

ONDERZOEK MBR VARSSEVELD

DEELSTUDIE VERWIJDERING BIJZONDERE STOFFEN

RAPPORT

2006

06

ISBN 90.5773.353.6



stowa@stowa.nl www.stowa.nl  
TEL 030 232 11 99 FAX 030 232 17 66  
Arthur van Schendelstraat 816  
POSTBUS 8090 3503 RB UTRECHT

Publicaties van de STOWA kunt u bestellen bij:  
Hageman Fulfilment POSTBUS 1110, 3330 CC Zwijndrecht,  
TEL **078 623 05 00** FAX 078 623 05 48 EMAIL info@hageman.nl  
onder vermelding van ISBN of STOWA rapportnummer en een afleveradres.



# DEELSTUDIE VERWIJDERING BIJZONDERE STOFFEN

## INHOUD

	SAMENVATTING	75
<b>1</b>	<b>INLEIDING</b>	<b>78</b>
	1.1 Kader	78
	1.2 Doel	79
	1.3 Leeswijzer	79
<b>2</b>	<b>MATERIAAL EN METHODE</b>	<b>80</b>
	2.1 Uitgangspunten bij selectie parameters	80
	2.2 Selectie van analyseparameters	81
	2.3 Bemonstering en taakverdeling	84
	2.4 Analysemethoden	85
<b>3</b>	<b>RESULTATEN</b>	<b>87</b>
	3.1 Algemene parameters	87
	3.2 PAK's	88
	3.3 Ftalaten	89
	3.4 Hormoonverstoring	89
	3.5 Geneesmiddelen	90
	3.6 (Indicatoren voor) pathogenen	90
	3.7 Brede screening onbekende stoffen	90
	3.8 Totaal effluent beoordeling - bioassays	90
	3.9 Totaal effluent beoordeling - bioaccumulatie	91
	3.10 EOX-meting na reining	92
	3.11 Eerdere metingen – EOX, metalen, PAK's, bestrijdingsmiddelen en PCB's	92

<b>4</b>	<b>DISCUSSIE</b>	<b>94</b>
4.1	Algemeen	94
4.2	Bijzondere stoffen in het effluent	94
4.3	Vergelijking met Europese normen	96
4.4	Vorming van gechloreerde stoffen door reiniging met hypochloriet	97
4.5	Vergelijking met andere onderzoeken	98
<b>5</b>	<b>CONCLUSIE</b>	<b>101</b>
<b>6</b>	<b>REFERENTIES</b>	<b>103</b>
	<b>BIJLAGEN</b>	
1	Geneesmiddelenpakketten	105
2	Stoffen die in de LC-DAD screening kunnen worden gekwantificeerd	107
3	SPME-chromatogrammen	108
4	Resultaten eerdere metingen	110

# SAMENVATTING

## KADER

In 2005 is in Varsseveld een membraanbioreactor (MBR) in gebruik genomen ten behoeve van een vergaande zuivering van huishoudelijk afvalwater. De MBR Varsseveld betreft de eerste praktijkschaal toepassing van de MBR-technologie in Nederland en wordt beschouwd als de demonstratie-installatie in Nederland en daarbuiten. Aan de opstart en het eerste jaar van de bedrijfsvoering is daarom een uitgebreid onderzoeksprogramma gekoppeld. Het onderzoek naar de verwijdering van bijzondere stoffen in de MBR is één van de uitgevoerde acht deelstudies.

## DOEL

Doel van dit onderzoek is om de werking van de MBR-installatie te onderzoeken, waarbij speciale aandacht is voor bijzondere stoffen zoals hormoonverstoorders, geneesmiddelen en pathogenen in het effluent.

## MONITORINGPROGRAMMA

Het monitoringsprogramma bestond uit twee metingen in influent en vier metingen in effluent van algemene parameters, PAK's (16), ftalaten (9), hormoonverstorende activiteit door middel van de ER-calux assay, geneesmiddelen (39), LC-DAD screening op onbekende stoffen en bacteriologische parameters (*E. coli*, intestinale enterococci en f-specifieke RNA-fagen). Daarnaast zijn, als onderdeel van een Totaal Effluent Beoordeling, de acute toxiciteit voor bacteriën, alg en watervlo na XAD-extractie bepaald en de bioaccumulatie door middel van SPME-extractie. Deze extractie bootst de ophoping van stoffen in organismen na.

Tevens is tweemaal het EOX gehalte in het effluent gemeten vlak na reiniging van het membraancompartiment.

Daarnaast zijn de resultaten van eerdere monitoring van metalen, EOX, organische chloor-, N- en P-bestrijdingsmiddelen en PCB's verwerkt in de rapportage.

## RESULTATEN EN CONCLUSIES

In het influent van de MBR-installatie zijn metalen, PAK's, ftalaten, hormoonverstoring, geneesmiddelen, toxiciteit en potentieel bioaccumuleerbare stoffen aangetoond. PCB's en bestrijdingsmiddelen waren niet aantoonbaar in het influent.

Conform verwachting worden aan zwevend stof gebonden stoffen, zoals ftalaten en hogere PAK's, goed verwijderd. Ook bijna alle andere stoffen worden goed verwijderd. In het effluent vindt men nog een enkele PAK, metalen (met uitzondering van cadmium en kwik), hormoonverstoring, geneesmiddelen en onbekende stoffen. Incidenteel is het bestrijdingsmiddel diazinon aangetroffen in het effluent in een concentratie van maximaal 0,02 µg/l.

De hormoonverstorende activiteit in het effluent, gemeten met de ER-calux assay, is gering, dat wil zeggen <0,5 ng EEQ/l. De meeste concentraties geneesmiddelen blijven onder detectielimiet, of indien de middelen worden aangetoond gaat het om enkele tienden van µg/l. Een uitzondering is de bètablokker metoprolol. Dit veel gebruikte middel is in concentraties van ruim 2 µg/l aangetroffen in het effluent.

Het effluent was na concentreren toxisch voor bacteriën, algen en watervlooien. De gemeten toxiciteit in de Microtoxtest mag als normaal worden beschouwd, terwijl de toxiciteit van het effluent voor algen relatief hoog lijkt vergeleken bij conventionele zuiveringen. Het aantal metingen is echter zeer beperkt. Opvallend is dat de resultaten voor watervlooien sterk verschillen tussen de monsterdata. Een verklaring hiervoor is niet gevonden.

Er zijn potentieel bioaccumuleerbare stoffen aangetoond na extractie met een SPME-fiber. Deze extractie bootst de bioaccumulatie van vrij-opgeloste, biologisch beschikbare stoffen in organismen na. De aangetroffen concentraties zijn enkele malen hoger dan in eerder onderzoek bij een zeer beperkt aantal rwzi's is aangetoond.

In tabel 1 wordt een overzicht gegeven van de concentratieranges in influent en effluent en de zuiveringsrendementen, voor zover te berekenen en voor zover relevant.

TABEL 1 ZUIVERINGSRENDEMENT (%) EN AANGETROFFEN CONCENTRATIERANGES

	Rendement	Rendement	Conc. range	Conc. range	Eenheid
	04-04-06	05-04-06	Influent (n=2)	Effluent (n=4)	
Som PAK's (10)	64,7	>77,6	0,76 - 1,7	0,03 - 0,60	µg/l
Naftaleen	<0	>59,1	0,38 - 0,44	<0,08 - 0,60	µg/l
Som ftalaten	>82,1	>91,2	28 - 57	<9	µg/l
Som DEHP/DNOP	>94,1	>94,4	17 - 18	<1	µg/l
ER-calux	97,9	96,1	12,4 - 12,9	0,15 - 0,50	ng EEQ/l
Geneesmiddelen (range)	<0 - >99,9	<0 - >99,9	<0,05 - 4,4	<0,01 - 2,4	µg/l
Toxiciteit Microtox	>95,1	>94,4	<2,8	41 - 57	concentratiefactor
Toxiciteit algen	>96,1	>93,3	<1,6	24 - 41	concentratiefactor
Toxiciteit daphnia	>98,5	>99,2	<1,6 - 1,6	<1,6 - >200	concentratiefactor
SPME	67,6	57,9	17,3 - 19,0	3,6 - 8,0	mmol/l coating

In de tabel zijn veel 'groter dan' waarden opgenomen. Dit komt omdat in het effluent de concentraties in veel gevallen onder de detectielimiet lagen. Verder valt op dat voor naftaleen en geneesmiddelen zeer grote verschillen in het zuiveringsrendement bestaan. In sommige gevallen is er zelfs sprake van een toename van de concentratie. Dit duidt op variaties in gehalte in de tijd.

Er konden in het effluent géén *E. coli* bacteriën en intestinale enterococci worden aangetoond. Het effluent voldoet hiermee aan de nieuwe Europese Zwemwaterrichtlijn. Ook f-specifieke RNA-fagen, als indicator voor de aanwezigheid van virussen, konden niet worden aangetoond.

De concentraties nikkel en lood in het effluent overschrijden de voorlopige normen uit de Kader Richtlijn Water (KRW) voor het oppervlaktewater ongeveer een factor drie. Indien rekening wordt gehouden met een verdunningsfactor naar het oppervlaktewater, dan mag verwacht worden dat de bijdrage van het effluent van de MBR niet tot normoverschrijding in het oppervlaktewater zal leiden. Aan de voorlopige KRW-normen voor cadmium, kwik en di(2-ethylhexyl)ftalaat (DEHP) wordt wel voldaan. De overige prioritairere stoffen (enkele PAK's en bestrijdingsmiddelen) waren niet aantoonbaar in het effluent.

Reiniging met hypochloriet lijkt voornamelijk niet tot verhoogde gehalten gechloreerde verbindingen in het effluent van de MBR-installatie te leiden, maar om hierover meer uitsluitel te kunnen geven zijn aanvullende metingen gewenst.

# 1

## INLEIDING

### 1.1 KADER

In 2005 is in Varsseveld een membraanbioreactor (MBR) in gebruik genomen ten behoeve van een vergaande zuivering van huishoudelijk afvalwater. De MBR Varsseveld betreft de eerste praktijkschaal toepassing van de MBR-technologie in Nederland en wordt beschouwd als de demonstratie-installatie in Nederland en daarbuiten. Aan de opstart en het eerste jaar van de bedrijfsvoering is daarom een uitgebreid onderzoeksprogramma gekoppeld, waarin nauw wordt samengewerkt tussen de betrokken partijen, te weten Waterschap Rijn en IJssel, de STOWA en Advies- en ingenieursbureau DHV. Het onderzoek komt mede tot stand met steun van LIFE, het financiële instrument van de Europese Unie voor het milieu, onder projectnummer LIFE02ENV/NL/00117.

In totaal zijn acht deelstudies uitgevoerd. De resultaten van de verschillende deelstudies zijn in twee STOWA-rapporten opgenomen. Een overzicht van de verschillende deelstudies en van de indeling van de rapporten is weergegeven in afbeelding 1. Deze deelstudie betreft de deelstudie 'verwijdering bijzondere stoffen'.

AFBEELDING 1 OVERZICHT VERSCHILLENDE DEELSTUDIES EN INDELING VAN DE RAPPORTEN

Rapport 1 - Hoofdrapport	Presentatie en evaluatie van alle onderzoeksactiviteiten
	Deelstudie Bedrijfsvoering en effluentkwaliteit
Rapport 2 - Deelstudierapport	Deelstudie Voorbehandeling
	<b>Deelstudie Verwijdering bijzondere stoffen</b>
	Deelstudie OC en Hydraulica
	Deelstudie Slibkwaliteit versus filtreerbaarheid
	Deelstudie SIMBA-modellering
	Deelstudie Membranen
	Deelstudie Simulatie-Unit

Eén van de deelstudies, die als onderdeel van het bovengenoemde LIFE-project is uitgevoerd, betreft een onderzoek naar de verwijdering van 'bijzondere stoffen' in de MBR Varsseveld. Onder bijzondere stoffen wordt in dit verband verstaan hormoonverstorende stoffen, geneesmiddelen en andere rwzi-relevante stoffen die vanuit de Kader Richtlijn Water interessant zijn. Ook (indicatoren voor) pathogenen, die in de belangstelling staan vanwege de nieuwe Europese Zwemwaterrichtlijn, zijn meegenomen in het onderzoek.



## 1.2 DOEL

De Europese Kader Richtlijn Water en de nieuwe Europese zwemwaterrichtlijn vragen mogelijk om vergaande zuiveringstechnieken voor afvalwater. De MBR is één van die vergaande zuiveringstechnieken.

Doel van dit onderzoek is om de werking van de MBR-installatie te onderzoeken, waarbij speciale aandacht is voor bijzondere stoffen zoals hormoonverstoorders, geneesmiddelen en pathogenen in het effluent.

## 1.3 LEESWIJZER

In hoofdstuk 2 worden de uitgangspunten, de keuze voor analyseparameters, de bemonsteringswijze en de analysemethoden toegelicht. De resultaten staan in hoofdstuk 3 en worden bediscussieerd in hoofdstuk 4. De conclusies tenslotte staan in hoofdstuk 5.

# 2

## MATERIAAL EN METHODE

### 2.1 UITGANGSPUNTEN BIJ SELECTIE PARAMETERS

Uitgangspunt bij de selectie van analyseparameters voor de monitoring van de MBR-installatie in Varsseveld is het document 'Selectie van analyseparameters bij onderzoek naar vergaande zuiveringstechnieken rwzi's en KRW' geweest (Rijs *et al.*, 2005). Daarnaast is tevens rekening gehouden met de ervaringen die zijn opgedaan in het STOWA-onderzoek 'Verkennde monitoring van hormoonverstorende stoffen en pathogenen op RWZI's met aanvullende zuiveringstechnieken' (STOWA, 2006). In dit onderzoek zijn een tweetal MBR-installaties alsmede een nageschakelde MBR-installatie gemonitord op hormoonverstorende stoffen en de indicatoren voor pathogenen uit de zwemwaterrichtlijn.

Uit de resultaten van deze verkennende monitoring blijkt dat (nageschakelde) MBR-installaties de onderzochte natuurlijke en synthetische hormonen in vrijwel alle gevallen tot onder de detectielimiet verwijderden. Ook de hormoonverstorende activiteit neemt sterk af en bevindt zich in vergelijking met de andere onderzochte zuiveringstechnieken in de lagere regionen. Ditzelfde geldt voor de concentratie nonylfenoethoxylaten. De gemeten concentraties nonylfenol zijn vergelijkbaar met die in conventionele zuiveringen. Ook de indicatoren voor pathogenen worden goed verwijderd in de MBR: de nieuwe zwemwaternormen worden in alle gevallen gehaald.

Om het zuiveringsrendement van de MBR-installatie te bepalen is zowel in het influent als in het effluent gemeten. Voor het ontvangende oppervlaktewater is echter vooral de effluentkwaliteit van belang. Er is dan ook gekozen om het effluent uitgebreider te monitoren dan het influent. Het effluent is vier maal bemonsterd, het influent twee maal.

Verder is er sinds het opstarten van de MBR een uitgebreid monitoringsprogramma uitgevoerd. Behalve de algemene parameters, zoals chemisch zuurstofverbruik (CZV), biochemisch zuurstofverbruik (BZV), onopgeloste bestanddelen, stikstof en fosfaat, zijn eens per twee weken in influent en effluent tevens de volgende parameters bepaald:

- zware metalen (8)
- polycyclische bifenylen (PCB's)
- extraheerbare organische halogeenvverbindingen (EOX)
- organochloor bestrijdingsmiddelen (OCB's)
- organostikstof en organofosfor bestrijdingsmiddelen

Deze analyseresultaten zijn opgenomen in de rapportage van de huidige monitoring naar bijzondere stoffen.

## 2.2 SELECTIE VAN ANALYSEPARAMETERS

Hieronder wordt de onderbouwing gegeven voor de keuze óf juist het achterwege laten van bepaalde analyses.

### ALGEMENE PARAMETERS

Om het normaal functioneren van de installatie te monitoren zijn bij elke monsternamen ook een aantal algemene parameters bepaald. Deze zijn het biochemisch zuurstofverbruik (BZV), het chemisch zuurstofverbruik (CZV), Kjeldahl stikstof, nitriet, nitraat, ortho-fosfaat, totaal-fosfaat, chloride en de onopgeloste bestanddelen.

### EOX ALS SCREENING VAN EFFECT VAN SCHOONMAAKMIDDEL

De membranen worden periodiek gereinigd met natriumhypochloriet en citroenzuur. Door het agressieve natriumhypochloriet zouden gechloreerde organische verbindingen kunnen ontstaan. Dit is gescreend door EOX te meten op enkele momenten vlak na het reinigingsproces.

### METALEN EN EOX

Deze bepalingen zijn reeds in een eerder stadium (tussen september 2005 en januari 2006) door het waterschap uitgevoerd (zie §2.1). De resultaten van deze metingen zijn integraal verwerkt in de rapportage. Metalen zijn in de monitoring naar bijzondere stoffen nogmaals gemeten in influent en effluent, tegelijkertijd met de algemene parameters. EOX is in het huidige onderzoek uitsluitend na reiniging in het effluent bepaald (zie hierboven).

### AAN ZWEVEND STOF GEBONDEN STOFFEN

MBR-installaties verwijderen zwevend stof vrijwel volledig. Daarmee zullen ook de stoffen die aan zwevend stof gebonden zijn worden verwijderd. Vanuit kostenpunt zou er daarom kunnen worden volstaan met het monitoren van het zwevend stof gehalte in het effluent zonder stoffen te meten waarvan bekend is dat ze voornamelijk aan zwevend stof gebonden zijn, zoals nonylfenol, DEHP, gebromeerde difenylethers, PCB's en andere apolaire stoffen. Om de effectiviteit van de MBR-installatie aan te tonen kan het echter ook interessant zijn om deze stoffen juist wél te meten. Gekozen is om uit de groep van stoffen die voornamelijk aan zwevend stof binden er één mee te nemen, namelijk di(2-ethylhexyl) ftalaat (DEHP). De route van deze veelgebruikt weekmaker naar het milieu gaat voornamelijk via de rwzi. In een eerdere fase zijn de PCB's reeds gemonitord. De resultaten van deze metingen zijn integraal verwerkt in de rapportage.

### PAK'S

PAK's behoren tot de prioritaire stoffen uit de Kader Richtlijn Water en zijn om die reden opgenomen in het monitoringsprogramma.

### HORMOONVERSTORING

Belangrijk leerpunt uit het STOWA project (STOWA, 2006) was dat de meting van de individuele hormonale stoffen slechts beperkte informatie oplevert: omdat de verwachte concentraties in het effluent erg laag zijn, worden voornamelijk gehalten onder de detectielimiet gemeten. Het verdient dan ook de voorkeur om de totale hormoonverstorende activiteit te meten door middel van een screeningsassay. Voor dit project is gekozen om de ER-calux assay in te zetten. Deze screeningsassay meet in een cellijn de reactie op stoffen met een vrouwelijk effect. Het meetresultaat geeft een indicatie voor het mogelijke effect in het milieu. Belangrijk voordeel van de inzet van een dergelijke screeningsassay is de zeer hoge kosten-

effectiviteit. Ander belangrijk bijkomend voordeel is dat de assay tot zeer lage activiteiten kan meten, waardoor vrijwel altijd een getalswaarde wordt verkregen. Hierdoor is het altijd mogelijk zuiveringsrendementen uit te rekenen (i.p.v. 'groter dan' waarden).

Overige screeningsassays gericht op hormoonverstoring, zoals de AR-calux (vermannelijkend effect) of de DR-calux (verstoring schildklierhormoonhuishouding) zijn buiten beschouwing gelaten.

#### **NONYLFENOL(ETHOXYLAT)EN**

Nonylfenoethoxylaten worden afgebroken tot nonylfenol. Nonylfenol is een prioritaire stof uit de KRW en om die reden interessant om te monitoren. Bovendien is nonylfenol hormoonversturend.

De analyse van nonylfenol en nonylfenoethoxylaten is echter relatief duur. Deze stoffen zijn gemeten in de STOWA-studie (STOWA, 2006). In de onderzochte MBR-installaties werd nonylfenol aangetroffen in concentraties van  $<0,05 - 1,6 \mu\text{g/l}$  en nonylfenoethoxylaten onder of net boven de detectielimiet ( $0,05 \mu\text{g/l}$ ). De voorgestelde Europese KRW norm voor oppervlaktewater, zoals beschreven in het non-paper van de EC uit juni 2004, wordt daarmee voor nonylfenol in het effluent niet overschreden (Maximaal Acceptable Concentration =  $2,1 \mu\text{g/l}$ ; Annual Average =  $0,3 \mu\text{g/l}$ ). Het MBR-effluent vormt daarmee geen bedreiging voor het halen van de chemische KRW-doelen ten aanzien van nonylfenol. Er is daarom gekozen om nonylfenolen en nonylfenoethoxylaten niet mee te nemen in de monitoring van dit project.

#### **GENEESMIDDELEN**

Geneesmiddelen vormen een hele diverse groep van stoffen met een breed scala aan stoffeigenschappen. Rwwi's vormen een belangrijke route naar het oppervlaktewater voor deze stofgroep. MBR-installaties zijn voor zover bekend slechts eenmalig onderzocht op geneesmiddelen (Grontmij, 2004). In het effluent werden enkele geneesmiddelen aangetroffen. Er zijn geen ziekenhuizen die op de rwwi lozen. Monitoring van geneesmiddelen die specifiek in ziekenhuiseffluent voorkomen, zoals röntgencontrastmiddelen, is daarom niet zinvol.

De analyse van geneesmiddelen vindt plaats in pakketten (zie bijlage 1 voor details). Gekozen is om in dit onderzoek uitsluitend pakket 1 en 2 mee te nemen. De overige pakketten geven weinig extra informatie.

#### **PATHOGENEN**

MBR-installaties kennen een zeer hoge verwijdering van indicatoren voor pathogenen in vergelijking met andere technieken. In de STOWA monitoring (STOWA, 2006) werden de normen voor de zwemwaterrichtlijn in alle gevallen gehaald. De indicatoren zullen alleen in het effluent van de MBR worden aangetroffen indien de integriteit van het membraan is aangetast. In dat geval zullen bacteriofagen (*f*-specifieke RNA-fagen) als eerste worden aangetroffen omdat deze het kleinste zijn.

Om de effectiviteit van de MBR-installatie aan te tonen is gekozen om alle indicatoren (*E. coli*, intestinale enterococci en *f*-specifieke RNA-fagen) te meten, maar uitsluitend in het effluent. De analyse van *f*-specifieke RNA-fagen kon om praktische redenen niet op elke dag uitgevoerd worden. Deze is daarom slechts tweemaal in plaats van viermaal gemeten.

### BREDE SCREENING ONBEKENDE STOFFEN

Om een indicatie te krijgen van de stoffen die in het influent of effluent aanwezig zijn is een brede screening mogelijk met gaschromatografie (GC) of vloeistofchromatografie (LC). Gaschromatografie is meer geschikt voor apolaire verbindingen, vloeistofchromatografie meer voor polaire verbindingen. In het effluent van de MBR zal met name de laatste groep worden aangetroffen. LC bepalingen zijn daarom het meest relevant. De stoffen die met de GC worden aangetoond zijn met name aan slib gebonden stoffen en deze worden als het goed is juist verwijderd in de MBR. Voor dit project is gekozen om een LC-DAD screening uit te voeren. Dit is een screening op 250-300 verbindingen, voornamelijk bestrijdingsmiddelen. De rapportage is semi-kwantitatief op een concentratieniveau van 0,1 µg/l.

### TOTAAL EFFLUENT BEOORDELING

Uit de analyse van de uitgevoerde TEB-praktijkonderzoeken blijkt dat met name acute toxiciteit (na XAD-extractie), bioaccumulatie en hormoonverstoring interessant zijn om te onderzoeken omdat deze parameters vaak signaal geven. Hormoonverstoring is reeds meegenomen in dit onderzoek. Voor de overige parameters is de in eerder onderzoek gevolgde aanpak zoveel mogelijk gevolgd, dat wil zeggen de bepaling van de acute toxiciteit voor alg, bacterie en watervlo na XAD-extractie en een bioaccumulatiemeting door middel van SPME-extractie.

Door de concentreringsstap met een XAD-extractie ontstaat een concentraat van de organische microverontreinigingen uit het afvalwater dat opgenomen wordt in een klein volume standaard zoetwatermedium. Metalen alsmede de zéér lipofiele en hydrofiele organische verbindingen worden niet geconcentreerd door een XAD-extractie. Effecten van deze stoffen worden dan ook niet waargenomen in de bioassays.

In de 'Solid Phase Micro Extraction'(SPME) methode worden bioaccumulerende organische stoffen geëxtraheerd met een fiber met aan de buitenzijde een polymere coating met de eigenschappen van dierlijk vet. Deze snelle methode is representatief voor de opname door dieren, omdat de fibercoating alleen vrij-opgeloste, biologisch beschikbare stoffen opneemt. Stoffen die sterk bioaccumuleren in dieren, accumuleren ook sterk in de coating. De fiber wordt in het effluent gehangen. Door goed te roeren wordt na 24 uur een evenwicht bereikt tussen de geaccumuleerde stoffen in de fibercoating en de opgeloste stoffen in het effluent. Vervolgens worden de geaccumuleerde stoffen geanalyseerd in een gaschromatograaf. Daarbij worden de stoffen niet individueel geanalyseerd, maar wordt met behulp van een interne standaard het oppervlak onder de curve in het chromatogram bepaald. Dit is een maat voor het totaal aan potentieel bioaccumuleerbare stoffen.

### SAMENVATTING GEANALYSEERDE PARAMETERS

Samenvattend zijn de volgende parameters bepaald in het influent (2 keer) en het effluent (4 keer):

- Algemene parameters (BZV, CZV, Kjeldahl stikstof, nitriet, nitraat, ortho-fosfaat, totaal-fosfaat, chloride, onopgeloste bestanddelen),
- PAK's,
- Ftalaten,
- ER-calux,
- geneesmiddelenpakket 1 en 2,
- bacteriologische parameters (alleen in effluent, fagen twee keer i.p.v. vier keer) (*E. coli*, intestinale enterococcon, f-specifieke RNA-fagen)
- LC-DAD screening,

- Totaal Effluent Beoordeling  
(acute toxiciteit Microtox, alg en Daphnia na XAD-extractie, bioaccumulatie d.m.v. SPME-extractie).

Tevens is tweemaal het EOX gehalte in het effluent gemeten vlak na reiniging van het membraancompartiment.

Daarnaast zijn de resultaten van eerdere bemonsteringen (tussen september 2005 en januari 2006) van de volgende parameters verwerkt in de rapportage:

- metalen,
- EOX,
- bestrijdingsmiddelen (organische chloor-, N- en P-bestrijdingsmiddelen,
- PCB's.

### 2.3 BEMONSTERING EN TAAKVERDELING

De bemonstering is uitgevoerd door personeel van de rwzi Varsseveld en heeft plaatsgevonden op dinsdag 4, woensdag 5, donderdag 6 en dinsdag 11 april 2006.

Het ruwe influent en het effluent zijn gedurende 24 uur debietproportioneel bemonsterd (van 8 tot 8 uur). Voor het influent is daarvoor een standaard gekoeld vacuumbemonsteringsapparaat gebruikt, voor het effluent een gekoeld doorstroom monsterapparaat.

Voor de bioassays binnen de Totaal Effluent Beoordeling bleek het, vanwege het grote benodigde volume, noodzakelijk om op een afwijkende wijze te bemonsteren. Het influent is bemonsterd door tussen 8 en 17 uur elke 15 minuten met een schep een steekmonster te nemen uit het influent na de fijnroosters. Deze steekmonsters en de roestvrijstalen monstervaten waren niet gekoeld. Het effluent is bemonsterd door van 8 tot 17 uur de monsterkraan een klein beetje open te zetten zodat de roestvrijstalen monstervaten langzaam konden vollopen. Per keer is het effluentmonster uit één van de vier effluentlijnen genomen. In totaal is per monsterpunt 4 keer 20 liter verzameld. Dit monster is als één monster in bewerking genomen. Door de afwijkende bemonstering zijn de monsterdata voor de bioassays één dag eerder dan die voor de overige analyses.

De aanvullende EOX metingen zijn uitgevoerd vlak voor het reinigen en 10, 20 en 60 minuten na de laatste reinigingsstap. Deze tijdstippen zijn geïnspireerd door de wijze van reiniging. Op de MBR Varsseveld wordt de chemische reiniging uitgevoerd in lucht. Tijdens het reinigen laat men het membraancompartiment bijna volledig leeg open, op wat slib onder in het compartiment na. Daarna vinden achtereenvolgens 4 spoelingen van 90 seconden met natriumhypochloriet (NaOCl) plaats (2x warm, 2x koud) en vervolgens 2 spoelingen van 90 seconden met citroenzuur (1x warm, 1x koud). Na elke spoeling is er een inweektijd van 400 seconden. Tussen de spoelingen en na de laatste citroenzuurspoeling wordt het slib waarin de chemicaliën zijn opgevangen teruggepompt naar de beluchtingstank. De membranen worden ook nagespoeld met permeaat zodat geen chemicaliën in de leidingen of membranen achterblijven. Het aanwezige restchloor wordt op deze wijze nagenoeg volledig teruggevoerd in de beluchtingstank. Na de laatste keer wordt het membraancompartiment weer gevuld met actief slib mengsel uit de beluchtingstank. Het duurt ongeveer 10 minuten voordat de tank volledig gevuld is en er weer effluent wordt afgevoerd.

In tabel 2 is aangegeven wie de analyses of voorbereiding heeft uitgevoerd.

TABEL 2 UITVOERING VAN DE ANALYSES EN VOORBEREIDING

Analyse	Laboratorium
Reguliere analyses	Laboratorium Waterschap Rijn en IJssel
ER-Calux-assay	BioDetection Systems
XAD-extractie	RIVM
Acute bioassays	Grontmij AquaSense
SPME-extractie en analyse	RIVO
Overige chemische analyses en bacteriologische parameters	Omegam Laboratorium

## 2.4 ANALYSEMETHODEN

De chemische analyses zijn uitgevoerd volgens de daarvoor geldende normen en richtlijnen. Deze zijn daarom hier niet verder toegelicht. De meetmethoden voor een aantal andere parameters, namelijk de ER-calux assay en de parameters binnen de Totaal Effluent Beoordeling behoeven echter enige toelichting.

### ER-CALUX

De ER-CALUX assay is uitgevoerd met de humane borstkanker T47D cellijn waarin van nature een oestrogeen receptor aanwezig is. In de cel is een reporter gen (ERE) aangebracht, dat gekoppeld is aan het Luc gen (luciferase). Wanneer een oestrogeen actieve stof de cel binnendringt, zal deze aan de ER receptor binden en deze daarmee activeren. De geactiveerde receptor zal vervolgens aan het ERE binden. Als gevolg hiervan wordt een hoeveelheid luciferase aangemaakt. Dit enzym is in staat het aan de celinhoud toegevoegde stof luciferine om te zetten, waarbij licht vrijkomt. De hoeveelheid licht vormt een maat voor de hoeveelheid oestrogene stoffen. De watermonsters zijn geëxtraheerd met ethylacetaat, waarna de extracten zijn opgeschoond op een natriumsulfaat kolom om mogelijk aanwezig water te verwijderen. De watervrije extracten zijn opgenomen in dimethylsulfoxide (DMSO). Van alle extracten zijn verdunningen gemaakt in DMSO, welke vervolgens getest zijn in de ER-calux assay. In deze assay zijn de cellen 24 uur blootgesteld aan het extract. Het percentage DMSO tijdens de blootstelling bedroeg 0,1%. De resultaten worden uitgedrukt ten opzichte van het natuurlijke oestrogene hormoon 17 $\beta$ -oestradiol, als oestradiol equivalenten (ng EEQ/l). Hiertoe wordt bij elke serie analyses een calibratiecurve met 17 $\beta$ -oestradiol meegenomen. De ER-CALUX assay is uitgevoerd door BioDetectionSystems.

### EXTRACTIE BINNEN TEB

De afvalwatermonsters zijn direct na de monsternamen in behandeling genomen voor een XAD-extractie waarbij het water 1000 maal geconcentreerd wordt. Het afvalwater met het aanwezige zwevende materiaal is hierbij gedurende minimaal 48 uur geschud met een hars (XAD 4 en 8) waaraan de aanwezige organische microverontreinigingen binden. De hars is vervolgens gescheiden van het water en gedroogd aan de lucht, waarna de hars is geëluëerd met aceton. Vervolgens is de aceton door middel van destillatie vervangen door een klein volume water (EPA-medium). De extractieprocedure is uitgevoerd door het RIVM. Tot het moment van gebruik werden de extracten in het donker bij 5 °C in een koelcel opgeslagen.

**BIOASSAYS BINNEN TEB**

De extracten van het afvalwater in water zijn binnen 24 uur na bereiding getest met drie bioassays met verschillende testorganismen (zie tabel 3). In tabel 4 staan de geteste concentratierекsen.

**TABEL 3** OMSCHRIJVING VAN DE UITGEVOERDE BIOASSAYS

Bioassay	Testorganisme	Blootstellingsduur	Effect	Methode
Microtox	Bacterie	30 min	Remming van luminescentie	ISO 11348-3 (1998)
Alg plaattest	Alg	72 uur	Remming van de groei	ISO 8692 (1989)
Daphnia magna	Watervlo	48 uur	Immobiliteit	ISO 6341 (1996)

**TABEL 4** GETESTE CONCENTRATIEREEKSEN, UITGEDRUKT ALS CONCENTRATIEFACTOR (AANTAL MALEN DAT HET MONSTER IS GECONCENTREERD)

Bioassay	Influent	Effluent
Microtox	22,5x, 11,3x, 5,6x en 2,8x	90x, 45x, 22,5x en 12,3x
Alg en <i>Daphnia</i>	25x, 12,5x, 6,3x, 3,1x en 1,6x	200x, 100x, 50x, 25x en 12,5x

**BIOACCUMULATIEMETING BINNEN TEB**

De bioaccumulatiemetingen zijn uitgevoerd door middel van Solid Phase Membrane Extraction (SPME-extractie). Dit is een dun fiber met een coating van 100 µm poly(dimethylsiloxane) (PDMS). Dit materiaal bootst de opname van stoffen in organismen na en wordt daarom ook wel "biomimetic solid-phase microextraction" genoemd.

De extractie is in drievoud uitgevoerd. De fibers zijn in 250 ml monster op een magnetische roerder gedurende 24 uur in evenwicht gebracht met het effluent. Daarna zijn de fibers direct in de injector van een gaschromatograaf thermisch gedesorbeerd en geanalyseerd op een GC-MS. De geaccumuleerde stoffen zijn niet individueel geanalyseerd, maar het oppervlak onder de curve in het chromatogram is bepaald. Dit is een maat voor het totaal van potentieel bioaccumuleerbare stoffen in de influenten en effluenten.



## 3

## RESULTATEN

In dit hoofdstuk worden de resultaten van de diverse analyses weergegeven. De discussie is opgenomen in hoofdstuk 4.

## 3.1 ALGEMENE PARAMETERS

In tabel 5 staan de resultaten van de metingen van de algemene parameters en de metalen. Tevens is de hoeveelheid neerslag en het debiet vermeld. De resultaten van 6 april zijn door een communicatiefout komen te vervallen. N.B. Op 11 april zijn de 'bijzondere stoffen' alleen in het effluent gemeten en niet in het influent. De algemene parameters zijn echter zowel in het influent als in het effluent gemeten. Voor de volledigheid zijn voor de algemene parameters ook de gegevens in het influent vermeld.

Alle fysisch chemische parameters nemen duidelijk af. Onopgeloste delen worden niet of vrijwel niet meer aangetroffen in het effluent. Hetzelfde geldt voor het BZV en de metalen arseen, cadmium en kwik.

TABEL 5 ALGEMENE PARAMETERS (IN MG/L TENZIJ ANDERS VERMELD) EN METALEN (IN µG/L). - = NIET GEANALYSEERD

Monsterdatum:	Influent			Effluent		
	04-04	05-04	11-04	04-04	05-04	11-04
Neerslag (mm)	0,5	1	0	0,5	1	0
Debiet (m <sup>3</sup> )	4399	3439	2782	4399	3439	2782
BZV	220	270	460	<0,7	<0,7	0,7
CZV	525	685	845	23	26	29
Kjeldahl-stikstof (als N)	42	50	71	1,5	1,6	1,7
Nitriet (als N)	-	-	-	0,09	0,06	0,04
Nitraat (als N)	-	-	-	3,3	2,0	1,9
Ortho-fosfaat (als P)	-	-	-	0,13	0,14	0,14
Totaal fosfaat (als P)	12	15	15	0,13	0,14	0,15
Chloride	-	-	-	120	150	165
Onopgeloste bestanddelen	320	340	370	0,6	0,0	0,0
Arseen	<5	<5	<5	<0,4	<0,4	<0,4
Cadmium	<10	<10	<10	0,02	0,02	<0,02
Chroom	<10	<10	<10	<0,5	2,5	1,2
Koper	150	180	210	0,85	4,7	0,79
Kwik	0,08	0,18	<0,05	<0,01	0,01	<0,01
Nikkel	<10	<10	<10	3,6	4,6	4,6
Lood	20	10	10	1,3	1,2	1,1
Zink	250	210	200	50	41	57

### 3.2 PAK'S

In tabel 6 zijn de PAK concentraties weergegeven zoals die in het huidige onderzoek zijn gemeten. In het influent zijn PAK concentraties tot enkele µg/l aangetoond, in het effluent zijn PAK's vrijwel niet meer aantoonbaar. Alleen naftaleen, acenaftaleen en anthraceen zijn incidenteel aangetoond in het effluent.

**TABEL 6** PAK CONCENTRATIES IN µG/L. BIJ BEREKENING VAN DE SOM ZIJN WAARDEN ONDER DE DETECTIELIMIET BIJEN BESCHOUWING GELATEN. INDIEN ALLE WAARDEN ONDER DE DETECTIELIMIET WAREN ZIJN DE DETECTIELIMIETEN OPGETELD

Monsterdatum:	Influent		Effluent			
	04-04-06	05-04-06	04-04-06	05-04-06	06-04-06	11-04-06
Naftaleen	0,38	0,44	0,60	<0,18	<0,21	<0,08
Acenaftaleen	<0,14	<0,13	0,13	<0,12	<0,13	<0,11
Acenafteen	<0,10	<0,07	<0,05	<0,10	<0,07	<0,05
Fluoreen	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Fenanthreen	0,52	<0,13	<0,06	<0,02	<0,04	<0,05
Anthraceen	0,06	<0,04	<0,02	<0,01	0,03	<0,01
Fluorantheen	0,37	0,23	<0,02	<0,01	<0,01	<0,02
Pyreen	0,25	0,16	<0,03	<0,01	<0,03	<0,01
Benz(a)anthraceen	0,08	0,02	<0,01	<0,03	<0,03	<0,01
Chryseen	0,08	0,03	<0,01	<0,02	<0,02	<0,01
Benzo(b)fluorantheen	0,11	<0,02	<0,06	<0,03	<0,04	<0,02
Benzo(k)fluorantheen	0,04	0,01	<0,02	<0,01	<0,01	<0,01
Benzo(a)pyreen	0,06	0,03	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Dibenz(a,h)anthraceen	<0,02	<0,02	<0,02	<0,01	<0,02	<0,01
Benzo(ghi)peryleen	0,06	<0,03	<0,05	<0,02	<0,05	<0,02
Indeno(1,2,3cd)pyreen	0,08	<0,02	<0,03	<0,02	<0,02	<0,02
Som PAK's (16)	2,1	0,92	0,73	<0,65	0,03	<0,49
Som PAK's (10)	1,7	0,76	0,60	<0,33	0,03	<0,24

### 3.3 FTALATEN

In tabel 7 worden de resultaten van de ftalaatanalyses weergegeven.

Di(2-ethylhexyl)ftalaat (DEHP) en di-n-octylftalaat (DNOP) worden als som weergegeven. Deze stoffen lijken erg op elkaar en zijn chromatografisch niet te scheiden. Het is echter bekend dat het gebruik van n-octylftalaat slecht enkele procenten bedraagt van dat van DEHP. De somparameter zal vermoedelijk dan ook voornamelijk uit DEHP bestaan.

TABEL 7 FTALAAAT CONCENTRATIES IN G/L. BIJ BEREKENING VAN DE SOM ZIJN WAARDEN ONDER DE DETECTIELIMIET BUITEN BESCHOUWING GELATEN. INDIEN ALLE WAARDEN ONDER DE DETECTIELIMIET WAREN ZIJN DE DETECTIELIMIETEN OPGETELD

Monsterdatum:	Influent		Effluent			
	04-04-06	05-04-06	04-04-06	05-04-06	06-04-06	11-04-06
Butylbenzylftalaat	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Dibutylftalaat	1,4	1,8	<1	<1	<1	<1
Dicyclohexylftalaat	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Diethylftalaat	4,5	6,4	<1	<1	<1	<1
Diisobutylftalaat	5,3	31	<1	<1	<1	<1
Dimethylftalaat	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Dipentylftalaat	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Dipropylftalaat	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Di(2-ethylhexyl)ftalaat / di-n-octylftalaat (som)	17	18	<1	<1	<1	3,6
Som ftalaten (9)	28	57	<9	<9	<9	3,6

In het influent zijn vijf verschillende ftalaten aangetroffen, te weten dibutylftalaat (DBP), diethylftalaat (DEP), diisobutylftalaat (DIBP) en di(2-ethylhexyl)ftalaat / di-n-octylftalaat (DEHP/DNOP) als som. In het effluent zijn ftalaten niet meer aantoonbaar, met uitzondering van DEHP/DNOP op 11 april.

### 3.4 HORMOONVERSTORING

De resultaten van de ER-calux assay staan in tabel 8. De resultaten worden uitgedrukt in 17 beta oestradiol equivalenten (EEQs).

TABEL 8 RESULTATEN ER-CALUX ASSAY UITGEDRUKT IN NG EEQ/L. ELK MONSTER IS IN DRIEVOUD GEMETEN

Monsterdatum:	Influent		Effluent			
	04-04-06	05-04-06	04-04-06	05-04-06	06-04-06	11-04-06
EEQ (ng/l)	12,4	12,9	0,26	0,50	0,28	0,15
Standaarddeviatie (%)	5,2	2,9	5,1	9,5	10,2	5,4

In het influent is de oestrogene activiteit circa 12 ng EEQ/l, in het effluent in alle gevallen minder dan 0,5 ng EEQ/l.

### 3.5 GENEESMIDDELEN

In tabel 9 zijn de resultaten van de geneesmiddelenanalyses weergegeven. Middelen die niet zijn aangetroffen zijn niet in de tabel weergegeven. De detectielimiet van deze middelen varieerde tussen de 0,01 en 0,50 µg/l. In het influent lag de detectiegrens voor de meeste middelen tussen 0,05 – 0,10 µg/l en in het effluent veelal tussen de 0,01 – 0,05 µg/l. Op 11 april was de detectielimiet voor enkele middelen, waaronder ibuprofen, indomethacine, naproxen en sulfamethoxazol, wat verhoogd (0,15 – 0,30 µg/l).

In het influent zijn de volgende stoffen aangetroffen: het anti-epilepticum carbamazepine, de analgetica (pijnstillers) diclofenac, ibuprofen en naproxen, de hart- en vaatmiddelen gemfibrozil en metoprolol en de antibiotica sulfamethoxazol en trimethoprim. Ook zijn hoge concentraties coffeïne aangetroffen. Dit is een bestanddeel van koffie maar wordt ook toegevoegd aan diverse geneesmiddelen om de opname in het maag-darmkanaal te verhogen. In effluent zijn ibuprofen en coffeïne niet meer aantoonbaar.

TABEL 9 RESULTATEN GENEESMIDDELENANALYSES IN µG/L

Monsterdatum:	Influent		Effluent			
	04-04-06	05-04-06	04-04-06	05-04-06	06-04-06	11-04-06
Coffeïne	100	130	<0,05	<0,05	<0,05	<0,10
Carbamazepine	0,21	0,33	0,30	0,23	0,39	0,46
Diclofenac	0,23	0,30	0,25	0,28	0,29	0,37
Ibuprofen	2,9	4,4	<0,05	<0,05	<0,10	<0,15
Naproxen	1,9	2,6	0,14	0,14	0,16	<0,20
Gemfibrozil	0,77	0,93	0,19	0,20	0,24	0,25
Metoprolol	2,4	0,38	2,3	2,0	2,3	2,4
Sulfamethoxazol	0,20	0,31	<0,01	0,05	<0,10	<0,15
Trimethoprim	<0,20	<0,05	0,17	0,14	0,32	0,79

### 3.6 (INDICATOREN VOOR) PATHOGENEN

De onderzochte bacteriologische parameters zijn geen enkele keer aangetroffen, dat wil zeggen de concentraties *E. coli* en intestinale enterococci in het effluent waren <0 k/ml (n=4) en de concentraties f-specifieke RNA-fagen <0,1 pve/ml (n=2) (k/ml = kolonievormende eenheden per ml, pve/ml = plaque vormende eenheden per ml).

### 3.7 BREDE SCREENING ONBEKENDE STOFFEN

In bijlage 2 is aangegeven welke stoffen er in de brede screening naar onbekende stoffen door middel van LC-DAD screening semi-kwantitatief zijn onderzocht. Het betreft met name bestrijdingsmiddelen. In influent en effluent is géén van deze stoffen aangetroffen. Ook zijn er in zowel influent als effluent géén andere pieken in de chromatogrammen waargenomen.

### 3.8 TOTAAL EFFLUENT BEOORDELING - BIOASSAYS

In tabel 10 worden de resultaten van de bioassays weergegeven. De resultaten worden uitgedrukt als concentratiefactor. Zo betekent een  $ECf_{50}$  van 100 dat het monster na 100 keer concentreren 50% effect geeft. Hoe lager de  $ECf_{50}$ , hoe toxischer het monster is (er hoeft namelijk minder geconcentreerd te worden om 50% effect te bereiken).

NB. Door een afwijkende bemonsteringswijze zijn de monsterdata een dag eerder dan bij de overige analyses (zie §2.3).

Bij de extractie van de influenten bleef er veel zwevend materiaal achter op de hars. Vermoedelijk zijn daardoor niet alle aan de hars gebonden stoffen geëluëerd. De resultaten van het influent geven daarom waarschijnlijk een onderschatting van de werkelijke toxiciteit.

**TABEL 10** RESULTATEN VAN DE ACUTE BIOASSAYS NA XAD EXTRACTIE. TEVENS IS HET 95% BETROUWBAARHEIDSINTERVAL AANGEGEVEN.  $EC_{50}^f$  = EFFECTCONCENTRATIE WAARBIJ 50% VAN DE TESTORGANISMEN EFFECT ONDERVINDT, UITGEDRUKT ALS CONCENTRATIEFACTOR. NOEC = NO OBSERVED EFFECT CONCENTRATION, DAT WIL ZEGGEN DE HOOGSTE CONCENTRATIE WAARBIJ NOG GEEN EFFECTEN ZIJN WAARGENOMEN

Bioassay	Monsterdatum: Parameter	Influent		Effluent			
		03-04-06	04-04-06	03-04-06	04-04-06	05-04-06	10-04-06
Microtox	$EC_{50}^f$	< 2,8	< 2,8	57	50	41	52
	95% b.i.			54 - 59	49 - 52	38 - 44	49 - 56
Algen	NOEC	< 1,6	< 1,6	12,5	12,5	12,5	12,5
	$EC_{50}^f$	< 1,6	< 1,6	41	24	29	32
	95% b.i.			39 - 74	21 - 27	19 - 95	29 - 40
Watervlo	NOEC	< 1,6	< 1,6	100	100	< 1,6	12,5
	$EC_{50}^f$	1,6	< 1,6	106	> 200	< 1,6	19
	95% b.i.	1,0 - 1,9		89 - 126			16 - 22

Ondanks de onderschatting is het influent erg toxisch: de acute  $EC_{50}$  (de concentratie waarbij 50% van de testorganismen bij kortdurende blootstelling effect ondervindt) is in alle gevallen lager dan 2,8 keer concentreren. Het influent is niet ongeconcentreerd getest.

Het effluent is veel minder toxisch. De effecten in de Microtoxtest (bacteriën) en de algengroeiëremmingstest zijn zeer constant. In de Microtoxtest ligt de  $EC_{50}$  bij ongeveer 50 keer concentreren, bij de alg bij ongeveer 30 keer concentreren. Dit betekent dat de algentest iets gevoeliger is dan de Microtoxtest (men hoeft minder te concentreren om 50% effect te krijgen). Bij de watervlooiën zijn de verschillen op de vier monstertijdstippen zeer groot. De  $EC_{50}$  varieert van minder dan 1,6 keer concentreren tot meer dan 200 keer.

### 3.9 TOTAAL EFFLUENT BEOORDELING - BIOACCUMULATIE

De resultaten van de SPME metingen staan in tabel 11. De bijbehorende chromatogrammen staan in bijlage 3.

Uit tabel 11 en de chromatogrammen in bijlage 3 blijkt dat de concentraties in het effluent duidelijk zijn afgenomen, maar dat er nog steeds stoffen aantoonbaar zijn.

TABEL 11 RESULTATEN VAN SPME-METINGEN UITGEDRUKT IN MMOL POTENTIEEL BIOACCUMULEERBARE STOFFEN PER L COATINGMATERIAAL. DE GETALLEN BETREFFEN HET GEMIDDELDE VAN DRIE METINGEN. TEVENS IS DE STANDAARDDEVIATIE WEERGEGEVEN

Monsterdatum:	Influent		Effluent			
	04-04-06	05-04-06	04-04-06	05-04-06	06-04-06	11-04-06
Potentieel bioaccumuleerbare stoffen	17,3	19,0	5,6	8,0	3,6	3,8
Standaarddeviatie (%)	1,8	2,3	0,7	2,7	0,2	0,8

### 3.10 EOX-METING NA REINING

In tabel 12 zijn de resultaten van de EOX metingen in het effluent vlak voor en na reiniging van het betreffende membraancompartiment weergegeven.

De EOX concentraties zijn laag, dat wil zeggen maximaal 2 µg/l. Na reiniging zijn de EOX gehalten niet verhoogd ten opzichte van EOX metingen op andere tijdstippen.

TABEL 12 RESULTATEN EOX-METINGEN IN HET EFFLUENT VLAK VOOR EN NA REINIGING VAN HET MEMBRAANCOMPARTIMENT IN MG/L

Monstertijdstip:	0 min	10 min	20 min	60 min
04-04-06	<1	<1	<1	1
11-04-06	<1	<1	<1	2

### 3.11 EERDERE METINGEN – EOX, METALEN, PAK'S, BESTRIJDINGSMIDDELEN EN PCB'S

De resultaten van eerdere metingen staan in bijlage 4. In deze paragraaf worden uitsluitend de belangrijkste resultaten genoemd. In tabel 13 worden deze samengevat en hieronder kort besproken.

#### EOX

EOX is uitsluitend in het effluent bepaald. In vier van de negen gevallen is een EOX concentratie van 1 µg/l gemeten, in één geval 2 µg/l en in de overige gevallen <1 µg/l.

#### METALEN

De metaalgehalten nemen duidelijk af in de zuivering. Cadmium en kwik worden in het effluent niet (meer) aangetroffen. Andere metalen zijn wel aangetoond. Koper, nikkel en zink zijn zelfs in elk monster aangetoond. De concentraties zijn laag, rond de enkele µg/l behalve zink met enkele tientallen µg/l.

#### PAK'S

In het influent zijn alle veertien gemeten PAK's aangetroffen, in concentraties van maximaal 1 µg/l. In het effluent werden vrijwel géén PAK's meer aangetroffen (detectielimiet 4 – 10 ng/l). Alleen naftaleen en fenantreen zijn beiden in twee van de negen metingen aangetroffen in concentraties net boven de detectielimiet.

#### BESTRIJDINGSMIDDELEN

De gemeten organochloor, organostikstof en organofosfor bestrijdingsmiddelen zijn op één uitzondering na in het geheel niet aangetoond in zowel influent als effluent (detectielimiet 0,003 – 0,15 µg/l). Alleen diazinon werd aangetoond in het effluent in drie van de negen metingen met een concentratie van 0,01 of 0,02 µg/l.

**PCB'S**

PCB's konden niet worden aangetoond in het influent en effluent (detectielimiet 3 – 7 ng/l).

**TABEL 13** ALGEMENE PARAMETERS EN OVERIGE PARAMETERS. CONCENTRATIES IN MG/L, METALEN EN PAK'S IN G/L. VOOR DE PAK'S ZIJN ALLEEN DE STOFFEN WEEGEGEVEN DIE IN HET EFFLUENT ZIJN AANGETROFFEN, VOOR DE OVERIGE PAK'S WORDT VERWEZEN NAAR BIJLAGE 4. HET AANTAL MONSTERS PER ANALYSE VERSCHILT TUSSEN DE 6 EN 30 (VOOR DETAILS ZIE BIJLAGE 4)

Monsterdatum:	Influent			Effluent		
	Gemiddeld <sup>1</sup>	minimum	maximum	Gemiddeld <sup>1</sup>	minimum	maximum
Debiet (m <sup>3</sup> /d)	4553	2437	10055	4232	2456	10055
BZV	295	130	810	0,7	<0,7	1,8
CZV	753	380	1730	25	10	38
Kjeldahl-stikstof (als N)	58	34	82	1,3	0,6	2,2
Nitriet (als N)	-	-	-	0,10	<0,02	0,41
Nitraat (als N)	0,4	<0,1	1,6	2,6	0,7	6,0
Ortho-fosfaat (als P)	7,2	3,8	11	0,53	0,13	1,8
Totaal fosfaat (als P)	15	6,2	55	0,55	0,14	1,8
Chloride	-	-	-	177	96	215
Onopgeloste bestanddelen	419	170	1800	0,3	0,0	1,4
EOX	-	-	-	0,9	<1,0	2,0
Arseen	<10	<10	<10	0,25	<0,40	0,54
Cadmium	<10	<10	<10	<0,02	<0,02	<0,02
Chroom	23	<10	130	0,79	<0,50	1,3
Koper	221	310	120	2,2	0,73	3,9
Kwik	0,34	<0,05	1,3	<0,01	<0,01	<0,01
Nikkel	21	<10	70	5,4	1,7	11
Lood	26	<10	70	1,1	<0,30	2,7
Zink	314	160	700	26	18	35
Naftaleen	0,66	0,23	1,0	0,004	0,009	0,012
Fenanthreen	0,21	0,10	0,54	0,003	0,004	0,008

<sup>1</sup> Bij berekening van gemiddelde waarden van een serie monsters waarvan een deel van de resultaten zich beneden de detectielimiet bevindt is gebruik gemaakt van de formule:  $X_i = ((100-A) / 100) * \text{detectielimiet}$   
 Waarbij  $X_i$  de fictieve concentratie beneden de detectielimiet is en A het percentage monsters dat een resultaat beneden de detectielimiet opleverde. Indien de detectielimiet niet constant was is gerekend met het gemiddelde van de detectielimieten binnen de serie.

# 4

## DISCUSSIE

### 4.1 ALGEMEEN

Op basis van de algemene parameters wordt geconcludeerd dat de MBR-installatie tijdens het onderzoek normaal heeft gefunctioneerd. De concentraties in het influent vertonen een correlatie met het debiet: bij een laag debiet zijn de concentraties het hoogst. Alle fysisch chemische parameters zijn duidelijk afgenomen in het effluent.

Opvallend is dat op 4 april onopgeloste delen zijn aangetoond in het effluent (0,6 mg/l). Dit wordt niet verwacht na membraanfiltratie en zou mogelijk op een kapot membraan kunnen duiden. Uit bijlage 4 blijkt dat er ook op andere monstertijdstippen met enige regelmaat onopgeloste delen worden aangetoond in het effluent. De concentraties zijn laag, dat wil zeggen <0,2 mg/l met een uitschieter naar 1,4 mg/l. Navraag bij het laboratorium leert dat normaal de rapportagegrens 0,8 mg/l is. Op verzoek van het waterschap rapporteert het laboratorium in het geval van Varsseveld wel de lage waarden van <0,8 mg/l. Deze zijn echter niet echt betrouwbaar en er moet dan ook niet te veel waarde aan gehecht worden. De uitschieter van 1,4 mg/l is mogelijk veroorzaakt door wat vuil aan fles of aan de monsterschep en wordt als een uitbijter beschouwd.

### 4.2 BIJZONDERE STOFFEN IN HET EFFLUENT

In dit onderzoek zijn een groot aantal stoffen onderzocht die in meer of mindere mate bijzonder zijn. Van de onderzochte stoffen konden PCB's en bestrijdingsmiddelen al niet in het influent van de installatie worden aangetoond. Een aantal andere stoffen worden geheel of vrijwel geheel verwijderd in de installatie, zoals respectievelijk ftalaten en PAK's. Dit is te verklaren doordat deze stoffen goed binden aan slib. De PAK's die er toch doorkomen zijn de beter oplosbare PAK's, met name naftaleen.

In het effluent vindt men nog een enkele PAK, metalen (met uitzondering van cadmium en kwik), hormoonverstoring, geneesmiddelen en onbekende stoffen.

De ftalaten di(2-ethylhexyl)ftalaat (DEHP) en di n-octylftalaat (DNOP) zijn eenmalig aangetoond in het effluent in een concentratie van 3,6 µg/l. Dit is opmerkelijk omdat ftalaten sterk aan slib binden en daarom verwacht wordt dat ze worden tegengehouden door het membraan. In principe zou er sprake kunnen zijn van een lek in het membraan. In dat geval zouden echter onopgeloste delen moeten worden aangetoond en ook de concentraties van andere stoffen hoger moeten zijn. De concentratie onopgeloste delen bedroeg op 11 april echter 0,0 mg/l, de concentraties geneesmiddelen waren relatief hoog, maar niet extreem hoog en PAK's werden in het geheel niet aangetoond, terwijl de detectielimieten op die datum lager waren dan op andere dagen. Een lekkend membraan lijkt dus geen goede verklaring voor de aanwezigheid van ftalaten. 'Besmetting' met DEHP tijdens opwerking en/of analyse lijkt een logischere verklaring.



De metaalconcentraties zijn laag, in de ordegrrootte van enkele  $\mu\text{g/l}$  tot enkele tientallen  $\mu\text{g/l}$  voor zink. Het is bekend dat opgeloste metalen de membranen kunnen passeren. Enkele metalen die goed binden aan slib worden in een MBR beter verwijderd dan in conventionele zuiveringen omdat een MBR vrijwel al het slib verwijdert. Opgeloste metalen, zoals met name nikkel, worden net als in een conventionele rwzi nauwelijks verwijderd in een MBR.

De hormoonverstorende activiteit in het effluent blijft in alle gevallen  $<0,5$  ng EEQ/l en is daarmee laag (zie §4.5). Uit eerder onderzoek is bekend dat de hormoonverstorende activiteit van effluents in de ER-calux assay vrijwel geheel verklaard kan worden door de aanwezigheid van de natuurlijke vrouwelijke hormonen oestron en in mindere mate 17 beta oestradiol (STOWA, 2006).

Binnen de groep van geneesmiddelen zijn er grote verschillen in concentraties in het effluent. De meeste concentraties blijven onder detectielimiet, of indien de middelen worden aangetoond gaat het om enkele tienden van  $\mu\text{g/l}$ . Een uitzondering is de bètablokker metoprolol. Dit veel gebruikte middel is in concentraties van ruim  $2 \mu\text{g/l}$  aangetroffen in het effluent.

Uit de Totaal Effluent Beoordeling blijkt dat er in het effluent nog andere stoffen dan de bovengenoemde aanwezig zijn. Dit blijkt duidelijk uit de chromatogrammen van de SPME-meting. Ook is er toxiciteit aangetoond in de bioassays. De stoffen die geëxtraheerd worden met de SPME-extractie zijn met name stoffen met een  $\log K_{ow}$  tussen de 2 en de 6 (mondelinge mededeling Pim Leonards, RIVO). De chromatogrammen vertoonden enige verschillen tussen de monsterdata. Opvallend is de toxiciteit voor watervlooiën zeer grote verschillen tussen de monsterdata vertoond. Een goede verklaring hiervoor is niet gevonden.

Welke onbekende stoffen aanwezig zijn blijft moeilijk te voorspellen. Zij worden in ieder geval niet aangetoond door middel van de EOX-meting of de LC-DAD screening.

In tabel 14 wordt een overzicht gegeven van de concentratieranges in influent en effluent en de zuiveringsrendementen, voor zover te berekenen en voor zover relevant.

TABEL 14 ZUIVERINGSRENDEMENT (%) EN AANGETROFFEN CONCENTRATIERANGES

	Rendement 04-04-06	Rendement 05-04-06	Conc. range Influent (n=2)	Conc. range Effluent (n=4)	Eenheid
Som PAK's (10)	64,7	>77,6	0,76 - 1,7	0,03 - 0,60	$\mu\text{g/l}$
Naftaleen	<0	>59,1	0,38 - 0,44	<0,08 - 0,60	$\mu\text{g/l}$
Som ftalaten	>82,1	>91,2	28 - 57	<9	$\mu\text{g/l}$
Som DEHP/DNOP	>94,1	>94,4	17 - 18	<1	$\mu\text{g/l}$
ER-calux	97,9	96,1	12,4 - 12,9	0,15 - 0,50	ng EEQ/l
Geneesmiddelen (range)	<0 - >99,9	<0 - >99,9	<0,05 - 4,4	<0,01 - 2,4	$\mu\text{g/l}$
Toxiciteit Microtox	>95,1	>94,4	<2,8	41 - 57	concentratiefactor
Toxiciteit algen	>96,1	>93,3	<1,6	24 - 41	concentratiefactor
Toxiciteit daphnia	>98,5	>99,2	<1,6 - 1,6	<1,6 - >200	concentratiefactor
SPME	67,6	57,9	17,3 - 19,0	3,6 - 8,0	mmol/l coating

In de tabel zijn veel 'groter dan' waarden opgenomen. Dit komt omdat in het effluent de concentraties in veel gevallen onder de detectielimiet lagen. Verder valt op dat voor naftaleen en geneesmiddelen zeer grote verschillen in het zuiveringsrendement bestaan. In sommige gevallen is er zelfs sprake van een toename van de concentratie. Dit duidt op variaties in gehalte in de tijd.

Het verwijderingsrendement voor hormoonverstorende stoffen valt in de range van eerdere onderzoeken, maar is wat aan de lage kant. Dit hangt samen met de relatief lage influent-concentratie, waardoor het rendement lager uitvalt.

Van de geneesmiddelen die in het influent zijn aangetoond worden er een aantal goed verwijderd, te weten ibuprofen, naproxen sulfamethoxazol en coffeine. Gemfibrozil wordt redelijk verwijderd maar carbamazepine, diclofenac en metoprolol vrijwel niet. Opvallend is dat trimethoprim niet in het influent is aangetoond maar wel in het effluent. Theoretisch is het mogelijk dat een geneesmiddel in het influent in gebonden vorm (bijvoorbeeld gegluconideerd) aanwezig is en in de zuivering weer wordt omgezet naar de uitgangsstof. Trimethoprim wordt echter voor 80% onveranderd uitgescheiden (CVZ, 2006) dus deze verklaring is voor trimethoprim niet erg waarschijnlijk.

De concentraties potentieel bioaccumuleerbare stoffen in het effluent zijn duidelijk lager dan in het influent maar toch worden nog steeds stoffen aangetoond. De chromatogrammen van de influenten zijn erg vergelijkbaar, terwijl die van het effluent wat meer verschillen vertonen. Opvallend zijn twee pieken rond de 7,5 minuten retentietijd die in elk chromatogram van de effluenten terug te vinden zijn. Ook in het influent zijn deze pieken aanwezig maar minder uitgesproken.

#### 4.3 VERGELIJKING MET EUROPESE NORMEN

Er zijn geen (indicatoren) voor pathogenen aangetoond. De normen voor *E. coli* en intestinale enterococci uit de nieuwe Europese Zwemwaterrichtlijn worden dus in alle gevallen gehaald.

Een aantal gemeten stoffen zijn prioritair uit de Kader Richtlijn Water, te weten enkele metalen en PAK's, de ftalaat DEHP en enkele bestrijdingsmiddelen. In tabel 4.2 wordt een vergelijking gemaakt tussen de normen voor inlandse wateren en de in het effluent aangetroffen concentraties metalen en DEHP. Voor metalen zijn ook de metingen uit eerder onderzoek meegenomen. De PAK's en bestrijdingsmiddelen die als prioritair stof zijn aangemerkt zijn hier buiten beschouwing gelaten omdat deze niet aantoonbaar waren in het effluent. De norm van cadmium is afhankelijk van de hardheid van het water. In de tabel is de laagste norm (voor zacht water) opgenomen.

TABEL 15 VERGELIJKING VAN DE CONCENTRATIES PRIORITAIRE STOFFEN IN HET EFFLUENT MET DE VOORLOPIGE NORMEN UIT DE KRW VOOR INLANDSE WATEREN (JAARGEMIDDELDE EN PIEKCONCENTRATIES). CONCENTRATIES IN  $\mu\text{G/L}$ . \* = UITBIJTER

	Norm KRW		Effluent		
	Jaar gemiddelde	Max. Acceptabele Conc.	Gemiddeld	Minimum	Maximum
Cadmium	0,08	0,45	<0,02	<0,02	0,02
Kwik	-	0,07	<0,01	<0,01	0,01
Nikkel	1,7	-	5,2	1,7	11
Lood	0,4	2	1,1	<0,30	2,7
Di(2-ethylhexyl)ftalaat (DEHP)	1,3	-	<1	<1	3,6*

De voorgestelde KRW-normen voor nikkel en lood zijn punt van discussie en zullen zeer waarschijnlijk veranderen. Vooralsnog zijn hogere normen voorgesteld, maar vermoedelijk zullen deze in een latere fase weer naar beneden bijgesteld worden (persoonlijke mededeling Martien Jansen, RIVM).

Uit tabel 15 blijkt dat de concentraties nikkel en lood in het effluent de voorlopige KRW norm voor oppervlaktewater ongeveer een factor drie overschrijden. In het licht van de veranderende norm en indien rekening wordt gehouden met een verdunningsfactor naar het oppervlaktewater, dan mag verwacht worden dat de bijdrage van het effluent van de MBR niet tot normoverschrijding in het oppervlaktewater zal leiden.

#### 4.4 VORMING VAN GECHLOREERDE STOFFEN DOOR REINIGING MET HYPOCHLORJET

Uit de literatuur is bekend dat hypochloriet kan leiden tot potentieel bioaccumuleerbare gechloreerde verbindingen na reactie met organisch stof. Deze verbindingen zijn echter goed afbreekbaar en leiden niet tot een verhoogde toxiciteit in het effluent (Johnson *et al.*, 2006).

In de MBR Varsseveld blijkt de reiniging met hypochloriet in ieder geval tot 60 minuten na het reinigen niet tot verhoogde gehalten in het effluent te leiden: de gemeten gehalten na reiniging zijn vergelijkbaar met de eerder gemeten gehalten. Dit lijkt goed verklaarbaar omdat al het spoelwater na reiniging met hypochloriet wordt teruggeleid naar de beluchtingstank. Eventueel gevormde gechloreerde verbindingen krijgen daar weer de gelegenheid om af te breken. Bovendien moeten de stoffen ook weer de membranen passeren. Opvallend is echter wel dat de hoogste gehalten na 60 minuten gemeten zijn, terwijl na 10 en 30 minuten geen EOX kon worden aangetoond. Wellicht dat de grootste piek na 60 minuten nog niet gepasseerd is. De gemiddelde hydraulische doorstroomtijd in de voordennitrificatietank en het omloopsysteem bedragen respectievelijk 20 en 60 minuten. Er wordt daarom aanbevolen om de meting nogmaals uit te voeren met in ieder geval een meting rond de 80 minuten na reiniging.

Vooralsnog kan geconcludeerd worden dat reiniging met hypochloriet niet tot verhoogde gehalten gechloreerde verbindingen in het effluent van de MBR-installatie lijkt te leiden, maar om hierover meer uitsluitsel te kunnen geven zijn aanvullende metingen gewenst.

## 4.5 VERGELIJKING MET ANDERE ONDERZOEKEN

### HORMOONVERSTORING

In tabel 16 wordt de hormoonversturende activiteit in de ER-calux vergeleken met metingen bij twee andere MBR-installaties, een nageschakelde MBR-installatie en enkele andere waterzuiveringsinstallaties (STOWA, 2006). Bij de nageschakelde technieken is het effluent van de nabezinktank het influent voor de MBR-installatie of het filter.

Bij de vergelijking moet wel opgemerkt worden dat de gebruikte extractiemethode verschillend is voor beide onderzoeken: in het huidige onderzoek is een vloeistof-vloeistof extractie uitgevoerd, terwijl in STOWA (2006) een vaste fase extractie is uitgevoerd. Theoretisch leidt een vloeistof-vloeistof extractie tot een hogere activiteit.

Uit tabel blijkt dat de activiteit in het influent van Varsseveld relatief laag is, terwijl de concentratie in het effluent tussen die van de twee andere MBR-installaties in ligt. Ook het zuiveringsrendement is vergelijkbaar.

**TABEL 16** VERGELIJKING VAN DE RESULTATEN ER-CALUX ASSAY (IN NG EEQ/L) VAN HET HUIDIGE ONDERZOEK MET GEGEVENS UIT STOWA (2006).  
N.B. = NIET BEPAALD

	Influent	Effluent Nabezinktank	Effluent Installatie	Rendement (%)
MBR Varsseveld	12,4 – 12,9	-	0,15 - 0,50	96,1 – 97,9
MBR rwzi A	42,0 – 49,5	-	0,61 – 1,6	96,2 – 98,8
MBR rwzi B	52,5 – 71,0	-	0,09 – 0,16	99,7 – 99,9
Nageschakelde MBR	-	0,43 – 0,93	0,06 – 0,10	79,1 – 93,5
Conventioneel	9,1 – 71,0	0,18 - 5,2	n.v.t.	89,7 – 98,0
Na zandfiltratie	n.b.	0,43 – 5,1	0,20 – 3,4	n.b.
Na zand- en actief kool filtratie	n.b.	0,85 – 0,96	0,21 – 0,37	n.b.

### GENEESMIDDELEN

De meetgegevens van geneesmiddelen zijn beperkt. Voor zover bekend zijn niet eerder geneesmiddelen gemeten bij een MBR-installatie. In tabel 17 worden de geneesmiddelen gehalten in het effluent van de MBR vergeleken met metingen bij diverse rwzi's (RIZA, 2003) en bij een rwzi in Apeldoorn (Grontmij, 2004). In Apeldoorn is na het effluent van de conventionele zuivering een pilot met een actief kool filter geplaatst, gevolgd door nanofiltratie. In de tabel zijn alleen die geneesmiddelen weergegeven die in het effluent zijn aangetoond in het effluent in Varsseveld en Apeldoorn. In beide studies is dezelfde meetmethode gebruikt. In de RIZA studie zijn meer middelen gemeten en zijn andere meetmethoden gebruikt.

**TABEL 17** GEHALTEN GENEESMIDDELEN IN EFFLUENT IN µG/L. ALLEEN DE MIDDELEN DIE IN HET EFFLUENT IN VARSSEVELD EN APELDOORN ZIJN AANGETROFFEN ZIJN WEERGEGEVEN

Effluent van: Parameter	Varsseveld	RIZA (2003)	Apeldoorn	Actief kool filter	Nanofiltratie
	MBR N=4	Conventioneel N=6	Conventioneel N=2		
Carbamazepine	0,23 - 0,46	0,33 - 1,0	0,29 – 0,31	0,09 – 0,12	0,08 – 0,10
Diclofenac	0,25 – 0,37	0,42 – 0,89	0,08 – 0,12	0,05 – 0,07	0,02 – 0,03
Naproxen	0,14 – 0,16 (<0,20)	0,15 – 1,3	0,14 – 0,17	0,07 – 0,11	0,03 – 0,03
Gemfibrozil	0,19 – 0,24	0,25 – 1,2	0,23 – 0,33	0,15 – 0,21	0,04 – 0,05
Metoprolol	2,0 - 2,4	0,32 – 0,99	0,48 – 0,51	0,10 – 0,18	0,06 – 0,07
Sulfamethoxazol	<0,01 - <0,15 (0,05)	0,06 - 0,13	0,03 – 0,03	0,05 – 0,06	0,02 – 0,02
Trimethoprim	0,14 - 0,79	0,08-0,14	0,11 – 0,12	<0,02 – 0,02	<0,02 - 0,02

Alle middelen die in Varsseveld zijn aangetoond in het effluent zijn ook aangetoond in het effluent in Apeldoorn en in de rwzi's uit RIZA (2003). Uit tabel 16 blijkt dat de concentraties in het effluent van de MBR voor de meeste middelen binnen de ranges ligt zoals aangetoond in het effluent van de conventionele rwzi's. Het gehalte trimethoprim ligt in Varsseveld hoger dan de andere onderzoeken. Opvallend echter is dat het gehalte metoprolol in Varsseveld veel hoger is dan in Apeldoorn. Dit middel wordt vrijwel niet verwijderd in de MBR (zie §3.5).

Actief koolfiltratie en nanofiltratie zijn als nageschakelde techniek in staat om geneesmiddelen verder te verwijderen. Dit geldt ook voor metoprolol (dat in de MBR-installatie nauwelijks wordt verwijderd).

### TOTAAL EFFLUENT BEOORDELING

Op dit moment zijn er nog te weinig resultaten van Totaal Effluent Beoordeling met concentraten om een goede vergelijking te kunnen maken. Concentratie van de effluents wordt onder andere toegepast vanwege het voorkomen van storende factoren in het effluent waardoor de uitkomsten van toxiciteitstesten worden beïnvloed. Deze storende factoren kunnen bestaan uit overschrijdingen van randvoorwaarden van de testen (pH, ammonium, chloride, geleidbaarheid) of uit afwijkende ionensamenstellingen in het effluent. De toegepaste extractiemethode, de XAD-extractie, extraheert en concentreert de organische fractie uit het effluent. Het voordeel is dat de storende factoren geen rol meer spelen. Door extractie wordt de detectielimiet verlaagd en wordt de toxiciteitsmeting gevoeliger. Dit is met name van belang bij effluents met een relatief lage toxiciteit maar wel een groot debiet. De totale vracht aan toxiciteit die naar het water gaat kan in zo'n geval zeker relevant zijn en zou anders niet gemeten kunnen worden. Bij de prioritering van de aanpak van bronnen is dit van belang. Het voordeel van TEB is dat dit nu kan met een uniforme parameter (toxiciteitsvracht) in plaats van met verschillende soorten stoffen. Nadelen van extractie zijn dat de extractie-efficiëntie van elke afzonderlijke stof in het effluent zal verschillen en in ieder geval kleiner dan 100% zal zijn, én dat anorganische stoffen waaronder metalen niet worden meegenomen (Roex *et al.*, 2005).

Bij conventionele zuiveringen zijn tot op heden  $EC_{50}$  gemeten van 29 – 121 in de Microtoxtest (gemiddeld 75; n=9), 53 – 73 in de algentest (gemiddeld 62; n=3) en 45- 49 in de watervlooiëntest (gemiddeld 47; n=2) (persoonlijke mededeling dhr. Roex, RIZA). Bij een MBR-installatie werd niet eerder de toxiciteit gemeten. Wel werd in een eerder onderzoek in het effluent van een nageschakelde MBR-installatie de toxiciteit van een XAD-concentraat in de Microtoxtest bepaald. Hier werd een  $EC_{50}$  van 96 keer concentreren gemeten (Roex *et al.*, 2005). De gemeten  $EC_{50}$  in de Microtoxtest vallen voor het effluent van binnen deze ranges en mogen als normaal mogen worden beschouwd. De toxiciteit van het effluent van Varsseveld voor algen lijkt relatief hoog vergeleken bij conventionele zuiveringen. Het aantal metingen is echter zeer beperkt.

Opvallend is dat de resultaten voor watervlooiën sterk verschillen tussen de monsterdata. Dit verschijnsel is wel eens eerder waargenomen bij TEB van bedrijfsafvalwater, maar tot nu toe niet bij rwzi-effluent (persoonlijke mededeling dhr. Roex, RIZA). Een verklaring hiervoor is niet gevonden.

De toxiciteit in de watervlooiëntest kan niet verklaard worden op basis van de SPME gegevens. De concentratie potentieel bioaccumuleerbare stoffen, zoals gemeten met de SPME-fiber, vormt een indicatie voor narcotische toxiciteit. De kritische grens voor acute narco-

tische effecten op de watervlo *Daphnia magna* ligt op 42 mmol Potentieel Bioaccumuleerbare Stoffen (PBS) / liter coatingsmateriaal (Parkerton *et al.*, 2001). In het huidige onderzoek is maximaal 8 mmol PBS per liter coatingmateriaal aangetoond. Op basis van deze bevinding zou geen acute toxiciteit verwacht worden voor de watervlo *Daphnia magna*. De kritische grens voor chronische effecten ligt op 10 mmol PBS / liter coatingsmateriaal (Parkerton *et al.*, 2001). Dit betekent dat ook geen chronische effecten voor *Daphnia magna* verwacht worden. Voor de overige testorganismen is de kritische grens voor effecten niet bekend.

Ook voor SPME-metingen in rwzi-effluent is het vergelijkingmateriaal beperkt. In eerdere metingen bij drie rwzi's werden concentraties van 1-2 mmol PBS / liter coatingsmateriaal aangetroffen (Roex *et al.*, 2003). In het huidige onderzoek zijn veel hogere concentraties (3,6 – 8,0 mmol PBS/ liter coatingsmateriaal aangetroffen. Dit betekent dat er relatief veel potentieel bioaccumuleerbare stoffen zijn aangetroffen in het effluent van de MBR-installatie in Varsseveld.

In het najaar van 2006 zal bij een groot aantal rwzi's de toxiciteit voor en na verschillende nageschakelde technieken gemeten worden. Na verwachting levert dit veel vergelijkingsmateriaal op.

# 5

## CONCLUSIE

In het influent van de MBR-installatie zijn metalen, PAK's, ftalaten, hormoonverstoring, geneesmiddelen, toxiciteit en potentieel bioaccumuleerbare stoffen aangetoond. PCB's en bestrijdingsmiddelen waren niet aantoonbaar in het influent.

Conform verwachting worden aan zwevend stof gebonden stoffen, zoals ftalaten en hogere PAK's, goed verwijderd.

Ook bijna alle andere stoffen worden goed verwijderd. In het effluent vindt men nog een enkele PAK, metalen (m.u.v. cadmium en kwik), hormoonverstoring, geneesmiddelen en onbekende stoffen. Incidenteel is het bestrijdingsmiddel diazinon aangetroffen in het effluent in een concentratie van maximaal 0,02 µg/l. De hormoonverstorende activiteit in het effluent, gemeten met de ER-calux assay, is gering, dat wil zeggen <0,5 ng EEQ/l.

In het influent zijn negen van de negenendertig onderzochte geneesmiddelen aangetroffen: het anti-epilepticum carbamazepine, de analgetica (pijnstillers) diclofenac, ibuprofen en naproxen, de hart- en vaatmiddelen gemfibrozil en metoprolol en de antibiotica sulfamethoxazol en trimethoprim. Ook zijn hoge concentraties coffeïne aangetroffen. Dit is een bestanddeel van koffie maar wordt ook toegevoegd aan diverse geneesmiddelen om de opname in het maag-darmkanaal te verhogen. In effluent zijn ibuprofen en coffeïne niet meer aantoonbaar. Zuiveringsrendementen voor geneesmiddelen zijn zeer wisselend van volledige verwijdering tot zelfs toename. Opvallend hoog (~2 µg/l) is het gehalte metoprolol, dat vrijwel niet wordt verwijderd in de MBR.

Het effluent was na concentreren toxisch voor bacteriën, algen en watervlooiën. De gemeten toxiciteit in de Microtoxtest mag als normaal worden beschouwd, terwijl de toxiciteit van het effluent voor algen relatief hoog lijkt vergeleken bij conventionele zuiveringen. Het aantal metingen is echter zeer beperkt. Opvallend is dat de resultaten voor watervlooiën sterk verschillen tussen de monsterdata. Een verklaring hiervoor is niet gevonden.

Er zijn potentieel bioaccumuleerbare stoffen aangetoond na extractie met een SPME-fiber. Deze extractie bootst de bioaccumulatie van vrij-opgeloste, biologisch beschikbare stoffen in organismen na. Stoffen die sterk bioaccumuleren in dieren, accumuleren ook sterk in de coating. De aangetroffen concentraties zijn enkele malen hoger dan in eerder onderzoek bij een zeer beperkt aantal rwzi's is aangetoond.

Er konden in het effluent géén *E. coli* bacteriën en intestinale enterococci worden aangetoond. Het effluent voldoet hiermee aan de nieuwe Europese Zwemwaterriichtlijn. Ook f-specifieke RNA-fagen, als indicator voor de aanwezigheid van virussen, konden niet worden aangetoond.

De concentraties nikkel en lood in het effluent overschrijden de voorlopige normen uit de Kader Richtlijn Water voor het oppervlaktewater. De mate van overschrijding is echter zodanig dat verwacht mag worden dat de bijdrage van het effluent van de MBR niet tot normoverschrijding in het oppervlaktewater zal leiden. Aan de voorlopige KRW-normen voor cadmium, kwik en di(2-ethylhexyl)ftalaat (DEHP) wordt wel voldaan. De overige prioritaire stoffen (enkele PAK's en bestrijdingsmiddelen) waren niet aantoonbaar in het effluent.

Reiniging met hypochloriet lijkt vooralsnog niet tot verhoogde gehalten gechloreerde verbindingen in het effluent van de MBR-installatie te leiden, maar om hierover meer uitsluitsel te kunnen geven zijn aanvullende metingen gewenst.



# 6

## REFERENTIES

CVZ (2006). Farmacotherapeutisch kompas. <http://www.cvzkompassen.nl/fk/>.

Johnson, I., J.A. Pickup & D. van Wijk (2006). A perspective on the environmental risk of halogenated by-products from uses of hypochlorite using a whole effluent toxicity based approach. *Environmental Toxicology and Chemistry* 25(4): 1171-1177.

Grontmij (2004). Adsorptieve- en nanofiltratie van effluent van RWZI Apeldoorn met het ANF-systeem. Resultaten van het pilotonderzoek. Voorstellen voor optimalisatie en kostenreductie. In opdracht van Waterschap Veluwe. Grontmij, de Bilt.

Parkerton, T., D. Letinske, Febbi, D. Dzamba, M. Connely, D. Winklemann & D. Peterson (2001). Biometric extraction as a cost-effective analytical tool for determining the aquatic toxicity hazard of complex petroleum products. *Proceedings SETAC symposium, Madrid, Spain, May 7-10*.

Rijs, G., E. Roex & M. Ferdinandy. Selectie van analyseparameters bij onderzoek naar vergaande zuiveringstechnieken rwzi's en KRW. 4 november 2005. RIZA, Lelystad.

RIZA (2003). Humane en veterinaire geneesmiddelen in Nederlands oppervlaktewater en afvalwater. Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling (RIZA), Lelystad. RIZA-rapportnummer 2003.023.

Roex, E., et al. (2003). TEB-praktijkonderzoek. Deel T-1: meten TEB-parameters. Rijkswaterstaat, RIZA, Lelystad. FWVO-nota 03-03.

Roex, E., M. van der Veen, I. Taroenodikromo & J.E. van Veldhoven (2005). Nut en noodzaak van het extraheren van effluenten voor de TEB methodiek. Ministerie van Verkeer en Waterstaat.

STOWA (2006). Verkennende monitoring van hormoonverstorende stoffen en pathogenen op RWZI's met aanvullend zuiveringstechnieken. Stichting Toegepast Onderzoek aterbeheer (STOWA), Utrecht. STOWA rapport 2005-32.



**BIJLAGE 1**

# GENEESMIDDELENPAKKETTEN

Q = Door de Raad voor Accreditatie (RvA) geaccrediteerde analyse (registratienummer L086).

**GENEESMIDDELENPAKKET 1 (INCLUSIEF EXTRACTIE)**

Diverse hart- en vaatmiddelen, koorts- en pijnwerende middelen, antibiotica

bezafibraat(Q)  
chlooramphenicol  
clofibrinezuur(Q)  
cloxacilline  
diclofenac(Q)  
dicloxacilline  
fenoprofen  
gemfibrozil(Q)  
ibuprofen(Q)  
indomethacine(Q)  
ketoprofen(Q)  
nafcilline  
naproxen(Q)  
oxacilline  
sulfamethoxazol(Q)  
tolfenaminezuur(Q)

## GENEESMIDDELENPAKKET 2

Diverse hart- en vaatmiddelen, koorts- en pijnwerende middelen, antibiotica, anti-epileptica e.a.

aminoantipyrine  
carbamazepine(Q)  
clofibraat(Q)  
coffeine(Q)  
cyclofosfamide(Q)  
dapson  
erythromycine(Q)  
fenazon(Q)  
fenofibraat(Q)  
fenoterol(Q)  
lincomycine  
metoprolol(Q)  
monensin  
oleandomycine  
pentoxifylline(Q)  
primidon(Q)  
progesteron  
propranolol(Q)  
roxithromycine  
spiramycine  
sulfadimidine  
tiamuline  
trimethoprim

## BIJLAGE 2

# STOFFEN DIE IN DE LC-DAD SCREENING KUNNEN WORDEN GEKWANTIFICEERD



Bijlage 1 van 1



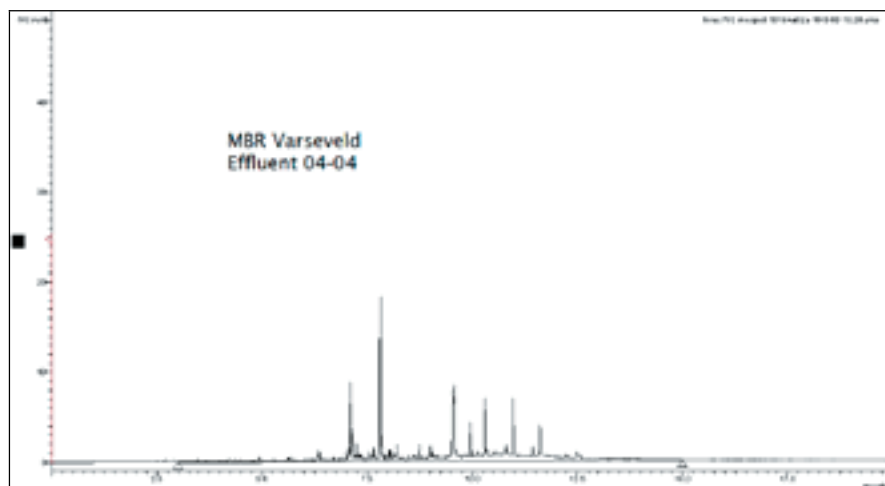
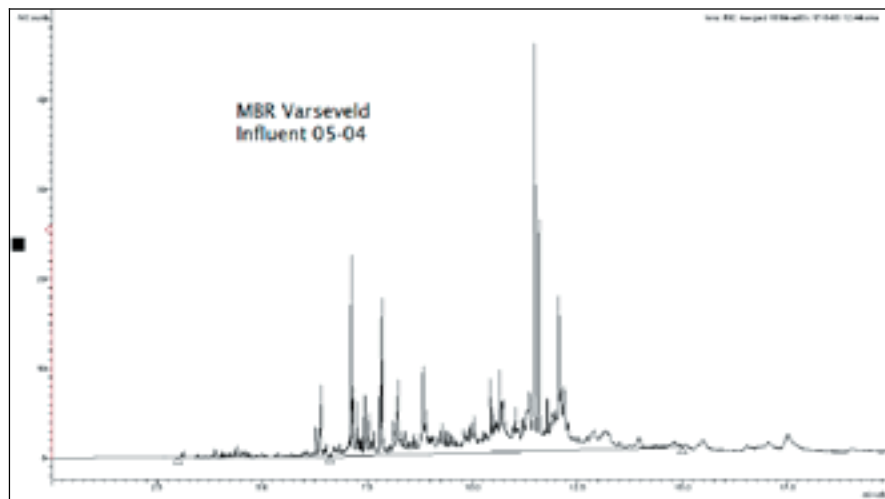
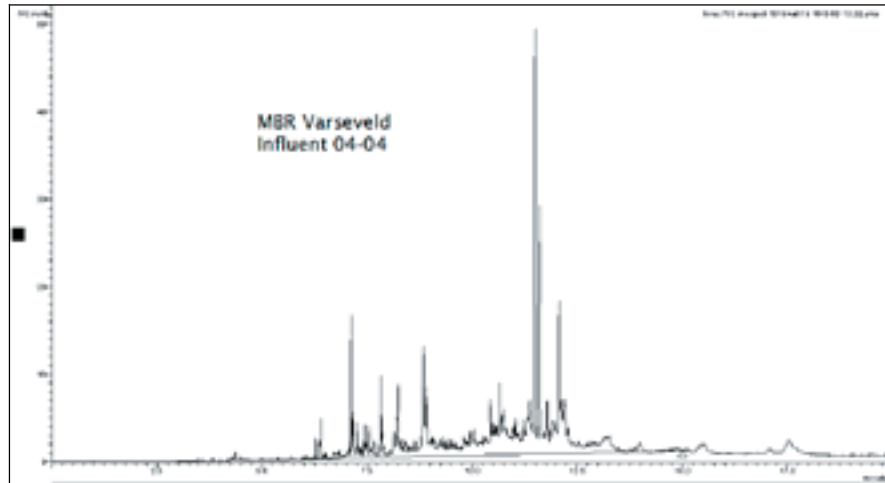
## Bestrijdingsmiddelenonderzoek HPLC-schermingslijst (Diode Array Detectie) versie 1

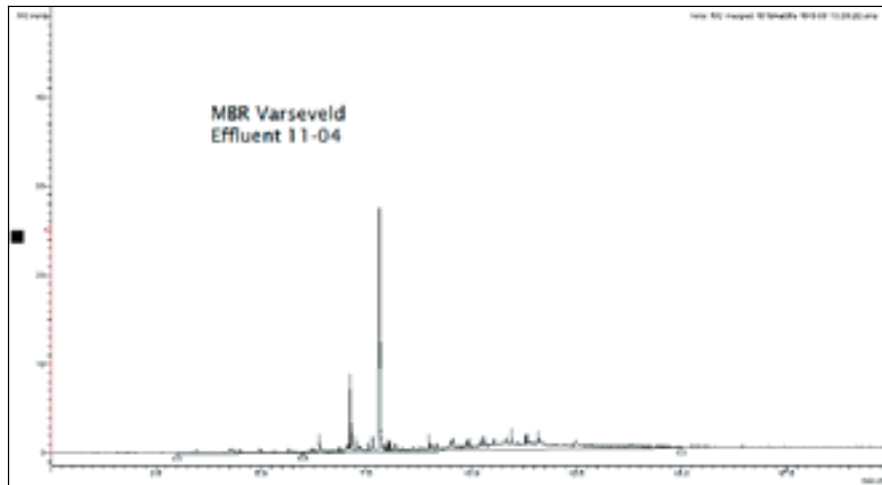
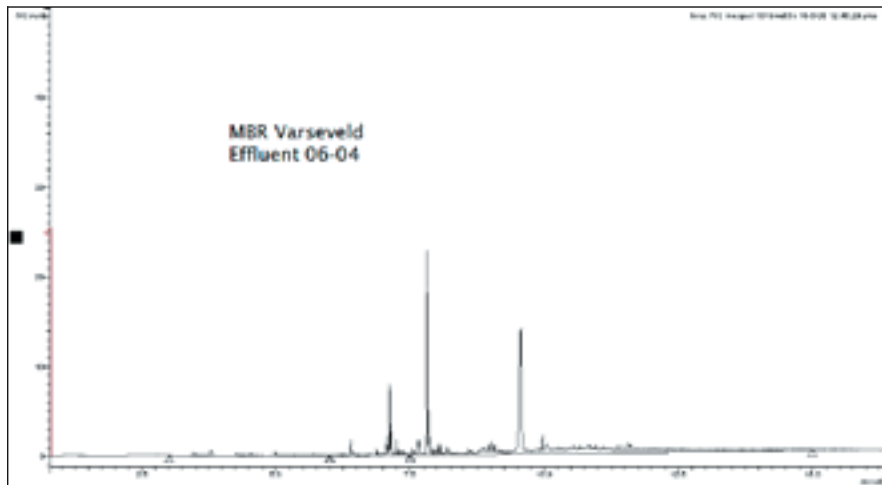
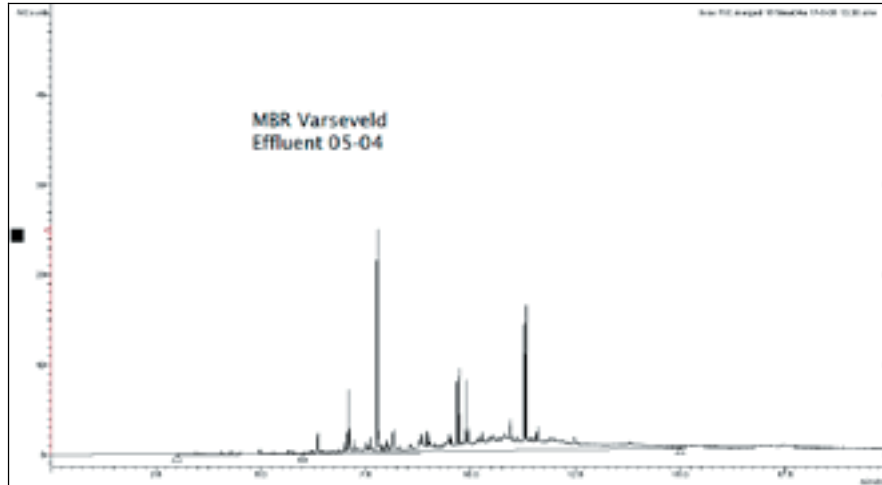
*De volgende verbindingen zijn in het HPLC-schermingsonderzoek onderzocht : Indien één van de ondergenoemde verbindingen of afbraakproducten is aangetroffen (en niet elders kwantitatief wordt gerapporteerd) wordt de naam van de geïdentificeerde verbinding en het gehalte (semi-kwantitatief) in het analysecertificaat vermeld.*

abamectine	cyanazine	fenitrothion	methiocarb	pyrimethanil
alachlor	cyproflumazone	fenmedifam	methomyl	pyridaats + afbr.pr.
aldicarb	dazomet	fenoxycarb	methoprotryn	pyrifenoxy
ametryn	desethylatrazine	fenpropathrin	metobromuron	quinmerac
anilazine	2,4-D	fenuron	metolachlor	quintozeen
atrazon	2,4-D-methylester	fluaizop-butyl	metoxuron	sebutylazijn
atrazine	2,4-dinitrofenol	fluaizinaam + afbr.	metribuzin	setoxydim
azinphos-ethyl	DEET	fluomethuron	metsulfuron-	simazine
azinphos-methyl	desethylterbutylazijn	fluorchloridon	methyl	sulfotep
BAM (=afbr.pr.	di-allaat	fluoroxypyr	mevinfos	2,4,5-T
dichlobenil)	dicamba	flutolanil	monocrotophos	tebuconazole
barban	dichlobenil	folpet + afbr.prd	monolinuron	tecnazene
benfluralin	(& afbraakprodukt	fonofos	monuron	teflubenzuron
benzoclor	dichlobenil)	formothion	1-naphtol	terbumeton
benzoclorb	dichlofenthion	fosfamidon	2-naftylamine	terbutylazijn
bentazon	dichlofluuanide	furalaxyl	2-nitrofenol	terbutryn
benthiazuron	(& afbraakprodukt	furathiocarb	4-nitrofenol	tetrachloorvinfos
benzothiazol	dichlofluuanide)	furmecycloxy	oxadixyl	tetradifon
bifenox	3,3'-dichloorben	heptenofos	oxamyl	thiabendazole
binapacryl	zidine	hexathiazox	oxycarboxine	thifensulfu-
bitertanol	dichloorvos	hexazinon	paraaxon-ethyl	ron-methyl
bromacil	dichloran	HTI (=afbr.pr.	parathion-ethyl	thiofanox
bromofenoxim	difenoxuron	chlorothalonil)	penconazole	tolclofos-methyl
bromoxynil	diffubenzuron	2-hydroxybiphenyl	pencycuron	toluensulfona-
bromopropylate	dimefuron	3-hydroxy-	pendimethalin	mide (=TSA)
bupirimaat	dimethachlor	carbofuran	permethrin	tolylfluuanide
butachlor	dimethoaat	imazaalil	pictoram	(+ afbr.product)
butocarboxim	3,3'-dimethoxy	imidacloprid	pirimicarb	tri-allaat
butralin	benzidine	ioxynil	pirimifos-ethyl	triademefon
captafol	3,3'-dimethyl-	iprodion + afbr.pr.	pirimifos-methyl	triadimol
captan	benzidine	isocarbamid	phenothrin	triazofos
carbaryl	dinobuton	isofenvos	phosalone	tribenuron-methyl
carbendazim	dinocap	isoproturon	phosmet	trichlorfon
carbetamide	dinoseb	landrin	phoxim	triclopyr
carbofuran	dinoseb-acetaat	lenacil	prochloraz	trifenyfosfaat
carboxin	dinoterb	linuron	procimidon	triflumizole
chlordazon	diuron	malathion	prometon	trifluralin
chlorfenvinfos	DNOC	MCPA	prometryn	trifluralin
chlorobromuron	esfenvalerate	MCPB	propachlor	triforine
chloroxuron	ethiofencarb	MCPP	propanil	vamidothion
chloroxynil	ethion	medinoterb-acetaat	propazine	vinclozolin
chlorpropham	ethofumesat	metalaxyl	propiconazole	
chlorpyrifosmethyl	ethoprosfos	metamitron	propham	
chlorothalonil	etridiazole	metazachlor	propoxur	
chlortoluron	fenarimol	methabenzthia-	propyzamide	
clopyralid	fenchloorfos	zuron	prosulcarb	
coumaphos	fenipropimorf	methidothion	pyrazofos	

BIJLAGE 3

# SPME-CHROMATOGRAMMEN





**BIJLAGE 4**

# RESULTATEN EERDERE METINGEN

Bij berekening van gemiddelde waarden van een serie monsters waarvan een deel van de resultaten zich beneden de detectielimiet bevindt is gebruik gemaakt van de formule:

$$X_i = ((100-A) / 100) * \text{detectielimiet}$$

Waarbij  $X_i$  de fictieve concentratie beneden de detectielimiet is en A het percentage monsters dat een resultaat beneden de detectielimiet opleverde. Indien de detectielimiet niet constant was is gerekend met het gemiddelde van de detectielimieten binnen de serie.



**rwzi Varseveld**  
**Meetpunt: influent**

Waarm.srt	Debiet	Onopgeloste bestanddelen	Biochemisch zuurstofverbruik	Chemisch zuurstofverbruik	Kjeldahl stikstof	Nitraat	ortho-Fosfaat	Fosfaat	Hg	As	Cd	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn
Eenheid	m3	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	ug/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
8-9-2005	3023	470	350	890	70	15	1,5									
22-9-2005	2523	420	380	900	64	1,9	0,12									
5-10-2005	2456	390	370	820	73	1,4	0,38									0,19
20-10-2005	5027	660	400	1280	79	<0,1	8,8	18		<0,01	<0,01	0,01	0,21	0,02	0,02	0,19
21-10-2005	2952	330	330	660	41	1,0	0,2	11	0,2	<0,01	<0,01	0,01	0,21	<0,01	0,03	0,34
26-10-2005	6619	310	170	470	38	0,3	3,9	7,0								
28-10-2005	2493	400	300	710	62	0,4	9,0	1,7								
1-11-2005	2556	480	370	860	72	<0,1	1,0	2,0								
4-11-2005	3437	1800	810	1730	60	<0,1	5,5	5,5	1,3	<0,01	<0,01	0,13	0,31	0,07	0,07	0,70
8-11-2005	5306	360	170	565	34	0,3	5,6	1,4								
9-11-2005	2437	310	240	630	68	<0,1	8,4	1,5								
11-11-2005	2708	780	500	1110	74	1,6	11	24								
15-11-2005	2502	410	320	850	82	<0,1	9,2	1,6								
16-11-2005	7189	470	220	665	51	<0,1	1,3	0,48		<0,01	<0,01	0,01	0,23	0,02	0,04	0,41
22-11-2005	3648	540	330	885	64	0,1	8,8	1,6								
25-11-2005	9792	340	200	520	40	0,2	5,9	1,0								
28-11-2005	10055	250	150	400	37	1,3	6,7	10								
1-12-2005	6355	170	130	380	34	0,5	3,8	6,2								
7-12-2005	4657	270	230	600	52	0,7	7,7	1,2								
8-12-2005	6130	350	220	700	65	0,2	5,9	1,1								
14-12-2005	4570	340	250	620	62	0,8	1,3	1,3	<0,05	<0,01	<0,01	<0,01	0,2	0,02	<0,01	0,16
15-12-2005	4991	320	270	675	57	0,6	7,0	1,3								
20-12-2005	7914	200	150	425	34	1,2	4,3	6,9								
9-1-2006	3606	380	360	790	63	0,8	7,2	1,4								
13-1-2006	3167	400	372	820	64	0,2	1,4	1,4								
18-1-2006	7918	370	210	620	43	<0,1	6,1	1,2	0,16	<0,01	<0,01	<0,01	0,25	0,02	0,01	0,22
20-1-2006	5181	360	280	645	55	<0,1	5,9	1,2								
24-1-2006	3251	370	280	870	66	1,2	8,0	1,5								
26-1-2006	4098	380	280	765	66	<0,1	1,2	1,2	0,12	<0,01	<0,01	<0,01	0,24	<0,01	<0,01	0,24
31-1-2006	3028	260	340	820	75	<0,1	8,0	1,4								
Aantal	30	30	30	29	30	27	20	30	9	8	8	8	8	8	8	8
Gemiddelde	4653	430	299	761	58	0,45	7,2	1,5	0,34	<d.l.	<0,01	0,02	0,22	0,02	0,03	0,31
Maximum	10055	1800	810	1730	82	1,6	11	5,5	1,3	<0,01	<0,01	0,13	0,31	0,07	0,07	0,70
Minimum	2437	170	130	380	34	<0,1	3,8	6,2	<0,05	<0,01	<0,01	<0,01	0,12	<0,01	<0,01	0,16
Steek Dev.	2207	286	130	274	14	0,47	2,0	8,6	0,38	0	0	0,04	0,05	0,02	0,02	0,18

Waam.srt	Fenthion	Malathion	Methylparathion	Propazine	Simazine	Terbutryne	Mevinfos	Methylbromofos	Dimethyl-dichloorvinylfosfaat	Ethylbromofos	Ethylparathion	Ethylchloropyrifos	Atrazine	Diazinon	Dimethoaat	Disulfoton
Eenheid	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/kg	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
8-9-2005																
22-9-2005	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<2,00	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<1,00	<1,50	<0,50	<0,50	<1,00
5-10-2005	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,20	<0,05	<0,05	<0,05	<3,00	<0,10	<0,15	<0,05	<0,05	<0,10
20-10-2005																
21-10-2005	<0,05	<5,00	<0,05	<0,05	<8,00	<0,05	<0,20	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,10	<0,15	<0,05	<0,05	<0,00
26-10-2005																
28-10-2005																
1-11-2005																
4-11-2005	<0,05	<0,20	<0,05	<0,05	<0,20	<0,05	<0,30	<0,05	<0,08	<0,05	<0,25	<0,10	<0,15	<0,05	<0,05	<0,50
8-11-2005																
9-11-2005																
11-11-2005																
15-11-2005																
16-11-2005	<0,01	<0,05	<0,02	<0,01	<0,01	<0,03	<0,05	<0,01	<0,02	<0,02	<0,02	<0,01	<0,05	<0,02	<0,40	<0,20
22-11-2005																
25-11-2005																
28-11-2005	<0,01	<0,20	<0,02	<0,01	<0,01	<0,02	<0,30	<0,01	<0,01	<0,02	<0,02	<0,01	<0,05	0,07	<0,20	<0,10
1-12-2005																
7-12-2005																
8-12-2005																
14-12-2005	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,02
15-12-2005																
20-12-2005																
9-1-2006																
13-1-2006	<0,02	<0,02	<0,01	<0,02	<0,04	<0,02	<0,02	<0,03	<0,03	<0,02	<0,03	<0,02	<0,40	0,03	<0,10	<0,03
18-1-2006																
20-4-2006																
24-1-2006																
26-1-2006	<0,05	<2,00	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<2,00	<0,05	<0,05	<0,10
31-1-2006																
Aantal	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
Gemiddelde	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	0,02	<d.l.	<d.l.
Maximum	<0,5	<5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<2	<0,5	<0,5	<0,5	<3	<1,0	<1,5	0,07	<0,5	<1,0
Minimum	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Steek Dev.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,02	0	0

Waarn.srt	PCB28	PCB28	PCB101	PCB118	PCB138	PCB138	PCB156	PCB157	PCB180	Nafaleen	Acnafaleen	Fluoreen	Fenantreen	Anthraaceen	Fluorantheen	Pyren	Benzo(a)antrac	Chryseen	Benzo(b)fluoran	Benzo(k)fluoran	Benzo(ghi)peryl	Dibenz(a,h)ant	Indeno(1,2,3-c,	
Waarn.srt	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l
8-9-2005	<5,00	<5,00	<4,00	<4,00	<3,00	<4,00	<4,00	<4,00	<5,00	760	14	23	110	9,5	59	62	16	25	23	8,9	9,9	<6,00	12	
22-9-2005	<5,00	<5,00	<4,00	<4,00	<3,00	<4,00	<4,00	<4,00	<5,00	780	<9,00	34	210	8,3	150	140	31	67	91	34	42	<6,00	55	
5-10-2005	<5,00	<5,00	<4,00	<4,00	<3,00	<4,00	<4,00	<4,00	<5,00	230	11	14	160	18	210	130	51	56	73	26	31	5,6	40	
20-10-2005	<5,00	<5,00	<4,00	<4,00	<3,00	<4,00	<4,00	<4,00	<5,00															
21-10-2005																								
28-10-2005																								
1-11-2005																								
4-11-2005	<5,00	<5,00	<4,00	<4,00	<3,00	<4,00	<4,00	<4,00	<5,00	990	110	77	540	81	670	500	280	350	330	130	130	31	190	
8-11-2005																								
9-11-2005																								
11-11-2005																								
15-11-2005																								
16-11-2005	<5,00	<5,00	<4,00	<4,00	<3,00	<4,00	<4,00	<4,00	<5,00	630	110	75	400	71	580	420	190	220	190	95	73	23	120	
22-11-2005																								
25-11-2005	<5,00	<5,00	<4,00	<4,00	<3,00	<4,00	<4,00	<4,00	<5,00	240	29	18	130	12	170	130	44	58	56	23	26	<6,00	26	
28-11-2005																								
1-12-2005																								
7-12-2005																								
8-12-2005	<5,00	<5,00	<4,00	<4,00	<3,00	<4,00	<4,00	<4,00	<5,00	1000	60	15	130	9,9	170	100	25	38	27	15	15	<6,00	24	
14-12-2005																								
15-12-2005																								
20-12-2005																								
9-1-2006	<6,00	<5,00	<6,00	<7,00	<6,00	<7,00	<7,00	<7,00	<7,00	500	16	22	100	11	100	100	26	45	38	13	20	6,4	17	
13-1-2006																								
18-1-2006																								
20-1-2006																								
24-1-2006																								
26-1-2006	<6,00	<5,00	<6,00	<7,00	<6,00	<7,00	<7,00	<7,00	<7,00	790	15	28	130	8,7	140	110	24	45	31	15	19	5,5	17	
31-1-2006																								
Aantal	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
Gemiddelde	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	658	41	34	212	25	250	188	76	100	95	40	41	9,4	56	
Maximum	<6,0	<6,0	<7,0	<7,0	<7,0	<7,0	<7,0	<7,0	<7,0	1000	110	77	540	81	670	500	280	350	330	130	130	31	190	
Minimum	<5,0	<5,0	<4,0	<4,0	<3,0	<4,0	<4,0	<4,0	<5,0	230	<9,0	14	100	8,3	59	62	16	25	21	8,9	9,9	<6,0	12	
Streek Dev.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	286	42	25	154	29	218	157	93	110	102	43	38	10	60	



rwzi Varsseveld  
Meetpunt: effluent

Waam.srt	Debiet	Ongeïoste bestanddelen	Biochemisch zuurstofverbruik	Chemisch zuurstofverbruik	Kjeldahl stikstof	Nitriet	Nitraat	ortho-Fosfaat	Fosfaat	Chloride	Extraheerbaar organisch gebonden halogenen	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Mn	Pb	Zn	
Eenheid	m3	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	ug/l	ug/l	ug/l	ug/l	ug/l	ug/l	ug/l	ug/l	ug/l	ug/l
8-9-2005	3023	0,0	0,9	24	1,1	<0,02	1,1	0,75	0,8	205										
22-9-2005	2523	0,6	1,3	28	1,3	<0,02	2,3	1,8	1,8	215	<1,00	0,54	<0,02	0,99	1,6	<0,01		3,9	0,96	18
5-10-2005	2456	0,0	0,8	25	1,0	<0,02	1,3	0,24	0,28	210	<1,00	<0,40	<0,02	0,78	2,0	<0,01		4,3	<0,30	25
21-10-2005	2952	0,1	1,8	26	1,2	0,04	1,7	0,76	0,76	165	2,0	<0,40	<0,02	0,64	1,9	<0,01		4,7	<0,30	20
4-11-2005	3437	0,0	<0,7	21	0,6	<0,02	4,4	0,14	0,14	96	1,0	<0,40	<0,02	<0,50	3,2	<0,01		4,2	<0,30	18
16-11-2005	7189	1,4	<0,7	22	1,3	0,15	6,0	0,21	0,21	115	1,0	0,42	<0,02	1,2	1,4	<0,01		11	1,4	23
28-11-2005	10055	0,2	<0,7	10	1,1	0,41	5,1	0,62	0,62	180	1,0	<0,40	<0,02	<0,50	0,73	<0,01		1,7	1,1	34
14-12-2005	4570	0,1	0,9	38	2,2	0,16	2,2	0,28	0,3	165	<1,00	<0,40	<0,02	<0,50	3,9	<0,01		11	2,7	34
13-1-2006	3167	0,0	<0,7	26	1,5	0,03	0,7	0,40	0,4	200	1,0	<0,40	<0,02	1,3	1,6	<0,01		3,3	2,1	29
26-1-2006	4098	0,1	<0,7	25	2,0	0,13	1,4	0,13	0,18	215	<1,00	0,51	<0,02	1,2	3,9	<0,01		4,5	1,4	35
Aantal	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
Gemiddelde	4347	0,3	0,7	25	1,3	0,10	2,6	0,53	0,55	177	0,9	0,25	<d.l.	0,79	2,2	<d.l.		5,4	1,1	26
Maximum	10055	1,4	1,8	38	2,2	0,41	6,0	1,8	1,8	215	2,0	<0,40	<0,02	1,3	3,9	<0,01		11	2,7	35
Minimum	2456	0,0	<0,7	10	0,6	<0,02	0,7	0,13	0,14	96	<1,0	<0,40	<0,02	<0,50	0,73	<0,01		1,7	<0,30	18
Steek Dev.	2440	0,4	0,5	7	0,5	0,13	1,9	0,51	0,50	42	0,5	0,18	0	0,40	1,1	0		3,3	0,9	7

Waarn.srt	Fenthion	Malathion	Methylparathion	Propazine	Simazine	Terbutryne	Mevinfos	Methylbromofos	Dimethyl-dichloorvinylfosfaat	Ethylbromofos	Ethylparathion	Ethylchloorpyrifos	Atrazine	Diazinon	Dimethoat	Disulfoton
Eenheid	ug/l	/bn	/bn	/bn	/bn	/bn	/bn	/bn	/bn	ug/kg	ug/l	ug/l	ug/l	ug/l	ug/l	ug/l
8-9-2005	<0,01	<0,01	<0,20	<0,01	<0,01	<0,01	<0,04	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,02	<0,03	<0,01	<0,01	<0,02
22-9-2005	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<1,00	<0,10	<0,05	<0,05	<0,10	<0,10	<0,15	<0,05	<0,05	<0,10
5-10-2005	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,20	<0,05	<0,07	<0,05	<0,05	<0,10	<0,15	<0,05	<0,05	<0,10
4-11-2005	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,20	<0,05	<0,07	<0,05	<0,05	<0,10	<0,15	<0,05	<0,05	<0,10
16-11-2005	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,02	<0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,02	<0,01	<0,02
28-11-2005	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	<0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,02	<0,01	<0,02
14-12-2005	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,02	<0,01	<0,02
13-1-2006	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,02
26-1-2006	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,02
Aantal	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
Gemiddelde	<d.l.l.	<d.l.l.	<d.l.l.	<d.l.l.	0,01	<d.l.l.	<d.l.l.	<d.l.l.	<d.l.l.	<d.l.l.	<d.l.l.	<d.l.l.	<d.l.l.	0,01	<d.l.l.	<d.l.l.
Maximum	<0,05	<0,05	<0,20	<0,05	0,02	<0,05	<1,0	<0,10	<0,07	<0,05	<0,10	<0,10	<0,15	0,02	<0,05	<0,10
Minimum	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,01
Steek Dev.	0	0	0	0	0,00	0	0	0	0	0	0	0	0	0,00	0	0

Waarn.srt	CB28	PB28	PB101	PB118	PB138	PB138	PB156	PB157	PB180	Nafaleen	Acenafaleen	Fluoreen	Fenantreen	Anthraceen	Fluorantheen	Pyreen	Benzo(a)antrac	Chryseen	Benzo(b)fluoran	Benzo(k)fluoran	Benzo(ghi)peryl	Dibenz(a,h)ant	Indeno(1,2,3-c,	
8-9-2005	<5,00	<5,00	<6,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	9,4	<9,00	<5,00	<7,00	<9,00	<7,00	<9,00	<5,00	<5,00	<4,00	<4,00	<4,00	<7,00	<5,00	<5,00
22-9-2005	<5,00	<5,00	<6,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<9,00	<9,00	<6,00	<8,00	<9,00	<8,00	<9,00	<6,00	<6,00	<4,00	<4,00	<4,00	<8,00	<6,00	<6,00
5-10-2005	<5,00	<5,00	<6,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<9,00	<9,00	<6,00	<7,00	<9,00	<7,00	<9,00	<6,00	<6,00	<4,00	<4,00	<4,00	<7,00	<6,00	<6,00
21-10-2005	<5,00	<5,00	<6,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<9,00	<9,00	<6,00	<7,00	<9,00	<7,00	<9,00	<6,00	<6,00	<4,00	<4,00	<4,00	<7,00	<6,00	<6,00
4-11-2005	<5,00	<5,00	<6,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<10,00	<10,00	<6,00	<8,00	<10,00	<8,00	<10,00	<6,00	<6,00	<4,00	<4,00	<4,00	<7,00	<6,00	<6,00
16-11-2005	<5,00	<5,00	<6,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<10,00	<10,00	<6,00	<8,00	<10,00	<8,00	<10,00	<6,00	<6,00	<4,00	<4,00	<4,00	<7,00	<6,00	<6,00
28-11-2005	<5,00	<5,00	<6,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<9,00	<9,00	<6,00	<8,00	<10,00	<8,00	<10,00	<6,00	<6,00	<4,00	<4,00	<4,00	<7,00	<6,00	<6,00
14-12-2005	<5,00	<5,00	<6,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<10,00	<10,00	<6,00	<8,00	<10,00	<8,00	<10,00	<6,00	<6,00	<4,00	<4,00	<4,00	<7,00	<6,00	<6,00
13-1-2006	<6,00	<5,00	<6,00	<5,00	<5,00	<7,00	<7,00	<5,00	<6,00	1,2	<5,00	<4,00	<8,1	<1,00	<2,00	<4,00	<4,00	<3,00	<2,00	<2,00	<3,00	<3,00	<2,00	<3,00
26-1-2006	<6,00	<5,00	<6,00	<5,00	<6,00	<7,00	<5,00	<5,00	<6,00	<5,00	<5,00	<4,00	4,0	<1,00	<2,00	<4,00	<2,00	<3,00	<2,00	<2,00	<3,00	<2,00	<3,00	
Aantal	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
Gemiddelde	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	3,9	<d.l.	<d.l.	2,6	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.
Maximum	<6,0	<5,0	<6,0	<5,0	<6,0	<7,0	<6,0	<6,0	<6,0	1,2	<10,0	<6,0	8,1	<10,0	<8,0	<10,0	<6,0	<6,0	<4,0	<4,0	<4,0	<8,0	<6,0	<6,0
Minimum	<5,0	<5,0	<6,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	9,4	<9,0	<4,0	4,0	<9,0	<2,0	<4,0	<2,0	<3,0	<2,0	<2,0	<3,0	<2,0	<3,0	<3,0
Steek Dev.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3,9	0	0	2,2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Waarn.srt	a-HCH	b-HCH	c-HCH	Heptachloorepox	Hexachloorbutad	Pentachloorbenz	Isobenzan	Isodrin	Acenaflyeen	Hexachloorbenzeen	Aldrin	Dieldrin	Eldrin	a-endosulfan	o,p-DDE	p,p-DDE	o,p-DDD	p,p-DDD	o,p-DDT	p,p-DDT	Heptachloor	b-endosulfan
Eenheid	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l
8-9-2005	<4,00	<3,00	<4,00	<4,00	<10,00	<5,00	<4,00	<4,00	<5,00	<5,00	<5,00	<3,00	<3,00	<3,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<5,00	<5,00	<4,00	<3,00
22-9-2005	<4,00	<3,00	<4,00	<4,00	<10,00	<5,00	<4,00	<4,00	<6,00	<5,00	<5,00	<3,00	<3,00	<3,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<5,00	<5,00	<4,00	<3,00
5-10-2005	<4,00	<3,00	<4,00	<4,00	<10,00	<5,00	<4,00	<4,00	<6,00	<5,00	<5,00	<3,00	<3,00	<3,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<5,00	<5,00	<4,00	<3,00
21-10-2005	<4,00	<3,00	<4,00	<4,00	<10,00	<5,00	<4,00	<4,00	<6,00	<5,00	<5,00	<3,00	<3,00	<3,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<5,00	<5,00	<4,00	<3,00
4-11-2005	<4,00	<3,00	<4,00	<4,00	<10,00	<5,00	<4,00	<4,00	<6,00	<5,00	<5,00	<3,00	<3,00	<3,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<5,00	<5,00	<4,00	<3,00
16-11-2005	<4,00	<3,00	<4,00	<4,00	<10,00	<5,00	<4,00	<4,00	<6,00	<5,00	<5,00	<3,00	<3,00	<3,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<5,00	<5,00	<4,00	<3,00
28-11-2005	<4,00	<3,00	<4,00	<4,00	<10,00	<5,00	<4,00	<4,00	<6,00	<5,00	<5,00	<3,00	<3,00	<3,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<5,00	<5,00	<4,00	<3,00
14-12-2005	<4,00	<3,00	<4,00	<4,00	<10,00	<5,00	<4,00	<4,00	<6,00	<5,00	<5,00	<3,00	<3,00	<3,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<5,00	<5,00	<4,00	<3,00
13-1-2006	<5,00	<5,00	<6,00	<9,00	<15,00	<7,00	<5,00	<5,00	<3,00	<6,00	<5,00	<5,00	<12,00	<5,00	<8,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<8,00	<7,00	<7,00
26-1-2006	<5,00	<5,00	<6,00	<9,00	<15,00	<7,00	<5,00	<5,00	<3,00	<6,00	<5,00	<5,00	<12,00	<5,00	<8,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<8,00	<7,00	<7,00
Aantal	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
Gemiddelde	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.
Maximum	<5,0	<5,0	<6,0	<9,0	<15	<7,0	<5,0	<5,0	<6,0	<6,0	<5,0	<5,0	<12	<5,0	<8,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<8,0	<7,0	<7,0
Minimum	<4,0	<3,0	<4,0	<4,0	<10	<5,0	<4,0	<4,0	<3,0	<5,0	<5,0	<3,0	<3,0	<3,0	<4,0	<4,0	<4,0	<4,0	<5,0	<5,0	<4,0	<3,0
Steek Dev.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0