

# Onderzoek zandfiltratie RWZI Steenwijk

Onderzoek aan de verwijdering van metalen, geneesmiddelen en hormoonverstorende activiteit door zandfiltratie

Definitief

Grontmij | AquaSense  
Amsterdam, 6 september 2007



# Verantwoording

**Titel** : Metingen aan de in- en uitstroom van zandfilters in de rwzi Steenwijk

**Subtitel** : Onderzoek aan de verwijdering van metalen, geneesmiddelen en hormoonverstorende activiteit door zandfiltratie

**Projectnummer** : 217755

**Referentienummer** : 217755

**Revisie** :

**Datum** : 6 september 2007

**Auteur(s)** : dr. S.A.E. Kools  
ir. J.G.M. Derksen

**E-mail adres** : [Stefan.kools@grontmij.nl](mailto:Stefan.kools@grontmij.nl)  
[Anja.derksen@grontmij.nl](mailto:Anja.derksen@grontmij.nl)

**Gecontroleerd door** : Dr. J.F. Postma

**Paraaf gecontroleerd** : 

**Goedgekeurd door** : Dr. J.F. Postma

**Paraaf goedgekeurd** : 

**Contact** : Kruislaan 411A  
1098 SJ Amsterdam  
Postbus 95125  
1090 HC Amsterdam  
T +31 20 592 22 44  
F +31 20 592 22 49  
info@aquasense.nl  
Handelsregister  
30129769



# Inhoudsopgave

1	Inleiding.....	7
1.1	Leeswijzer.....	7
1.2	2-traps zandfiltratie.....	7
1.3	Onderzoeksvragen.....	8
2	Methode.....	9
2.1	Stofkeuze en analysemethode.....	9
2.1.1	Reguliere metingen.....	9
2.1.2	Hormoonverstorende activiteit.....	10
2.1.3	Geneesmiddelen.....	10
2.1.4	Metalen.....	10
2.2	Monstername strategie.....	11
3	Resultaten.....	13
3.1	Reguliere metingen.....	13
3.2	Metalen.....	13
3.3	Hormoonverstorende activiteit.....	14
3.4	Geneesmiddelen.....	14
3.4.1	‘Totaal’ concentraties en verwijdering.....	14
3.4.2	Slibgebonden fractie.....	15
4	Discussie.....	17
4.1	Metalen.....	17
4.2	Hormoonverstorende activiteit.....	17
4.2.1	Vergelijking andere studies.....	18
4.3	Geneesmiddelen.....	18
4.3.1	Vergelijking andere studies.....	19
5	Conclusies en aanbevelingen.....	21
5.1	Conclusies.....	21
5.2	Aanbevelingen.....	21
6	Literatuur.....	22
Bijlagen	.....	23



# 1 Inleiding

De rioolwaterzuivering (rwzi) Steenwijk loost het effluent (indirect) in de Wieden en Weerribben. In het algemeen zijn rwzi's goed ingericht voor het verwijderen van zuurstofbindende stoffen (CZV en BZV) en de nutriënten stikstof en fosfaat. Omdat het water van de Wieden en Weerribben ecologisch waardevol water is, worden nageschakelde technieken ingezet om deze stoffen nog meer te verwijderen. Bij de rwzi in Steenwijk zijn om die reden in het voorjaar van 2006 twee typen zandfilters in gebruik genomen.

Naast de genoemde stoffen is het ook van belang om andere (mogelijk schadelijke) stoffen te zuiveren en kennis op dit terrein te ontwikkelen. In dit onderzoek wordt om die reden onderzocht wat het effect van zandfilters is op de verwijdering van diverse stoffen, die relevant zijn voor ontvangend oppervlaktewater.

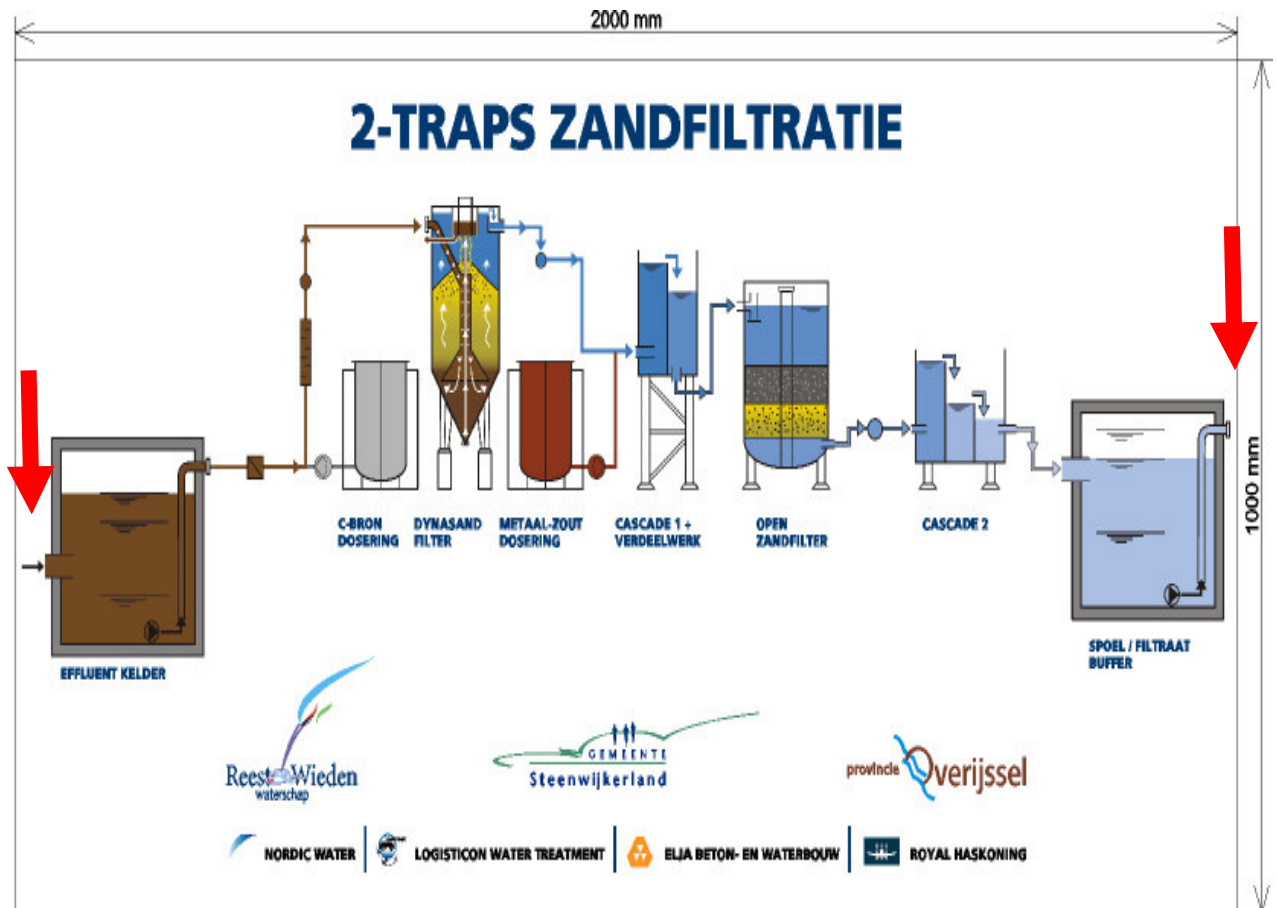
## 1.1 Leeswijzer

In de volgende paragrafen wordt de inrichting van de zandfilters besproken en de onderzoeksvragen en verwachting ten aanzien van de verwijdering toegelicht. In hoofdstuk 2 staat de opzet van het onderzoek. Daarbij komen achtereenvolgens de stofkeuze, de monsternamestrategie, de taakverdeling en de analysemethoden aan de orde. In hoofdstuk 3 worden de resultaten besproken en in hoofdstuk 4 bediscussieerd. In de discussie wordt tevens een vergelijking met andere onderzoeken gemaakt. De conclusies en aanbevelingen voor verder onderzoek staan in hoofdstuk 5.

## 1.2 2-traps zandfiltratie

Het gebruik van zandfilters en andere technieken als vergaande zuiveringstechniek vraagt om nieuwe terminologie. Het effluent dat uit de nabezinktank komt, wordt nu namelijk nog verder gezuiverd. In dit rapport wordt dit aangeduid als de instroom van het zandfilter. Het effluent dat geloosd wordt op het oppervlaktewater bestaat in de huidige situatie uit de uitloop van het zandfilter (in dit rapport de uitstroom). Bij aanvoer boven het totale debiet van de zandfiltratie kan het effluent bestaan uit de uitstroom en een gedeelte dat direct wordt geloosd op het oppervlaktewater (STOWA, 2006b).

De filtratie maakt gebruik van twee zandfilters (figuur 1). De uitloop van de effluentkelder (instroom) wordt allereerst van beneden naar boven door een grof continue zandfilter (dynasand filter) geleid, zoals zichtbaar in figuur 1. In dit filter heersen anoxische condities en wordt acetol (methanol/azijnzuur) als koolstof bron voor de bacteriën gedoseerd. Onder deze condities zal denitrificatie plaatsvinden. Dit filter wordt continue gespoeld, waardoor er naar verwachting weinig slibophoping zal zijn en een deel van het inkomende slib zal worden afgevangen. Vervolgens wordt de uitloop van het continue zandfilter belucht in een cascade, waarna het naar het open, discontinue zandfilter wordt gepompt. Hier wordt een lage hoeveelheid metaalzout (ijzer) gedoseerd voor fosfaatverwijdering. Dit tweede, open, zandfilter bevat een grove en een fijne laag zand en wordt periodiek schoongespoeld door tijdelijk de waterstroom om te keren. Door de lage doorstromingsnelheid zal hier relatief veel slib afgevangen worden en aangroeien.



Figuur 1. Schematisch overzicht 2-traps zandfiltratie RWZI Steenwijk.

### 1.3 Onderzoeksvragen

De zuivering is ontworpen voor een hoge mate van verwijdering van fosfaat en stikstof, zodat de lozing van het gezuiverde afvalwater een lage nutriëntenbelasting betekent voor het ontvangende oppervlaktewater. De verwachting is dat de zandfilters door slibverwijdering en/of door biologische afbraak in staat zijn om ook stoffen die normaliter moeilijk worden verwijderd in rwzi's toch te kunnen verwijderen. Het influent van het open zandfilter is immers al relatief schoon en bevat relatief weinig voedingsstoffen. Hierdoor zijn naar verwachting de micro-organismen die langzaam groeien en slecht kunnen concurreren voor voedsel in het voordeel. Van deze organismen kan verwacht worden dat zij meer in staat zijn complexe chemische verbindingen af te breken dan de snelle groeiende organismen. De verwachting dat deze afbraak is verhoogd wordt getoetst door middel van metingen aan hormoonversturende activiteit, geneesmiddelen. Stoffen, waaronder ook metalen, kunnen ook binden aan slibdeeltjes en door slibverwijdering weggevangen worden. Om te bepalen of voornamelijk biologische afbraak plaatsvindt of dat de stoffen binden aan slibdeeltjes en zo worden verminderd, worden de monsters gefilterd en ongefilterd gemeten.

De onderzoeksvragen voor deze fase van het onderzoek zijn:

- 1) Zijn de zandfilters in staat complexe chemische verbindingen te verwijderen?
- 2) Vindt de verwijdering plaats door het afvangen van slib of door biologische afbraak?



## 2 Methode

### 2.1 Stofkeuze en analysemethode

Bij de keuze van stoffen is vooral gelet op stoffen die slecht verwijderd worden in conventionele zuiveringen. In dit onderzoek is gekozen voor metingen aan hormoonverstorende stoffen, diverse geneesmiddelen en hormonen en een aantal metalen (tabel 1).

**Tabel 1. Overzicht analyses, betrokken laboratorium en specifieke analyses.**

Type analyse:	Lab:	Analyse van:
Reguliere metingen	Groot Salland	Onopgeloste bestanddelen (lozingseis = 30 mg/l) Chemisch zuurstof verbruik (CZV; lozingseis = 125 mg/l) Biochemisch zuurstof verbruik (BZV; lozingseis = 20 mg/l) Kjeldahl stikstof (als N) Ammonium Nitraat + nitriet Orthofosfaat (als P) Totaal fosfor Chloride (lozingseis = 200 mg/l) Sulfaat (lozingseis = 100 mg/l) Debiet en regenval
Hormoonverstorende activiteit	BDS	ER-Calux (activiteit vrouwelijke stoffen)
Geneesmiddelen	OMEGAM	- Pakket 1: sulfamethoxazol; chloramphenicol; oxacilline; nafcilline; cloxacilline; clofibrinezuur; ketoprofen; naproxen; bezafibraat; dicloxacilline; fenoprofen; indomethacine; diclofenac; ibuprofen; gemfibrozil; tolfenaminezuur. - Pakket 2: sulfadimidine; coffeïne; dapson; fenazon; fenoterol; primidon; pentoxyfilline; trimethoprim; aminoantipyrine; cyclofosfamide; incomycine; metoprolol; carbamazepine; oleandomycine; oestron; 17-alfa-ethinylestradiol; propranolol; erythromycine; clofibraat; progesteron; tiamuline; spiramycine; rixithromycine; fenofibraat; monensin.
Metalen	OMEGAM	As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb en Zn

#### 2.1.1 Reguliere metingen

De monsternamen waren gelijktijdig met de reguliere bemonstering, zodat achteraf een controle van het normaal functioneren van de installatie uitgevoerd kan worden.

### 2.1.2 Hormoonverstorende activiteit

Natuurlijke vrouwelijke hormonen kunnen al bij zeer lage concentraties effecten veroorzaken bij waterorganismen. Omdat de verwachte concentraties van de stoffen erg laag zijn (ng/L) is het kosteneffectiever om een screeningmethode in te zetten dan de individuele hormoonverstorende stoffen te meten. Er is gekozen voor de ER-CALUX® assay, die in plaats van de individuele stoffen de totale vervrouweljkende activiteit van alle vervrouweljkende stoffen meet. De potentie tot hormoonverstoring is gemeten met de ER-CALUX® door Bio Detection Systems (BDS) in Amsterdam. Deze assay maakt gebruik van een cellijn die na binding van de vervrouweljkende stoffen ('oestrogenen') aan de receptor licht uit gaat zenden. Hoe meer licht, hoe meer het effect. De extractie is een vloeistof-vloeistof extractie en vergelijkbaar met eerdere onderzoek (Grontmij|AquaSense, 2005). In Bijlage 1 staat in detail uitgewerkt hoe de extractie en analyse is uitgevoerd.

Uit ander onderzoek is gebleken dat de hormoonverstorende activiteit zoals gemeten in effluent met de ER-calux assay voornamelijk veroorzaakt wordt door twee natuurlijk vrouwelijke hormonen (STOWA, 2005; Vethaak *et al.*, 2002). Daarnaast lijkt de activiteit voor een belangrijk deel aan slib gebonden (Grontmij|AquaSense, 2005). Om die reden is in stap 2 de monsters eerst gefilterd over 45 µm en vervolgens dezelfde methode geëxtraheerd.

### 2.1.3 Geneesmiddelen

In effluenten van rwzi's worden vrijwel altijd een aantal geneesmiddelen aangetroffen (Schrap *et al.* 2003; STOWA, 2006a). De stofgroep geneesmiddelen omvat een zeer diverse groep van stoffen, van eenvoudig tot complex, met zeer diverse stoffeigenschappen. Om die reden lijkt deze stofgroep uitermate geschikt en interessant om de hypothese te testen dat een discontinue zandfilter beter in staat is complexe verbindingen te verwijderen.

De geneesmiddelen zijn gemeten door OMEGAM in Amsterdam met LC-MS in de watermonsters. Er zijn twee pakketten geneesmiddelen gemeten, bestaande uit onder andere antibiotica, analgetica (pijnstillende en koortswerende middelen), hart- en vaatmiddelen, een anti-epilepticum en enkele diergeneesmiddelen en hormonen. In totaal bestaat de analyse uit 42 geneesmiddelen (tabel 1). Coffeïne is niet een geneesmiddel als zodanig, maar wordt toegevoegd aan paracetamol. Coffeïne versterkt mogelijk het pijnstillende effect van paracetamol en werkt opwekkend.

De detectielimieten van geneesmiddelen zijn veelal rond de 0,05 en 0,09 µg/L, maar in enkele gevallen ligt deze hoger, bijv. voor 17α-ethinylestradiol (0,50 µg/L). Zie voor details (bijlage 2 en 3). De detectielimieten van de hormonen (17alfa-ethinylestradiol, oestron en progesteron zijn zodanig hoog dat geen gehalten boven de detectielimiet zijn te verwachten, zie bijlage 2 en 3). In stap 2 zijn de monsters gefilterd over 45 µm en zijn dezelfde geneesmiddelen gemeten. Het percentage slibgebonden is berekend voor de concentratie in de instroom en uitstroom volgens de volgende berekening:

$$\text{Slibgebonden (\%)} = 100\% * ([\text{ongefilterd}] - [\text{gefilterd}]) / [\text{ongefilterd}]$$

### 2.1.4 Metalen

In de watermonsters zijn 8 metalen (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb en Zn) gemeten door OMEGAM in Amsterdam met behulp van ICP-MS. De metingen in stap 2 zijn niet uitgevoerd, omdat de monsters onbedoeld aangezuurd zijn tot pH 2. Bij deze zuurgraad heeft een meting tot het bepalen van de slibgebonden fractie geen zin, omdat alle metaal in oplossing is..

Het onderzoek naar metalen richt zich primair op koper, zink en nikkel. Uit eerder onderzoek bij vier rwzi's blijkt dat de koper- en zinkconcentraties in het in het effluent regelmatig de MTR waarden voor oppervlaktewater overschrijden (Huijpen *et al.*, 2005). Nikkel is een prioritaire stof uit de Kader Richtlijn Water. Hoewel zowel de KRW-norm als de MTR-waarde in het effluent niet worden overschreden is het toch interessant om nikkel te onderzoeken: voor de KRW dient emissiereductie van alle prioritaire stoffen plaats te vinden. De verwijdering van nikkel in rwzi's is relatief slecht. In een onderzoek bij diverse rwzi's in het beheersgebied van Reest en Wieden bedroeg het zuiveringsrendement 34 – 65% (Huijpen *et al.*, 2005). Om die reden is het dus interessant of zandfilters nog tot extra verwijdering van nikkel leiden.

## 2.2 Monstername strategie

De onderzoeksvragen werden stapsgewijs beantwoord. In stap 1 is het totaalgehalte gemeten om inzicht te krijgen in de verwijdering van stoffen. In de tweede stap 2 zijn de opgeloste gehalten gemeten na filtratie over 0,45 µm om inzicht te krijgen in de relatieve bijdrage van de slibgebonden fractie. Beide monsters zijn tegelijkertijd genomen worden zodat het verschil tussen de monsters een indicatie is voor de bijdrage van slib aan het totaalgehalte.

De monsters zijn genomen tijdens normaal bedrijf. De monsters zijn 24-uurs debiet proportionele monsters onder droogweer omstandigheden (DWA). De monsters zijn genomen op twee plaatsen (zie de grote pijlen in figuur 1) uit de;

1. de instroom van de reguliere effluentbemonstering van de rwzi
2. de uitstroom van het effluent van het discontinue filter.

De monstername heeft plaatsgevonden op 7 november 2006 en is uitgevoerd door de reguliere monsternemers op de zuivering, tegelijkertijd met de reguliere monstername. Na monstername zijn de monsters gekoeld naar Grontmij|AquaSense getransporteerd. Monsters voor fase 2 zijn bij aankomst ingevroren. Grontmij|AquaSense zorgde voor de coördinatie met andere laboratoria. De chemische analyses zijn uitbesteed aan OMEGAM, de ER-calux assay aan Bio Detection Systems. Bij de monstername zijn de flessen onbedoeld aangezuurd tot een pH van 2.



## 3 Resultaten

### 3.1 Reguliere metingen

**Tabel 2. Reguliere metingen instroom en uitstroom zandfilter op 7-11-2006, concentraties in mg/L, tenzij anders aangegeven.**

Parameter	Lozingseis mg/L	Instroom zandfilter mg/L	Uitstroom zandfilter mg/L
Onopgeloste bestanddelen	30	5	5
Chemisch zuurstof verbruik (CZV)	125	29	23
Biochemisch zuurstof verbruik (BZV)	20	2	2
Kjeldahl stikstof (als N)		1,6	0,93
Ammonium		0,1	0,1
Nitraat + nitriet		7,7	0,3
Orthofosfaat (als P)		0,41	0,16
Totaal fosfor		0,7	0,21
Chloride	200	88	89
Sulfaat	100	38	36
Debiet (m <sup>3</sup> /dag)		5364	5364
Regenval (mm)		0,1	0,1

De zuivering heeft rond de monsterdatum naar behoren gefunctioneerd en er zijn geen bijzonderheden te melden (Tabel 2). De lozingseisen worden ruimschoots gehaald. Verder is duidelijk dat de zandfiltratie de nutriënten stikstof en fosfaat goed verwijderde.

### 3.2 Metalen

Van de 8 metalen zijn chroom, kwik en zink boven de detectielimiet aangetroffen in de instroom (Tabel 3). De concentraties chroom en kwik zijn na het zandfilter gedaald tot onder de detectielimiet, terwijl de zinkconcentratie vergelijkbaar is met de instroom.

**Tabel 3. Concentraties metalen (µg/L) in afvalwater voor en na een 2-traps zandfilter.**

parameter	instroom (µg/L)	uitstroom (µg/L)
arseen	<4	<4
cadmium	<1,0	<1,0
chroom	22	<5
koper	<5	<5
kwik	0,07	<0,03
lood	<5	<5
nikkel	<5	<5
zink	29	33

### 3.3 Hormoonverstorende activiteit

De potentiële hormoonverstorende activiteit van het afvalwater tot hormoonverstoring is gemeten met de ER-CALUX® en weergegeven als de concentratie (ng) van 17β-equivalenten (EEQ) in 1L geëxtraheerd water. De activiteit in het gezuiverde afvalwater is 0,83 ng EEQ/L en die neemt af tot 0,33 ng/L na het zandfilter (Tabel 4). Door de monsters te filteren is de mate van opgeloste activiteit bepaald en deze is 0,37 ng EEQ/L voor de instroom (45%).

In het water na de zandfilters (de uitstroom) is de mate van opgeloste activiteit hoger dan de totale gemeten activiteit, nl. 0,59 ng EEQ/L. Omdat dit technisch onmogelijk lijkt, is deze meting herhaald. De uitkomsten van de eerste meting werden in door deze meting bevestigd, want deze keer was de gemeten activiteit 0,55 ng EEQ/L.

**Tabel 4. ER-CALUX® activiteit (ng EEQ/L) in afvalwater voor en na een 2-traps zandfilter.**

ng EEQ/L <sup>(1)</sup>	totaal	'opgelost'	slibgebonden
Instroom	0,83	0,37	0,46
Uitstroom	0,33	0,59 <sup>(2)</sup>	-0,26
		0,55 <sup>(2)</sup>	-0,22

<sup>(1)</sup> Limit Of Quantification = 0,08 ng EEQ/l

Limit Of Detection = 0,27 ng EEQ/l

<sup>(2)</sup> meting 2x uitgevoerd

### 3.4 Geneesmiddelen

Van het totale pakket van analyses op 42 soorten geneesmiddelen zijn een aantal boven de detectielimiet aangetoond in de instroom van het zandfilter. De meeste concentraties geneesmiddelen blijven onder detectielimiet (variabel van 0,05 µg/L tot 0,50 µg/L), of indien de middelen worden aangetoond gaat het om enkele tienden van µg/l (zie voor details bijlage 2 en 3). In onderstaande tabel zijn de concentraties weergegeven van de aangetoonde geneesmiddelen. Middelen die niet zijn aangetoond zijn niet opgenomen in de tabel.

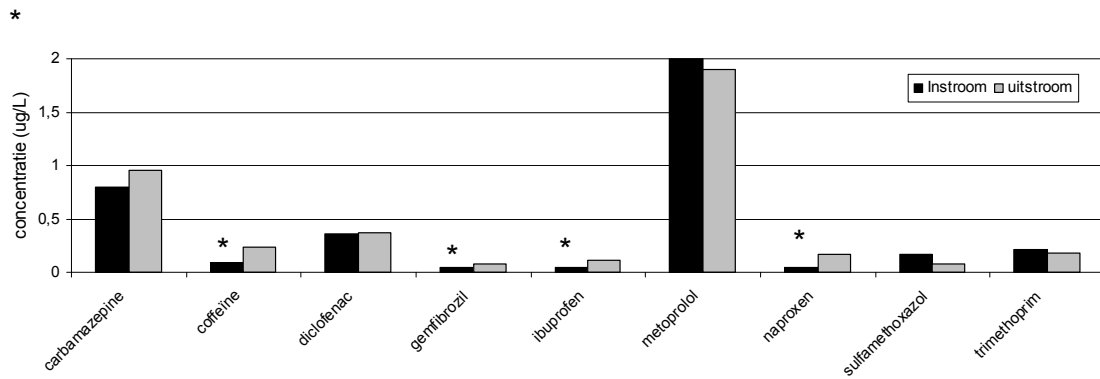
**Tabel 5. Concentraties van geneesmiddelen in gezuiverd afvalwater; vóór (instroom) en ná een 2-trapszandfilter (uitstroom). De weergegeven concentraties zijn het resultaat van ongefilterd (totaal), na filteren ('opgelost') en slibgebonden (= totaal – 'opgelost') .**

middel	instroom (µg/L)			uitstroom (µg/L)			rendement (%) o.b.v. totaal
	totaal	'opgelost'	slibgebonden	totaal	'opgelost'	slibgebonden	
carbamazepine	0,8	0,75	0,05	0,96	0,9	0,06	-20
coffeïne	<0,09	<0,2	-0,11	0,24	0,27	-0,03	-167
diclofenac	0,36	<0,16	>0,2	0,37	<0,08	>0,29	-3
gemfibrozil	<0,05	<0,05		0,08	0,07	0,01	-60
ibuprofen	<0,05	<0,05		0,11	0,06	0,05	-120
metoprolol	2,0	1,7	0,3	1,9	1,6	0,3	5
naproxen	<0,05	<0,05		0,17	0,09	0,08	-240
sulfamethoxazol	0,17	0,13	0,04	0,08	<0,05	>0,03	53
trimethoprim	0,21	<0,25	>0,185	0,18	<0,17	>0,01	14
overigen	<0,05 - <0,21	<0,05 - <0,25		<0,05 - <0,19	<0,05 - <0,50		

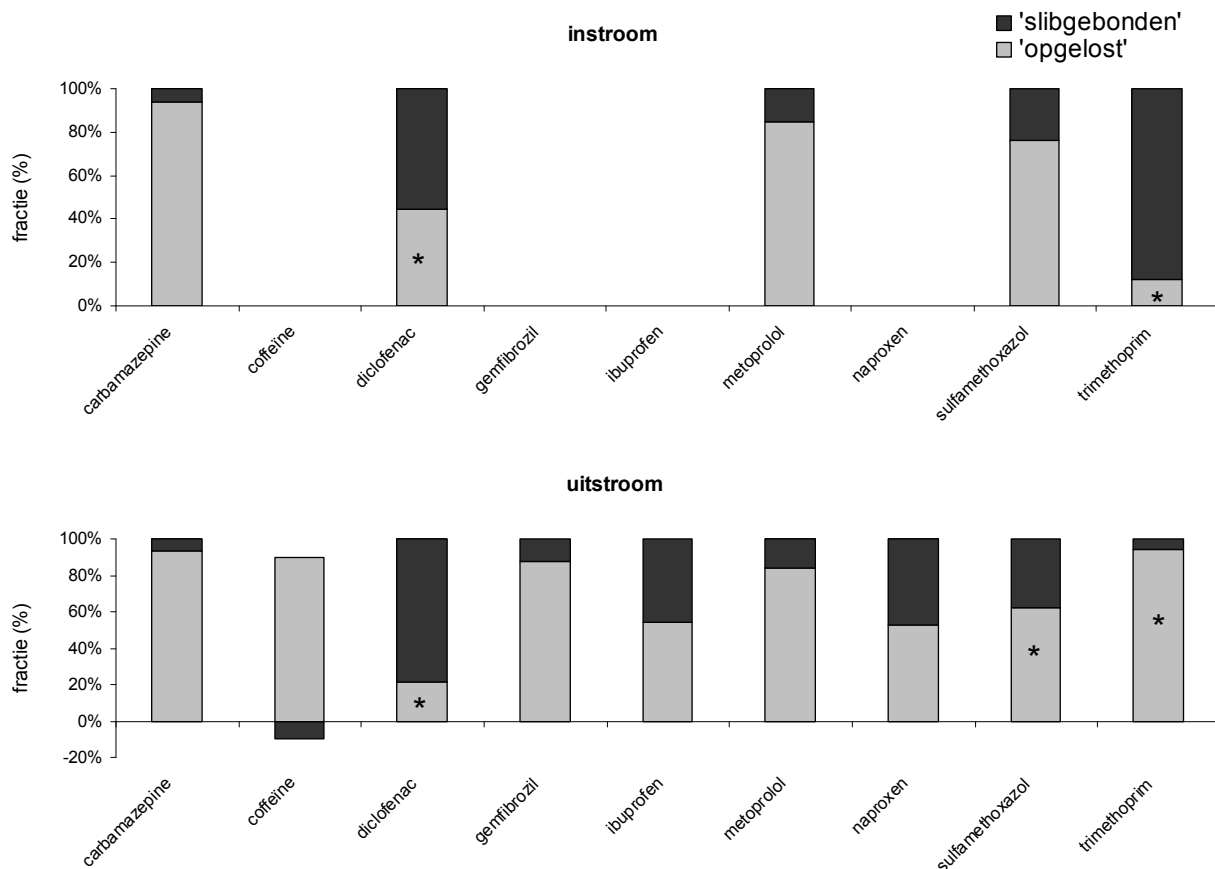
#### 3.4.1 'Totaal' concentraties en verwijdering

Met uitzondering van metoprolol zijn alle concentraties < 1 µg/L (Tabel 5). Van de geneesmiddelen worden er ná de zandfilters concentraties gemeten die in veel gevallen vergelijkbaar zijn met die van vóór de filters (zie ook figuur 1). Zo zijn de concentraties diclofenac vergelijkbaar tussen in- en uitstroom. Van drie middelen zijn de concentraties lager na het zandfilter, namelijk van metoprolol (5%), sulfamethoxazol (53%) en trimethoprim (14%).

Van de andere middelen zijn de concentraties totaal, gemeten in de uitstroom na de zandfilters, hoger dan voor de zandfilters en hiervoor zijn geen rendementen te bepalen. Coffeïne is een middel dat niet wordt aangetoond in de instroom, maar wel in de uitstroom. Ditzelfde fenomeen is te zien voor gemfibrozil, ibuprofen en naproxen.



Figuur 1. 'Totaal' concentraties van geneesmiddelen en coffeïne in afvalwater; vóór (instroom) en na een 2-trapszandfilter (uitstroom). De concentraties met een asterisk (\*) zijn concentraties lager dan de detectielimiet, zie voor details tabel 4.



Figuur 2. Percentage slibgebonden geneesmiddelen in afvalwater voor (instroom, grafiek boven) en na 2-traps zandfiltratie (uitstroom, grafiek onder). \*= fracties geschat op basis van concentraties onder de detectielimiet. De 'totaal' concentraties onder de detectielimiet zijn niet weergegeven.

### 3.4.2 Slibgebonden fractie

In figuur 2 is de verhouding tussen de opgeloste en slibgebonden fractie weergegeven. Van de geneesmiddelen die zijn bepaald in het instroomwater zijn diclofenac en trimethoprim het meest aan slibgebonden. Coffeïne, gemfibrozil, ibuprofen en naproxen zijn niet aangetoond boven de detectielimiet. Slibgebonden geneesmiddelen zijn diclofenac en trimethoprim, waarvan de fractie 'opgelost' in werkelijkheid hoger kan zijn, omdat hier de detectielimiet is weergegeven. Carbamazepine, sulfamethoxazol en metoprolol zijn voornamelijk opgelost aangetroffen.

In de uitstroom zijn carbamazepine, metoprolol en in mindere mate sulfamethoxazol voornamelijk in water opgelost. Dit is vergelijkbaar met de verhouding 'opgelost'/'totaal' die is gemeten

in de instroom. In tegenstelling is de mate van gebondenheid aan slib voor trimethoprim lager in de uitstroom dan in de instroom. Voor de overige middelen is geen vergelijking te maken met de instroom. Duidelijk wordt wel dat een deel aan slib gebonden is. De concentratie coffeïne is hoger in de opgeloste fractie dan gemeten in de totale fractie, wat leidt tot een negatieve waarde voor de gebonden fractie, echter theoretisch onmogelijk.



## 4 Discussie

### 4.1 Metalen

In alle gevallen zijn de concentraties kwik, chroom en nikkel in de instroom en uitstroom lager dan de milieukwaliteitseisen uit de ministeriële regeling van 22 december 2004 (84 µg/L chroom, 5 µg/L kwik en 40 µg/L zink in oppervlaktewater).

De streefwaarde van 2.4 µg/L voor chroom wordt niet gehaald bij de instroom (22 µg/L) en dit is een overschrijding van ca. 10x de norm. Chroom is niet meer meetbaar in de uitstroom van het zandfilter en leidt daardoor niet meer tot normoverschrijding.

Totaal kwik is gemeten in de instroom (0,07 µg/L) en het effluent van de conventionele zuivering leidt niet tot overschrijding van de streefwaarde (totaal kwik) van 1,17 voor totaal kwik: resp. 1,1 en 0,07 µg/L voor anorganisch en methyylkwik. De concentratie kwik na het zandfilter is niet meer meetbaar. Het zandfilter heeft dus voor een vermindering van de kwikconcentratie gezorgd.

De concentratie nikkel zou kunnen leiden tot normoverschrijdingen, omdat de zuiveringsrendementen laag waren in eerder onderzoek (Huijpen et al, 2005). Echter, hoge concentraties nikkel zijn in dit onderzoek niet aangetoond. Het blijft daarom onduidelijk of het zandfilter bij kan dragen aan de verwijdering van nikkel uit gezuiverd afvalwater.

Eerdere metingen aan de zuivering in Steenwijk lieten ook zien dat koper en zink aangetroffen werden in hoge concentraties. Het huidige onderzoek bevestigt dat de concentratie zink in de uitstroom hoger is dan de wettelijke norm voor oppervlaktewater (streefwaarde totaal = 12 µg/L). Het is duidelijk dat de zandfiltratie niet leidt tot een afname van zink in afvalwater.

De metingen aan zink zijn vergelijkbaar met bevindingen in andere rwzi's. De concentratie zink in de instroom van de rwzi Maasbommel was bijvoorbeeld 27 µg/L, terwijl de uitstroom van het continue defosfaterende zandfilter nauwelijks lager was, nl. 23 µg/L. Overigens vond hier de zuivering van andere metalen, waaronder nikkel en koper ook nauwelijks plaats (STOWA, 2004).

### 4.2 Hormoonverstorende activiteit

De oestrogene activiteit in de 'totaal' fractie van de uitstroom is 0,33 ng EEQ/L, lager dan de 0,83 ng EEQ/L in de instroom. Dit is dus een berekende afname in activiteit van ca. 55 %, de afname van activiteit na passage over het zandfilter is dus substantieel te noemen.

De mate van verwijdering komt redelijk overeen met het berekende percentage dat aan slib gebonden is in de instroom (46%). Het lijkt er dus op dat verwijdering van oestrogene activiteit volgens verwachting inderdaad de slibgebonden activiteit wegneemt.

De mate van slibgebonden activiteit van de uitstroom van de zandfiltratie is hoger dan de totale fractie. Dit is theoretisch onmogelijk en daarom is een tweede meting uitgevoerd. De eerste meting werd echter bevestigd. Beide metingen zijn relatief laag en een kleine spreiding in de assay zou in een dergelijk geval tot een relatief groot effect in de rapportage kunnen leiden. De nauwkeurigheid van de test levert geen directe verklaring omdat de metingen tussen de totaal en opgeloste fractie meer verschillen dan de foutmarge van 26%. Een andere verklaring zou kunnen zijn dat filtratie van het monster wellicht leiden tot het wegnemen van zogenaamde antagonistische stoffen die de oestrogene activiteit verlagen in het 'totale' watermonster. Dit fenomeen wordt vaker waargenomen bij deze assay en is ook bekend van andere assays die een receptor

gebruiken. Bij het bepalen van de geneesmiddelen zijn ook hogere concentraties gemeten in de uitstroom (zie discussie aldaar).

**Tabel 6. Hormoonverstorende activiteit in de rwzi Steenwijk.**

	ER-Calux activiteit (ng EEQ/L 'totaal')	
	okt. 2005	nov. 2007
Influent rwzi	69-78	
Effluent/ instroom zandfilter	<0,05	0,83
Uitstroom zandfilter	0,33	

#### 4.2.1 Vergelijking andere studies

De uitkomsten van de metingen aan de oestrogene activiteit kunnen vergeleken worden met eerdere metingen aan het effluent van de zuivering in Steenwijk in oktober 2005 (Derksen, 2006; Tabel 6). Zo waren de concentraties in het influent van de zuivering destijds 69-78 ng EEQ/L (2 metingen in oktober). Echter, de concentraties in het effluent (hier: de instroom van het zandfilter) was veel lager, nl. <0.05 ng EEQ/L. Hieruit blijkt duidelijk dat de aanvoer en/of de zuivering van de oestrogene activiteit kan fluctueren in de tijd, hoogstwaarschijnlijk omdat deze sterk afhankelijk is van huishoudelijke aanvoer.

In dezelfde studie van 2005 bleek dat de slibgebonden fractie hoog is en dat de activiteit in slib een goed beeld geeft van de totale activiteit. De activiteit van het afvalwater is lager in vergelijking met andere studies, waar concentraties gemeten werden in effluent (Grontmij|AquaSense, 2005). Ook een vergelijking met andere studies aan rwzi-effluent met de ER-CALUX® laat zien dat de activiteit in het water van de rwzi Steenwijk met 0.33-0.88 ng EEQ/L relatief aan de lage kant is. Zo werd tussen de 0,03 en 16 ng EEQ/L gevonden op basis van 12 metingen (STOWA, 2003). Verder is te zien dat de activiteit van het afvalwater (de instroom) onder de concentratie van 1 ng EEQ/L is. Dit is de waarde waar de eerste effecten te verwachten zijn op vissen (persoonlijke mededeling S. van der Linden, BDS; STOWA, 2003). De restactiviteit lijkt dus ecologisch minder relevant.

De mate van slibgebonden fractie is vergelijkbaar met een eerdere studie aan het effluent van de RWZI Echten. Hier werd de activiteit gemeten van 5,7 ng EEQ/L met een vergelijkbare extractie en meetmethode. Na filtratie was de activiteit afgenomen tot 1,5 ng/L, wat een hoge mate van slibgebonden fractie (ca. 70%) oplevert, dat door onderhavige studie bevestigd lijkt.

Andere studies aan de mate van oestrogene activiteit laten zien dat zandfilters wisselend rendement kennen, met zowel een toename als een afname (-65% tot 68%). De restactiviteit varieerde in een studie aan drie verschillende rwzi installaties met nageschakelde zandfilters van 0,20 tot 3,4 ng EEQ/L (STOWA, 2005). In die studie werd geen relatie gevonden tussen de het type filter (continue/discontinue) en de verwijdering van de activiteit. Verder bleef het onduidelijk of een verwijderingrendement van meer dan 50% verwacht kan worden door het gebruik van zandfilters. In een studie naar het zandfilter van de rwzi Leeuwarden werd echter wel een reductie in oestrogene activiteit van 53% gevonden en dit lijkt bevestigd door de onderhavige studie naar de rwzi Steenwijk.

#### 4.3 Geneesmiddelen

De verwijdering van geneesmiddelen door het zandfilter leverde geen eenduidig beeld. De middelen sulfamethoxazol en in mindere mate trimethoprim waren de enige die duidelijk lagere concentraties lieten zien na de zandfiltratie. Deze stoffen komen vaak in combinatie in medicijnen voor. Zo is een bekend middel co-trimoxazol, een combinatie van trimethoprim en een sulfonamide. Dit middel is samengesteld uit trimethoprim en sulfamethoxazol in de gewichtsverhouding 1:5 (bron: Farmaceutisch Kompas; [www.fk.cvz.nl](http://www.fk.cvz.nl)). Sulfamethoxazol is in deze studie redelijk aan slib gebonden (ca 24-37%) en de mate van gebondenheid aan slib van trimethoprim is zeer sterk in het instroomwater (>88%), wat de goede verwijdering zou kunnen verklaren. Opvallend is echter dat de binding aan slib in de uitstroom juist lager werd geschat voor trime-

thoprim(>6%). Verder valt op dat diclofenac ook relatief sterk aan slib gebonden is (>56%), maar diclofenac is gemeten in lage concentraties en nauwelijks lager in de uitstroom. Een verklaring kan ook zijn dat onder anoxische omstandigheden aan slib gebonden geneesmiddelen juist vrijkomen, maar dat blijft op basis van deze set gegevens onduidelijk.

#### 4.3.1 Vergelijking andere studies

De meeste geneesmiddelen worden niet worden aangetroffen. De middelen die zijn aangetroffen zijn wel de middelen die worden aangetoond in andere onderzoeken (tabel 7 en 8). Op dit moment is weinig andere informatie beschikbaar voor vergelijkingen. De vergelijking met zandfiltratie in rwzi Leeuwarden laat zien dat enkele stoffen daar goed worden verwijderd, zoals diclofenac en naproxen. De verwijdering van trimethoprim en metoprolol zijn vergelijkbaar. Het middel metoprolol is een lastig te verwijderen stof, zoals te zien is in tabel 7.

In vergelijking met andere installaties zijn de concentraties van alle andere geneesmiddelen in het effluent van de rwzi Steenwijk vergelijkbaar met effluent van MBR-Varseveld en de conventionele zuivering (tabel 8). Slechts het toepassen van nanofiltratie leidt tot substantieel lagere concentraties in het effluent.

**Tabel 7. Gehalten ( $\mu\text{g/l}$ ) van geneesmiddelen in de in- en uitstroom van zandfilters van rwzi Steenwijk en rwzi Leeuwarden (bron: STOWA, 2006b).**

Effluent van: > Parameter	Steenwijk (deze studie)			Pilotonderzoek Leeuwarden		
	Instroom ( $\mu\text{g/L}$ ) N=1	Uitstroom ( $\mu\text{g/L}$ ) N=1	Rendement (%)	Instroom ( $\mu\text{g/L}$ )	Uitstroom ( $\mu\text{g/L}$ )	Rendement (%)
Carbamazepine	0,8	0,96	< 0	0,65	0,67	< 0
Coffeïne	< 0,09	0,24	< 0	< 0,05	< 0,05	< 0
Diclofenac	0,36	0,37	< 0	0,17	0,1	41
Erythromycine	< 0,05	<0,05	< 0	0,08	0,08	0
Naproxen	< 0,05	0,17	< 0	0,04	< 0,02	>50
Gemfibrozil	< 0,05	0,08	< 0	0,07	0,01	86
Metoprolol	2	1,90	5	0,63	0,59	6
Sulfamethoxazol	0,17	0,08	53	0,1	0,1	0
Trimethoprim	0,21	0,18	14	0,2	0,13	35

**Tabel 8. Gehalten geneesmiddelen in effluent in  $\mu\text{g/l}$ . Alleen de middelen die in het effluent in Varsseveld en Apeldoorn boven de detectielimiet zijn aangetroffen zijn weergegeven (bron: STOWA, 2006a).**

Effluent van: > Parameter	Varsseveld	Schrap et al, 2003	Apeldoorn		
	MBR N=4	Convent. N=6	Convent. N=2	Actief koolfilter N=2	Nanofiltratie 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



## 5 Conclusies en aanbevelingen

### 5.1 Conclusies

- Het zandfilter was goed in staat metalen chroom en kwik te verwijderen.
- Zink werd niet verwijderd door het zandfilter en blijft hoger dan de streefwaarde voor oppervlaktewater.
- De activiteit van de ER-Calux® is vergelijkbaar met eerder onderzoek aan zandfilters.
- De oestrogene activiteit in rwzi Steenwijk wordt door zandfiltratie met 50% verminderd.
- De mate van slibgebonden activiteit is wisselend in de in- en uitstroom. Hierdoor zijn geen algemene conclusies te trekken.
- Een groot aantal geneesmiddelen wordt niet aangetoond in het afvalwater. De middelen die wel worden aangetoond zijn in dezelfde orde van grootte als in andere zuiveringen.
- Opvallend is dat de concentratie van een aantal geneesmiddelen hoger is in de uitstroom dan in de instroom.
- Het middel metoprolol wordt niet verwijderd door zandfiltratie, sulfamethoxazol en trimethoprim worden wel verwijderd.
- Sulfamethoxazol en trimethoprim zijn voornamelijk slibgebonden. Echter, omdat andere middelen ook aan slib binden en niet worden verwijderd, zoals diclofenac, kan niet geconcludeerd worden dat de verwijdering plaatsvindt door slibverwijdering. Wellicht speelt microbiologische activiteit hier een rol.

### 5.2 Aanbevelingen

In een volgende fase zou het onderzoek zich kunnen richten op de vraag of er verschillen in verwijdering tussen het continue en discontinue zandfilter bestaan. Een afname bij een bepaalde filtratiestap zou kunnen betekenen dat stoffen ophopen in het filterbed en dat deze stoffen eventueel tot een verhoging van de concentratie kunnen leiden in het spoelwater (bij continue filtratie).

Monsternamen in verschillende seizoenen kan inzicht geven in de invloed van de temperatuur op biologische afbraak. Echter, uitgaande van een zgn. 'worst-case' benadering zijn metingen bij een lage temperatuur wellicht juist wenselijk. Een hogere temperatuur leidt namelijk hoogstwaarschijnlijk tot een hogere (micro)biologische activiteit en een verhoogde afbraak van de meer complexe verbindingen. Zo is bekend dat in zomermaanden rwzi's in zijn algemeenheid beter presteren (op basis van BZV en CZV).

## 6 Literatuur

- Grontmij | AquaSense (2005). Influent- en effluentonderzoek rwzi's Deel B: hormoonverstorende stoffen. In opdracht van: Waterschap Reest en Wieden. Rapportnummer: 2360.
- Huijpen J., van der Mark A., Pieters W. (2005) Onderzoek influent en effluent rioolwaterzuiveringsinstallaties. Waterschap Reest & Wieden.
- Schrap, S.M., G.B.J. Rijs, M.A. Beek, J.F.N. Maaskant, J. Staeb, G. Stroomberg & J. Tiesnitsch (2003). Humane en veterinaire geneesmiddelen in Nederlands oppervlaktewater en afvalwater. Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling (RIZA), Lelystad. RIZA-rapportnummer 2003.023.
- STOWA (2003) Verwijdering van hormoonverstorende stoffen in rioolwaterzuiveringsinstallaties. Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer (STOWA), Utrecht. Rapportnummer 2003-15.
- STOWA (2004) Vergelijkend onderzoek MBR en zandfiltratie RWZI Maasbommel. Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer (STOWA), Utrecht. Rapportnummer 2004-28.
- STOWA (2005) Verkennende monitoring van hormoonverstorende stoffen en pathogenen op rwzi's met aanvullende zuiveringstechnieken. Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer (STOWA), Utrecht. STOWA rapport 2005-32.
- STOWA (2006a) Onderzoek MBR Varsseveld, deelstudierapport. Deelstudie verwijdering bijzondere stoffen. Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer (STOWA), Utrecht. STOWA rapport 2006-06.
- STOWA (2006b) Filtratietechnieken RWZI'S. Stand van zaken en ervaringen met zandfiltratie. Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer (STOWA), Utrecht. STOWA rapport 2006-21.7
- Vethaak, A.D., G.B.J. Rijs, S.M. Schrap, H. Ruiters, A. Gerritsen & J. Lahr (2002) Estrogens and xeno-estrogens in the aquatic environment of the Netherlands. Occurrence, Potency and Biological Effects. Institute for Inland Water Management and Waste Water Treatment (RIZA) and Institute for Coastal and Marine Management (RIKZ). RIZA/RIKZ-report no. 2002.001.

# Bijlagen

Bijlage 1	Methodebeschrijving ER-calux assay
Bijlage 2	Analyse resultaten OMEGAM 'totaal' – november 2006
Bijlage 3	Analyse resultaten OMEGAM 'gefilterd' ('opgelost') – maart 2007

## **Bijlage 1      Methodebeschrijving ER-calux assay**

De ER-CALUX assay werd uitgevoerd met de humane borstkanker T47D cellijn waarin van nature een oestrogen receptor aanwezig is. In de cel is een reportergen (ERE) aangebracht, die gekoppeld is aan het Luc gen (luciferase). Wanneer nu 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 luciferine te oxideren, waarbij licht vrijkomt. De hoeveelheid licht vormt een maat voor de hoeveelheid oestrogene stoffen. De monsters zijn driemaal geëxtraheerd met methyl-tertbutylether (1 deel oplosmiddel op 5 delen monster). Deze extracten zijn samengevoegd, ingedampt (N<sub>2</sub>, 37°C) en overgebracht naar 50µl DMSO. De actief-slibmonsters zijn voor extractie gedroogd, waarna ze zijn geëxtraheerd met behulp van de ASE (methanol). Na extractie zijn de actief-slibextracten gedroogd en gefilterd over NaSO<sub>4</sub> en overgebracht naar 500 µl 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 t.o.v. het natuurlijke oestrogene hormoon 17b-oestradiol, als oestradiol equivalenten (ng EEQ/l). Hiertoe wordt bij elke serie analyses een calibratiecurve met 17b-oestradiol meegenomen. De analyse is uitbesteed aan het laboratorium van Bio Detection Systems te Amsterdam waar de ER-CALUX als standaardanalyse wordt uitgevoerd.



**Bijlage 2      Analyse resultaten OMEGAM 'totaal'**  
**– november 2006**



## **Bijlage 3      Analyse resultaten OMEGAM 'gefilterd' ('opgelost') – maart 2007**