# Validatie van modellen die het gedrag van milieuvreemde stoffen in rwzi's voorspellen

**Samenvatting**
Voordat nieuwe stoffen op de markt mogen worden gebracht moeten ze eerst op hun toelaatbaarheid worden beoordeeld. Uiteindelijk komen de stoffen vaak met stedelijk afvalwater via een rioolwaterzuiveringsinstallaties (rwzi) in het milieu terecht. Een gevalideerd model waarmee de distributie van de stoffen in de rwzi over de milieucompartimenten water, lucht en slib kan worden voorspeld zou een belangrijk onderdeel van de toelatingsprocedure kunnen zijn. De Vakgroep Milieutechnologie van de Landbouwuniversiteit Wageningen voert een experimentele validatie uit van een aantal reeds bestaande modellen. Een eerste fase van dit project, waarin de experimenten zijn ontworpen, is al afgerond en wordt hier beschreven. De experimenten worden uitgevoerd in een proefinstallatie die bedreven wordt bij twee extreme slibbelastingen en met teststoffen die variëren in hun fysisch-chemische eigenschappen en biodegradatiesnelheden. Er worden experimenten uitgevoerd om de verschillende individuele processen te verifiëren die het gedrag van de stoffen in de rwzi bepalen (sorptie, strippen en biodegradatie) en experimenten die gericht zijn op de modellen als geheel.

## 1. Inleiding

Het ministerie van VROM eist in het kader van de Wet Milieugevaarlijke Stoffen dat nieuwe stoffen, voordat ze op de markt mogen worden gebracht, worden beoordeeld op hun risico voor het milieu. Ter ondersteuning werkt het RIVM aan een procedure voor de voorspelling van de distributie van stoffen over de milieucompartimenten water, lucht en bodem.



H. TEMMINK
Vakgroep Milieutechnologie
Landbouwuniversiteit
Wageningen



P. KUIPER
RIZA



A. KLAPWIJK
Vakgroep Milieutechnologie
Landbouwuniversiteit
Wageningen

Een model dat het gedrag van milieuvreemde stoffen in een rioolwaterzuiveringsinstallatie (rwzi) voorspelt is hierbij van groot belang. Immers, milieuvreemde stoffen kunnen met stedelijk afvalwater via het rioolstelsel en een rwzi in het milieu terechtkomen. De processen die in de rwzi optreden (o.a. sorptie, strippen en biodegradatie) bepalen de distributie van de stoffen over de compartimenten water, lucht en slib. Omdat verdere informatie ontbreekt is een model waarmee de distributie van nieuwe stoffen in rwzi's voorspeld kan worden zelfs noodzakelijk. Daarom wordt zowel op nationaal als internationaal niveau al met het bestaand model SimpleTreat [1] gewerkt. Nationaal wordt SimpleTreat ingezet als onderdeel van het UBS (Uniform Beoordelingssysteem Stoffen), internationaal is SimpleTreat opgenomen als onderdeel in het zogenaamde Technical Guidance Document on Risk Assessment of Notified New Chemical Substances.

Naast het ministerie van VROM en de EU hebben ook het RIZA, waterkwaliteitsbeheerders in het algemeen en de AIS/CESIO (The Association of Chemical and Detergent Manufacturers) belang bij zo'n model. Het RIZA kan het model gebruiken wanneer zij advies uitbrengt in het kader van de Wet verontreiniging oppervlaktewater. De AIS/CESIO heeft het model nodig om de milieubelasting met nieuwe chemicaliën te voorspellen alvorens tot produktie over te gaan.

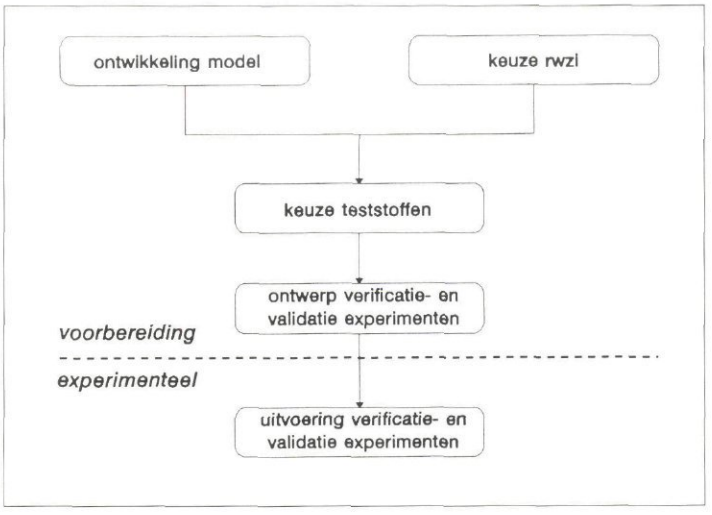
## 2. Doelstelling

Hoewel reeds een aantal modellen beschikbaar is, waaronder SimpleTreat [1] en WWTreat [2], is tot nog toe geen van deze modellen grondig gevalideerd. Door het ontbreken van voldoende betrouwbare meetgegevens en informatie over de omstandigheden waaronder deze meetgegevens zijn verzameld was een zinvolle vergelijking tussen de meetresultaten en modelresultaten meestal onmogelijk. Bovendien zijn de condities waaronder de metingen plaatsvonden onvoldoende gevarieerd zodat ze slechts in beperkte mate representatief zijn voor de praktijkomstandigheden waaronder het model moet worden gebruikt.
Er is dus behoefte aan een experimentele validatie waarin de betrouwbaarheid van de huidige modellen wordt onderzocht. Hiertoe worden de beschikbare modellen gecombineerd tot één enkel model dat door experimenten met een aantal teststoffen in een proefinstallatie zal worden gevalideerd.

## 3. Opzet van het onderzoek

Het validatie onderzoek wordt uitgevoerd door de Vakgroep Milieutechnologie van de Landbouwuniversiteit Wageningen in opdracht van het ministerie van VROM, het RIZA, de AIS/CESIO en de EU. De opzet van het onderzoek is schematisch weergegeven in afbeelding 1 en bestaat uit twee afzonderlijke fasen: een voorbereidingsfase die inmiddels grotendeels is afgerond [3] en hier besproken zal worden en een experimentele fase die gepland is voor de periode medio 1994 tot medio 1996.

*Ontwikkeling model*
In de voorbereidingsfase worden de twee beschikbare modellen (WWTreat en SimpleTreat), die beiden stationair zijn, gecombineerd tot één dynamisch model. Dit model staat aan de basis van het onderzoek. Een dynamisch model is noodzakelijk om voorafgaande aan de experimenten door simulaties in te




*Afb. 1 - Opzet van het validatie onderzoek.*

schatten hoe lang de experimenten moeten duren, welke stromen bemonsterd moeten worden en met welke frequentie dit moet gebeuren.

*Selectie rwzi*
Het lijkt voor de hand te liggen om de experimenten uit te voeren in een praktijk rwzi. Echter, tijdens de experimenten moeten belangrijke operationele parameters als slibbelasting en slibconcentratie gedurende een langere periode op een extreme waarde worden ingesteld. Dit zou de effluentkwaliteit drastisch aantasten en niet door de verantwoordelijke beheerder getolereerd worden. Bovendien zijn de omstandigheden in een praktijk-rwzi vaak onvoldoende bekend en is het lastig om betrouwbare meetgegevens te verzamelen. Om deze problemen te vermijden worden de experimenten uitgevoerd in een proefinstallatie. In een later stadium kunnen de resultaten van een uitgebreid meetprogramma dat momenteel op een aantal praktijk rwzi's wordt uitgevoerd voor een aanvullende validatie gebruikt worden.

*Selectie teststoffen*
Het gedrag van een milieuvreemde stof in een rwzi wordt voornamelijk bepaald door zijn fysisch-chemische stofeigenschappen en zijn biodegradatiesnelheid. Het is dan ook zaak om juist deze parameters zoveel mogelijk te variëren door de experimenten met een groot aantal verschillende stoffen uit te voeren. Hier staat tegenover dat het aantal experimenten wordt beperkt door de beschikbare tijd en financiële middelen. Het is dus noodzakelijk om een goed doordachte stofkeuze te maken.

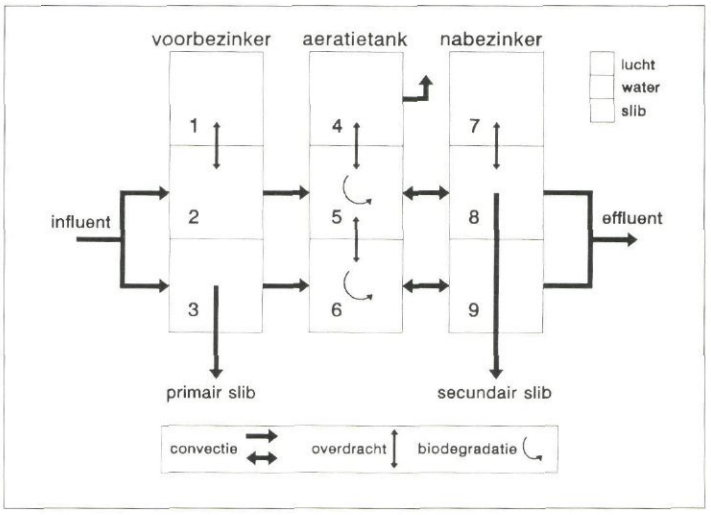
*Ontwerp experimenten*
Er moeten zowel verificatie experimenten als validatie experimenten ontworpen worden. Verificatie experimenten zijn erop gericht de modelvergelijkingen voor de individuele processen (sorptie, strippen en biodegradatie) te beoordelen op hun betrouwbaarheid. Als de resultaten daartoe aanleiding geven worden de vergelijkingen aangepast. De validatie experimenten zijn erop gericht het model als geheel te beoordelen op zijn betrouwbaarheid. Hierbij zijn niet alleen de individuele processen maar ook hun onderlinge interacties van belang.

## 4. **Model**

### 4.1. *Modelbeschrijving*

Bij de keuze en het ontwerp van de experimenten wordt gebruik gemaakt van een model dat de naam DynTreat heeft gekregen. DynTreat is ontstaan door twee bestaande stationaire modellen (SimpleTreat en WWTreat) te combineren en te vertalen in een dynamisch model [4, 5]. DynTreat is geschreven in de continue simulatietaal SIMNON™ [6]. Een rwzi wordt in DynTreat voorgesteld als een systeem dat bestaat uit een voorbezinker, een aëratietank en een nabezinker (afb. 2). Elke tank is opgebouwd uit drie volledig gemengde compartimenten: een lucht-, een water- en een slibcompartiment. Er wordt aangenomen dat het actief-slibproces niet wordt verstoord door externe invloeden (variabele belasting en omgevingscondities) en zich dus in een stationaire toestand bevindt voor processen als CZV-verwijdering en nitrificatie. Het gedrag van milieuvreemde stoffen in de rwzi is wel dynamisch en wordt beïnvloed door verschillende processen waarbij onderscheid wordt gemaakt tussen convectie, stofoverdracht en biodegradatie. Tabel I geeft per compartiment de processen die in dat compartiment kunnen optreden.

*Afb. 2 - Schematische weergave van de rwzi in Dyn Treat.*




Verondersteld wordt dat een milieuvreemde stof die met het afvalwater wordt aangevoerd gedurende het verblijf in het rioolstelsel al evenwichtig is verdeeld over de water- en de slibfase van dat afvalwater. In de voorbezinker zal dan ook geen noemenswaardige uitwisseling van de stof tussen de water- en de slibfase optreden. Wel zal dit moeten worden geverifieerd omdat tijdens de experimenten de teststoffen pas na het riool aan het afvalwater worden gedoseerd. De fractie van de stof die aan bezinkbare slibdeeltjes is gebonden verdwijnt met het primaire spuislib. Daarnaast kan opgeloste stof door vervluchtiging naar de lucht ontsnappen.
Omdat vanuit de nabezinker retourslib wordt aangevoerd kan, in tegenstelling tot de voorbezinker, in de aëratietank wel sorptie optreden. Door de beluchting in de aëratietank kan stof vanuit de waterfase naar de luchtfase worden gestript. Een zeer belangrijk proces is biodegradatie omdat dit het enige proces is dat ervoor kan zorgen dat de emissie van die stof naar het milieu wordt verlaagd. Hoewel in het algemeen wordt aangenomen dat biodegradatie alleen resulteert in een afname van de hoeveelheid opgeloste stof, is aangetoond [2] dat door biodegradatie ook de hoeveelheid stof die aan het slib is geadsorbeerd kan afnemen. In DynTreat kan biodegradatie daarom zowel optreden in de waterfase als in de slibfase van de aëratietank.
In de nabezinker bezinkt het slib en daarmee ook de stof die aan het slib is geadsorbeerd. Daarnaast kan opgeloste stof door vervluchtiging naar de lucht ontsnappen. De condities in de nabezinker voor biodegradatie en sorptie zijn over het algemeen dermate ongunstig dat deze processen worden verwaarloosd.
De uiteindelijke distributie van een stof over de lucht-, water- en slibfase wordt voornamelijk bepaald door:
- de fysisch-chemische eigenschappen van die stof,
- de karakteristieken van de actief-slibinstallatie en door

TABEL I – *Processen in DynTreat. (voor compartimentnummers zie afb. 2).*

| | COMPARTIMENT | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| PROCES | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| CONVECTIE | | | | | | | | | |
| aanvoer met water | + | | | + | | | + | | |
| afvoer met water | + | | | + | | | + | | |
| aanvoer met slib | | | + | | | + | | | + |
| afvoer met slib | | | + | + | | + | | | + |
| afvoer met lucht | | | | + | | | | | |
| OVERDRACHT | | | | | | | | | |
| sorptie | | | | | + | + | | + | + |
| strippen | | | | + | + | | | | |
| vervluchtiging | + | + | | | | | + | + | |
| BIODEGRADATIE | | | | | | | | | |
| in waterfase | | | | | + | | | | |
| in slibfase | | | | | | + | | | |

- de snelheid waarmee de stof door biodegradatie kan worden afgebroken.

Dit zijn dan ook de belangrijkste parameters die nodig zijn om met het model te kunnen rekenen. De benodigde fysisch-chemische stofeigenschappen worden opgesomd in tabel II.

TABEL II - *Fysisch-chemische stofeigenschappen.*

| Stofeigenschap | Symbool | Eenheid |
|---|---|---|
| dissociatieconstante | $K_{ab}$ | - |
| octanol/water-partitiecoëfficiënt | $K_{ow}$ | - |
| molecuulgewicht | M | $kgmol^{-1}$ |
| partiële dampdruk | P | Pa |
| oplosbaarheid | S | $kgm^{-3}$ |

De karakteristieken van de actief-slib-installatie (o.a. de debieten, de slibconcentraties etc.) zijn grotendeels af te leiden uit de samenstelling van het te behandelen afvalwater en de slibbelasting en worden hier verder niet behandeld.
Een probleem is de biodegradatiesnelheid. Deze wordt niet alleen bepaald door de chemische structuur van een stof maar ook door de karakteristiek en voorgeschiedenis van de rwzi waar de stof op wordt geloosd. In SimpleTreat [7] wordt de biodegradatiesnelheid afgeleid van het resultaat van een zogenaamde 'Ready Biodegradability Test' [8, 9]. Omdat deze test standaard voor alle nieuw te introduceren stoffen wordt uitgevoerd kan de biodegradatiesnelheid op relatief eenvoudige en goedkope wijze achterhaald worden. Daar staat tegenover dat de test slechts in beperkte mate representatief is voor het actief-slibproces zodat de betrouwbaarheid van de biodegradatiesnelheid erg laag is. In WWTreat [2] wordt de biodegradatiesnelheid afgeleid van het resultaat van een zogenaamde 'Activated Sludge Simulation Test' [10]. Bij voorkeur worden deze testen uitgevoerd met actief slib uit de beschouwde installatie. Actief-slibsimulatie-testen vormen nog geen onderdeel van de basisset voor nieuw op de markt te brengen stoffen. Centraal in de modelberekeningen staan de massabalansen voor stof over de verschillende compartimenten.

Afhankelijk van de relevante processen zijn de massabalansen opgebouwd uit convectie-, overdrachts- en biodegradatietermen. Naast de concentraties stof kan ook het percentage emissie van een stof met het effluent, het spuislib en de lucht berekend worden. Afbeelding 3 geeft een voorbeeld waarin het effect van een stapvormige lozing van het bestrijdingsmiddel endosulfan op een laagbelaste actief-slibinstallatie is gesimuleerd. Na ongeveer 300 uur wordt een evenwichtsituatie bereikt waarbij 70% van de op de installatie geloosde endosulfan met het spuislib wordt afgevoerd en 30% met het effluent verdwijnt. Er vindt geen emissie naar de lucht plaats en er is aangenomen dat endosulfan niet biodegradeerbaar is.

### 4.2. *Modelbeperkingen*

In dit onderzoek worden de experimenten zo goed als mogelijk afgestemd op het model zodat modelbeperkingen nauwelijks invloed hebben. In praktijk moet uiteraard wel met deze beperkingen rekening worden gehouden. De belangrijkste beperkingen zijn:

*Structuur rwzi*
- het ontbreken van zandvangers, gemalen, slibverwerkingsfaciliteiten, enz;
- het ontbreken van volledige menging;
- variabele compositie van de biomassa.

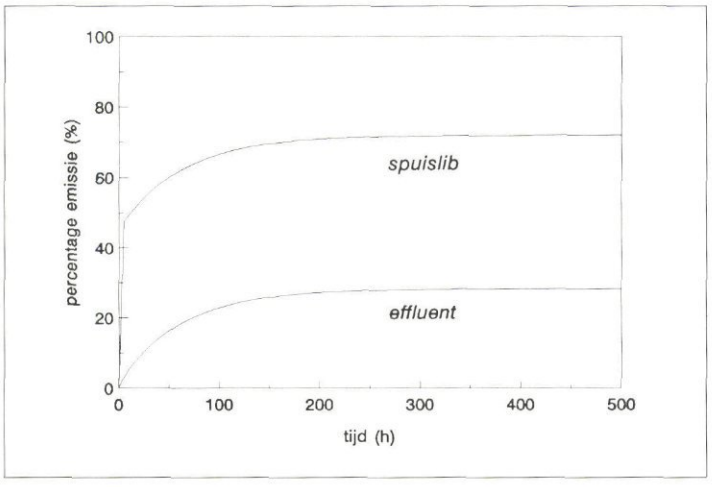
*Processen*
- toxiciteit van milieuvreemde stoffen op de biodegradatie;
- adaptatie van de biomassa aan de milieuvreemde stof;
- het effect van temperatuur en pH;
- het ontbreken van processen als precipitatie en chemische oxydatie.

Een deel van de beperkingen kan ondervangen worden door het model te voorzien van zo nauwkeurig mogelijke input. Is bijvoorbeeld bekend dat een stof reeds gedurende langere tijd op een rwzi wordt geloosd dan is het aan te bevelen om de biodegradatiesnelheid te meten met slib uit diezelfde rwzi en deze waarde in te voeren. Op deze manier worden toxiciteit en adaptatie indirect via de biodegradatiesnelheid meegenomen in de modelberekeningen.

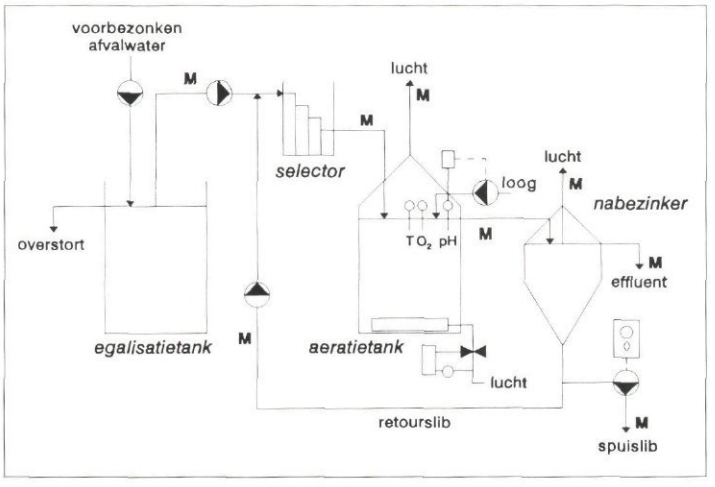
## 5. **Rwzi**

Om al eerder genoemde redenen worden de experimenten niet uitgevoerd in een praktijk rwzi maar in een proefinstallatie. Als lokatie voor de proefinstallatie is gekozen voor de proefhal van de vakgroep Milieutechnologie van de Landbouwuniversiteit Wageningen. Deze lokatie is bij

*Afb. 3 - Gestimuleerde emissie van endosulfan $K_{ab} = 10^{-20}$, $K_{ow} = 30190$, $M = 0{,}4096\ kgmol^{-1}$, $P = 1{,}33\ 10^{-3}\ Pa$, $S = 0{,}32\ kgm^{-3}$, geen biodegradatie).*




*Afb. 4 - Proefinstallatie (M = monsterpunt voor teststoffen).*




TABEL III - *Parameters proefinstallatie.*

| | BELASTING | | | BELASTING | |
|---|---|---|---|---|---|
| Parameter | Laag | Hoog | Parameter | Laag | Hoog |
| slibbelasting ($kgBZV_5kg^{-1}d^{-1}$) | 0,05 | 0,40 | slibconcentratie ($gl^{-1}$) | 3,6 | 4,0 |
| influent $BZV_5$ ($mgl^{-1}$) | 295 | 295 | influentdebiet ($lh^{-1}$) | 13 | 113 |
| volume aëratietank (l) | 500 | 500 | recirculatiefactor | 1 | 1 |
| volume nabezinker (l) | 19 | 169 | spuislibdebiet ($lh^{-1}$) | 0,38 | 0,62 |
| volume egalisatietank (l) | 200 | 2.100 | beluchtingsdebiet ($lh^{-1}$) | 280 | 362 |

uitstek geschikt omdat continu huishoudelijk afvalwater beschikbaar is en alle faciliteiten voor het bedrijven van een proefinstallatie aanwezig zijn.
Het gedrag van een milieuvreemde stof wordt onder meer bepaald door de karakteristieken van het actief-slibproces. Daarom wordt dit gedrag bestudeerd bij twee extreem verschillende slibbelastingen: een lage belasting van 0,05 $kgBZV_5kg^{-1}d^{-1}$ en een hoge belasting van 0,40 $kgBZV_5kg^{-1}d^{-1}$. Gegeven deze belasting, een bekende samenstelling van het afvalwater en een praktisch hanteerbaar volume kan de proefinstallatie ontworpen worden. Afbeelding 4 geeft een schema van de proefinstallatie en tabel III geeft de belangrijkste ontwerp- en procesparameters. Om tijdens de experimenten de ontwerpbelasting zo goed mogelijk te kunnen handhaven wordt de installatie uitgebreid met een egalisatietank. Bij de lage belasting van 0,05 $kgBZV_5kg^{-1}d^{-1}$ is bovendien een selector nodig ter bestrijding van lichtslib.

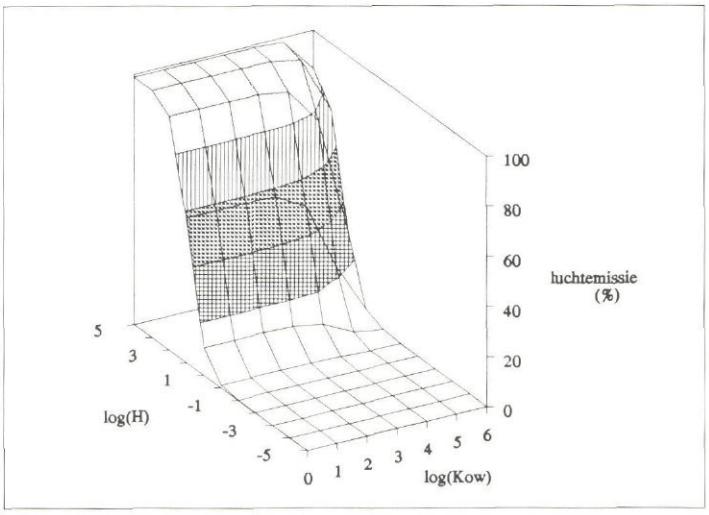
## 6. **Teststoffen**

Voor een goede validatie is het van essentieel belang om een verstandige keuze te maken van de stoffen waarmee de experimenten worden uitgevoerd. Bij deze keuze wordt onderscheid gemaakt tussen specifieke en algemene selectiecriteria.

*Specifieke selectiecriteria*

De te selecteren stoffen moeten samen een zo groot mogelijk bereik vertegenwoordigen in de distributie over de compartimenten water, lucht en slib geven. Belangrijker nog is dat naar combinaties van fysisch-chemische stofeigenschappen en biodegradatiesnelheden gezocht wordt in een gebied waar het model erg gevoelig is voor deze parameters. Beide aspecten kunnen onderzocht worden met behulp van zogenaamde responsoppervlakken [11]. Deze responsoppervlakken zijn geproduceerd door een groot aantal simulaties met DynTreat uit te voeren en daarbij de fysisch-chemische stofeigenschappen te variëren. Afbeelding 5 geeft een voorbeeld waarin de relatieve emissie naar de lucht is uitgezet als functie van $\log(K_{ow})$ en log(H). De octanol/water-partitiecoëfficiënt, $K_{ow}$, kan gezien worden als een maat voor de affiniteit van een stof voor de slibfase en de Henry-coëfficiënt, H (berekend uit de oplosbaarheid S, het molecuulgewicht M en de dampspanning P) als een maat voor de affiniteit van een stof voor de luchtfase. Tabel IV geeft een overzicht van de verschillende combinaties waarvoor responsoppervlakken zijn geproduceerd. De slibbelasting, de dissociatieconstante en de biodegradeerbaarheid van de stoffen zijn gevarieerd tussen twee extreme waarden. Voor biodegradeerbare stoffen is een behoorlijk hoge snelheidsconstante gekozen, voor niet-biodegradeerbare stoffen een snelheidsconstante van 0.
Een vergelijking van de onderlinge combinaties laat zien dat het distributiepatroon relatief ongevoelig is voor de slibbelasting en de dissociatieconstante en, zoals verwacht, erg gevoelig is voor het optreden van biodegradatie.
Om de stofselectie niet nodeloos ingewikkeld te maken maken we onderscheid tussen niet-biodegradeerbare en biodegradeerbare stoffen. Als een resolutie van 20% in het voorspelde distributiepatroon als voldoende nauwkeurig wordt beschouwd volgt voor niet-biodegradeerbare stoffen de lijst van stofeigenschappen in tabel V. Het valt op dat er geen enkele combinatie is gevonden waarbij een stof zich evenredig over alledrie de compartimenten verdeelt. Er is telkens sprake van een verdeling over twee compartimenten: water en lucht (combinaties 1 t/m 6) of water en slib (combinaties 6 t/m 10). Daarnaast valt op dat volgens het model van een stof nooit meer dan 80% met het spuislib kan worden afgevoerd.
Met de combinaties van fysisch-chemische eigenschappen van tabel V kan een validatie van de fysisch-chemische processen worden uitgevoerd. Bij validatie van het gedrag van biodegradeerbare stoffen moeten we er in de eerste plaats voor zorgen dat de geselecteerde stoffen voldoende variatie vertonen in hun biodegradatiesnelheid. Bovendien is het belangrijk om stoffen te kiezen die zich op basis van hun fysisch-chemische eigenschappen evenredig over water en slib of water en lucht zouden verdelen zodat ook de samenhang met de fysisch-chemische processen wordt beschouwd. Een evenredige verdeling over water en slib is van belang omdat in het model wordt aangenomen dat biodegradatie zowel in de waterfase als in de slibfase kan optreden.
Helaas is er over het algemeen weinig of geen informatie beschikbaar over de biodegradatiesnelheden van milieuvreemde stoffen in actief-slibinstallaties. De meest accurate informatie is afgeleid uit de resultaten van één of meerdere van de volgende standaard testen: een 'Readily Biodegradability Test' (RBT), een 'Inherent Biodegradability Test' (IBT) en in sommige gevallen een 'Activated Sludge Simulation Test' (ASST) [10]. Voldoende variatie in de biodegradatiesnelheid kan dan ook alleen verkregen worden door uit te gaan van extreme uitkomsten van genoemde testen. Dit is weergegeven in tabel VI. Combinaties 11 en 12 hebben een gelijke affiniteit voor water en lucht maar verschillen in hun biodegradatiesnelheid. Combinaties 13 en

*Afb. 5 - Responsoppervlak voor de emissie naar lucht ($K_{ab} = 10^{-9}$, geen biodegradatie).*




TABEL IV – *Met DynTreat geproduceerde responsoppervlakken.*

| slibbelasting ($kgBZV_5kg^{-1}d^{-1}$) | $K_{ab}$ (-) | Biodegradatie |
|---|---|---|
| 0,05 | $10^{-9}$ | nee |
| 0,05 | $10^{-5}$ | nee |
| 0,40 | $10^{-9}$ | nee |
| 0,05 | $10^{-9}$ | ja |
| 0,40 | $10^{-9}$ | ja |

TABEL V – *Specifieke selectie criteria niet-biodegradeerbare stoffen.*

| | RELATIEVE EMISSIE (%) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Comb. | $\log(K_{ow})$ | log(H) | Lucht | Water | Slib |
| 1 | 0-2 | <-0,5 | 0 | 100 | 0 |
| 2 | 0-2 | -0,5-1 | 0-20 | 80-100 | 0 |
| 3 | 0-2,5 | 1-1,5 | 20-40 | 60-80 | 0 |
| 4 | 0-3 | 1,5-2 | 40-60 | 40-60 | 0 |
| 5 | 0-3,5 | 2-2,5 | 60-80 | 20-40 | 0 |
| 6 | 0-4,5 | 2,5-4 | 80-100 | 0-10 | 0-10 |
| 7 | 0-5 | >4 | 100 | 0 | 0 |
| 8 | 4-4,5 | < 0,5 | 0-5 | 20-55 | 20-40 |
| 9 | 4,5-5 | < 0,5 | 0 | 40-60 | 40-60 |
| 10 | 5-6 | < 0,5 | 0 | 20-40 | 60-80 |

14 hebben een gelijke affiniteit voor water en slib en verschillen eveneens in hun biodegradatiesnelheid.
Op basis van de 14 combinaties die in tabellen V en VI zijn gegeven kan een selectie plaatsvinden van de specifieke stoffen waarmee de experimenten zullen worden uitgevoerd.

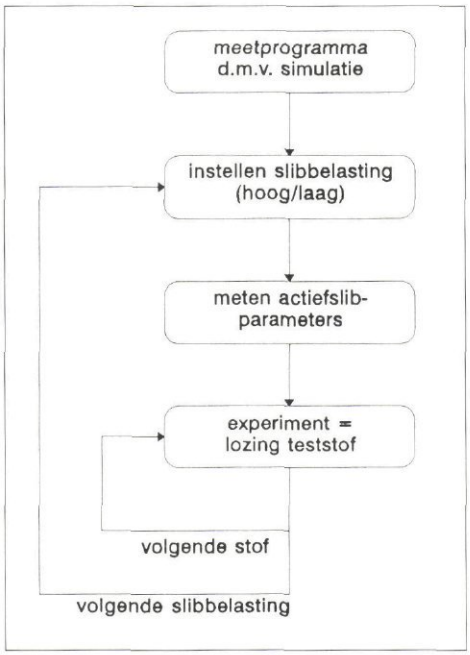
*Algemene selectiecriteria*
De te selecteren stoffen moeten ook voldoen aan een aantal algemene criteria die voornamelijk worden bepaald door hun praktische hanteerbaarheid (gezondheidsrisico's, detectiegrenzen, eenvoud van de analyses, etc.) en de analysekosten.

TABEL VI - *Specifieke stof selectie criteria biodegradeerbare stoffen.*

| Comb. | Log(Kow) | Log(H) | Bio-degradatie | Test resultaat |
|---|---|---|---|---|
| 11 | 0-3 | 1,5-2 | snel | positieve RBT of hoge waarde ASST |
| 12 | 0-3 | 1,5-2 | langzaam | negatieve RBT en positieve IBT of zeer lage waarde ASST |
| 13 | 4,5-5 | < 0,5 | snel | positieve RBT of hoge waarde ASST |
| 14 | 4,5-5 | < 0,5 | langzaam | negatieve RBT en positieve IBT of zeer lage waarde ASST |

## 7. **Experimenten**

*Verificatie experimenten*
Als alleen experimenten uitgevoerd worden die erop gericht zijn het model als geheel te valideren zou het model onterecht kunnen worden geaccepteerd of zou de oorzaak van een eventueel falend model niet aanwijsbaar zijn. Daarom wordt er eerst een aantal zogenaamde verificatie experimenten uitgevoerd waarin de modelvergelijkingen voor de verschillende individuele processen worden beoordeeld. Als de resultaten daartoe aanleiding geven worden de vergelijkingen aangepast.
Er worden verificatie experimenten uitgevoerd voor sorptie, strippen en biodegradatie. Voor elk te verifiëren proces worden vijf verschillende stoffen ingezet. Deze stoffen variëren zoveel mogelijk in die parameter die het meest bepalend is voor het verloop van het beschouwde proces terwijl tegelijkertijd de invloed van de overige processen zoveel mogelijk wordt beperkt. Voor sorptie moeten de stoffen bijvoorbeeld zoveel mogelijk variëren in hun octanol/water-partitiecoëfficiënt omdat deze parameter de affiniteit voor de slibfase bepaalt. Daarnaast moeten de stoffen een lage Henry-coëfficiënt hebben zodat vervluchtiging wordt vermeden en mogen ze niet biodegradeerbaar zijn.




*Afb. 6 - Procedure bij validatie experimenten.*

*Validatie experimenten*
De validatie experimenten zijn erop gericht het model als geheel te beoordelen op betrouwbaarheid en toepasbaarheid. Afbeelding 6 geeft schematisch de procedure weer die bij de validatie experimenten wordt toegepast. Voorafgaande aan de experimenten wordt met het model voor elke geselecteerde stof een zo nauwkeurige mogelijke simulatie uitgevoerd van een stapvormige lozing op de ontworpen proefinstallatie. Op basis van de simulatieresultaten kan het definitieve experiment ontworpen worden wat ruwweg neerkomt op het vaststellen van de stromen die bemonsterd moeten worden, de concentratie waarmee de stoffen op de installatie geloosd moeten worden, de benodigde bemonsteringsfrequentie en de looptijd van het experiment.
Vervolgens wordt de lage slibbelasting van 0.05 $kgBZV_5kg^{-1}d^{-1}$ ingesteld. Zodra sprake is van een evenwichtssituatie voor het actief-slibproces worden de verschillende actief-slibparameters gemeten en kunnen de experimenten met de geselecteerde stoffen worden uitgevoerd. Deze procedure wordt herhaald bij een hoge slibbelasting van 0.40 $kgBZV_5kg^{-1}d^{-1}$.

## 8. **Discussie en conclusies**

De verspreiding van milieuvreemde stoffen over de compartimenten lucht, water en vaste stof (bodem) moet bekend zijn om te kunnen berekenen welk effect deze stoffen op het milieu hebben. Omdat een belangrijk deel van deze verspreiding plaatsvindt in rwzi's is er behoefte aan een betrouwbaar model waarmee het gedrag van milieuvreemde stoffen in een rwzi wordt voorspeld.
Hoewel een aantal modellen beschikbaar is, is geen daarvan op gedegen wijze gevalideerd op betrouwbaarheid en toepasbaarheid.
Om tot een betrouwbaar voorspellingsmodel te komen, is een basismodel ontwikkeld dat de belangrijkste kenmerken van de bestaande modellen combineert.

Dit basismodel (DynTreat) is dynamisch en gebruikersvriendelijk. Met het model zijn simulatie-experimenten uitgevoerd voor het bepalen van de gevoeligheden van verschillende parameters. Aan de hand daarvan zijn experimenten ontworpen voor de validatie van het basismodel. De experimenten zullen uitgevoerd worden in een proefinstallatie zodat een nauwkeurige monstername mogelijk is.
Ook zullen de belangrijkste parameters (slibbelasting van het systeem en de fysisch-chemische eigenschappen van de teststoffen) gevarieerd worden.
Uiteraard kent de opzet een aantal kanttekeningen waarvan men zich terdege bewust moet zijn. Ten eerste is het mogelijk dat het basismodel tekortkomingen kent die doorwerken in het ontwerp van de validatie-experimenten. Daar staat echter tegenover dat de kennis die in het model is verzameld op dit moment optimaal is. Ten tweede kent het model een aantal beperkingen voor de structuur van de rwzi en de biologische processen. In de validatie experimenten worden deze beperkingen grotendeels ondervangen door het aanbrengen van de juiste processcondities in de proefinstallatie en door het aanpassen van de input-gegevens. In praktijk moet rekening worden gehouden met de specifieke opbouw en omstandigheden van de te beschouwen rwzi.
Het basismodel wordt gevalideerd op die processen en de interactie tussen deze processen die in vrijwel elke rwzi optreden: sorptie, strippen en biodegradatie. Daarmee zullen de validatie experimenten leiden tot een model dat bruikbaar is voor de ruwe schatting van het gedrag van stoffen in een 'gemiddelde rwzi'.

Ook zal het model inzetbaar zijn als onderdeel van een systeem voor het voorspellen van de verspreiding van een stof in het milieu. In de loop der tijd kan het model bovendien aangepast worden op basis van praktijkervaringen bij verschil-

• *Vervolg op pagina 12*

Met behulp van moderne rekenhulpmiddelen zoals DIANA is het goed mogelijk om het interactiegedrag tussen constructie en ondergrond bij funderingen op staal in de berekeningen te betrekken. Door de integrale schematisering van zowel constructie als grond wordt een tijdrovende iteratief berekeningsproces voorkomen.

Met de integrale benadering worden krachtsverdelingen in de constructie berekend die veel beter overeenstemmen met de werkelijkheid. Hierdoor wordt het aantal onzekerheden met betrekking tot scheurvorming geminimaliseerd.

**Literatuur**


1. *Bundel Bouwvoorschriften* (1992).
2. NEN 6702: *'Belastingen en vervormingen TGB 1990'.*
3. NEN 6720: *'Voorschriften beton TGB 1990: Constructieve eisen en rekenmethoden (VBC 1990)'*
4. NEN 6740: *'Geotechniek TGB 1990: Basiseisen en belastingen'.*
5. *Arbeitsblatt W311 feb. 1988 'Planung und Bau von Wasserbehältern'.*
6. KIWA: *'In het werk gestorte betonnen reservoirs voor drinkwaterinstallaties'* (concept).
7. Cur 91-7 *'Vuist en rekenregels voor grondconstructies op sterk samendrukbare ondergrond'*
8. Beton und Stahlbau 1-1961: *'Goschy/Balazs, Beitrag zur elastischen Stutzung von Bauwerken'*
9. Wunsch, J.: (1947). *Das starre Fundament und der elastische Halbraum.* Prag 1947.
10. Terzaghi, K.: *Evaluation of coëfficients of subgrade reactions.* (Grundbautaschenbuch)
11. Kany uit: *Einfluss der Bettungsteifigheit auf die Tragfahigkeit und die Verformungen von flex-Rohre:* Leonhardt, Strabe, Brucke Tunnel 3/1972 (Cur 91-7).


● ● ●

**Validatie**

• *Slot van pagina 6*

lende rwzi's, waarmee een bredere inzetbaarheid verkregen wordt.

**Verantwoording**

De auteurs danken R. van Kempen en M. Bakker voor de bijdrage die zij in de vorm van een afstudeervak aan het onderzoek hebben geleverd alsmede M. Ferdinandy van het RIZA en J. de Bruijn van het VROM voor hun nuttige commentaar.

**Literatuur**


1. Struijs, J., Stoltenkamp, J. and Meent, D. van de (1991A). *A Spreadsheet-based Box Model to Predict the Fate of Xenobiotics in a Municipal Wastewater Treatment Plant.* Wat. Res., Vol. 25, No. 7, pp. 891-900.
2. Cowan, C. E., Larson, R. J., Feijtel, T. C. J. and Rapaport, R. A. (1993). *An Improved Model for Predicting the Fate of Consumer Product Chemicals in Wastewater Treatment Plants.* Wat. Res., Vol. 27, No. 4, pp. 561-573.
3. Temmink, H. and Klapwijk, A. (1993). *Verification and validation of a model to predict the behaviour of xenobiotics in activated sludge plants: experimental design.* Vakgroep Milieutechnologie, Landbouwuniversiteit Wageningen, Rapportage in opdracht van VROM, RIZA en AIS/CESIO.
4. LUW (1993). *Evaluatie van het gedrag van organische microverontreinigingen in rwzi's aan de hand van computermodellen – Deel 1: Evaluatie van de computermodellen SimpleTReat en Timas.* Rapportage in opdracht van VROM en RIZA.
5. LUW (1993). *Evaluatie van het gedrag van organische microverontreinigingen in rwzi's aan de hand van computermodellen – Deel 2: DynTreat (versie 1.0).* Rapportage in opdracht van VROM en RIZA.
6. Elmqvist, H., Åström, K.J., Schönthal, T. and Wittenmark, B. (1990). *-SIMNON™- User's guide for MS-DOS Computers, Version 3.0.,* SSPA Systems, Göteborg, Sweden.
7. Struijs, J., Meent, D. van de ane Stoltenkamp, J. (1991B). *SimpleTreat: a Spreadsheet-based Box Model to Predict the Fate of Xenobiotics in a Municipal Wastewater Treatment Plant.* Report nr. 670208002, RIVM, Bilthoven.
8. OECD (1981). *Guidelines for Testing Chemicals. Paris.*
9. EEC (1984). *Richtlijn 84/449, Bijlage C: Methoden voor de bepaling van ecotoxiciteit.*
10. ECETOC (1991). *Biodegradation kinetics.* Technical report No. 44, ECETOC, Brussel.
11. Box, G. E. P. and Draper, N. R. (1987). *Empirical model building and response surfaces.* Wiley & Sons, New York.


● ● ●

## Summaries

• *End of page 1*

$H_2O$ (29) 1996, nr. 1; 24

J. P. VAN DER HOEK, P. A. C. BONNÉ, W. J. M. VAN ROSSUM and E. SPIJKERMAN:

**Removal of bromate by reverse osmosis membranes**

Bromate formation during ozonation or advanced oxidation processes may restrict the applicability of these processes, as the maximum admissible concentration of bromate in drinking water is very low. Besides removal of bromide before ozonation, two other strategies can be applied: restriction of the formation of bromate by using the optimum process conditions during ozonation, and removal of bromate after ozonation. Reverse osmosis appears to be an attractive technique for bromate removal: the retention is 96%. When reverse osmosis is situated after ozonation or advanced oxidation, these processes can be operated with more variable conditions, also with high ozone doses without the risk of too high bromate concentrations in the final water.

## Bestrijdingsmiddelen met DDT nog steeds in Nederland

Onlangs zijn de toelatingen van vier DDT-bevattende bestrijdingsmiddelen verlengd door het College Toelating Bestrijdingsmiddelen. De milieuorganisaties Stichting Reinwater, Natuur en Milieu en de Zuidhollandse Milieufederatie eisten op 2 januari jl. een verbod van deze toelatingen door de rechter via een snelle procedure.
De bestrijdingsmiddelen bevatten de giftige stof dicofol, waarin ook DDT voorkomt. DDT is in de jaren zeventig in veel landen verboden, vanwege de schadelijke effecten op het milieu. De stof breekt zeer slecht af in het milieu en hoopt zich sterk op in de voedselketen. Dit leidde bijvoorbeeld eind jaren zestig in Nederland tot massale sterfte onder roofvogels.
Volgens de gegevens van het College Toelating Bestrijdingsmiddelen (CTB) bevat dicofol maar liefst 7% DDT. Daarmee is het besluit van het CTB in strijd met Europees recht (EG-richtlijn 79/117), waarin is vastgelegd dat dicofol niet meer dan 0,1% DDT mag bevatten. Ook gaat het CTB in tegen het Nederlandse bestrijdingsmiddelenbeleid, vastgelegd in het Meerjarenplan Gewasbescherming. Daarin staat onder meer dat stoffen met een vergelijkbaar risicoprofiel als DDT, nooit meer in aanmerking zullen komen voor een toelating.
Volgens de milieu-organisaties zouden de bestrijdingsmiddelen niet alleen vanwege de effecten van DDT, maar ook door de effecten van dicofol zelf moeten worden verboden. Net als DDT breekt dicofol slecht af en hoopt het zich op in organismen. Onderzoek van het RIVM toont zelfs aan dat dicofol het sterkst ophoopt van alle thans gebruikte bestrijdingsmiddelen. Uit onderzoek is gebleken dat dicofol bij vogels tot verdunning van de eischaal leidt, waardoor eieren vroegtijdig breken. Volgens de milieucriteria voor bestrijdingsmiddelen die sinds maart 1995 wettelijk zijn vastgelegd, zouden de bestrijdingsmiddelen niet mogen worden toegelaten. Het CTB heeft niet aan deze criteria getoetst en handelt hiermee dus ook in strijd met de wet.
De organisaties zien zich in hun mening gesteund door een rapport van Rijkswaterstaat uit 1995. Het rapport dat de effecten van een aantal bestrijdingsmiddelen op het oppervlaktewater behandelt, komt eveneens tot de conclusie dat dicofol verboden zou moeten worden. Volgens de milieu-organisaties maakt deze beslissing eens te meer duidelijk dat het College Toelating Bestrijdingsmiddelen slecht functioneert en zeer schadelijke bestrijdingsmiddelen toelaat zonder enige toetsing aan wettelijke milieucriteria.
(Persbericht Stichting Reinwater)

## MOUSE Gebruikersdag

Op 25 januari 1996 organiseert Resource Analysis in Delft voor de derde keer de MOUSE Gebruikersdag. Gebruikers van het rioolsimulatiepakket MOUSE kunnen op deze dag met elkaar van gedachten wisselen en worden op de hoogte gebracht van de verwachte ontwikkelingen.
Nadere inlichtingen: Resource Analysis, ing. M. Mollink, 015-212622.