazool	3	21%	35%	27%	7.5%	35%	26%	21%
carbamazepine	3	28%	52%	41%	11.8%	52%	41%	28%
claritromycine	3	97%	98%	97%	0.4%	97%	98%	97%
diclofenac	3	98%	99%	98%	0.5%	99%	99%	98%
hydrochloorthiazide	3	89%	94%	91%	2.1%	89%	94%	91%
metoprolol	3	99%	99%	99%	0.2%	99%	99%	99%
propranolol	3	94%	97%	95%	1.3%	97%	96%	94%
sotalol	3	99%	99%	99%	0.3%	99%	99%	99%
sulfamethoxazol	3	97%	99%	98%	0.6%	98%	99%	97%
trimethoprim	3	94%	97%	96%	1.6%	97%	97%	94%

BIJLAGE 3

VERWIJDERINGSRENDEMENTEN BODAC T.O.V. RWZI EFFLUENT

44

						1924111	1927222	1928187	1939407	2002106	2003446	2004110	2004992	2005616	2006173
						BODAC 1	BODAC 1	BODAC 1	BODAC 1	BODAC 1	BODAC 1	BODAC 1	BODAC 1	BODAC 1	BODAC 1
						Validated	Validated	Validated	Validated	Validated	Validated	Validated	Validated	Validated	Validated
						31-jul-19	29-aug-19	5-sep-19	12-dec-19	24-jan-20	7-feb-20	13-feb-20	21-feb-20	28-feb-20	4-mrt-20
Verwijderingsrendement BODAC 1 tov RWZI effluent						01:00	09:10	01:00	08:00	08:00	08:00	08:00	08:00	08:00	08:00
parameter	n	min	max	gem	stdev	w500upw-fb1	w500upw-fb1	w500upw-fb1	w500ups-vbd4	w500ups-vbd4	w500ups-vbd4	w500ups-vbd4	w500ups-vbd4	w500ups-vbd4	w500ups-vbd4
1,2,3-benzotriazool	10	-26%	35%	7%	18.8%	-5%	0%	3%	19%	35%	28%	-26%	-4%	-4%	23%
som 4- en 5-methyl-1H-benzotriazool	10	-48%	31%	4%	20.4%	9%	6%	3%	6%	31%	20%	-48%	-3%	9%	4%
carbamazepine	10	-70%	29%	0%	32.3%	20%	23%	29%	5%	28%	14%	-70%	-29%	-30%	7%
claritromycine	10	21%	75%	50%	16.5%	56%	75%	74%	54%	42%	38%	40%	55%	42%	21%
diclofenac	10	65%	95%	80%	10.3%	88%	95%	94%	80%	79%	72%	67%	81%	79%	65%
hydrochloorthiazide	10	71%	91%	85%	5.8%	90%	91%	90%	85%	88%	85%	71%	82%	82%	83%
metoprolol	10	43%	92%	75%	14.3%	87%	92%	90%	81%	79%	71%	43%	67%	72%	69%
propranolol	10	83%	92%	89%	2.9%	91%	90%	90%	89%	92%	92%	86%	86%	83%	89%
sotalol	10	94%	99%	97%	2.0%	99%	99%	99%	98%	97%	96%	94%	98%	98%	94%
sulfamethoxazol	10	-104%	7%	-51%	40.3%	-21%	7%	7%	-65%	-79%	-104%	-100%	-33%	-58%	-68%
trimethoprim	10	50%	98%	82%	14.5%	50%	67%	75%	92%	93%	88%	88%	98%	88%	87%

						1924111	1927222	1928187	1939407	2002106	2003446	2004110	2004992	2005616	2006173
						BODAC 1+ 2	BODAC 1+ 2	BODAC 1+ 2	BODAC 1+ 2	BODAC 1+ 2	BODAC 1+ 2	BODAC 1+ 2	BODAC 1+ 2	BODAC 1+ 2	BODAC 1+ 2
						Validated	Validated	Validated	Validated	Validated	Validated	Validated	Validated	Validated	Validated
						31-jul-19	29-aug-19	5-sep-19	12-dec-19	24-jan-20	7-feb-20	13-feb-20	21-feb-20	28-feb-20	4-mrt-20
Verwijderingsrendement BODAC 1+2 tov RWZI effluent						01:00	09:10	01:00	08:00	08:00	08:00	08:00	08:00	08:00	08:00
parameter	n	min	max	gem	stdev	w500upw-fb1	w500upw-fb1	w500upw-fb1	w500ups-vbd4	w500ups-vbd4	w500ups-vbd4	w500ups-vbd4	w500ups-vbd4	w500ups-vbd4	w500ups-vbd4
1,2,3-benzotriazool	10	3%	47%	21%	15.8%	3%	14%	13%	32%	47%	44%	5%	15%	9%	29%
som 4- en 5-methyl-1H-benzotriazool	10	13%	56%	33%	12.4%	35%	27%	32%	38%	56%	47%	13%	22%	37%	28%
carbamazepine	10	-78%	47%	6%	42.8%	37%	39%	43%	16%	47%	27%	-78%	-35%	-39%	2%
claritromycine	10	86%	95%	91%	2.7%	89%	95%	95%	92%	92%	90%	90%	91%	92%	86%
diclofenac	10	95%	99%	97%	1.0%	98%	98%	98%	97%	99%	98%	95%	97%	97%	98%
hydrochloorthiazide	10	71%	92%	86%	6.4%	90%	91%	90%	85%	92%	90%	71%	82%	82%	89%
metoprolol	10	94%	99%	97%	2.1%	99%	99%	99%	98%	99%	97%	95%	94%	95%	94%
propranolol	10	83%	92%	89%	2.9%	91%	90%	90%	89%	92%	92%	86%	86%	83%	89%
sotalol	10	97%	99%	98%	0.7%	99%	99%	99%	98%	99%	99%	97%	98%	98%	99%
sulfamethoxazol	10	50%	89%	76%	12.3%	83%	89%	89%	76%	79%	67%	50%	83%	75%	64%
trimethoprim	10	50%	99%	84%	15.6%	50%	67%	75%	92%	93%	94%	88%	99%	94%	93%

ZUIVERINGSPRESTATIE PER BEMONSTERINGSRONDE (O.B.V. 7 V/D 11 GIDSSTOFFEN)

	BODAC 1 tov rwzi influent		
Zeven hoogste rendementen	31-7-2019	29-8-2019	5-9-2019
1	99%	99%	99%
2	97%	99%	99%
3	97%	99%	99%
4	93%	99%	99%
5	92%	99%	99%
6	89%	99%	99%
7	89%	99%	99%
Zuiveringsprestatie tov RWZI influent	94%	99%	99%
Gemiddelde zuiveringsprestatie	97%		

	BODAC 1+2 tov rwzi influent		
zeven hoogste rendementen	31-7-2019	29-8-2019	5-9-2019
1	99%	99%	99%
2	99%	99%	99%
3	99%	99%	98%
4	98%	99%	97%
5	97%	98%	97%
6	97%	97%	94%
7	97%	96%	94%
Zuiveringsprestatie	98%	98%	97%
Gemiddelde zuiveringsprestatie	98%		

	Zuiveringsprestatie BODAC 1 tov rwzi effluent									
Zeven hoogste rendementen	31-7-2019	29-8-2019	5-9-2019	12-12-2019	24-1-2020	7-2-2020	13-2-2020	21-2-2020	28-2-2020	4-3-2020
1	99%	99%	99%	99%	99%	99%	99%	99%	99%	99%
2	91%	95%	94%	92%	93%	92%	88%	98%	88%	89%
3	90%	92%	90%	89%	92%	88%	86%	86%	83%	87%
4	88%	91%	90%	85%	88%	85%	71%	82%	82%	83%
5	87%	90%	90%	81%	79%	72%	67%	81%	79%	69%
6	56%	75%	75%	80%	79%	71%	43%	67%	72%	65%
7	50%	67%	74%	54%	42%	38%	40%	55%	42%	23%
Zuiveringsprestatie	80%	87%	87%	83%	82%	78%	70%	81%	78%	74%
Gemiddelde zuiveringsprestatie	80%									

	Zuiveringsprestatie BODAC 1+2 tov rwzi effluent									
Zeven hoogste rendementen	31-7-2019	29-8-2019	5-9-2019	12-12-2019	24-1-2020	7-2-2020	13-2-2020	21-2-2020	28-2-2020	4-3-2020
1	99%	99%	99%	99%	99%	99%	99%	99%	99%	99%
2	91%	99%	99%	98%	99%	98%	95%	98%	97%	98%
3	90%	98%	98%	97%	99%	97%	95%	97%	95%	94%
4	88%	95%	95%	92%	93%	94%	90%	94%	94%	93%
5	87%	91%	90%	92%	92%	92%	88%	91%	92%	89%
6	56%	90%	90%	89%	92%	90%	86%	86%	83%	89%
7	50%	89%	89%	85%	92%	90%	71%	83%	82%	86%
Zuiveringsprestatie	80%	94%	94%	93%	95%	94%	89%	93%	92%	93%
Gemiddelde zuiveringsprestatie	92%									

BIJLAGE 5

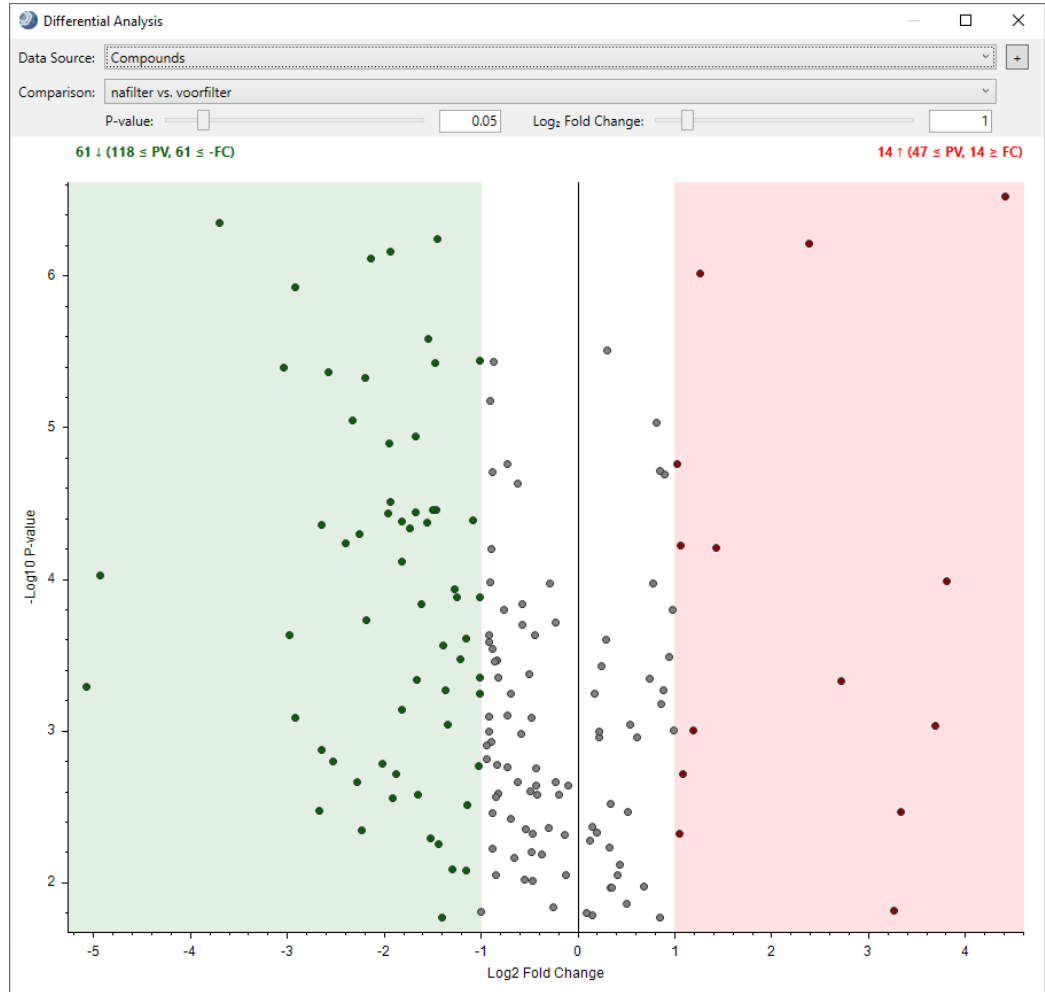
RESULTATEN LC-MS SCREENING

MEETRONDE 1, MONSTERNAME 12 DECEMBER 2019**BODAC 1 VERSUS UF PERMEAAT: TOENAME 27 COMPONENTEN, AFNAME 249 COMPONENTEN.**Maximale toename factor $2^{3.5} = 11$. Maximale afname: factor $2^{-9.5} = 0.001$ 

MEETRONDE 1, MONSTERNAME 12 DECEMBER 2019

BODAC 2 VERSUS BODAC 1: TOENAME 14 COMPONENTEN, AFNAME 61 COMPONENTEN.

Maximale toename factor $2^{4.4} = 21$. Maximale afname: factor $2^{-5} = 0.03$



MEETRONDE 2, MONSTERNAME 24 JANUARI 2020

BODAC 1 VERSUS UF PERMEAAT: TOENAME 25 COMPONENTEN, AFNAME 198 COMPONENTEN.

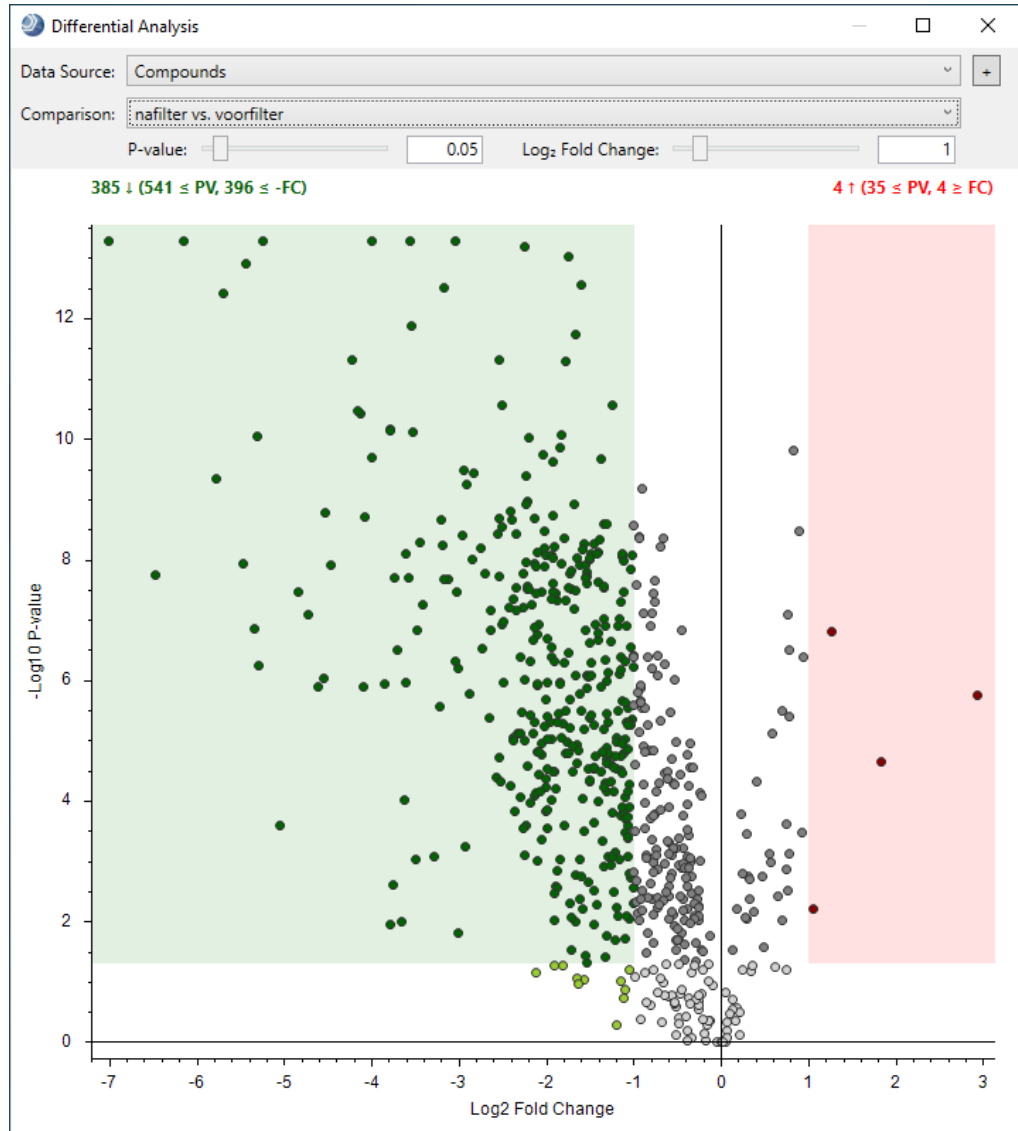
Maximale toename factor $2^{3.8} = 14$. Maximale afname: factor $2^{-7.3} = 0.006$



MEETRONDE 2, MONSTERNAME 24 JANUARI 2020

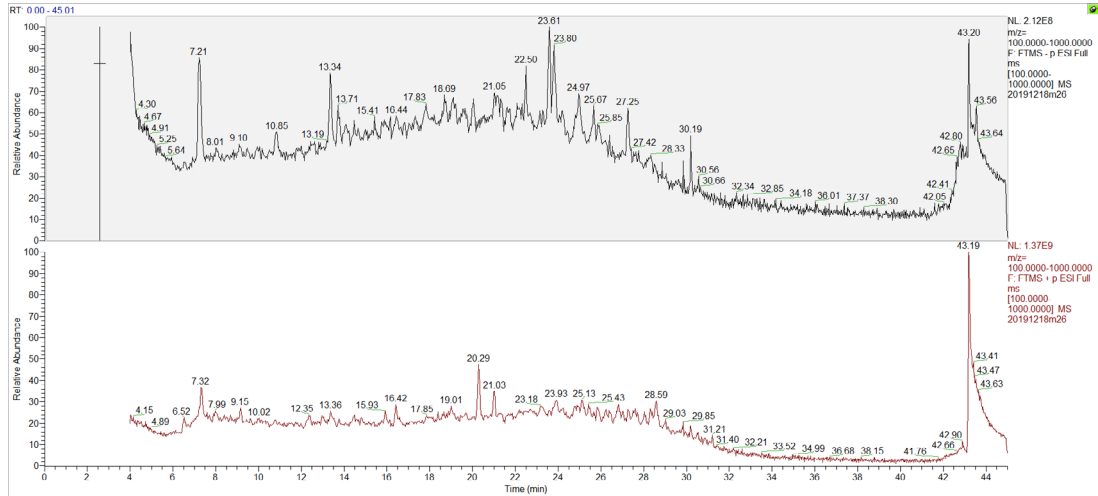
BODAC 2 VERSUS BODAC 1: TOENAME 4 COMPONENTEN, AFNAME 385 COMPONENTEN.

Maximale toename factor $2^3 = 8$. Maximale afname: factor $2^{-7} = 0,008$

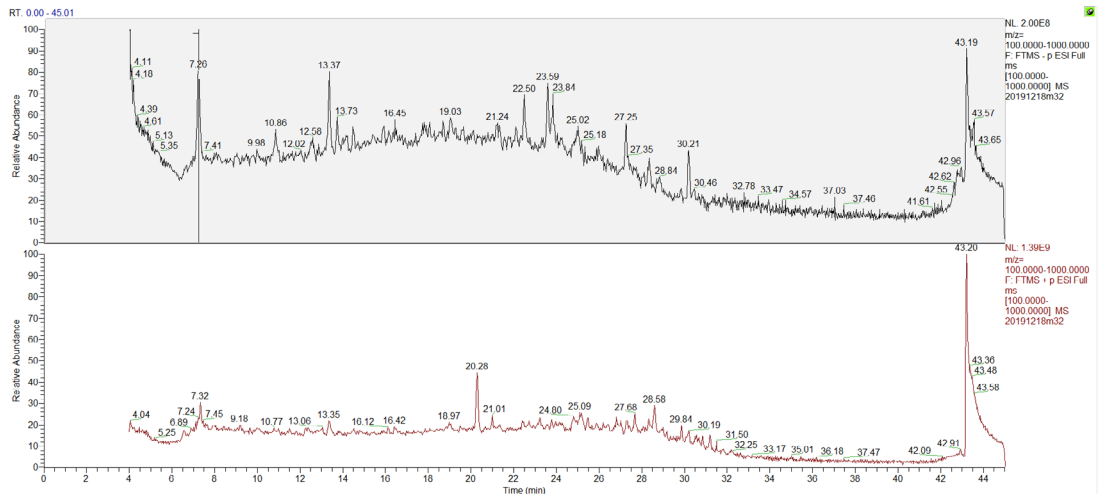


VOORBEELD CHROMATOGRAMMEN

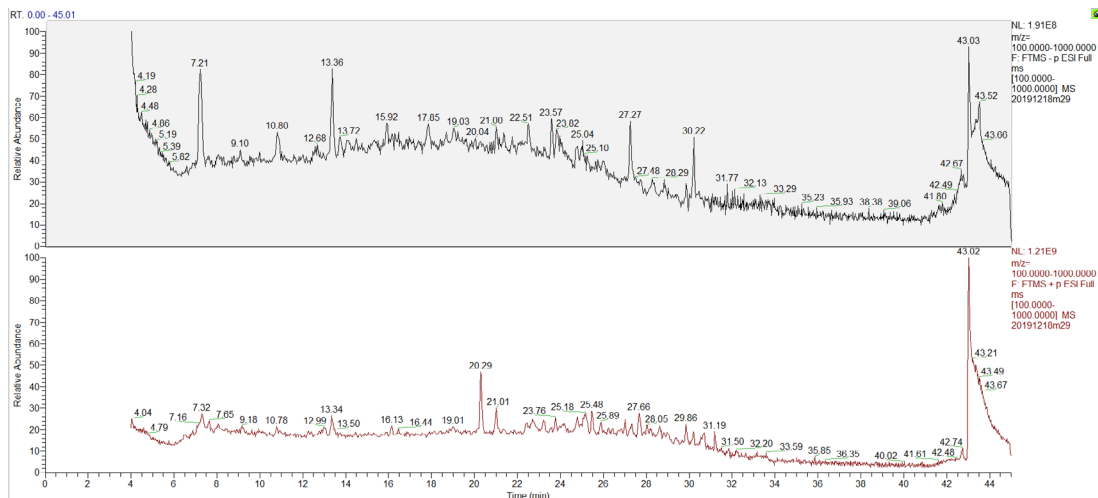
UF PERMEAAT



BODAC 1



NAFILTER



GEÏDENTIFICEERDE STOFFEN

Name	Formula	Molecular Weight	RT [min]	Ratio: (nafilter) / (permeaat)
Metoprolol	C ₁₅ H ₂₅ N O ₃	267.18313	16.411	0.213
Irbesartan	C ₂₅ H ₂₈ N ₆ O	428.23182	28.345	0.865
Gabapentin	C ₉ H ₁₇ N O ₂	171.1258	12.383	0.638
Benzotriazole	C ₆ H ₅ N ₃	119.0483	16.434	0.838
10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepine	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₃	270.10005	18.995	0.756
Tributyl phosphate	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P	266.16432	27.696	4.783
Tramadol	C ₁₆ H ₂₅ N O ₂	263.18834	16.583	0.033
Caprolactam	C ₆ H ₁₁ N O	113.08406	14.827	0.637
Sotalol	C ₁₂ H ₂₀ N ₂ O ₃ S	272.1192	10.265	0.033
4-Methylbenzotriazole	C ₇ H ₇ N ₃	133.06392	19.617	0.831
Bisoprolol	C ₁₈ H ₃₁ N O ₄	325.22475	18.621	0.224
Atenolol	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₃	266.1627	10.119	0.21
Sulfamethoxazole	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	253.05182	18.546	2.122
Losartan	C ₂₂ H ₂₃ Cl N ₆ O	422.16178	26.749	0.801
Carbamazepine 10,11-epoxide	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₂	252.08952	23.266	0.577

BIJLAGE 6

BIOLOGISCHE EFFECTMETINGEN

Credits: Anke Durand

INLEIDING

Naast de geanalyseerde stoffen kunnen er nog duizenden andere stoffen in het (afval)water aanwezig zijn. Een beoordeling op de in deze studie geanalyseerde stoffen geeft daarom nooit een volledig beeld van de mogelijke risico's voor het waterleven. Door de effecten van het hele mengsel van extraheerbare stoffen te meten met een batterij biologische effectmetingen (bioassays) ontstaat een vollediger beeld van de risico's. 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 mengsels van stoffen kan worden bepaald. Een goed gekozen batterij bioassays laat de mogelijke risico's van in het extract aanwezige mengsel van organische stoffen zien, ook van eventuele afbraakproducten en onbekende (niet geanalyseerde) stoffen (van der Oost, 2017).

Bij het toepassen van een aanvullende techniek om microverontreinigingen vergaand te verwijderen is het van belang inzicht te krijgen in de verbetering van het te lozen water. Naast de beoordeling van de toename van verwijdering van chemische stoffen, wordt de verbetering ook beoordeeld aan de hand van biologische effectmetingen (Postma, 2019) om een vollediger beeld te krijgen van de verbetering van de effluentkwaliteit. Hiertoe zijn de ervaringen met een brede set biologische effectmetingen (zoals opgenomen in de sleutelfactor toxiciteit, zie Posthuma et al., 2016) geëvalueerd op vaak voorkomende respons bij belasting van oppervlaktewater met effluent. Dit heeft geleid tot een compacte set biologische effectmetingen om de afname van de risico's door microverontreinigingen met de toegepaste aanvullende techniek te kunnen beoordelen.

In onderstaande tabel een overzicht opgenomen met de toegepaste testen en waar de test op reageert. Voor de demonstratieprojecten voor aanvullende zuivering in de bijdrageregeling van het ministerie van Infrastructuur en Milieu bestaat een prestatievereiste van 50% reductie van de ecotoxicologische risico's voor het watermilieu. Aangezien er vrijwel geen ervaring is met de toepassing van biologische effectmonitoring op effluent geldt hiervoor een inspanningsverplichting en geen resultaatverplichting zoals bij de gidsstoffen (Rijs, 2019)

TABEL

TOEGEPASTE BIOLOGISCHE EFFECTMETINGEN

Test	Respons
Daphniatox	Algemene toxiciteit watervlo
Microtox	Algemene toxiciteit bacteriën
PAH-calux	Toxiciteit PAK
ER-calux	Hormoonverstorende werking van stoffen (oestrogenen)
PXR-calux	Omzetting giftige stoffen
GR-calux	Hormoonverstorende werking van stoffen (glucocorticoïd)

RESULTATEN

De resultaten van de toegepaste testen zijn weergegeven in de onderstaande tabel. De onderlinge verschillen in de ER-calux, PXR-calux en GR-calux zijn klein en niet veel hoger dan de blanco. Er is een lichte afname van de toxiciteit te zien na de aanvullende behandeling van het effluent. De algemene toxiciteit voor watervlooiën en bacteriën zijn voor de verschillende behandelingen vrij gelijkwaardig in getalsgrootte, waarbij het niet logisch lijkt dat de toxiciteit toeneemt na aanvullende behandeling van het effluent. De resultaten van PAH-calux zijn helemaal opvallend, waarbij de toxiciteit na de behandeling fors lijkt toe te nemen. De monsters voor en na behandeling verschillen wel duidelijk van de blanco.

TABEL RESULTATEN BIOLOGISCHE EFFECTMETINGEN

Test	Eenheid	blanco LV-SPE	onbehandeld	na 1e behandeling	na 2e behandeling
Daphniatox	TU/l	1	2	2,5	2,5
Microtox	TU/l	0,5	1,5	2	2
PAH-calux	ng Benzo[a]pyrene eq./l	15	41	570	260
ER-calux	ng 17 β Estradiol eq./l	LOQ (<0.054)	0,14	0,12	LOQ (<0.12)
PXR-calux	ug Nicardipine eq./l	10	27	24	23
GR-calux	ng Dexamethasone eq./l	LOQ (<7.9)	8,8	6,3	LOQ (<4.6)

De analyses van de gidsstoffen op de extracten waarmee de effecttesten zijn uitgevoerd laat voor vrijwel alle stoffen een afname zien na de aanvullende behandeling van het effluent, waarbij de concentraties na de 2^e behandeling het laagst zijn.

Na de opvallende en onverwachte resultaten in de PAH-calux test zijn PAK analyses (15 stoffen) uitgevoerd op de verschillende extracten. De som van deze 15 stoffen is na de aanvullende behandelingen lager, waarbij de somconcentratie na de 1 behandeling het laagst is. De concentraties van individuele stoffen zijn na de behandelingen niet altijd lager. Helaas bleken de concentraties in de blanco relatief hoog. In PAH-calux test worden de effecten van veel meer PAK en aanverwante verbindingen meegenomen.

Ook de PAH-calux test is opnieuw uitgevoerd. Bij de nieuwe testronden op de overgebleven extracten gaf de test voor de monsters na de aanvullende behandeling van het effluent een lagere toxiciteit te zien dan ervoor.

DISCUSSIE

Gezien de ervaringen met biologische effecttesten zijn er in dit onderzoek maar weinig testen met een duidelijke respons. In de meeste gevallen is de verhoging ten opzichte van de blanco een factor 2-4, wat voor dit soort testen geen ongebruikelijke variatie is. Het is daarmee niet onmogelijk dat de resultaten vooral "ruis" laten zien (Postma, persoonlijke mededeling). De respons is in ieder geval aan de lage kant, waarmee het lastig is om een betrouwbare reductie in effecten waar te nemen.

De onverwachte resultaten in de PAH-calux test werpt vragen op, namelijk:

- Kan monsterverwisseling zijn opgetreden?
- Kan er iets fout zijn gegaan in de PAH-calux meting.

Om een beeld te krijgen van de mogelijke oorzaak zijn chemische analyses uitgevoerd op de directe watermonsters en de opgewerkte monsters voor de biologische effectmetingen. Hoewel zoals gebruikelijk enige verliezen optreden, zijn de gevonden concentraties van de opgewerkte monsters in lijn met de directe watermonsters. Navraag leert dat er bij de effect-

metingen geen onregelmatigheden zijn opgetreden bij de monsterbehandeling. De herhaling van de testresultaten gaf echter geheel andere resultaten die meer in de lijn van de verwachting lagen. Desalniettemin geeft het betreffende laboratorium aan meer vertrouwen te hebben in de eerste serie testresultaten, omdat de aangeleverde monsters sporen lieten zien van cytotoxiciteit of (ondanks voorfiltering aanwezige) kleine deeltjes in het monster die verstoring kunnen hebben gewerkt. In de eerste meetserie was bovendien het extract nog het minst aangetast, terwijl bij de herhaling afbraak opgetreden kan zijn.

Met deze vraagtekens is het moeilijk conclusies te verbinden aan dit onderdeel van het onderzoek. Het verdient aanbeveling deze resultaten te evalueren met de betrokkenen bij het opstellen van de handreiking.

BIJLAGE 7

BENODIGDE ZUIVERINGSCAPACITEIT OP BASIS VAN AANVOERPATRONEN

Credits: Mirabella Mulder

DWA-patroon

