



Amor Gaillard, Tauw

Joop Baltussen, BACO-adviesbureau

Berend Reitsma, Tauw

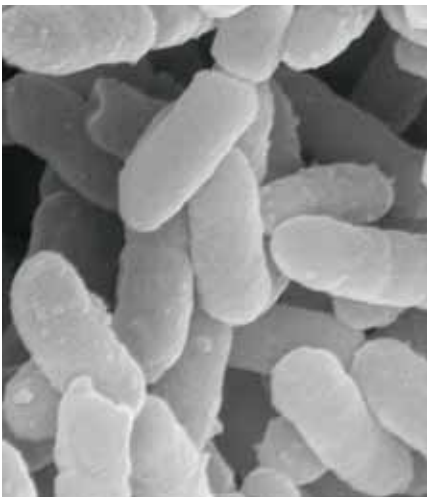
Cora Uijterlinde, STOWA

Tolueenvorming bij de opslag van zuiverings-slib

Uit analyses bij rioolwaterzuiveringsinstallaties in het kader van de Nederlandse Richtlijn Bodembescherming¹⁾ bleek dat in indikkers en buffertanks van secundair zuiverings-slib verhoogde toluengehalten voor kunnen komen. Dit toluen wordt tijdens slibopslag gevormd. Vooral in secundair slibbuffers zijn relatief hoge waarden aangetroffen, tot wel 50 mg/l in het slibwater. Bij niet-afgedekte slibbuffers zijn geen ARBO-technische maatregelen nodig. In ongeventileerde kopruimtes van afgedekte secundair slibbuffers is de kans groot dat de MAC-waarde en de tien procent LEL (de onderste explosiegrens) voor toluen worden overschreden waardoor ARBO-technische maatregelen, zoals ventilatie, noodzakelijk zijn. Uit het oogpunt van bodembescherming kunnen we er vrijwel zeker van zijn dat de toluengehalten in het slibwater hoger zijn dan de interventiewaarde van 1 mg/l. Tenzij aangetoond kan worden dat het toluen er niet in zit, is grondwatermonitoring bij secundair slibbuffers dus noodzakelijk. Stel dat daaruit blijkt dat contaminatie van het grondwater heeft plaatsgevonden (obv voorgeschreven gidsparameters CZV en N-NH₄), dan moeten extra analyses worden uitgevoerd en moet in overleg met het bevoegd gezag een herstelpun plan gemaakt worden.

Biologische toluenvorming in slib in waterbodems komt op grote schaal voor. Een vertegenwoordiger daarvan is geïsoleerd: *Tolomonas auensis*, ook wel strain TA 4^T. Strain TA 4^T is een vrij algemeen organisme, zonder speciaal gen, geen bijzondere enzymen of bijzondere omzettingroutes. Er kan daarom vanuit worden gegaan dat biologische

Tolomonas auensis, een bacterie die toluen produceert.



toluenvorming een natuurlijke en veelvoorkomende omzetting is en dat er waarschijnlijk ook andere organismen zijn die op biologische wijze toluen kunnen vormen³⁾.

De vorming van toluen met strain TA 4^T treedt op in aanwezigheid van algemeen voorkomende substraten, onder specifieke omstandigheden⁴⁾. Toluene kan door het organisme strain TA 4^T worden gevormd uit fenylalanine en zijn omzettingproducten fenylpyruvaat, fenyllactaat en fenylacetaat, met behulp van een koolstofbron. Fenylalanine is een aminozuur, dat in vrijwel elk dierlijk of plantaardig eiwit voorkomt.

Biologische toluenvorming in rwzi-slib

Door middel van laboratoriumexperimenten in Duitsland zijn de optimale groeiomstandigheden voor strain TA 4^T bepaald⁴⁾. Bij experimenten in Polen^{5),6)} is de toluenvorming in rwzi-slib tijdens de slibgisting getest door middel van een pilotopstelling met een volume van 120 liter met primair en secundair slib. De testen werden uitgevoerd bij 25°C. De toluenconcentratie nam sterk toe in de eerste tien tot 20 dagen (piekconcentraties ongeveer twaalf tot 40 mg/l), tegelijk met een sterke toename

van de vluchtige vetzuren. De hoogte van de toluenpiek was gerelateerd aan de hoeveelheid gevormd vluchtig vetzuur en de slibverblijftijd in de laboratoriumgistingstank. Uit de resultaten bleek dat hoe meer vluchtig vetzuur gevormd wordt, des te meer toluen er gevormd wordt. De relevante procescondities zijn: temperatuur ± 5 tot 30°C met optimum rond 22°C, pH ± 5,5 tot 8, anaerobe en anoxische condities, aanwezigheid van vluchtige vetzuren (acidogene fase).

Resultaten metingen

Van een viertal waterschappen zijn negen rwzi's gekozen waar toluenvorming werd vermoed. Er zijn metingen verricht om vast te stellen of toluenvorming op rwzi's op grote schaal voorkomt, de concentratie-range en de daarbij horende milieucondities. De uitvoering van het meetprogramma vond plaats tussen januari en april 2008. Per rwzi zijn meerdere monsters genomen van zowel de slibindikker (indien aanwezig) als de slibbuffer. Beide soorten tanks werden alleen gebruikt voor secundair slib.

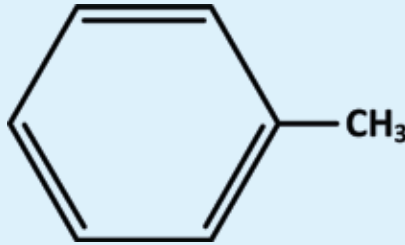
Er zijn geen metingen uitgevoerd bij slibbuffers voor primair slib (slib uit de voorbezinking), maar enkel bij secundair slib (slib uit de biologische zuivering).

De toluengehalten in slibindikers zijn veel lager dan in de slibbuffers. In circa 90 procent van de slibbuffer-monsters is toluene gemeten (bij watertemperaturen van tussen 7 en 15°C). Derhalve wordt geconcludeerd dat toluenevorming generiek voorkomt in slibbuffers. Met een gemiddeld gehalte van circa acht milligram per liter wordt in de slibbuffers de interventiewaarde (indicator voor grondwaterkwaliteit) van één milligram per liter ruim overschreden. Uit dit oogpunt vormen slibbuffers een bodemrisico. Niet afgedekte indikers en slibbuffers vormen geen risico voor overschrijding van de MAC- (maximaal aanvaarde concentratie) of LEL-waarde. Afgedekte slibbuffers die niet worden geventileerd, vormen wel een reëel risico. Dit geldt zowel voor overschrijding van de MAC-waarde als tien procent van de LEL-waarde. Een goede ventilatie/afzuiging minimaliseert in deze gevallen het risico. Afgedekte slibbuffers komen in Nederland nauwelijks voor. Er is geen onderzoek gedaan of volstaan kan worden met de algemeen gebruikte gasdetectie-apparatuur.

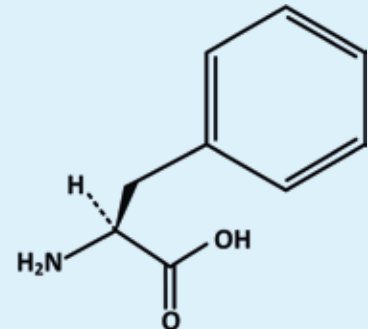
Toluenevorming gerelateerd aan milieuomstandigheden

In het onderzoek op de negen rwzi's is voor de slibbuffers gekeken of het gevonden toluengehalte in verband kon worden gebracht met de verblijftijd van het slib, de temperatuur, de redoxpotentiaal en/of de vluchtige vetzuurgehalten. Een eenduidige relatie kon voor geen van de parameters worden vastgesteld. Vermeld moet worden dat het vaststellen van de hydraulische verblijftijd en redoxpotentiaal in slibbuffers bijzonder lastig is. In slibbuffers wordt water afgescheiden dat afgelaten wordt. Tussentijds wordt soms slib toegevoegd. Bovendien blijft tijdens het leegmaken van slibbuffers altijd wel slib achter. Het bepalen van een representatieve verblijftijd is daardoor bijna niet mogelijk. In slibbuffers

Toluene is een verbinding bestaande uit een benzeenring waarvan één waterstofatoom vervangen is door een methylgroep^{71,81}. De chemische structuurformule voor toluene is $C_6H_5CH_3$. Het is een kleurloze vloeistof, met kenmerkende geur. De damp vermengt zich goed met lucht, ontplofbare mengsels worden gemakkelijk gevormd. De stof is irriterend voor de ogen en de luchtwegen en is schadelijk voor de mens. Toluene wordt vaak samen met benzeen, ethylbenzeen en xyleen als bodemverontreiniging aangetroffen. Toluene kan worden gevormd uit fenylalanine. Dat is één van de 20 natuurlijk voorkomende aminozuren. Fenylalanine is een essentieel aminozuur dat nodig is voor diverse biochemische processen.



Molecuulstructuur van toluene.



Molecuulstructuur van fenylalanine.



Slibindiker met op de achtergrond slibbuffers.

Gedeeltelijk gevulde slibbuffer.



Overzicht toluenewaarnemingen.

		indikers	slibbuffers
aantal toluenewaarnemingen	n	41	62
aantal toluenewaarnemingen groter dan rapportagegrens	n	13	54
aantal toluenewaarnemingen kleiner dan rapportagegrens	n	28	8
gemiddeld toluengehalte	(mg/l)	< 0,1	8,1
maximum toluengehalte	(mg/l)	0,4	50
80% percentiel	(mg/l)	0,24	15,2

treden afbraakprocessen op, anaeroob dan wel anoxisch. Op microniveau kan de redoxpotentiaal sterk verschillen. Vermoed wordt dat in een slibbuffer de toluenevorming van plaats tot plaats sterk kan verschillen, afhankelijk van de heersende milieuomstandigheden. Vermoed wordt dat in slibbuffers, met alleen vergist slib, geen hoge toluenecentraalities voorkomen. Het slib heeft immers al een langdurige anaerobe (methanogenese) fase achter de rug waarin het voor toluenevorming benodigde substraat en het eventueel gevormde toluene reeds is omgezet (onder andere in biogas). Bovendien is het mogelijk dat het langdurige anaerobe milieu en de hoge temperatuur (> 30°C) ongunstig zijn voor toluenevormende micro-organismen. Het komt erop neer dat in tanks/bassins die gebruikt worden voor de opslag van vergist slib, geen toluene verwacht wordt.

Conclusies

De vorming en afbraak van toluene in rwzi slib is een algemeen natuurlijk proces. In opslagtanks waarin secundair slib wordt opgeslagen, kan toluenevorming problemen opleveren. Bij opslagtijden van één tot twee

weken is toluëenvorming mogelijk, ook bij lage temperaturen van 7°C. Toluëenvorming is afhankelijk van de temperatuur, mineralisatiegraad en redoxpotentiaal van het slib. Het is daarom moeilijk te voorspellen of in een specifieke situatie toluëenvorming optreedt en hoe hoog het gehalte dan zal zijn. Wel is duidelijk dat hoe korter de tijdsduur van opslag is, des te minder toluëenvorming optreedt.

Maatregelen

- Bij slibindikers zijn de concentraties toluëen in het slibwater zo laag dat geen ARBO- of bodembeschermende maatregelen noodzakelijk zijn;
- Voor niet-afgedekte secundair slibbuffers (zoals de meeste in Nederland zijn uitgevoerd) zijn er geen ARBO-technische risico's;
- In ongeventileerde kopruimtes van afgedekte slibbuffers is echter de kans groot dat de MAC-waarde en de tien procent LEL worden overschreden. Daarom zijn in dat geval ARBO-technische maatregelen, zoals ventilatie, noodzakelijk;
- Uit het oogpunt van bodembescherming kunnen we er vrijwel zeker van zijn dat de toluëengehalten in het slibwater van secundair slibbuffers groter zijn dan de interventiewaarde van één milligram per liter. Tenzij aangetoond kan worden dat het toluëen er niet in zit, is grondwatermonitoring bij secundair slibbuffers dus noodzakelijk. Stel dat daaruit blijkt dat contaminatie van het grondwater heeft plaatsgevonden (obv voorgeschreven gidsparameters CZV en N-NH₄), dan moeten extra analyses worden uitgevoerd en moet in overleg met het bevoegd gezag een herstelplan gemaakt worden.

LITERATUUR

- 1) STOWA (2010). Bescherming van de bodem op rwzi's. Rapport 2010-04.
- 2) Formation of toluene by microorganisms from anoxic freshwater sediments. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 339, pag 785-787.
- 3) Mondelinge mededelingen van professor Mark van Loosdrecht.
- 4) Institut für Pflanzenbiologie, Limnologische Station, Universität Zürich, and Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen, Braunschweig, Germany (1996). *Tolomonas auensis* gen. nov., sp. nov., a toluene-producing bacterium from anoxic sediments of a freshwater lake. C. Fischer-Romero, B. Tindall en F. Juttner. *International Journal of Systematic Bacteriology*, jaargang 46, nr. 1, pag. 183-188.
- 5) Mrowiec B., J. Suschka en T. Keener (2005). Formation and biodegradation of toluene in the anaerobic sludge digestion process. *Water Environment Research*, jaargang 77, nr. 3, pag. 274-278.
- 6) Department of Analytical Chemistry, Chemical Faculty, Gdansk University of Technology (2006). Determination of toluene formed during fermentation of sewage sludge. M. Marczak, L. Wolska en J. Namiesnik. *International Journal of Environmental Studies*, jaargang 63, nr. 2, pag. 171-178.
- 7) *Handbook of Chemistry and Physics*, 83e editie (2002-2003), page 8-101.
- 8) *Chemiekaarten*, 6e editie (1990).