

stowa

Water City International



ERVARINGEN MET EEN NAGESCHAKELDE MBR OP RWZI LEEUWARDEN



RAPPORT

2007
23

ERVARINGEN MET EEN NAGESCHAKELDE MBR OP RWZI LEEUWARDEN
VERWIJDERING VAN HORMOONVERSTORENDE STOFFEN, GENEESMIDDELEN
EN ANDERE MICROVERONTREINIGINGEN

RAPPORT

2007
23



ISBN 978.90.5773.372.7



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 en het publicatie overzicht van de STOWA kunt u uitsluitend bestellen bij:
Hageman Fulfilment POSTBUS 1110, 3300 CC Zwijndrecht,
TEL 078 623 05 00 FAX 078 610 610 42 87 EMAIL info@hageman.nl
onder vermelding van ISBN of STOWA rapportnummer en een duidelijk afleveradres.

COLOFON

Utrecht, 2007

UITGAVE

STOWA, Utrecht

PROJECTUITVOERING

Martine Bonnema	Noordelijke Hogeschool Leeuwarden (stagiaire)
Brechtje van der Werf	Saxion Hogeschool Enschede (stagiaire)
Julius Schurer	Hogeschool van Hall Larenstein Leeuwarden (stagiair)
Leo Groendijk	Van Hall Larenstein
Hans de Vries	Aquario Watermanagement
Sameh Sayed	Vitens Procestechnologie
Nico Wolthek	Vitens Procestechnologie
Bonnie Bult	Wetterskip Fryslân
Rinze Keegstra	Wetterskip Fryslân
Keimpe van der Kooi	Wetterskip Fryslân
Jan Roelof Groen	Wetterskip Fryslân
Albert Brouwer	Wetterskip Fryslân
John Bouw	Wetterskip Fryslân
Tjeerd Kieviet	Wetterskip Fryslân
Sybren Gerbens	Wetterskip Fryslân

AUTEUR

Sybren Gerbens	Wetterskip Fryslân
----------------	--------------------

BEGELEIDINGSCOMMISSIE

Cora Uijterlinde	STOWA
Andy Schellen	Waterschap Hollandse Delta
Kees de Korte	Waternet
Chris Ruiken	Waternet
Hielke van der Spoel	Waterschap Rivierenland
Ruud Schemen	Hoogheemraadschap Hollands Noorderkwartier
Jarno de Jonge/ Stefan Weijers	Waterschap de Dommel
Ferdinand Kiestra	Waterschap Aa en Maas / Royal Haskoning
Hans de Vries	Aquario watermanagement

Prepress/druk

Van de Garde | Jémé, Eindhoven

STOWA

Rapportnummer 2007-23

ISBN 978.90.5773.372.7

TEN GELEIDE

De MBR-technologie heeft in Nederland een hele ontwikkeling doorgemaakt. De afvalwatersector is erin geslaagd om in een kort tijdsbestek deze nieuwe technologie verder te ontwikkelen tot een systeem dat onder Nederlandse omstandigheden kan worden toegepast.

In Nederland is het onderzoek naar MBR-technologie voor de behandeling van huishoudelijk afvalwater gestart in 2000/2001 met een omvangrijk onderzoek met diverse pilotinstallaties op de rwzi Beverwijk. Na dit onderzoek is er op andere locaties eveneens onderzoek gedaan met pilot installaties. Eind 2007 zijn er in Nederland drie MBR-installaties op praktijkschaal voor de behandeling van huishoudelijk afvalwater operationeel.

Parallel aan de ontwikkeling van MBR heeft het Wetterskip in samenwerking met diverse partijen onderzoek naar een nieuwe toepassing van MBR geïnitieerd. In dit onderzoek is een MBR op pilot-schaal nageschakeld aan een reguliere zuivering. Het accent lag tijdens dit onderzoek op de verwijdering van hormoonverstorende stoffen en medicijnen. Er is veel nieuwe informatie verzameld en nieuwe (on-)mogelijkheden van MBR zijn verkend.

De samenwerking met de Nederlandse waterschappen, in de MBR ontwikkeling is heel goed te noemen. Rondom de STOWA MBR-onderzoeksprojecten is, en wordt veel informatie uitgewisseld tijdens begeleidingscommissievergaderingen, platformbijeenkomsten, symposia en bilaterale contacten. Het vastleggen van de onderzoeksresultaten van de MBR Leeuwarden in het onderhavige rapport vormt daarmee een onderdeel van de kennisverankering.

Utrecht, december '07

De directeur van de STOWA

ir J.M.J. Leenen

SAMENVATTING

Achtergrond en hypothesen

In het kader van een ander onderzoek (Interreg IIIb project Watercity) werd op rwzi Leeuwarden een MBR nageschakeld op het effluent van de bestaande zuivering. Specifiek werd in dit onderzoek gekeken in hoeverre de nageschakelde MBR in staat was om hormoonverbindingen te verwijderen. Vanwege haar persistente eigenschappen werd het hormoononderzoek gericht op 17-ethinylestradiol (EE2), het actieve bestanddeel van de anti-conceptie pil. Uit dit onderzoek bleek dat het slib in de nageschakelde MBR een driemaal hogere EE2-activiteit vertoonde dan het actiefslib van rwzi Bennekom.

Op basis van deze bevinding zijn twee hypothesen geformuleerd:

- De verhoogde EE2 activiteit is veroorzaakt door een nieuwe bacteriepopulatie in het slib van de nageschakelde MBR, die is ontstaan dankzij de lange slibleeftijd;
- Wellicht worden ook andere microverontreinigingen, zoals bijvoorbeeld medicijnresten beter verwijderd dankzij de specifieke slibeigenschappen.

De hypothesen zijn vervolgens nader onderzocht. Het onderzoek wat hieruit voortvloeide had vooral een experimenteel karakter. Dit rapport moet dus ook vanuit deze achtergrond worden gelezen. Doordat er bij de CSTR experimenten met niet gestandaardiseerde test- en analysemethoden is gewerkt en er bij de microverontreinigingen veelal te weinig metingen zijn verricht om significante waarden te kunnen presenteren, hebben de resultaten vooral een indicatieve waarde.

Onderzoek nageschakelde MBR

Het onderzoek aan de nageschakelde MBR is opgedeeld in twee verschillende fasen. In Fase 1 is de MBR gevoed met effluent uit de rwzi Leeuwarden met een debiet van 6 m³/h. In Fase 2 is een lager debiet gehanteerd van 3 m³/h en is aan het effluent azijnzuur gedoseerd.

Omdat het effluent weinig BZV bevatte, was er een zeer geringe groei van de biomassa in de nageschakelde MBR. In twee jaar tijd is de biomassa van 2 gDS/l gegroeid naar 4 gDS/l. In de gehele onderzoeksperiode van Fase 1 en Fase 2 heeft er geen slibspui plaatsgevonden, zodat er sprake was van een theoretisch oneindig lange slibleeftijd.

De slibactiviteit in Fase 1 was niet veel hoger dan de endogene ademhaling en het vermoeden dat het slib werd gemineraliseerd door de zeer lage slibbelasting van 0,0016 kgBZV/kgDS/dag werd bevestigd door het microscopisch slibonderzoek en de toegenomen asrest van het MBR slib. In Fase 2 zorgde azijnzuurdosering weer voor een snelle reactivatie van het slib met een sterk toegenomen slibactiviteit ondanks een tussenliggende revisieperiode van 10 maanden van de MBR.

Hormoonverstorende stoffen en medicijnresten

Analyses met de ER-Calux bioassay, laten een goede verwijdering van hormoonverstorende stoffen zien van de nageschakelde MBR (Fase 1; 86% en Fase 2; 87%). Gedurende Fase 1 daalt het verwijderingsrendement van de MBR, waarschijnlijk door de verslechterende slibkwaliteit als gevolg van mineralisatie. Ondanks een toename van de hormoonbelasting in Fase 2, neemt de verwijdering van hormoonverstorende stoffen weer toe dankzij de azijnzuurdosering. De EE2 batch experimenten bevestigen deze trend.

Uitgezonderd enkele stoffen worden de in het effluent van de rwzi aangetroffen medicijnverbindingen redelijk tot goed verwijderd of omgezet in de nageschakelde MBR. Ondanks een relatief korte hydraulische verblijftijd laat de nageschakelde MBR voor veel aangetroffen medicijnresten vergelijkbare verwijderingsrendementen zien als de conventionele rwzi's. Dit lijkt te duiden op een hogere verwijderingscapaciteit per gram organische stof. Een andere verklaring kan zijn dat de absolute retentie van zwevende stof door de membranen in de MBR ook bepaalde, daaraan geadsorbeerde, medicijnresten tegenhoudt.

Een vergelijkend onderzoek tussen de nageschakelde MBR en een nageschakeld discontinu zandfilter geeft aan dat de MBR voor verwijdering van hormoonverstorende stoffen en medicijnresten in het algemeen beter presteert. Het zandfilter is echter niet geoptimaliseerd voor deze stoffen en is bedreven bij een hoge filtratiesnelheid geschikt voor stikstof en fosfaat verwijdering.

Overige microverontreinigingen en toxiciteit

Als gevolg van het beperkte aantal metingen van zowel medicijnresten als de andere gemeenten microverontreinigingen kan geen significant verschil worden aangetoond tussen Fase 1 en Fase 2. Uit de analyses van de microverontreinigingen bij de nageschakelde MBR kan in zijn algemeenheid worden geconcludeerd dat bestrijdingsmiddelen en ftalaten nagenoeg niet worden verwijderd, zware metalen redelijk tot slecht worden verwijderd en dat steroïden en stikstofhoudende organische microverontreinigingen redelijk tot goed worden verwijderd.

Onderzoek bij het RIZA geeft verder aan dat de acute toxiciteit van het effluent van rwzi Leeuwarden in dezelfde orde van grootte ligt als andere rwzi's. Het rendement van de nageschakelde MBR lijkt beperkt met een gemiddelde afname van de toxiciteit van 27%.

EE2 experimenten

In het algemeen wordt aangenomen dat een MBR wellicht voor bepaalde microverontreinigingen een betere verwijdering zou kunnen laten zien dan conventionele actiefslibsystemen, doordat bepaalde verbindingen aan zwevende stof zijn geadsorbeerd en daarmee niet het membraan kunnen passeren. Echter de relatief beperkte adsorptie van EE2 aan het slib geeft aan dat de verwijdering van EE2 voornamelijk plaatsvindt door biologische omzetting door aerobe heterotrofe microorganismen.

Zowel batch- als CSTR experimenten tonen aan dat het MBR slib een hogere EE2 activiteit heeft dan conventioneel actiefslib. De hypothese dat deze verhoogde EE2 verwijdering van het nageschakelde MBR slib is veroorzaakt door een unieke bacteriepopulatie wordt noch bevestigd noch uitgesloten. Een meer plausibele verklaring lijkt echter te liggen in het feit dat MBR slib veel meer gedispergeerd is dan het vlokkeligere actiefslib. De kleinere slibvlok grootte in de MBR resulteert in kleinere diffusieafstanden binnen de vlok waardoor er sprake is van verminderde diffusielimitatie.

Uit zowel de ER-Calux analyses en de EE2 experimenten van Fase 1 blijkt dat tijdelijk een goede verwijdering van hormoonverstorende stoffen mogelijk was onder mineraliserende condities. Echter op de lange duur leidt de verslechtering van de slibkwaliteit tot een daling van de verwijdering van hormoonverstorende stoffen. Een minimale koolstofbrondosering blijkt nodig te zijn om een goede verwijdering van hormoonverstorende stoffen te waarborgen.

Verhoging van de slibactiviteit door azijnzuurdosering weegt hierbij klaarblijkelijk zwaarder dan de toename van diffusielimitatie door vlokvorming.

Op basis van de gemeten EE2 activiteit in de batchtest kan voor de nageschakelde MBR een maximale EE2 verwijdering van 50% worden berekend in Fase 2. Hiermee wordt de PNEC norm voor vissen niet gehaald. Uit deze theoretische berekende EE2 verwijdering blijkt dat EE2 waarschijnlijk een ondergeschikte rol speelt bij de ER-Calux bepaling. Dit beeld wordt bevestigd door eerder onderzoek, waarin met name oestron en 17 β -oestradiol verantwoordelijk worden gehouden voor het hormoonverstorende effect wat gemeten wordt met de ER-Calux assay. Een goede verwijdering van hormoonverstorende stoffen in termen van ER-Calux wil daarom niet per definitie zeggen dat alle (estrogene) hormonen, zoals o.a EE2, goed worden verwijderd.

Omdat EE2 zelfs in zeer lage concentraties nog hormoonverstorend kan werken bij vissen, is het bij nieuw onderzoek naar verwijdering van hormoonverstorende stoffen dan ook gewenst dat de ER-Calux bioassay wordt gecombineerd met een specifieke bioassay die ook EE2 goed kan bepalen.

Meerwaarde MBR

Ondanks de goede resultaten die behaald zijn met verwijdering van hormoonverstorende stoffen in de nageschakelde MBR is het duidelijk dat een dergelijk systeem als nabehandelingstap een kostbaar zuiveringsconcept zal zijn. Daarbij komt nog dat de nageschakelde MBR niet in staat is alle medicijnresten en andere (organische) microverontreinigingen voldoende te verwijderen en daarmee slechts een beperkte werkingsrange heeft. Geavanceerde oxidatie (bv. UV/H₂O₂) of actiefkoolfiltratie zal waarschijnlijk een beter alternatief kunnen zijn.

Daarentegen bieden de goede resultaten van de nageschakelde MBR wel een beter perspectief voor de toepassing van MBR technologie voor de behandeling van ruw afvalwater. Bij een eventuele keuze tussen een MBR of een conventioneel actiefslibstelsysteem voor een nieuw te bouwen rwzi, zou daarom niet alleen gefocussed moeten worden op investeringskosten en energieverbruik. Naast het voordeel van een totale reductie van zwevende stof en pathogenen kan de mogelijk kleinere slibvlok in een MBR ook een duidelijke meerwaarde hebben door een verbeterde verwijdering van hormoonverstorende stoffen en bepaalde andere organische microverontreinigingen.

DE STOWA IN HET KORT

De Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer, kortweg STOWA, is het onderzoeksplatform van Nederlandse waterbeheerders. Deelnemers zijn alle beheerders van grondwater en oppervlaktewater in landelijk en stedelijk gebied, beheerders van installaties voor de zuivering van huishoudelijk afvalwater en beheerders van waterkeringen. Dat zijn alle waterschappen, hoogheemraadschappen en zuiveringsschappen en de provincies.

De waterbeheerders gebruiken de STOWA voor het realiseren van toegepast technisch, natuurwetenschappelijk, bestuurlijk juridisch en sociaal-wetenschappelijk onderzoek dat voor hen van gemeenschappelijk belang is. Onderzoeksprogramma's komen tot stand op basis van inventarisaties van de behoefte bij de deelnemers. Onderzoekssuggesties van derden, zoals kennisinstituten en adviesbureaus, zijn van harte welkom. Deze suggesties toetst de STOWA aan de behoeften van de deelnemers.

De STOWA verricht zelf geen onderzoek, maar laat dit uitvoeren door gespecialiseerde instanties. De onderzoeken worden begeleid door begeleidingscommissies. Deze zijn samengesteld uit medewerkers van de deelnemers, zonodig aangevuld met andere deskundigen.

Het geld voor onderzoek, ontwikkeling, informatie en diensten brengen de deelnemers samen bijeen. Momenteel bedraagt het jaarlijkse budget zo'n zes miljoen euro.

U kunt de STOWA bereiken op telefoonnummer: 030 -2321199.

Ons adres luidt: STOWA, Postbus 8090, 3503 RB Utrecht.

Email: stowa@stowa.nl.

Website: www.stowa.nl

SUMMARY

Background and hypotheses

Within the framework of a separate study (Interreg IIIB Water City project), an MBR was applied as a post-treatment step to Leeuwarden WWTP. This study focussed specifically on the degree to which MBR post-treatment is capable of removing hormone compounds. Due to its persistent nature, the study concentrated primarily on 17-ethinylestradiol (EE2), active ingredient of the birth control pill. The study indicated that sludge in the MBR displayed three times more EE2 activity than Bennekom WWTP's activated sludge.

Two hypotheses have been formulated based on this finding:

- Increased EE2 activity is caused by a new bacterial population in MBR post-treatment's sludge due to the greater sludge age.
- It is possible that the sludge's specific properties also result in the removal of other micropollutants, such as medicine residues.

These hypotheses are further investigated below. The resulting study was mainly of an experimental nature. This report must therefore be read on that basis. Results should only be regarded as indicative, as standardised methods of testing and analysis were not used in the CSTR experiments, and there is not yet enough micropollutant data to arrive at clear and significant values.

Study of post-treatment MBR

The post-treatment MBR study is divided into two separate phases. In phase 1, the MBR received effluent from the Leeuwarden WWTP at a flow rate of 6 m³/h. Phase 2 involved a lower flow rate of 3 m³/h and the addition of acetic acid to the effluent.

Since the effluent had low BOD values, the post-treatment showed only very limited biomass growth. The biomass grew from 2 gDS/l to 4 gDS/l in two years. There was no sludge surplus observed throughout the entire study period (in either Phases 1 or 2), suggesting a theoretical infinite sludge life.

Sludge activity in Phase 1 barely exceeded that of endogenic respiration, and the hypothesis that the sludge was being mineralised by the extremely low sludge load of 0.0016 kgBOD/kgDS/day was confirmed by microscopic studies of the sludge and increased ash levels in the MBR sludge. In Phase 2, the addition of acetic acid ensured rapid reactivation of the sludge with sharply increased sludge activity, despite a 10-month overhaul of the MBR in the intervening period.

Hormone disruptors and medicine residues

Analyses using the ER-CALUX bioassay demonstrate the effective removal of hormone disruptors from the post-treatment MBR (Phase 1 = 86%; Phase 2 = 87%). The MBR's removal yield fell during Phase 1, probably due to deteriorating sludge quality resulting from mineralisation. Despite increased hormone loads in Phase 2, the addition of acetic acid accelerated the removal of hormone disruptors. EE2 batch experiments confirm this trend.

With the exception of a few substances, medicine residues in the WWTP's effluent are (reasonably) effectively removed or converted in the MBR. Despite its relatively short hydraulic retention time, the post-treatment shows comparable removal yields for many detected medicine residues relative to conventional WWTPs. This would seem to indicate a higher removal capacity per gram of organic matter. An alternative explanation is that the absolute retention of suspended matter by the MBR's membranes also arrests medicine residues contained in the effluent solution.

A comparative study between the post-treatment MBR and a discontinuous sand filter suggests that the MBR is generally better at removing hormone disrupters and medicine residues. However, the sand filter is not optimised for these substances and is excellent at removing nitrogen and phosphate at high filtration speeds.

Other micropollutants and toxicity

As a result of limited data regarding both medicine residues and other detected micropollutants, Phase 1 and Phase 2 show no significant differences.

Micropollutant analyses for the MBR lead to the conclusion that removal rates for pesticides and phthalates are virtually negligible, are poor to reasonable for heavy metals and are reasonable to good for steroids and nitrogenous organic micropollutants.

Research carried out by RIZA also suggests that Leeuwarden WWTPs acute effluent toxicity is comparable to that of other WWTP's. The efficiency of a post-treatment MBR appears limited, with an average reduction in toxicity of 27%.

EE2 experiments

It is generally assumed that an MBR is likely to produce higher removal yields for certain micropollutants than conventional activated sludge systems, as some compounds are adsorbed by suspended matter, preventing them from passing through the membrane. However, the relatively limited adsorption of EE2 in the sludge indicates that the removal of EE2 is mainly due to biological conversion by aerobic heterotrophic microorganisms.

Both batch and CSTR experiments prove that MBR sludge shows greater EE2 activity than conventional activated sludge. The hypothesis that greater EE2 removal by the post-treatment MBR is caused by a unique bacterial population is neither confirmed nor disproved. However, a more plausible explanation may be found in the fact that MBR sludge is far more dispersed than flaky activated sludge. Smaller sludge flocs in the MBR result in smaller diffusion distances within the floc, reducing diffusion limitation.

Both the ER-CALUX analysis and the Phase 1 EE2 experiments suggest that it is possible to effectively remove hormone disruptors temporarily under mineralising conditions. However, over the longer term, deterioration of sludge quality leads to a lower degree of hormone disruptor removal. It would appear that a minimum level of carbon source material is required to ensure the effective removal of hormone disruptors. Increased sludge activity triggered by the addition of acetic acid is evidently more important in this context than greater diffusion limitation caused by the formation of flocs.

Based on recorded EE2 activity in the batch test, a post-treatment MBR can be expected in Phase 2 to remove up to 50% of the EE2, falling short of the PNEC norm for fish. This theoretical EE2 removal data suggests that EE2 probably plays a secondary role in ER-CALUX calcu-

lations. This notion is confirmed by previous research, which holds oestrogen and 17-oestradiol particularly responsible for the hormone-disruption effect as measured by the ER-CALUX assay. The effective removal of hormone disruptors in ER-CALUX terms does not necessarily mean that all (oestrogen) hormones, such as EE2, are effectively removed.

Since EE2 acts as a hormone disruptor in fish, even in low concentrations, it is essential to combine the ER-CALUX bioassay with an EE2-specific bioassay when carrying out new research into hormone disrupting substances.

The added value of an MBR

Despite the effective removal of hormone disruptors by MBR post-treatment, it is clear that such a system is going to be an expensive additional step in the treatment process. Moreover, the post-treatment MBR is not able to sufficiently remove all medicine residues and other (organic) micropollutants, restricting its potential range of operation. Advanced oxidation (e.g. UV/H₂O₂) or activated carbon filtration would probably be better alternatives.

On the other hand, the excellent performance of the post-treatment MBR makes it a good candidate for treating raw waste water using MBR technology. This means that required investment and energy consumption will only be part of the equation when choosing between an MBR or a conventional activated sludge system for a new WWTP. Besides the advantage of a total reduction in suspended matter and pathogens, the potential for smaller sludge flocs in an MBR also represents a clear benefit due to the increased removal of hormone disruptors and certain other organic micropollutants.

STOWA IN BRIEF

The Foundation for Applied Water Research (in short, STOWA) is a research platform for Dutch water controllers. STOWA participants are all ground and surface water managers in rural and urban areas, managers of domestic wastewater treatment installations and dam inspectors.

The water controllers avail themselves of STOWA's facilities for the realisation of all kinds of applied technological, scientific, administrative legal and social scientific research activities that may be of communal importance. Research programmes are developed based on requirement reports generated by the institute's participants. Research suggestions proposed by third parties such as knowledge institutes and consultants, are more than welcome. After having received such suggestions STOWA then consults its participants in order to verify the need for such proposed research.

STOWA does not conduct any research itself, instead it commissions specialised bodies to do the required research. All the studies are supervised by supervisory boards composed of staff from the various participating organisations and, where necessary, experts are brought in.

The money required for research, development, information and other services is raised by the various participating parties. At the moment, this amounts to an annual budget of some 6,5 million euro.

For telephone contact number is: +31 (0)30-2321199.

The postal address is: STOWA, P.O. Box 8090, 3503 RB, Utrecht.

E-mail: stowa@stowa.nl.

Website: www.stowa.nl.

ERVARINGEN MET EEN NAGESCHAKELDE MBR OP RWZI LEEWARDEN

VERWIJDERING VAN HORMOONVERSTORENDE STOFFEN, GENEESMIDDELEN EN
ANDERE MICROVERONTREINIGINGEN

INHOUD

	TEN GELEIDE	
	SAMENVATTING	
	STOWA IN HET KORT	
	SUMMARY	
	STOWA IN BRIEF	
1	VOORGESCHIEDENIS ONDERZOEK NAGESCHAKELDE MBR	1
2	HYPOTHESES EN OPZET VAN HET STOWA ONDERZOEK	3
3	ACHTERGROND HORMOONVERSTORENDE STOFFEN	5
4	MATERIALEN EN METHODEN	9
4.1	Nageschakelde membraanbioreactor (MBR)	9

4.2	Discontinuu zandfilter	13
4.3	MBR-kweekinstallatie	14
4.4	Slibactiviteitstesten (respirometer)	15
4.5	EE2 activiteitstesten WUR (batch)	16
4.6	Lab-MBR experimenten met EE2 (CSTR)	17
5	RESULTATEN NAGESCHAKELDE MBR	20
5.1	Permeabiliteit, flux en energieverbruik	20
5.2	Drogestofgehalte, nutriënten en CZV	21
5.3	Slibactiviteit (respirometrie)	25
5.4	Verwijdering van hormoonverstorende stoffen (ER-Calux)	27
5.5	Verwijdering van medicijnresten	30
5.6	Verwijdering van microverontreinigingen	32
5.7	Toxiciteitsmetingen (RIZA)	34
5.8	Microscopische slibanalyse	35
6	RESULTATEN EE2 EXPERIMENTEN	37
6.1	EE2 verwijdering in batchtest WUR	37
6.2	EE2 adsorptie (Freundlich)	39
6.3	EE2 verwijdering in Lab-MBR (CSTR Van Hall)	41
7	DISCUSSIE	49
8	CONCLUSIES	54
9	NADER ONDERZOEK	55
10	LITERATUUR	56
	BIJLAGE	
A	Verklarende woordenlijst en afkortingen	58
B	Schematische overzicht onderzoeksfases en proefnemingen	59
C	Revisie nageschakelde MBR	60
D	Onderzoeks rapport EE2 batch activiteitstest (LeAF no. 06-308)	61
E	Totaal overzicht hormoonmetingen van influent en effluent nageschakelde MBR en zandfilter	78
F	Microverontreinigingen gemeten in influent en effluent van nageschakelde MBR	79

1

VOORGESCHIEDENIS NAGESCHAKELDE MBR

De aanleiding om een een MBR op rwzi Leeuwarden na te schakelen komt voort uit het waterplan de “Blauwe Diamant” van de gemeente Leeuwarden. Eén van de onderdelen in dit waterplan vormde het project 'Stuurbaar Water', waarin de Provincie Fryslân, gemeente Leeuwarden, Aquario watermanagement en Wetterskip Fryslân deelnamen. Het project werd mogelijk gemaakt met subsidie uit het EU-programma Interreg IIIB (Watercity International).

Doelstelling van het project 'Stuurbaar Water' is om schoon en helder water te realiseren in de Leeuwarder stadsgrachten. Ter bevordering van de recreatiemogelijkheden wil de Friese hoofdstad de stadsgrachten aantrekkelijk maken door suppletie van schoon en helder water. In ditzelfde kader zijn de grachten in de binnenstad uitgebaggerd en wordt het water in de binnenstad van het omringende boezemwater afgesloten door een aantal doorvaarbare waterkeringen.

Medio 2003 is het onderzoek op de rwzi Leeuwarden naar het nazuiveren van het effluent van de rwzi Leeuwarden gestart. Hoewel de rwzi van Leeuwarden in 2001 volledig is gerenoveerd, waren er incidenteel nog fosfaatpieken en bevatte het effluent nog te veel pathogenen om gebruikt te kunnen worden als recreatiewater in de stadsgrachten van Leeuwarden. Wetterskip Fryslân heeft daarom proeven uitgevoerd met een nageschakeld discontinu zandfilter en een nageschakelde MBR. Deze pilot-MBR is door Vitens beschikbaar gesteld voor een periode van drie jaar.

Uit de analyseresultaten van het effluent van de nazuivering bleek uiteindelijk dat het zandfilter overbodig was. Het effluent van de rwzi had namelijk doorgaans een voldoende lage concentratie van fosfaat en zwevende stof en was voldoende helder. Bovendien zou aanvullend alsnog een desinfectiestap noodzakelijk zijn.

Deze noodzakelijke desinfectiestap werd wel door de MBR gerealiseerd, maar uiteindelijk bleek dat opschaling van de proefinstallatie met een capaciteit van 8 m³/h naar een full-scale installatie van 250 m³/h zeer kostbaar zou zijn. Voor de schoonwatervoorziening van de binnenstad is daarom gekozen voor het optimaliseren van de fosfaatverwijdering in de huidige rwzi en aanvullende desinfectie van het effluent met een UV installatie.

Het onderzoek aan de nageschakelde MBR is echter niet stilgelegd. Uit diverse onderzoeken is gebleken dat hormonen en hormoonverstorende stoffen in effluent van de rwzi's een significant aandeel leveren in de totale emissie naar het oppervlaktewater. Toen uit onderzoek in 2004 door de WUR bleek dat de bacteriemassa in de nageschakelde MBR een driemaal hogere 17 α -ethinylestradiol (EE2) verwijderende activiteit vertoonde ten opzichte van regulier actiefslib, is besloten om vanaf januari 2005 het onderzoek aan de MBR voort te zetten met een financiering door de STOWA.

In dit onderzoek werd naast het pilot-scale MBR onderzoek op de rwzi Leeuwarden ook aanvullend laboratorium onderzoek verricht naar de hormoonverwijderende eigenschappen van het slib.

2

HYPOTHESES EN OPZET VAN HET ONDERZOEK

In 2004 bleek uit een onderzoek van de WUR, dat de bacteriemassa in de nageschakelde MBR een driemaal hogere 17 α -ethinylestradiol (EE2) verwijderende activiteit vertoonde ten opzichte van regulier actiefslib. Op basis van deze resultaten zijn de volgende twee hypothesen geformuleerd:

HYPOTHESE 1

De oorzaak van de verbeterde EE2-verwijderende capaciteit van het slib is het gevolg van de theoretisch oneindig lange slibleeftijd en de specifieke voeding, rwzi effluent, waaraan het slib is geadapteerd. Door deze specifieke voedselarme (lage BZV gehalten) omstandigheden is een unieke bacteriepopulatie ontstaan die onder normale omstandigheden in actiefslib geen kans heeft om te overleven, omdat ze de concurrentie zouden verliezen van snel groeiende heterotrofe bacteriën

HYPOTHESE 2

Als hypothese 1 opgaat voor EE2 verwijdering, dan is het slib in de nageschakelde MBR dankzij de theoretisch oneindig lange slibleeftijd wellicht ook in staat andere stoffen, die in zeer lage concentraties aanwezig zijn in het rwzi effluent, zoals bijvoorbeeld medicijnresten en bestrijdingsmiddelen, beter biologisch te verwijderen ten opzichte van een normaal actiefslib systeem.

Om deze hypothesen te onderzoeken is vanaf januari 2005 het onderzoek aan de MBR voortgezet met een financiering door de STOWA. Het doel van het onderzoek was om te onderzoeken of een nageschakelde MBR in staat is tot een vergaande verwijdering van:

- *Hormoonverstorende stoffen*
- *Medicijnresten*
- *Andere microverontreinigingen*

Om de invloed van de voedingschaarste te kunnen bepalen bij de verwijdering van microverontreinigingen, is het onderzoek aan de nageschakelde MBR opgedeeld in twee fasen (zie Tabel 1). Hierbij werd in de 1^e fase geen, en in de 2^e fase wel een koolstofbron (azijnzuur; 30 mg-COD/l) gedoseerd.

TABEL 1: OVERZICHT ONDERZOEK EN ONDERZOEKSDOELEN MBR PROJECT LEEUWARDEN

Onderdeel	Fase no.	Onderzoeksdoel
1 Nageschakelde MBR (aug-03 t/m sep-05)	Fase 1	Verwijdering van hormonen en andere microverontreinigingen uit rwzi-effluent middels een nageschakelde MBR <u>zonder</u> azijnzuur dosering
2 Nageschakelde MBR (jul-06 t/m jan-07)	Fase 2	Verwijdering van hormonen en andere microverontreinigingen uit rwzi-effluent middels een nageschakelde MBR <u>met</u> azijnzuurdosering
3 MBR kweekinstallatie (rwzi Leeuwarden; okt-05 t/m aug-06)	-	Het actief houden van de met de nageschakelde MBR gekweekte biomassa uit onderzoeksfase 1, om deze te gebruiken voor de EE2 experimenten in de lab-MBR. Voeding bestaat uit effluent van de rwzi Leeuwarden.
4 Lab-MBR (Van Hall Larenstein; okt-05 t/m jan-06 en okt-06 t/m nov-06)	-	Onderzoek naar de specifieke hormoonverwijderende eigenschappen van de 'gekweekte' biomassa. Hierbij is als modelverbinding het hormoon 17 α -ethinyl-estradiol (EE2) onderzocht, welke aan effluent van de rwzi Leeuwarden is toegevoegd.

Verder is op de rwzi Leeuwarden een MBR kweekinstallatie opgesteld, waarin het slib uit Fase 1 van de nageschakelde MBR kon worden bewaard onder vergelijkbare condities als in Fase 1.

Voor het labonderzoek is de keuze gevallen op EE2 als modelhormoon. EE2 is relatief een zeer persistente stof. Biologische afbraak van oestron (E2) vergt enkele uren, terwijl de afbraak van EE2 enkele dagen nodig heeft [19]. Daarom kan gesteld worden dat als EE2 door actiefslib wordt afgebroken oestron (E1) ook zal zijn verwijderd [14].

Bij Van Hall Larenstein is vervolgens een lab-MBR opstelling gerealiseerd waarmee de specifieke EE2 verwijderende eigenschappen van het slib uit Fase 1 en Fase 2 kon worden onderzocht met behulp van continu (CSTR; "Continuous Stirred Tank Reactor") experimenten. Het idee hierachter is dat de reactiekinetiek in CSTR experimenten beter overeen zou komen met de werkelijke praktijk omstandigheden in de nageschakelde MBR.

Ten opzichte van de EE2 batch experimenten van de WUR zou de lab-MBR meer betrouwbare resultaten moeten kunnen geven, als gevolg van:

- een betere menging,
- het hanteren van een lagere EE2 startconcentratie¹
- het toepassen van GC-MS analyse methodiek
- verminderde kans op productinhibitie

Het totale onderzoek kon worden ingedeeld in vier verschillende stappen, die zijn samengevat in Tabel 1. Op gezette tijden zijn diverse analyses en experimenten uitgevoerd, om de verwijderingscapaciteit van de nageschakelde MBR te bepalen. Een schematisch overzicht van de verschillende onderzoeksfases en de uitgevoerde analyses zijn in de vorm van een balkenschema weergegeven in BIJLAGE B.

Omdat het onderzoek met de nageschakelde MBR in hoofdzaak gericht was op de verwijdering van hormoonversturende stoffen wordt hierover in hoofdstuk 3 enige achtergrondinformatie gegeven afkomstig uit een literatuuronderzoek.

1. De WUR batch experimenten werden uitgevoerd met circa 4 mgEE2/l, terwijl steady state concentraties bij de lab-MBR experimenten in de range van 50-200 μ gEE2/l lagen. Gangbare EE2 concentraties in rwzi-effluent liggen echter nog veel lager, namelijk rond 1 ng/l.

3

ACHTERGROND HORMOONVERSTOREN- DE STOFFEN

Een te hoge concentratie aan hormonen in het water kan schadelijke gevolgen hebben voor de organismen in het milieu. In het Nederlandse afvalwater worden regelmatig lage concentraties hormonen aangetoond. Zo kunnen natuurlijke hormonen die door de mens, huisdieren en vee uitgescheiden worden, versturende effecten hebben op het aquatische leven. Maar dergelijke effecten kunnen ook veroorzaakt worden door synthetische hormonen, gebruikt in geneesmiddelen of voorbehoedsmiddelen.

Onder versturende effecten worden de volgende effecten verstaan:

- ontwikkelen van allergieën
- genotoxiciteit
- vervrouwelijken of vermannelijken van organismen
- overdragen van resistentiegenen
- verminderde vruchtbaarheid
- effect op microbiële populaties

Van 1999 tot 2001 is het Landelijk Onderzoek oEstrogene Stoffen (LOES) uitgevoerd [1]. Uit dit onderzoek is gebleken dat de emissie van hormoonversturende stoffen vanuit rwzi's een aanzienlijk aandeel leveren in de totale emissie naar het oppervlaktewater. Vooral in regionale wateren waar het rwzi effluent op een relatief klein oppervlaktewater wordt geloosd, zijn in het ontvangende oppervlaktewater bij mannelijke vissen oestrogene effecten aangetoond (mannelijke vissen met eicellen), oftewel het "vervrouwelijken" van vissen.

In juli 2003 heeft de STOWA een rapport gepresenteerd met daarin de resultaten van een onderzoek naar de verwijdering van hormonen door conventionele rwzi's [2]. In dit STOWA onderzoek is niet alleen onderzoek gedaan naar de verwijdering van hormonen, maar ook naar de verwijdering van alle hormoonontregelende stoffen, ook wel afgekort tot EDC's (Endocrine Disrupting Compounds).

Over het gedrag van de mannelijke geslachtshormonen (testosteron e.a.) in rwzi's werden nauwelijks bruikbare gegevens gevonden. Ook blijkt uit het STOWA onderzoek dat er voor de onderzochte stoffen een grote verscheidenheid aan concentraties en verwijderingsrendementen bestaan. Toch kan er een algemeen beeld gegeven worden van de belangrijkste verwijderingsmechanismen van onderzochte stoffen.

Enkele conclusies uit dit STOWA onderzoek zijn:

- Hormonen worden door mensen en dieren in een geconjugeerde vorm uitgescheiden.
- Zogenaamde geglucuronideerde hormonen worden al voor of in de rwzi omgezet in vrije hormonen.

- Gesulfoneerde hormonen worden hoogstwaarschijnlijk slechts gedeeltelijk omgezet en dus mogelijk wel geloosd.
- Adsorptie is het belangrijkste verwijderingsprincipe voor ftalaten, polybroomdifenylethers (PBDE's), Alkylfenolen (AP's) en alkylfenoethoxylaten (ApnEO's) met korte ketens.
- Natuurlijke en synthetische hormonen worden slecht geadsorbeerd. Daarom lijkt biologische afbraak het belangrijkste verwijderingsprincipe voor natuurlijke hormonen (met uitzondering van oestron) en APnEO's met lange ketens. Deze stoffen worden grotendeels afgebroken in de rwzi.
- Omdat de gevonden resultaten sterk variëren, is er met betrekking tot oestron lastig een conclusie te trekken. De afbraak is echter meestal lager dan andere natuurlijke hormonen. Het synthetische 17 α -ethinylestradiol (anticonceptie pil) is slechter afbreekbaar dan natuurlijke hormonen.
- De op zwevende stof verwijdering gebaseerde technieken, zoals zand-, micro-, en ultrafiltratie zijn net als MBR geschikte technieken om de aan slib geadsorbeerde ftalaten, polybroomdifenylethers (PBDE's), Alkylfenolen (AP's) en alkylfenoethoxylaten (ApnEO's) met korte ketens te verwijderen.
- Mogelijk zouden nanofiltratie, omgekeerde osmose, actief koelfiltratie UV- en ozonbehandeling de opgeloste hormonen verder kunnen verwijderen.

Om meer inzicht te krijgen in de verwijdering van hormoonverstorende stoffen door middel van geavanceerde zuiveringstechnieken is in 2004 een nieuw STOWA onderzoek gestart [3]. Hieruit bleek dat met verschillende nageschakelde technieken een reductie van hormoonverstorende stoffen kan worden bereikt, maar dat de gevonden restconcentraties nog steeds milieu-relevant zijn. In het rwzi effluent is de bijdrage aan oestrogene activiteit vooral afkomstig van oestron (E1) en 17 β -oestradiol (E2). Maar ook 17 α -ethinylestradiol (EE2), het actieve bestanddeel van de anticonceptie pil, wordt een rol toegedicht.

In een eerder onderzoek van de STOWA was al geconstateerd dat niet elke stof even hormoonverstorend werkt. De gemeten concentratie zegt dus nog niet direct iets over de hormoonverstorende activiteit in het effluent. Sterk hormoonverstorende stoffen, zoals bijvoorbeeld 17 α -ethinylestradiol, kunnen zelfs in concentraties onder de detectielimiet (mogelijk zelfs tot 0,1 ng/l) een bijdrage aan de oestrogene activiteit leveren [2]. Gebleken is dat ethinylestradiol in zebrevissen 100 keer potenter is dan zowel 17 β -oestradiol als oestron [1].

Bevindingen door AquaSense geven aan dat met name oestron en 17 β -oestradiol verantwoordelijk zijn voor het hormoonverstorende effect wat gemeten wordt met de ER-Calux assay [2].

Volgens De Mes (WUR) kan het totale effect van EE2 bij de ER-Calux assay inderdaad kleiner zijn dan oestron. In de ER-calux is ook het onderlinge estrogene verschil tussen EE2 en oestradiol niet zo sterk. Maar in sommige andere bio-assays lijkt EE2 een veel groter oestrogeen effect te hebben dan oestradiol. Bij een bepaalde andere in-vivo test is EE2 bijvoorbeeld 300 maal zo verstorend gebleken. Het is dus afhankelijk van de soort test die wordt gebruikt om de hormoonverstorende werking te bepalen [14].

EE2 is relatief een zeer persistente stof. Oestradiol wordt in batchexperimenten in enkele uren omgezet naar oestron. Biologische afbraak van oestron vergt vervolgens ook enkele uren, terwijl de afbraak van EE2 enkele dagen nodig heeft [19]. Daarom kan gesteld worden dat als EE2 door actiefslib wordt afgebroken oestron dan ook zal zijn verwijderd [14].

Om een idee te geven in wat voor concentraties EE2 normaal gesproken voorkomt in het effluent van rwzi's, zijn in Tabel 2 enkele literatuurwaarden opgenomen. De "Predicted No Effect Concentration" (PNEC) voor vissen van 0,1 ng/l wordt in het effluent over het algemeen niet gehaald.

TABEL 2: GEMETEN EE2 WAARDEN IN INFLUENT EN EFFLUENT VAN PRAKTIJKINSTALLATIES BEREKEND MET GEMETEN WAARDEN VAN DIVERSE RWZI'S UIT DIVERSE LITERATUURBRONNEN (MES ET AL. 2005 [17])

EE2 metingen in effluent rwzi's	Influent (ng/l)	Effluent (ng/l)
Gemiddelde	6,35	1,31
Standaarddeviatie	6,58	1,93
Mediaan	3,39	0,66
Laagst gemeten waarde	1,50	0,20
Hoogst gemeten waarde	26,00	7,50

Verdelingscoëfficiënten (Kd) tussen water and actiefslib deeltjes zijn bepaald voor E1, E2 en EE2 in batch experimenten, respectievelijk 402 ± 126 l/kg, 476 ± 192 l/kg en 584 ± 136 l/kg. Uitgaande van een rwzi met een slibgehalte van 4 gDS/l, wordt geschat dat $61 \pm 9\%$, $66 \pm 13\%$ en $70 \pm 6\%$ van de totale concentratie van E1, E2 en EE2, respectievelijk, gebonden wordt aan het slib. Voor een standaard rwzi, onder evenwichtscondities, wordt de verwijdering van estrogenen met het spuislib op slechts 1,5 à 1,8% geschat van de totale belasting. Adsorptie speelt daarmee een ondergeschikte rol ten opzichte van biologische afbraak [23].

Op basis van deeltjesgrootte zijn micro- en ultrafiltratie (MF en UF) in staat om zwevende stof en daarmee endocriene stoffen die gehecht zijn aan de zwevende stof te verwijderen. Van endocriene stoffen die vrij in oplossing zijn wordt niet verwacht dat deze door MF of UF kunnen worden tegengehouden [3]. Flamink beschrijft een geringe verwijdering van 17β -oestradiol door UF van ongeveer 10% [4]. Resultaten met MF en UF laten wel zien dat een aanzienlijke hoeveelheid oestron op het membraanoppervlak kan adsorberen. De retentie neemt echter snel af naar mate er meer oestron accumuleert op het membraanoppervlak [5][6].

Verskillende verwijderingpercentages zijn gevonden voor de belangrijkste oestrogene hormonen in een rwzi. Matsui et al. [8] en Körner et al. [11] vonden voor 17β -oestradiol (respectievelijk 88,7 en 90%) gelijkwaardige verwijderingpercentages. De stof 17α -ethinyloestradiol is veel meer persistent vergeleken met 17β -oestradiol [9]. De waarden in de tabel verschillen onderling sterk, aangezien Baronti et al. [12] met 85% een veel hogere verwijdering geven dan Vethaak et al. [1] die een verwijdering beschrijven van 19%. Ook Layton et al. [10] geven aan dat een rwzi minder effectief is om het synthetische hormoon 17α -ethinyloestradiol te verwijderen.

Uit STOWA onderzoek in 2005 is naar voren gekomen dat MBR's ten opzichte van een conventionele rwzi een verbeterde verwijdering laten zien van hormoonversturende stoffen. De oestrogene activiteit van het effluent van de MBR ligt onder de $1 \text{ ng EEQ}^2/\text{l}$. Ook in vergelijking met een conventionele rwzi met een nageschakeld zandfilter is een beter rendement gevonden. De betere verwijdering wordt voornamelijk toegeschreven aan een betere afscheiding van zwevende stof door de membranen, waaraan endocriene stoffen deels geadsorbeerd zul-

len zijn [3]. Dit kan opgaan voor bepaalde hormoonverstorende stoffen, maar geldt volgens Andersen et al. [23] dus niet voor E1, E2 en EE2.

Onderzoek door Joss et al. liet zien dat E1, E2 en EE2 vooral goed worden verwijderd onder aerobe condities. Bovendien bleek MBR slib voor E1 en E2 een betere verwijdering te vertonen ten opzichte van actiefslib (zie Tabel 3), maar voor EE2 gold dit niet. De betere E2 en E1 verwijdering door de MBR werd toegeschreven aan de langere slibleeftijd en daarmee de kans op accumulatie van specialistische biomassa in het slib. Maar ook de vloggrootte wordt een belangrijke rol toegedicht [19].

In een conventioneel actiefslib systeem, kunnen de slibvlokken enkele honderden micrometers groot worden [26]. Hydrodynamische stress in MBRs verkleint de slibvlok grootte tot circa 30 – 60 μm [27, 28]. Ook het MBR onderzoek bij rwzi Varsveld geeft aan dat een jaar na de opstart de grootte van de slibvlokken kleiner was geworden en meer open van structuur dan het oorspronkelijke actiefslib [24]. Een MBR kan daarom ten opzichte van een conventionele zuivering een betere substraattoegankelijkheid hebben en daardoor een verhoogde omzettingssnelheid vertonen [25].

TABEL 3: SPECIFIEKE AFBRAAKCOËFFICIËNT AFGELEID UIT 1^E ORDE AFBRAAK CURVEN IN BATCHEXPERIMENTEN VOOR E1, E2 EN EE2 VOOR RWZI SLIB EN MBR SLIB [19]

Soort batch experiment	Slib type	Slibleeftijd (dagen)	SS (g/l)	$K_{\text{bio E1}}$ (l/gSS/d)	$K_{\text{bio E2}}$ (l/gSS/d)	$K_{\text{bio EE2}}$ (l/gSS/d)
Aerob	Rwzi Kloten (CH)	12	0,30	162 ± 25	350 ± 42	8 ± 2
Anoxisch	Rwzi Kloten (CH)	12	0,30	30 ± 10	460 ± 60	1.2 ± 0.3
Anaerob	Rwzi Kloten (CH)	12	0,30	10 ± 1	175 ± 10	-
Aerob	pilot-MBR Kloten (CH)	30	0,29	430 ± 55	950 ± 120	6 ± 1
Anoxisch	pilot-MBR Kloten (CH)	30	0,27	115 ± 30	280 ± 50	3 ± 2
Anaerob	pilot-MBR Kloten (CH)	30	0,22	28 ± 3	500 ± 200	1.5 ± 0.5

4

MATERIALEN EN METHODEN

In dit hoofdstuk worden de nageschakelde MBR, het nageschakelde discontinue zandfilter, de kweekinstallatie en de lab-MBR nader omschreven. Daarnaast wordt ingegaan op de analysemethoden die zijn toegepast. Een volledig overzicht van alle proefnemingen is te vinden in BIJLAGE B, met bijbehorende analysemethodiek en betrokken laboratoria.

4.1 NAGESCHAKELDE MEMBRAANBIOREACTOR (MBR)

Een membraanbioreactor (MBR) wordt normaliter rechtstreeks op ruw huishoudelijk afvalwater toegepast. De MBR installatie in Leeuwarden, die door Vitens beschikbaar is gesteld voor dit onderzoek, is oorspronkelijk ook voor dit doel ontworpen. In dit onderzoek zuivert deze MBR echter het effluent van straat 1 van de rwzi Leeuwarden. Het betreft hier dus een zogenaamde nageschakelde MBR installatie met ultrafiltratie membranen.

Benadrukt moet worden dat het één van de eerste pilot-MBRs (eerste generatie) was en dat de technologie inmiddels verouderd is ten opzichte van de nieuwe MBR generatie. Omdat de focus van het onderzoek lag op hormoonverwijdering en niet zo zeer op het functioneren van de MBR installatie, werd de installatie voldoende geschikt geacht voor het onderzoek.

FIGUUR 1: MBR CONTAINER OP RWZI LEEUWARDEN



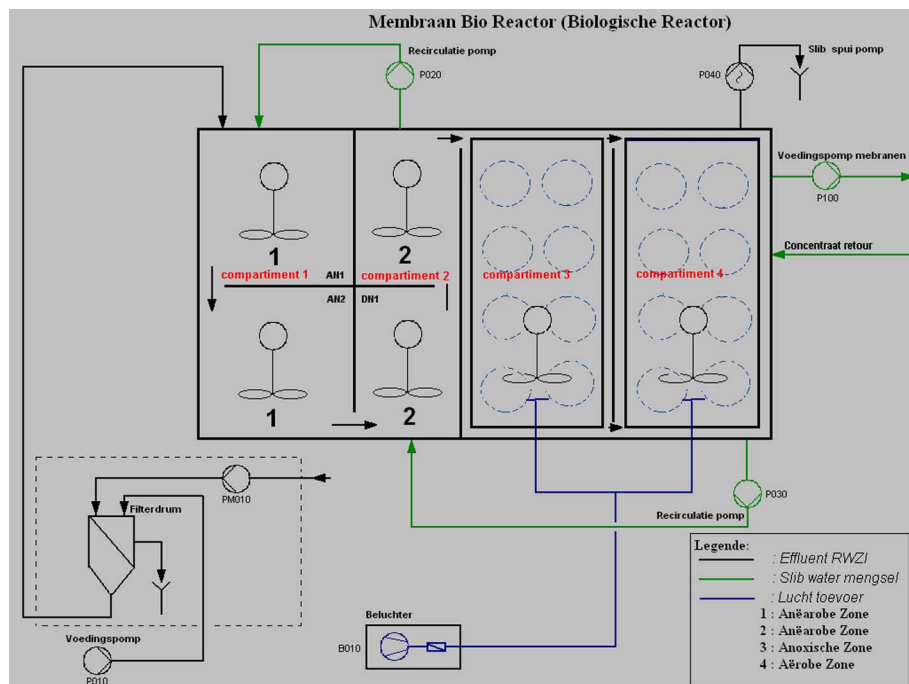
Voordat het water de MBR instroomt, wordt het eerst door een roterend trommelfilter geleid. Dit trommelfilter met ronde gaatjes van 1 mm haalt de nog aanwezige vaste deeltjes uit het water. Het water stroomt het trommelfilter in, de vervuilingen blijven achter op het trommelfilter en het schone water loopt onder vrijval de MBR in. Het trommelfilter reinigt zichzelf op het moment dat de poriën verstopt raken en het waterniveau in het trommelfilter stijgt. De vervuiling wordt van het trommelfilter afgespoeld door een aantal horizontaal opgestelde sproeiers aan de buitenkant van het filter. Het concentraat wordt afgevoerd naar het terreinriool.

Vanuit het trommelfilter loopt het water onder vrijval in het eerste compartiment. De biologie is verdeeld in vier hoofdcompartimenten (Figuur 2). De compartimenten samen hebben een natte inhoud van 34 m³.

De MBR is oorspronkelijk ontworpen voor de behandeling van huishoudelijk afvalwater in plaats van effluent. Het uitgangspunt van het ontwerp was dat in compartiment 1 en 2 een anaëroob milieu heerst, ter bevordering van de fosfaat- en stikstofverwijdering. Omdat de MBR in Leeuwarden draait op het effluent van de rwzi Leeuwarden, wat weinig CZV bevat, zijn beide compartimenten echter niet anaëroob dankzij zuurstofrijke recirculatiestromen.

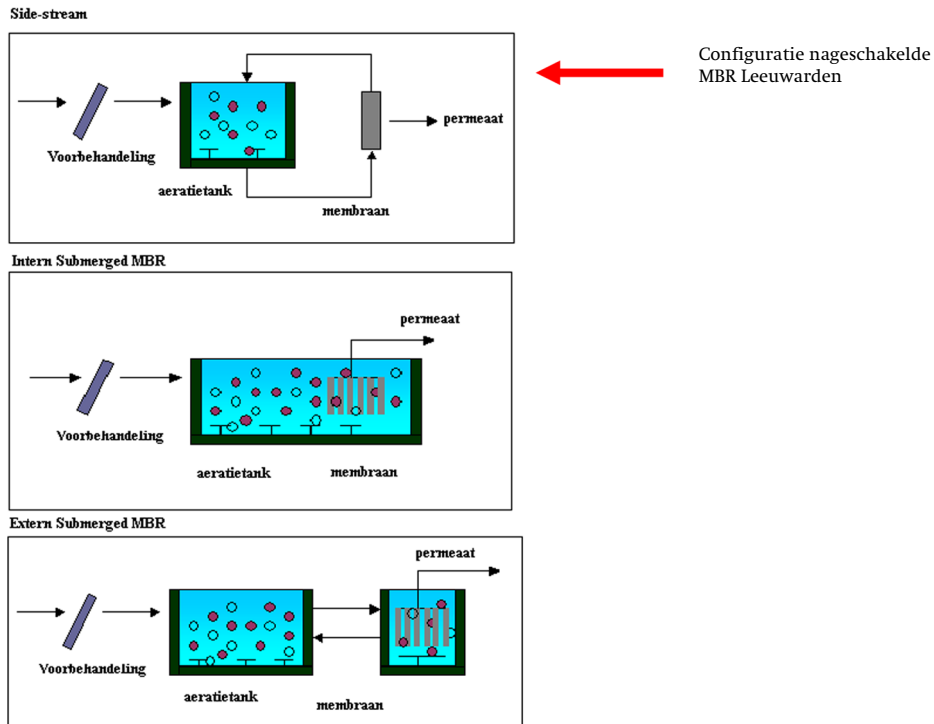
Het derde compartiment was in de oorspronkelijke ontwerpfase bedoeld als een wisselzone. De aan- of afwezigheid van zuurstof wordt geregeld door beluchting met behulp van beluchtingschotels op de bodem van dit compartiment. Deze beluchting was ook bedoeld om te zorgen voor voldoende menging. Omdat er een overmaat aan zuurstof in de bioreactor aanwezig is, zijn deze beluchters uitgeschakeld. Om het slib toch in beweging te houden zijn er roerders geplaatst.

FIGUUR 2: SCHEMATISCHE WEERGAVE BIOREACTOR MBR



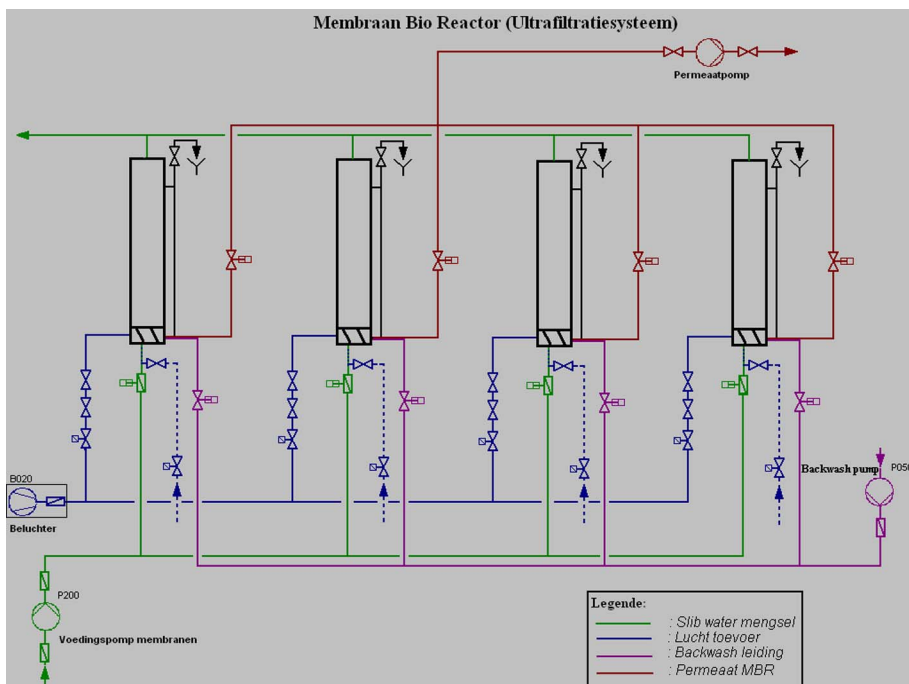
Het vierde compartiment is de aerobe zone. De oorspronkelijk geplaatste beluchtingschotels zijn tijdens het experiment al vrij snel buiten werking gesteld, omdat de zuurstofconcentratie al voldoende hoog was. Het water wat over de membranen circuleert is namelijk zuurstofrijk door de aanwezige airflush. De airflush is nodig om turbulentie aan het membraanoppervlak te realiseren. Op deze manier wordt "koekvorming" op het membraan verminderd.

FIGUUR 3: OVERZICHT MBR CONFIGURATIE MOGELIJKHEDEN



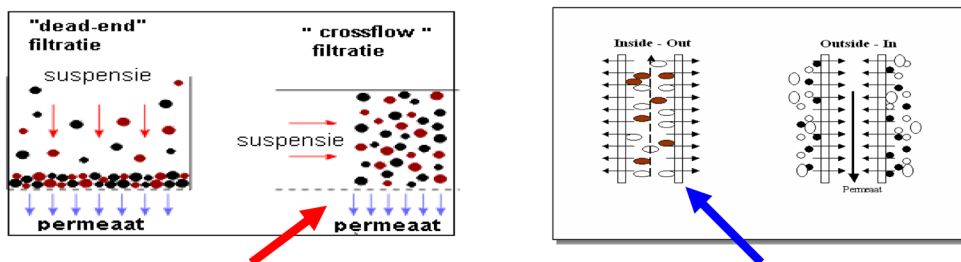
Omdat het MBR systeem in Leeuwarden een side-stream principe (Figuur 3) kent, wordt het water vanuit compartiment 4 over de membranen gepompt met een debiet van ongeveer 80 m³/h (pomp p200; Figuur 4) per membraanstraat. Er zijn in totaal 8 membraanelementen geplaatst, verdeeld over twee straten. Elk membraanelement bevat een bundel van ongeveer 600 rietjes van 3 meter lang, met een diameter van 5,2 mm. Dit resulteert in een totaal membraanoppervlak per element van 29 m². De poriediameter van de membranen is 0,03µm. Tijdens de experimenten heeft telkens één membraan per straat standby gestaan.

FIGUUR 4: SCHEMATISCHE WEERGAVE MEMBRAANUNITS MBR (STRAAT 2)



Het slib/water-mengsel wordt inside-out (Figuur 5; blauwe pijl) over de membranen gepompt. De permeaatpomp zuigt het schone water (permeaat) door het membraan heen. Ondanks dat het scheidingsprincipe van de membranen cross-flow (Figuur 5; rode pijl) wordt uitgevoerd, wordt er toch om de 5 minuten teruggespoeld. Dit gebeurt door geproduceerd water voor ongeveer 10 seconden met $7 \text{ m}^3/\text{h}$ door het membraanelement terug te pompen (p050). Het "aangekoekte" slib wordt zo teruggevoerd naar de bioreactor.

FIGUUR 5: FILTRATIE PRINCIPE EN STROMINGSRICHTING PERMEAAT



Het maximale permeaatonttrekkingsdebiet is $8 \text{ m}^3/\text{h}$, als alle membraanelementen in bedrijf zijn. In de eerste onderzoeksfase (augustus 2003 -september 2005) was het permeaatdebiet ingesteld op $6 \text{ m}^3/\text{h}$, omdat er één membraanelement per straat als reserve werd gebruikt.

In september 2005 raakte de nageschakelde MBR in storing en bleek dat een uitgebreide revisie noodzakelijk was. De storingen waren deels het gevolg van achterstallig onderhoud en deels door de relatieve ouderdom (>5 jaar) van de membranen.

De volgende onderdelen functioneerden niet meer goed:

- Beluchting van de membranen in storing door vervuiling (zie BIJLAGE C)
- Membranen (bijna) volledig dicht door vervuiling
- Twee vlinderkleppen kapot
- Zuurstofmeter functioneerde niet

Na enkele mislukte herstarten kon pas in juli 2006 weer echt worden opgestart. Ondanks dat de biomassa circa 10 maanden slechts zeer incidenteel voeding had gehad werd besloten om geen nieuw entmateriaal aan te brengen en de inactieve biomassa te reactiveren met een azijnzuurdosering. Vanwege continue storing van de membranen van straat 2 in de tweede onderzoeksfase (juli 2006 -december 2006) werd op 7 augustus 2006 straat 2 buiten werking gesteld, resulterend in een gemiddeld debiet van $3 \text{ m}^3/\text{h}$. Chemische reiniging had onvoldoende effect.

In de eerste onderzoeksfase (augustus 2003 tot oktober 2005) is er geen koolstofbron gedoseerd. Vanaf de herstart in juli 2006 is azijnzuur (40%) als koolstofbron debietproportioneel gedoseerd in het eerste compartiment. De dosering was ingesteld op een uiteindelijk effectieve concentratie van 30 mgCZV/liter in het influent van de MBR.

In Tabel 4 is een samenvatting weergegeven van de kenmerken van de nageschakelde MBR.

TABEL 4: SAMENVATTING KENMERKEN NAGESCHAKELDE MBR EN TROMMELFILTER

Onderdeel	Kenmerk	
TROMMELFILTER		
Merk	Huber	
poriediameter	1 mm	
aantal sproeiers	9 stuks	
NAGESCHAKELDE MBR		
Configuratie	Side stream	
volume (nat)	34 m ³	
aantal compartimenten	4	
merk membranen	X-flow	
type membraan	Ultrafiltratie (UF); inside-out	
filtratie principe membraan	Cross-flow	
aantal membraan straten	2	
aantal membraan elementen	8 stuks (4 per straat)	
totaal oppervlak membranen	29 m ²	
aantal rietjes	600 rietjes per element	
hoogte membraanelement	3 meter	
poriediameter membraan	0,03 µm	
diameter rietje	5,2 mm	
terugspoeltijd membranen	elke 5 minuten 10 sec.	
terugspoeldebiet	7 m ³ /h	
spoeldebiet door membranen	80 m ³ /h	
permeaatpomp debiet (=onttrekking)	Max. 8 m ³ /h	
	FASE 1	FASE 2
	Zonder C-bron (aug.03-sept.05)	Met C-bron (juli 06-dec.06)
effectieve permeaat debiet	ca. 6 m ³ /h	ca. 3 m ³ /h
effectieve azijnzuur dosering	Geen	30mg CZV/l
slibgehalte ¹	1 - 5 gDS/l	3 - 4 gDS/l

1. Het slibgehalte was in Fase 1 opgelopen tot 5 gDS/l. Een deel van het slib is daarna overgeheveld naar de kweekinstallatie. In combinatie met de sterk mineraliserende condities in de tussentijdse revisieperiode van 10 maanden, was het slibgehalte bij aanvang in Fase 2 teruggelopen tot 3gDS/l.

4.2 DISCONTINU ZANDFILTER

Gedurende het Interreg IIIb Watercity International project was er in de periode van oktober 2004 tot juni 2005 met de nageschakelde MBR ook de beschikking over een nageschakelde discontinu zandfilter op de rwzi in Leeuwarden. Hierdoor deed zich de gelegenheid voor om de rendementsmetingen van de ER-Calux en medicijnresten onderling te kunnen vergelijken onder identieke voedingsomstandigheden.

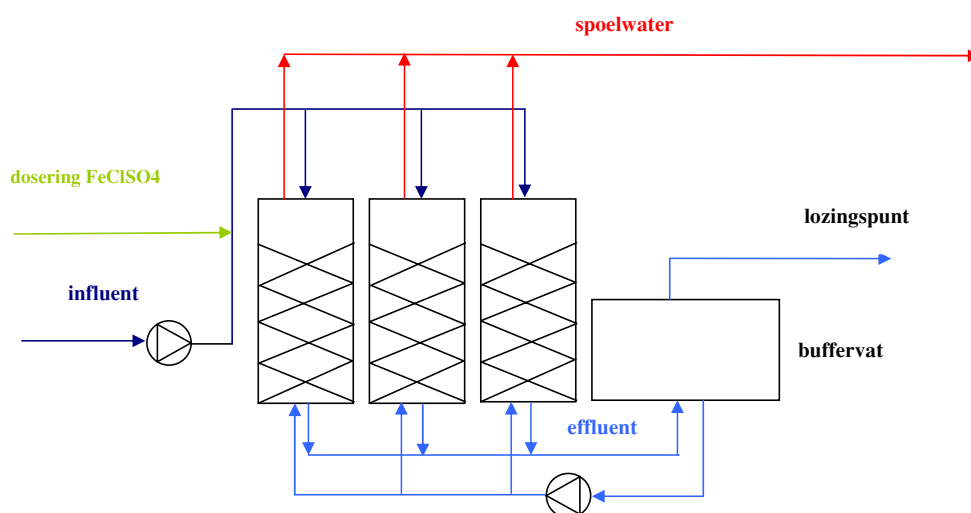
Het zandfilter is gevoed met effluent van de rwzi. Het water is met een pomp met een capaciteit van 50 m³/h de zandfilters ingepompt. Deze voedingspomp is geplaatst in een zuigkorf die de grofste vervuiling tegenhoudt. In de leiding, waar het vervolgens door wordt getransporteerd, is ijzerchloridesulfaat (FeClSO₄) gedoseerd om de fosfaten neer te slaan. De dosering was vrij instelbaar met behulp van een doseerpomp. Nadat het ijzerchloridesulfaat is gedoseerd, is het water over één van de drie zandfilters geleid.

FIGUUR 6: DISCONTINU ZANDFILTER RWZI LEEUWARDEN



De proefinstallatie bestaat uit drie parallel geschakelde zandfilters (Figuur 7), met elk een bedhoogte van 1,2 meter en een diameter van 1,2 meter. De zandfilters zijn ontworpen voor een snelheid van 15 m/h. De zandkorrels hebben een korrelgrootte tussen de 0,8 en de 1,3 mm. Omdat de voedingspomp een capaciteit heeft van 50 m³/h, is per zandfilter een debiet aangehouden van ongeveer 17 m³/h. In dit systeem is de druk over het zandfilter ongeveer 0,6 bar. Het spoelproces is druk gestuurd. Bij een druk van 1,1 bar (0,6 bar drukverschil) spoelt het systeem automatisch terug. Het teruggespoelde water is weer in het circuit van de rwzi gebracht. Het effluent van het zandfilter is vervolgens naar de effluentgoot verpompt.

FIGUUR 7: PROCES FLOW DIAGRAM VAN HET DISCONTINU ZANDFILTER OP RWZI LEEUWARDEN



4.3 MBR-KWEEKINSTALLATIE

Voordat in onderzoeksfase 2 werd begonnen met koolstofbrondosering in de nageschakelde MBR, werd een MBR kweekinstallatie gebouwd, om de unieke bacteriemassa te behouden. Deze MBR-kweekinstallatie werd parallel aan de nageschakelde MBR opgesteld.

In september 2005 raakte de nageschakelde MBR in storing en is geconstateerd dat een uitgebreide revisie noodzakelijk was van beide membraanstraten. De nageschakelde MBR moest daarom volledig buiten bedrijf worden gesteld. In oktober 2005 was de MBR-kweekinstallatie gereed, waarmee een deel van het slib uit de nageschakelde MBR overgepompt kon worden naar de kweekinstallatie.

De MBR kweekinstallatie werd gevoed met dezelfde voeding, namelijk effluent van straat 1 van rwzi Leeuwarden, dat met dezelfde trommelzeef werd voorbehandeld (zie Figuur 8).

TABEL 5: SAMENVATTING KENMERKEN MBR KWEEKINSTALLATIE

Onderdeel	Kenmerk
Membraantype	F5385 (NORIT)
Type membraan	Ultrafiltratie, inside-out
Membraanmateriaal	PVDF
Internal Diameter	8 mm
Porie Diameter	30 nm
Membraanoppervlak	1,2 m ²
Configuratie	Side-Stream, Cross-Flow
aantal membraanstraten	1
aantal membraanelementen/straat	1
(Nat)volume, biologie	750 liter
Aantal compartimenten	2 (500 l oxisch, 250 l anoxisch)
Productietijd/Backflushtijd	20 min. Productie / 10 sec. backflush
effectieve permeaat debiet	Ca. 30 l/h
terugspoeldebiet	Ca. 120 l/h
Slibgehalte	Ca. 1,8 g DS/l

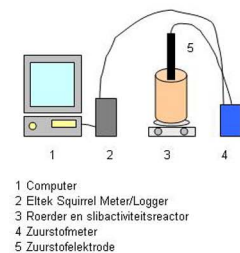
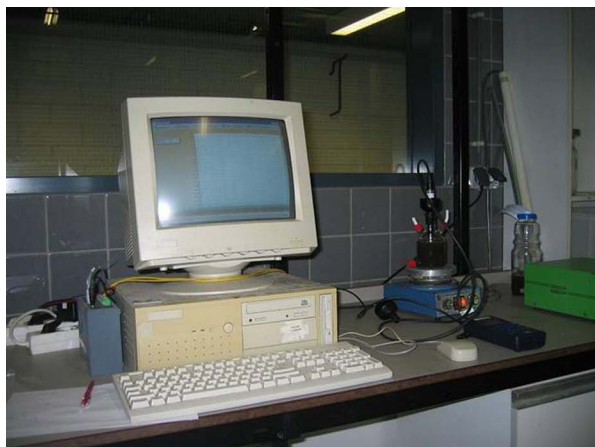


FIGUUR 8: OPSTELLING MBR KWEEKINSTALLATIE OP RWZI LEEUWARDEN IN CONTAINER

4.4 SLIBACTIVITEITSTESTEN (RESPIROMETER)

Op verschillende momenten (zie BIJLAGE B) zijn er testen uitgevoerd om de activiteit van het slib in de nageschakelde MBR en de kweek installatie te bepalen. Hiertoe werd gebruik gemaakt van een respirometer van Van Hall Larenstein (Figuur 9).

FIGUUR 9: OPSTELLING SLIBACTIVITEITSMETING M.B.V. RESPIROMETER



De bepaling van de slibactiviteit door middel van de respirometer berust op de hoeveelheid zuurstof dat per uur en per gram drogestof verbruikt wordt.

Bij aanvang van het experiment wordt het slib in het reactorvat 40 minuten intensief belucht met behulp van een beluchtingelement om de resterende voeding in het slib te verwijderen en de zuurstofconcentratie te verhogen. Vervolgens is er een “blanco” bepaling van de slibactiviteit gedaan door de zuurstofconsumptie van het slib te meten bij afwezigheid van substraat. Daarna is het substraat aan het reactorvat toegevoegd en is de slibactiviteit opnieuw gemeten.

Bij de verschillende experimenten is in 2004 gewerkt met suiker als substraat met een effectieve concentratie van 20 à 40 mgCZV/l. Bij de slibactiviteitsbepalingen in 2005 en 2006 is azijnzuur als substraat gebruikt met een effectieve concentraties van 10 à 20 mgCZV/l.

4.5 EE2 ACTIVITEITSTESTEN (BATCH)

EE2 is relatief een zeer persistente stof. Biologische afbraak van oestron (E2) vergt enkele uren, terwijl de afbraak van EE2 enkele dagen nodig heeft [19]. Daarom kan gesteld worden dat als EE2 door actiefslib wordt afgebroken oestron (E1) ook zal zijn verwijderd [14]. Vandaar dat de uiteindelijke keuze voor het modelhormoon in de labexperimenten is gevallen op EE2.

In totaal zijn er op drie momenten (BIJLAGE B) slibmonsters uit de nageschakelde MBR opgestuurd naar de Universiteit Wageningen (WUR) ter bepaling van de specifieke EE2 afbraakcapaciteit.

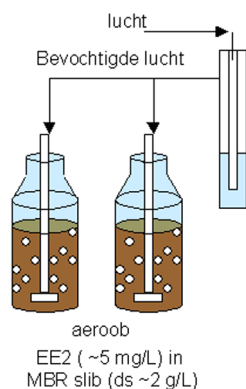
De experimenten zijn uitgevoerd in duplo in 1 liter serum flessen bij een gecontroleerde temperatuur en bedekt met aluminium folie om de invloed van licht te kunnen verwaarlozen. De opzet is schematisch weergegeven in Figuur 10.

Aan het begin van het experiment is een stockoplossing EE2 in methanol aan de serumflessen toegevoegd zodat een concentratie van ongeveer 5 mg/l is bereikt. In de flessen wordt een drogestofgehalte van ongeveer 2 gDS/l gehanteerd. De concentratie EE2 in zowel de slibfase als de waterfase is gevolgd in de tijd.

De resultaten van de drie activiteitstesten zijn beschreven in drie aparte onderzoeksrapporten [15, 16, 18].

In BIJLAGE D is het derde onderzoeksrapport [18] weergegeven. Hierin zijn de resultaten van de eerste twee onderzoeken ook meegenomen en staat de methodiek van de test uitgebreid beschreven.

FIGUUR 10: OPSTELLING EE2 SLIBACTIVITEITSTEST (BATCH)



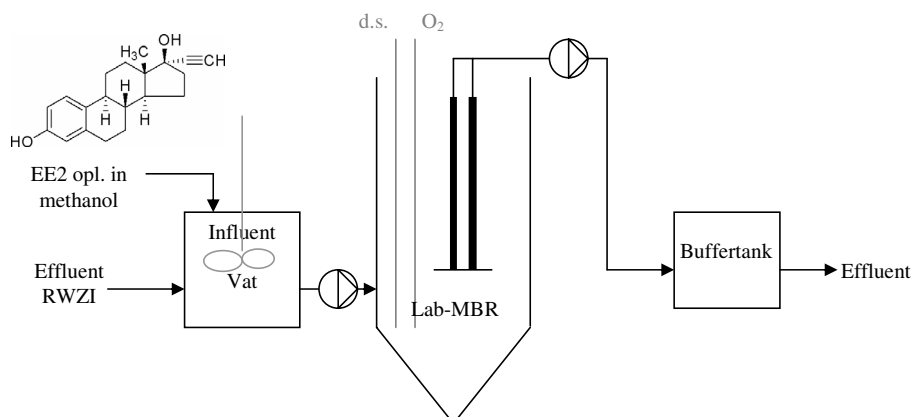
4.6 LAB-MBR EXPERIMENTEN MET EE2 (CSTR)

Met de batch experimenten uitgevoerd door de WUR is de 17α -ethynylestradiol (EE2) verwijderingscapaciteit van het slib uit de nageschakelde MBR bepaald. Om nog meer in detail te kijken naar de specifieke hormoonverwijderende eigenschappen van de 'gekweekte' bacteriemassa, is in oktober 2005 een MBR-labopstelling (Figuur 11 en Figuur 12) gebouwd bij Van Hall Larenstein in Leeuwarden.

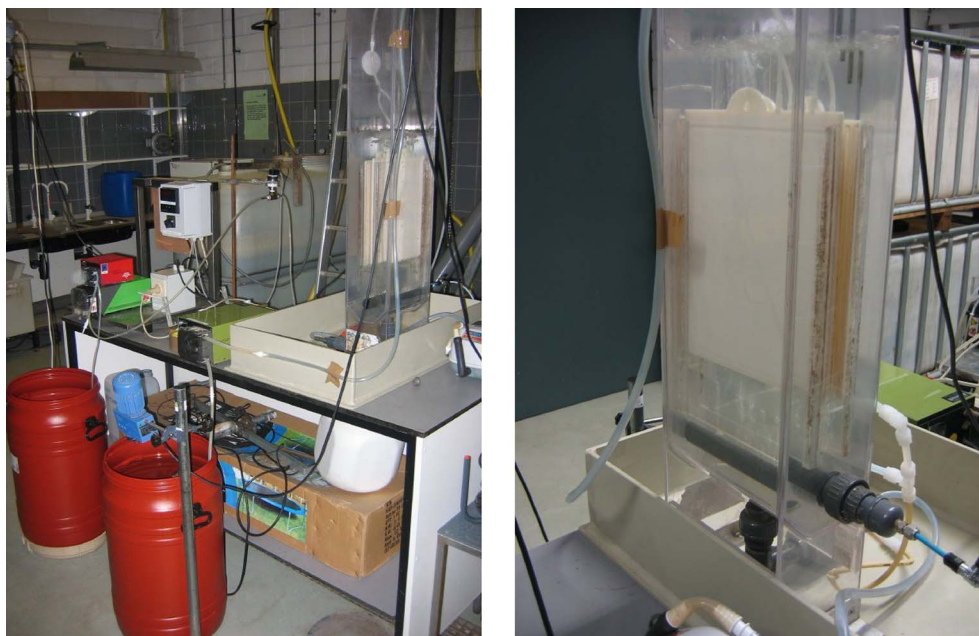
Argumenten om aanvullende EE2 onderzoek te verrichten met een lab-MBR waren:

- 1 Continu testen met een volledig gemengde reactor (CSTR) simuleren de praktijk beter. De verwachting is dat er sprake is van een verbeterde kinetiek en geen of minder productinhibitatie. In batch testen daarentegen bestaat de kans op ophoping van eventuele EE2 afbraakproducten, doordat er geen continue verversing van het medium plaatsvindt.
- 2 Het bepalen van de invloed van het membraan op de EE2 verwijdering
- 3 Metingen te kunnen verrichten met een lage detectiegrens via GC-MS, waardoor ook in een lager EE2 concentratiebereik (2 - 500 $\mu\text{g/l}$) gewerkt kan worden ten opzichte van de batchtest (100 - 5000 $\mu\text{g/l}$)
- 4 Het tijdig kunnen bijsturen van het onderzoek, door een kortere doorlooptijd van de testen en daarbij gebruik makend van de laboratorium faciliteiten van zowel Van Hall Larenstein evenals het laboratorium van Wetterskip Fryslân, die beide in Leeuwarden zijn gevestigd

FIGUUR 11: PFD MBR LABOPSTELLING EE2-VERWIJDERING (CSTR)



FIGUUR 12: MBR-LABOPSTELLING T.B.V. ONDERZOEK HORMOON VERWIJDERING (EE2)



In Tabel 6 zijn de kenmerken van de lab-MBR kort samengevat. Als modelverbinding is wederom het hormoon 17α -ethynylestradiol (EE2) geselecteerd, zodat het mogelijk is om de resultaten te vergelijken met de EE2 batch experimenten.

TABEL 6: SAMENVATTING KENMERKEN LAB-MBR

Onderdeel	Kenmerk
Configuratie	Intern-submerged
start hormoon concentratie	500 ug EE2/liter
Hormoon stock oplossing	50 mg EE2/ml methanol
volume (nat) reactor	16 liter
Volume influentvat	70 liter
aantal compartimenten	1
merk membranen	Kubota
type membraan	Plaatmembraan
filtratie principe membraan	Outside-in
aantal membraan straten	1
aantal membraan elementen	1
terugspoeltijd membranen	Geen
Terugspoeldebiet	Geen
effectieve permeaat debiet	3,6 – 6,8 liter / dag
Slibgehalte	1,7 – 4,5 g DS/l

Bij de eerste uitvoering van de test bleek dat de dosering van een geconcentreerde EE2 oplossing (50 mg EE2/ml methanol) in het influent vat (met effluent van de rwzi Leeuwarden) resulteerde in uitvlokking van de EE2 in de waterfase. Dosering van een minder geconcentreerde oplossing gaf dit probleem niet, maar had wel als bijkomend effect dat er ook een overmaat aan CZV mee zou worden gedoseerd, omdat het EE2 in methanol was opgelost. Omdat in eerste instantie is geprobeerd de omstandigheden van de nageschakelde MBR zoveel mogelijk na te bootsen, moest de CZV concentratie echter zo laag mogelijk blijven. Uiteinde-

lijk, nadat verschillende mogelijkheden waren onderzocht, bleek de beste methode om enkele liters effluent van te voren tot 60°C op te warmen, en hier de geconcentreerde EE2-stockoplossing in te doseren. Op deze manier kon de EE2 worden opgelost met een minimale CZV concentratie (12 mgCZV/l) in het influentvat.

Met behulp van modelberekeningen is het benodigde debiet (6 l/dag) bepaald, waarbij een duidelijke afbraak waarneembaar zou moeten zijn en waarbij daarnaast een steady-state situatie in de reactor bereikt zou kunnen worden binnen een testduur van 14 dagen. Bij deze berekening is rekening gehouden met het feit dat de EE2 verwijdering in deze continu-test zou plaatsvinden bij een lager concentratiebereik (0-500 µg/l). Omdat verwacht werd dat de omzettingssnelheid in een continu-test hoger zou liggen dan in een batch test, is bij de modelering van de proefopzet uitgegaan van de EE2 activiteit van 200 µgEE2/gOS/dag. Dit is gebaseerd op de gemiddelde afbraak gemeten in de eerste EE2 batch activiteitstest in het hogere concentratiebereik van 800-1200 µgEE2/l (slib MBR van 2004).

Verwijdering van EE2 kan plaatsvinden door biologische afbraak en door adsorptie aan het slib, maar mogelijk ook door adsorptie aan colloïdaal materiaal in het effluent of adsorptie aan de membranen of reactorwanden.

Om te bepalen of de verwijdering van EE2 in deze experimenten ook veroorzaakt zou kunnen worden door adsorptie van EE2 aan het colloïdaal materiaal of humuszuren in het effluent en adsorptie aan de membranen of reactorwanden, zijn eerst twee blanco testen uitgevoerd. Ook in deze blanco testen is een EE2 stockoplossing gedoseerd in het voedingsvat met effluent, maar de lab-MBR bevatte in deze experimenten geen slib.

Het gehele onderzoeksprogramma met de Lab-MBR is samengevat in Tabel 16.

5

RESULTATEN NAGESCHAKELDE MBR

In de navolgende paragrafen zijn de resultaten weergegeven van metingen aan de nageschakelde MBR. Achtereenvolgens worden de meetgegevens van de permeabiliteit, drogestofgehalte, nutriënten, zuurstofgehalte, microverontreinigingen, medicijnresten, hormonen en toxiciteit gepresenteerd. Tot slot worden de resultaten getoond van een microscopische slib analyse.

5.1 PERMEABILITEIT, FLUX EN ENERGIEVERBRUIK

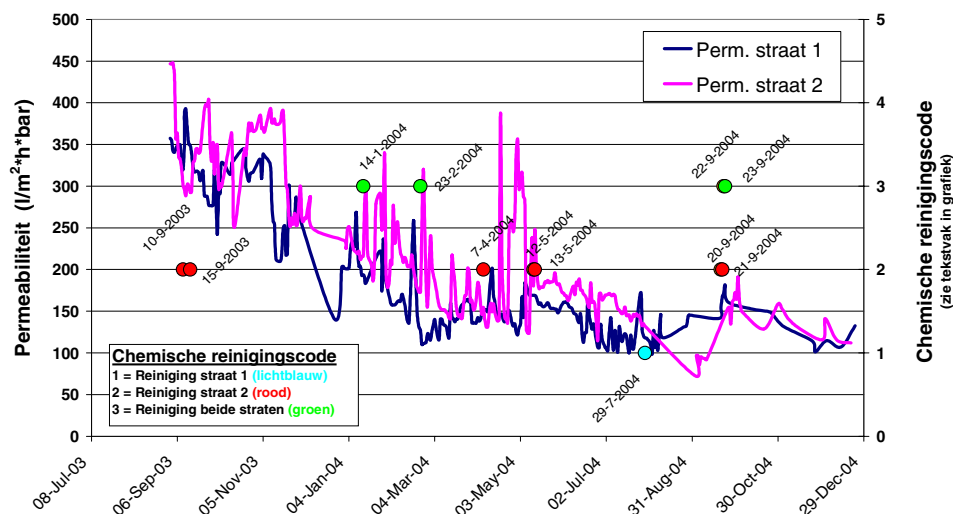
In Figuur 13 zijn de permeabiliteitsmetingen weergegeven van beide membraanstraten in de periode augustus 2003 tot en met december 2004. Elke straat bestaat uit vier aparte membraan modules. De flux ligt bij een gemiddelde transmembraandruk (TMP) van ongeveer 0,1 bar bij aanvang rond de 40 l/h.m² resulterend in een permeabiliteit van 400 l/h.m².bar. In de loop van het experiment treed er vervuiling op van het membraanoppervlak, waardoor de permeabiliteit terugloopt. Op diverse momenten zijn met behulp van chloorbleekloog de membranen gereinigd, maar dat kon niet voorkomen dat de permeabiliteit sterk terugliep.

In onderzoeksfase 2 aan de nageschakelde MBR is membraanstraat 2 buiten werking gesteld, vanwege veel storingen, voornamelijk veroorzaakt door achterstallig onderhoud. Gezien de relatieve ouderdom (>5 jaar) en de hoge vervuilingsgraad waren de membranen eigenlijk toe aan vervanging, maar uit kostenoverweging is er voor gekozen om de membranen intensief te reinigen door de rietjes door te prikken en wederom een chemische reiniging toe te passen.

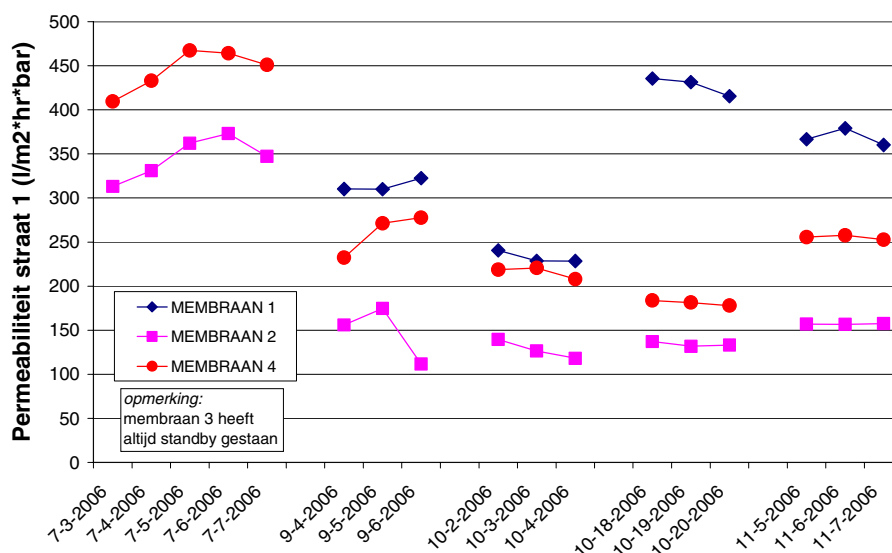
De grondige reiniging van de membraanmodules van straat 1 tijdens de revisieperiode (voorjaar 2006) heeft echter geresulteerd in een toename van permeabiliteit naar de oorspronkelijke waarde van 400 l/h.m²/bar (zie Figuur 14). Maar ook hier is vervolgens weer eenzelfde dalende trend waarneembaar.

De voor MBR begripven verouderde installatie had een specifiek energieverbruik van 2,0 kWh/m³. Daarmee verbruikt de nageschakelde MBR veel meer energie dan bijvoorbeeld de MBR Varsseveld (0,9 kWh/m³) en een conventioneel actiefslibstelsysteem als bijvoorbeeld rwzi Leeuwarden (0,4 kWh/m³). Inmiddels heeft een vernieuwde X-flow pilot MBR van Norit in Ootmarsum een aanmerkelijk lager energieverbruik en wordt 0,25 kWh/m³ voorspeld voor een full-scale installatie.

FIGUUR 13: PERMEABILITEIT STRAAT 1 EN STRAAT 2 NAGESCHAKELDE MBR IN BEGINFASE VAN FASE 1



FIGUUR 14: PERMEABILITEIT STRAAT 1 NAGESCHAKELDE MBR IN FASE 2 (MET AZIJNZUURDOSERING)



5.2 DROGESTOFGEHALTE, NUTRIËNTEN EN CZV

Het drogestofgehalte in de nageschakelde MBR toont slechts een zeer geringe groei (Figuur 15). Zelfs nadat de azijnzuurdosering (juli 2006) in fase 2 is ingeschakeld lijkt het slibgehalte zich te stabiliseren rond de 4 gDS/l en is er slechts een geringe slibgroei. In de gehele onderzoeksperiode heeft er geen slibspui plaatsgevonden.

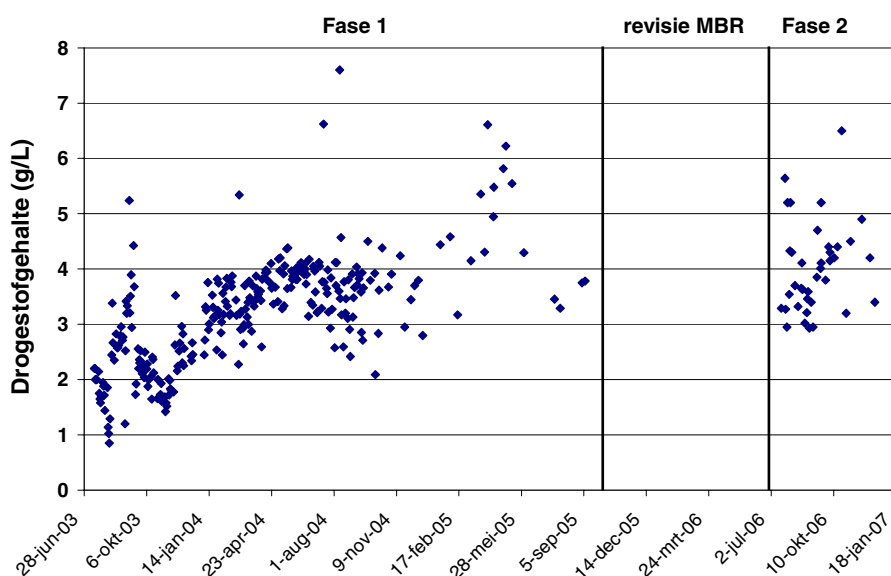
Uit gloeirestbepalingen blijkt bovendien dat in onderzoeksfase 1 het anorganische deel van het slib oploopt tot 60%, terwijl voor 'normaal' actiefslib van rwzi Leeuwarden de waarden tussen de 25% en 35% liggen. Het is duidelijk dat het slib zichzelf mineraliseert als gevolg van de zeer lage BZV belasting en vertoont daardoor ook een relatief lage activiteit en groei.

Opvallend is dat na de revisieperiode (september 2005 – juli 2006), waarbij het slib ongeveer negen maanden enkel beluchting heeft gehad en slechts zeer incidenteel voeding, het slib vrij snel weer "gereactiveerd" wordt en de organische fractie van het slib weer lijkt toe te nemen. Echter verhoging van de belasting door azijnzuurdosering in de tweede onderzoeksfase lijkt niet voldoende om mineralisatie van het slib helemaal te voorkomen, want uiteindelijk

lijken zowel het slibgehalte als de gloeirest zich te stabiliseren rond respectievelijk 4 gDS/l en 50% gloeirest.

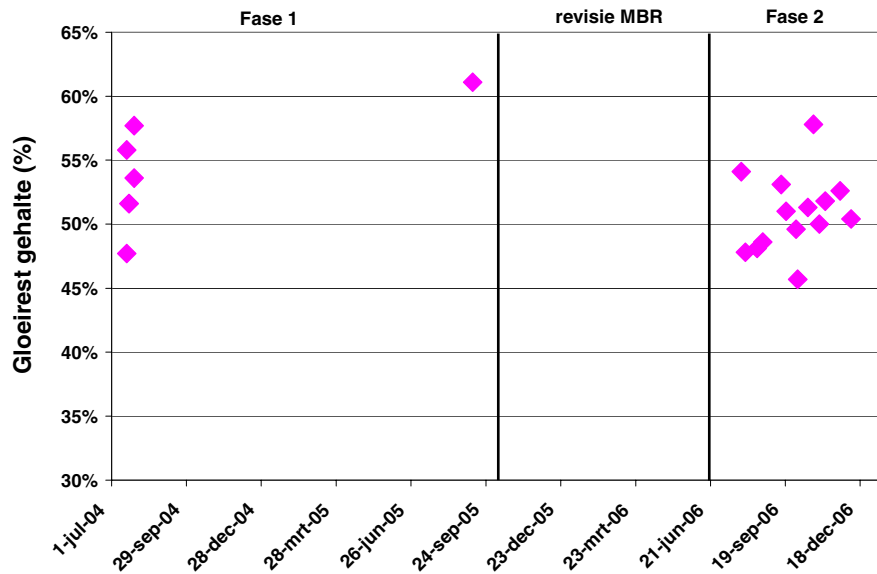
Op basis van de trendanalyse in Figuur 15 is berekend dat de jaarlijkse slibproductie 47 kgDS bedraagt in onderzoeksfase 1, oftewel een toename jaarlijks van het slibgehalte met 1,4 gDS/liter. Uitgaande van een BZV concentratie in het influent van de MBR van 1,5 mg/l⁽⁴⁾, een debiet van 6 m³/h en een theoretische slibproductie van 0,4 kgDS/kgBZV⁽⁵⁾ kan de slibgroei worden berekend op jaarlijks 31 kgDS. Daarnaast komt via het influent ook zwevende stof (ZS) binnen. Uitgaande van een gemiddelde concentratie van 2 mgZS/l⁽⁶⁾ in het influent zal hierdoor nog een extra van 105 kgDS/jaar ophopen in de reactor. In theorie zou de slibgroei dus hoger moeten zijn dan wat is gemeten. Het verschil tussen de gerealiseerde groei en de theoretische groei kan verklaard worden door mineralisatie (afsterving) van het slib, wat ook blijkt uit de toename van het gloeirestgehalte. Omdat de slibgroei relatief laag is wordt klaarblijkelijk een groot deel van de slibafbraakproducten niet meer met de DS bepaling gemeten. Een mogelijke oorzaak hiervoor is dat een deel biologisch wordt omgezet in CO₂ en wellicht een deel van de minerale (anorganische) fractie klein genoeg is om via de poriën van het membraan uit de reactor te worden afgevoerd.

FIGUUR 15: DROGESTOFGEHALTE NAGESCHAKELDE MBR (FASE 1 EN FASE 2)



4. Aanname, want kleiner dan 3 mgBZV/l kan niet nauwkeurig worden gemeten
5. Kengetal voor normaal belast actiefslibstelsysteem
6. Aanname, want <5 mg/l kan niet nauwkeurig worden gemeten

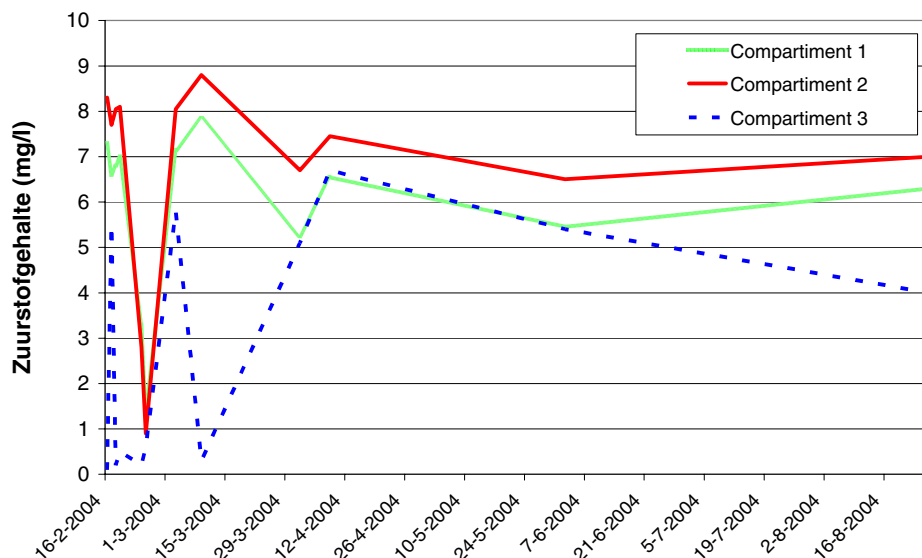
FIGUUR 16: GLOEIEST VERLOOP NAGESCHAKELDE MBR (FASE 1 EN FASE 2)



De nageschakelde MBR is gevoed met een influent van circa 30 mgCZV/l, resulterend in een gemiddelde CZV belasting van 0,04kgCZV/kgDS/d. Omdat de biologisch afbreekbare fractie echter zeer laag was (ca. 1,5 mgBZV/l), is direct vanaf de opstart al sprake van een extreem lage biologische slibbelasting (0,0016 kgBZV/kgDS/d). Dit resulteert in een dusdanig lage zuurstofvraag dat de beluchters in de nitrificatie ruimte en de luchttoevoer die werd gebruikt voor het membraanproces (air-flush), via de interne recirculatiestromen zorgde voor een hoog zuurstofgehalte in alle compartimenten. Ook na het uitschakelen van de beluchting in januari 2004 bleek dat de luchtinbreng voor de reiniging van de membranen nog steeds dermate hoog was dat in alle compartimenten zuurstof aanwezig was.

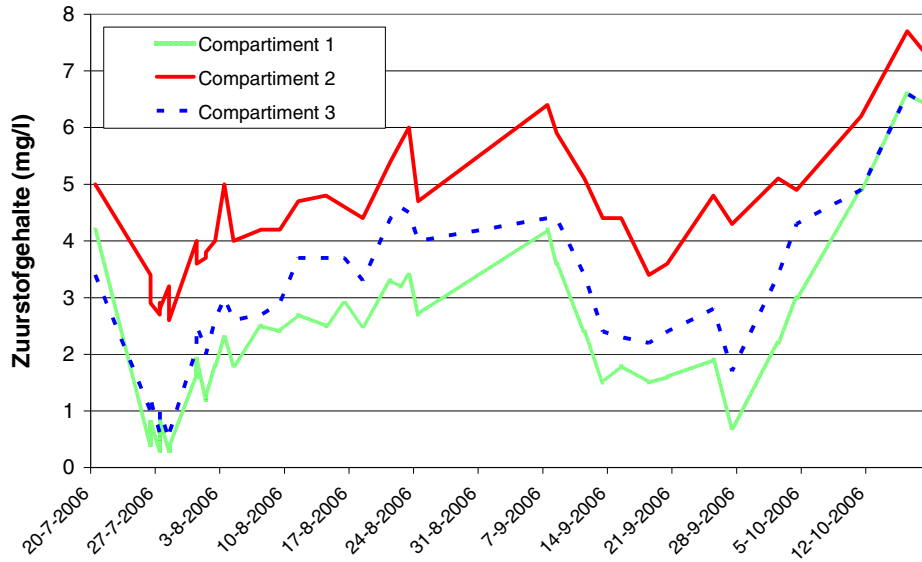
Nadat in juli 2006 in Fase 2 de azijnzuurdosering is gestart en de slibbelasting is verhoogd naar 0,010 kgBZV/kgDS/dag, bleek dat het zuurstofgehalte weliswaar in het 1^e compartiment iets lager werd (zie Figuur 17 en Figuur 18), maar dat van anaerobe of anoxische omstandigheden geen sprake was.

FIGUUR 17: ZUURSTOFPROFIEL NAGESCHAKELDE MBR (FASE 1: ZONDER AZIJNZUURDOSERING)

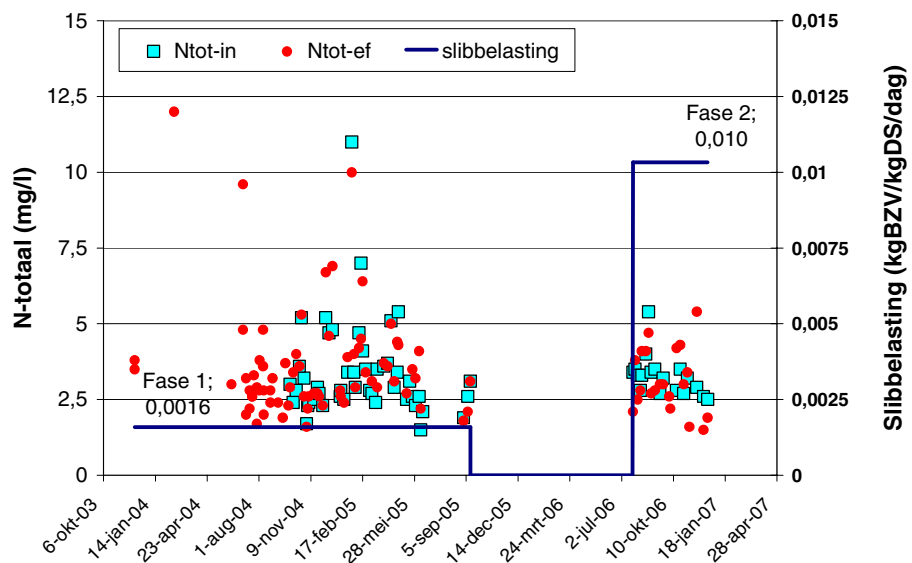


Duidelijk was dat er gedurende de gehele onderzoeksperiode (met en zonder azijnzuurdosering) door de lage slibbelasting in alle compartimenten sprake was van zuurstofrijke condities, waardoor biologische stikstof- (zie Figuur 19) en fosfaatverwijdering (zie Figuur 20) niet mogelijk was.

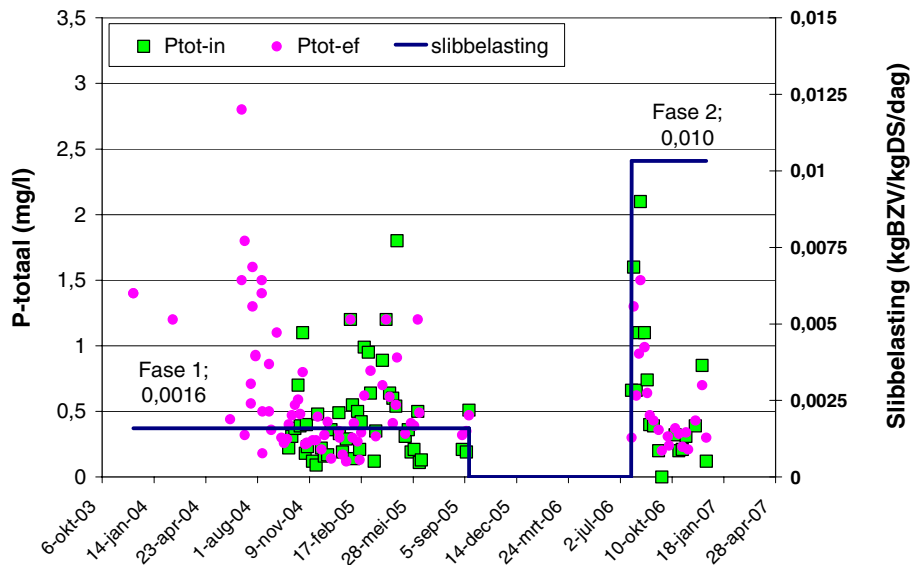
FIGUUR 18: ZUURSTOFPROFIEL NAGESCHAKELDE MBR (FASE 2: MET AZIJNZUURDOSERING)



FIGUUR 19: STIKSTOF IN INFLUENT EN EFFLUENT NAGESCHAKELDE MBR



FIGUUR 20: FOSFAAT IN INFLUENT EN EFFLUENT NAGESCHAKELDE MBR

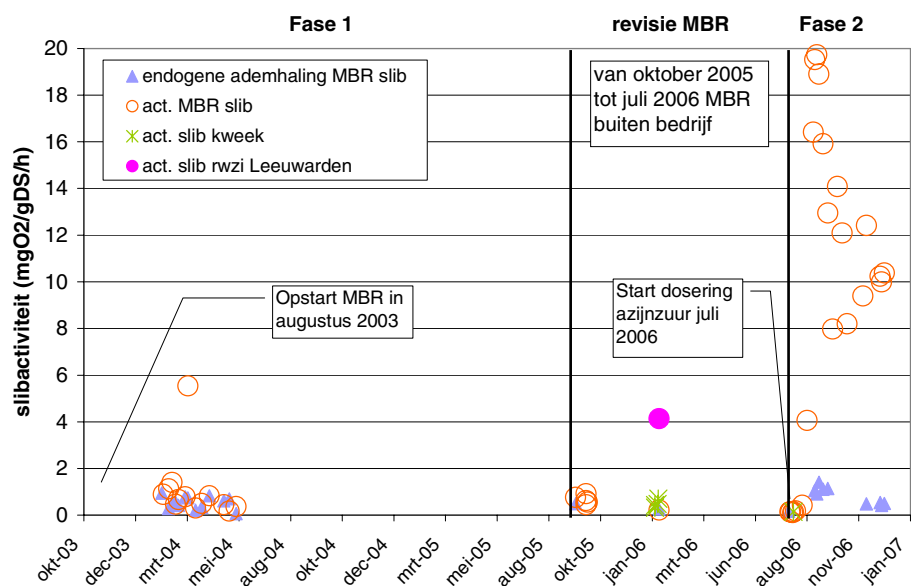


5.3 SLIBACTIVITEIT (RESPIROMETRIE)

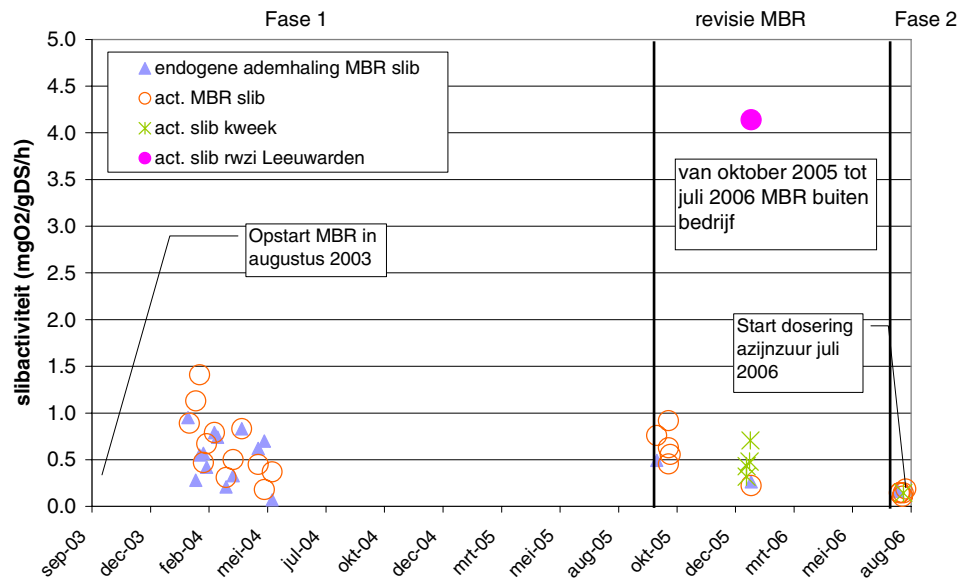
Gedurende het onderzoek is op diverse momenten de activiteit van het slib in de nageschakelde MBR en de kweekinstallatie gemeten. In Figuur 21, Figuur 22 en Figuur 23 zijn de resultaten hiervan weergegeven.

Hoewel in 2004 de slibactiviteit eerst werd gemeten met toediening van suiker tot een concentratie van 30mgCZV/l en vanaf 2005 met verschillende concentraties azijnzuur (5-30 mg-CZV/l) lijken de slibactiviteit resultaten van de nageschakelde MBR in dezelfde orde van grootte te liggen. Ondanks dat er geen parallelle vergelijking is uitgevoerd, lijkt de test niet substraat specifiek te zijn. Er is daarom aangenomen dat de resultaten vergelijkbaar zijn en de resultaten zijn daarom samen gepresenteerd in één overzichtgrafiek (Figuur 21).

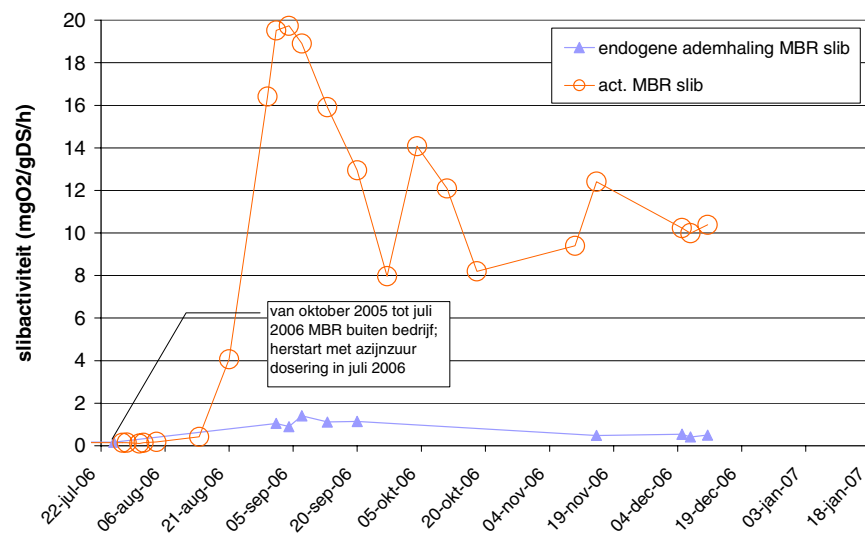
FIGUUR 21: TOTAAL OVERZICHT SLIBACTIVITEITSMETINGEN VAN FASE 1 EN FASE 2



FIGUUR 22: DETAIL OVERZICHT SLIBACTIVITEITSMETINGEN MET DE NAGESCHAKELDE MBR IN PERIODE ZONDER AZIJNZUURDOSERING (FASE 1) EN DE KWEK INSTALLATIE



FIGUUR 23: DETAILOVERZICHT SLIBACTIVITEITSMETINGEN MET DE NAGESCHAKELDE MBR IN PERIODE MET AZIJNZUURDOSERING (FASE 2) EN DE KWEKINSTALLATIE



Bij de activiteitsmetingen vallen de volgende zaken op:

- In de periode zonder azijnzuurdosering (tot juli 2006) is de absolute activiteit van het slib in de nageschakelde MBR heel erg laag (gemiddeld $0,6 \text{ mgO}_2/\text{gDS/h}$) en is bijna gelijk aan de endogene ademhaling ($0,5 \text{ mgO}_2/\text{gDS/h}$)
- Door de 10 maanden stilstand is de slibkwaliteit verslechterd. In juli 2006 was de slibactiviteit gedaald tot gemiddeld $0,16 \text{ mgO}_2/\text{gDS/h}$.
- De activiteit neemt aanzienlijk toe bij het doseren van azijnzuur als koolstofbron. Een maand na de herstart schiet de activiteit omhoog tot bijna $20 \text{ mgO}_2/\text{gDS/h}$, maar daalt daarna weer en lijkt zich uiteindelijk te stabiliseren rond de $10 \text{ mgO}_2/\text{gDS/h}$. De endogene ademhaling van het slib zit rond de $0,5 \text{ mgO}_2/\text{gDS/h}$, net als de periode ervoor.

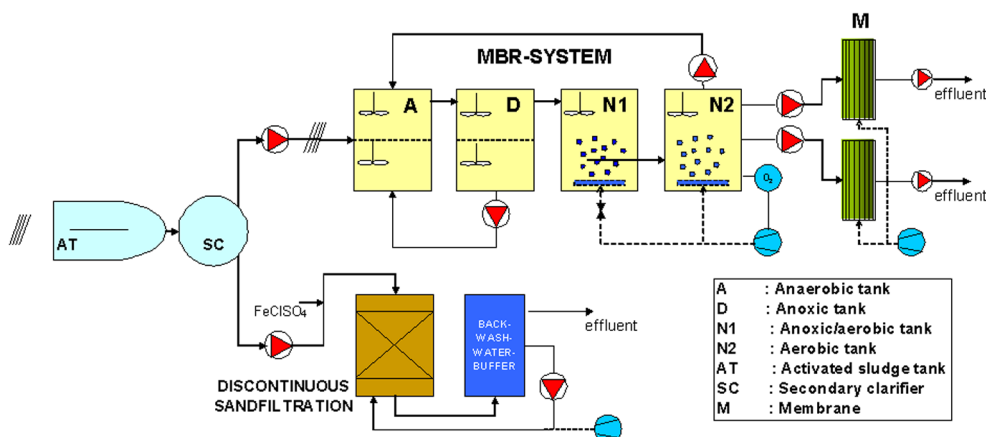
Om er zeker van te zijn of de respirometer test goed werkte en om een goede vergelijking te maken is in januari 2006 het rwzi slib onderworpen aan een test. De slibactiviteit van het rwzi slib uit straat 1 van Leeuwarden was $4,1 \text{ mgO}_2/\text{gDS/h}$ en toonde daarmee aan dat de respirometer goed functioneerde en dat het rwzi slib veel actiever was dan het MBR slib in de periode zonder koolstofbron.

Slibactiviteitsmetingen bij de kweek installatie geven aan dat het slib van de kweekinstallatie in januari 2006 nog wel actiever was dan het nageschakelde MBR slib ten tijde van de revisieperiode. Maar de activiteit was wel gedaald ten opzichte van het nageschakelde MBR slib van september 2005 ($0,7 \rightarrow 0,5 \text{ mgO}_2/\text{gDS/h}$). Herhaaldelijke storingen in de kweekinstallatie (te hoge temperatuur, uitval) zijn de kwaliteit van het slib niet ten goede gekomen. Mogelijk heeft ook de hoge recirculatie die werd toegepast een nadelig effect gehad op de slibkwaliteit (zie ook par. 5.8).

5.4 VERWIJDERING VAN HORMOONVERSTORENDE STOFFEN (ER-CALUX)

Eén van de belangrijkste onderdelen van het onderzoek was de bepaling van de verwijdering van hormoonverstorende stoffen bij de nageschakelde MBR. In april 2005 waren op het effluent van straat 1 van rwzi Leeuwarden zowel een discontinu zandfilter als een MBR parallel nageschakeld (zie Figuur 24), hierdoor kon ook een onderlinge vergelijking worden gemaakt.

FIGUUR 24: PROCESFLOW NAGESCHAKELDE MBR EN ZANDFILTER OP RWZI LEEUWARDEN



Verwijdering van hormoonverstorende stoffen is bepaald aan de hand van ER-Calux metingen, die staan weergegeven in Tabel 7 en grafisch weergegeven in Figuur 25 en Figuur 26. Wat opvalt, is dat doorgaans de effluentconcentratie van straat 1 van rwzi Leeuwarden vrij laag is, ook wanneer een vergelijking wordt gemaakt met metingen bij andere andere rwzi's [1]. Echter de laatste twee monsternames in december 2006 geven aan dat er duidelijk variatie in zit en dat tussen de maximum en minimum effluentconcentratie een **factor tien** verschil kan zitten.

Hoewel er slechts twee metingen (4 oktober en 13 december 2006) zijn verricht aan de influentconcentratie van rwzi Leeuwarden, lijkt het dat de verhoogde rwzi effluentconcentratie het directe gevolg is van een verhoogde influentconcentratie. Dat de lagere influentconcentratie van hormoonverstorende stoffen op 4 oktober wordt veroorzaakt door verdunning als gevolg van regenwater is in dit geval uitgesloten, omdat op beide data er sprake is van een genoeg vergelijkbaar debiet (zie Tabel 8). De biologische verwijdering van hormoonverstorende stoffen in het rioolstelsel zal in oktober ongetwijfeld hoger zijn geweest door de hogere

temperatuur (19°C vs. 13°C) maar meer aannemelijk is dat de hogere concentratie in december 2006 veroorzaakt is door een grotere (industriële) lozing op het riool.

In Figuur 26 valt verder op dat in Fase 1 de verwijderingsrendementen dalen, ondanks dat de belasting van hormoonverstorende stoffen op het slib is afgenomen. Een verklaring hiervoor lijkt de verslechtering van de slibkwaliteit als gevolg van de voedingsarme condities waaraan het slib is blootgesteld.

In Fase 2 neemt de belasting van hormoonverstorende stoffen (EEQ belasting) toe, maar wordt ook het verwijderingsrendement beter. Door de azijnzuurdosering in Fase 2 is de slibactiviteit toegenomen (zie par. 5.3), waardoor ook de verwijdering van hormoonverstorende stoffen lijkt te zijn verbeterd. De metingen in december 2006 geven aan dat met een azijnzuurdosering van 30 mgCOD/l maximaal een verwijdering van hormoonverstorende stoffen van 1,6 ngEEQ/kgDS/dag gerealiseerd kan worden.

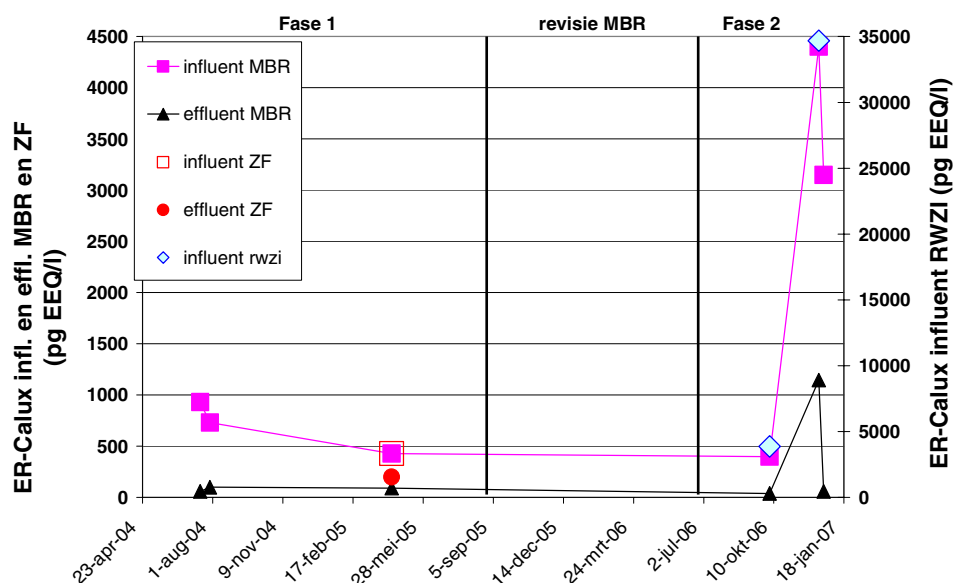
De parallelle meting op 13 april 2005 (zie Figuur 26) laat zien dat de verwijdering van hormoonverstorende stoffen door de MBR, in termen van ER-calux, beter was dan het discontinue zandfilter met een filtratiesnelheid van 15m/h. Deze filtratiesnelheid is gebruikelijk voor fosfaat en stikstof verwijdering, maar waarschijnlijk is een lager filtratiesnelheid nodig om bij het zandfilter ook een betere verwijdering van hormoonverstorende stoffen te bewerkstelligen.

TABEL 7: ER-CALUX ANALYSERESULTATEN (PG EEQ/L) VAN RWZI LEEUWARDEN (STRAAT 1), EN NAGESCHAKELDE MBR EN ZANDFILTER

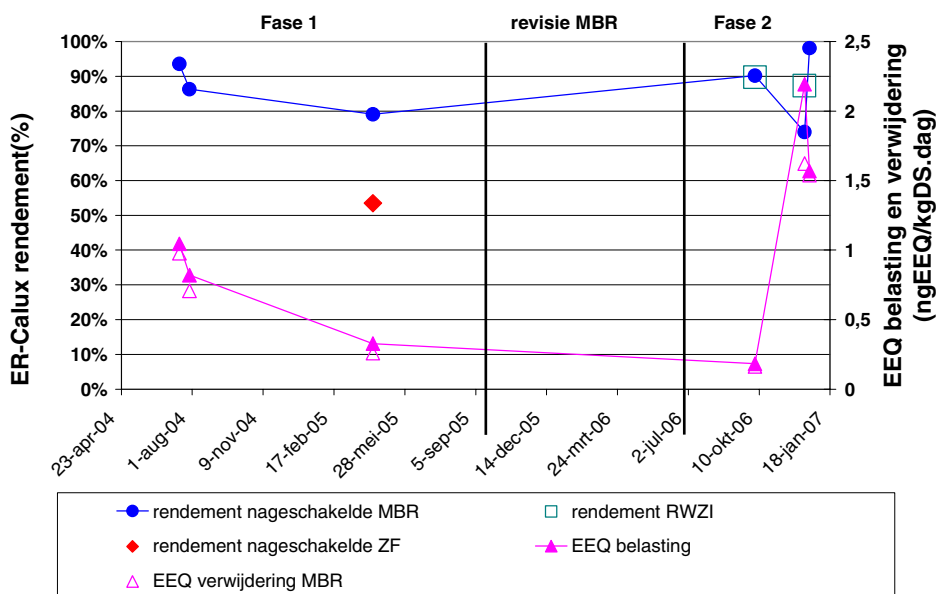
Datum bemonstering	Influent rwzi	Effluent rwzi = Influent MBR en zandfilter	Effluent MBR	Effluent nagesch. zandfilter	Rend. rwzi	Rend. Nagesch. MBR	Rend. Nagesch. Zandfilter
FASE 1							
14-jul-04		930	60			94%	
28-jul-04		730	100			86%	
13-apr-05		430	90	200		79%	53%
FASE 2							
4-okt-06	3.878	398	39 (@)		90%(@)	90%	
13-dec-06	34.690	4.401	1.145		87%	74%	
20-dec-06		3.148	59			98%	

(@) op 4 oktober 2006 zijn door een storing van de bemonsteringapparatuur steekmonsters genomen van het effluent i.p.v. 24h monsters

FIGUUR 25: GRAFISCHE WEERGAVE ER-CALUX ANALYSERESULTATEN VAN RWZI LEEUWARDEN (STRAAT 1), EN NAGESCHAKELDE MBR EN ZANDFILTER



FIGUUR 26: GRAFISCHE WEERGAVE ER-CALUX VERWIJDERINGSRENDEMENTEN VAN RWZI LEEUWARDEN (STRAAT 1), EN NAGESCHAKELDE MBR EN ZANDFILTER



TABEL 8: PROCESCONDITIES MONSTERNAMEDATA HORMONEN EN ANDERE MICROVERONTREINIGINGEN

Datum monster-name	Slibgehalte circuit straat 1 (gDS/l)	Temperatuur water straat 1 (°C)	Neerslag (mm)	Debiet rwzi ; 1 dag voor meetdag (m³/dag)	Debiet rwzi; op de meetdag (m³/dag)
2-feb-04	4,5	6,9	28	117.260	126.940
14-jul-04	5,0	18	2	35.970	26.960
19-jul-04	3,2	18	61	61.900	88.890
28-jul-04	4,6	18	0	63.790	52.120
9-aug-04	4,3	18	0	25.420	25.870
13-apr-05	5,2	14,5	3	25.970	27.290
4-okt-06	4,8	18,9	5	86.500	46.220
13-dec-06	5,7	12,6	4	82.860	64.610
20-dec-06	5,3	12,8	0	33.760	29.920

Naast de ER-Calux metingen zijn er ook specifieke hormonen geanalyseerd. In BIJLAGE E is een totaal overzicht weergegeven van de ER-Calux metingen door BDS⁷ en de specifieke hormoonmetingen door Aquasense⁷ en Omegam⁷ in het in- en effluent van de nageschakelde MBR en het zandfilter.

Enkele malen wordt oestron aangetroffen in het effluent van de rwzi Leeuwarden en dit lijkt ook gedeeltelijk verwijderd te worden in de MBR. Ook Bisfenol-A, geen daadwerkelijk hormoon, maar een hormoonverstorende stof, wordt aangetroffen in het effluent. Ook zijn er aanwijzingen (behalve de meting van 13 April 2005) dat deze door de MBR verwijderd lijkt te worden. Van Bisfenol-A is echter ook bekend dat de afbraakproducten ook een hormoonverstorende werking kunnen hebben [7]. Dus alleen biologische conversie is in deze niet voldoende. Duidelijk wordt ook dat bepaalde hormoonverbindingen, zoals 17 α -ethinylestradiol (EE2) en progesteron onder de detectiegrens zitten en dat de huidige meettechnologie nog niet in staat is deze verbindingen in het afvalwater goed te kunnen meten.

5.5 VERWIJDERING VAN MEDICIJNRESTEN

Zowel in onderzoeksfase 1 als 2 werden er twee metingen verricht naar de medicijnresten in de nageschakelde MBR. In Tabel 9 staan de medicijnen vermeld die zijn aangetroffen in het effluent van de rwzi van Leeuwarden inclusief een omschrijving van de geneesmiddelen-groep waartoe het bewuste medicijn behoort. Daarnaast staan de verwijderingspercentage vermeld zoals die in 2003 zijn gerapporteerd door Schrap et al. voor diverse rwzi's in Nederland [19]

TABEL 9: AANGETROFFEN MEDICIJN (REST)EN IN EFFLUENT RWZI LEEUWARDEN EN DE VERWIJDERINGSEFFICIENCY GEVONDEN DOOR SCHRAP ET AL. IN 2003 [19] VOOR RWZI'S

Aangetroffen stof	Soort Geneesmiddel	Verwijderingspercentage rwzi Range % (Schrap et al. 2003)	Verwijderingspercentage rwzi Mediaan % (Schrap et al. 2003)
Carbamazepine	Anti-epileptica	10-65	50
Coffeïne	Stimuleringsmiddel	-	-
Diclofenac	Ontstekingsremmer / pijnstillers	48-67	60
Erythromycine	Antibioticum	-	-
Gemfibrozil	Cholesterolverlager	25-95	76
Metoprolol	Bètablokker (bloeddrukverlager)	26-57	51
Naproxen	Pijnstillers	93-98	95
Sotalol	Bètablokker (bloeddrukverlager)	8-12	11
Sulfamethoxazol	Antibioticum	2-43	25
Trimethoprim	Antibioticum	13-49	23
Tolfenaminezuur	Ontstekingsremmer / pijnstillers	-	-
Ibuprofen	Ontstekingsremmer / pijnstillers	52-96	95
Ketoprofen	Ontstekingsremmer / pijnstillers	-	-

Bij het interpreteren van de meetgegevens dient te worden opgemerkt dat het een beperkt aantal metingen betreft en er sprake kan zijn van meetonnauwkeurigheden. De gepresenteerde meetgegevens en rendementen in Tabel 10 en Tabel 11 hebben dan ook met name een indicatieve waarde.

7. zie BIJLAGE B voor adresgegevens laboratoria

De meetresultaten van de twee fasen bij het onderzoek aan de nageschakelde MBR (Tabel 10) vertonen onderling weinig verschil. Op basis van het beperkte aantal metingen kan geen significant effect worden aangetoond van de dosering van azijnzuur en de daarmee samenhangende verhoogde slibactiviteit in Fase 2 en de lagere slibbelasting in Fase 2.

Duidelijk is wel dat uitgezonderd Carbamazepine en Sulfamethoxazol de andere gemeten medicijnverbindingen redelijk tot goed worden verwijderd in de nageschakelde MBR. Ondanks een veel kortere hydraulische verblijftijd laat de nageschakelde MBR voor vele aangetroffen medicijnresten vergelijkbare verwijderingsrendementen zien als de conventionele rwzi's. Opmerkelijk is dat Trimethoprim aanzienlijk beter wordt verwijderd. Dit lijkt te duiden op een hogere verwijderingscapaciteit per gram drogestof, voor Trimethoprim in het bijzonder. Een andere verklaring kan zijn dat de absolute retentie van zwevende stof door de membranen in de MBR ook de daaraan gebonden medicijnresten zal tegenhouden.

TABEL 10: OVERZICHT VAN MEDICIJNMETINGEN IN INFLUENT EN EFFLUENT VAN NAGESCHAKELDE MBR

Stof	Gemiddelde Fase 1			Gemiddelde Fase 2			Gemiddelde Fase 1 en 2		
	(9 aug. 04 en 13 apr. 05)			(4 okt. 06 en 13 dec. 06)					
	Gemiddelde Influent (µg/l)	Gemiddelde Effluent (µg/l)	Verwijdering (%)	Gemiddelde Influent (µg/l)	Gemiddelde Effluent (µg/l)	Verwijdering (%)	Gemiddelde Influent (µg/l)	Gemiddelde Effluent (µg/l)	Verwijdering (%)
Carbamazepine	0,68	0,72	-5%	0,38	0,43	-15%	0,53	0,57	-9%
Coffeïne	0,12	<0,07	>42%	<0,05	<0,14	-	0,12	<0,07	>42%
Diclofenac	0,17	0,08	52%	0,18	0,12	33%	0,17	0,09	45%
Erythromycine	0,07	0,01	86%	<0,01	<0,01	-	0,07	0,01	86%
Gemfibrozil	0,13	<0,02	>85%	0,09	<0,01	>88%	0,11	<0,015	>86%
Metoprolol	0,62	0,27	56%	0,55	0,19	65%	0,59	0,23	61%
Naproxen	0,06	<0,02	>64%	0,15	0,03	79%	0,10	0,03	70%
Sotalol	0,84	0,46	45%	NB	NB	-	0,84	0,46	45%
Sulfamethoxazol	0,18	0,20	-8%	0,10	0,07	35%	0,14	0,13	7%
Trimethoprim	0,20	<0,02	>90%	0,09	<0,02	>78%	0,13	<0,02	>84%
Tolfenaminezuur	0,01	<0,01	-	<0,03	<0,01	-	0,01	<0,01	-
Ibuprofen	<0,04	<0,02	-	0,04	<0,01	>75%	0,04	<0,01	>75%
Ketoprofen	<0,02	<0,01	-	<0,04	<0,01	-	<0,06	<0,01	-

Net als bij de hormoonmetingen zijn op 13 april 2005 ook de medicijn(rest)en gemeten in het effluent van zowel de MBR als het discontinu zandfilter (zie Figuur 24). In Tabel 11 is te zien dat de MBR ook hier beter presteert dan het zandfilter. De MBR is in staat zowel Erythromycine, Trimethoprim en Metoprolol redelijk tot goed te verwijderen, waar het zandfilter nagenoeg geen verwijdering laat zien. Wellicht dat ook hier een verlaging van de filtratiesnelheid bij het zandfilter een betere verwijdering zou kunnen geven. Dit zal echter niet opgaan voor stoffen die nu ook al niet verwijderd worden, zoals erythromycine.

TABEL 11: VERGELIJKING MEDICIJN VERWIJDERING TUSSEN NAGESCHAKELDE MBR EN DISCONTINU ZANDFILTER OP 13 APRIL 2005

Stof	MBR Influent (µg/l)	MBR Effluent (µg/l)	Zandfilter Effluent (µg/l)	Verwijderingsrendement MBR	Verwijderingsrendement Zandfilter
Carbamazepine	0,65	0,71	0,67	-9%	-3%
Coffeïne	<0,05	<0,05	<0,05	-	-
Diclofenac	0,17	0,09	0,10	47%	41%
Erythromycine	0,08	<0,01	0,08	>88%	0%
Gemfibrozil	0,07	<0,01	0,01	>86%	86%
Metoprolol	0,63	0,34	0,59	46%	6%
Naproxen	0,04	<0,02	<0,02	>50%	>50%
Sulfamethoxazol	0,10	0,09	0,10	10%	0%
Trimethoprim	0,20	<0,02	0,13	>90%	35%

5.6 VERWIJDERING VAN MICROVERONTREINIGINGEN

Op 2 februari, 19 juli, 27 juli en 24 augustus 2004, 13 april 2005 en 4 oktober 2006 hebben er uitgebreide metingen plaatsgevonden aan microverontreinigingen in het in- en effluent van de nageschakelde MBR. In Tabel 12 zijn de meetresultaten weergegeven, inclusief de MTR en KRW normering. Enkele verbindingen die de MTR of de KRW norm overschrijden zijn met rood gemarkeerd. Een uitgebreid overzicht van de individuele meetresultaten en de bijbehorende procescondities is gepresenteerd in BIJLAGE F.

Op basis van deze metingen kunnen de volgende constatering worden gedaan:

- Het herbicide Diuron en ander gemeten pesticiden worden nagenoeg niet verwijderd
- Steroiden en stikstofverbindingen worden redelijk tot goed verwijderd (>50% tot >85%)
- Ftalaten worden slecht worden verwijderd (behalve dibutylftalaat) en het lijkt zelfs of de concentratie in het MBR effluent toeneemt. Deze toename kan wellicht veroorzaakt zijn doordat ftalaten vrijkomen uit het plastic van het bemonsteringsvat, toevoerslang of afkomstig van de membranen.
- Zware metalen worden slecht tot redelijk verwijderd (range 8% tot 71%).
- Van de KRW prioritaire stoffen wordt chloroform niet verwijderd, maar tetrachlooretheen wel
- Er is slechts één prioritaire stof, DEHP, gemeten die de voorlopige KRW oppervlaktewatereisen overschrijdt (Proposed Directive 2006)⁸
- Meerdere stoffen overschrijden de MTR norm, te weten Diazinon, Cholesterol, Diisobutylftalaat, Di-n-octylftalaat, Koper en Zink
- Het herbicide Diuron en het pesticide Diazinon worden blijkbaar nog gebruikt, terwijl deze bestrijdingsmiddelen verboden zijn in Nederland

Vijf van de zes metingen vonden plaats in Fase 1 en er heeft slechts één meting plaatsgevonden in Fase 2 (4 oktober 2006). Op basis van deze ene meting kan niet de conclusie worden getrokken of er door azijnzuurdosering in Fase 2 een verbetering dan wel een verslechtering van de verwijdering van de gemeten microverontreinigingen is opgetreden.

8. "Proposed Directive setting Environmental Quality Standards for Priority Substances and Other Pollutants" van 17 juli 2006

TABEL 12: MICROVERONTREINIGINGEN GEMETEN IN INFLUENT EN EFFLUENT VAN NAGESCHAKELDE MBR

	MTR waarde	KRW norm gem./mac	Aantal metingen	Aantal > detectiegrens	Gemiddelde influent MBR	Gemiddelde effluent MBR	Gemiddelde verwijderings- capaciteit	Max. Influent	Min. Influent	Max. effluent	Min. effluent	Max. verwijdering	Min. verwijdering
Fenyluremerbicides													
Diuron	0,43	0,2 / 1,8	3	2	0,0695	0,0615	12%	0,071	<0,04	0,065	<0,04	15%	8%
Organische fosfor and organische stikstof pesticiden													
Diazinon (µg/l)	0,037		6	1	0,08	0,06	25%	0,08	<0,1	0,06	<0,1	25%	25%
Carbendazim (ng/l !!)			5	5	14,1	11,28	20%	20	6	21	7	59%	-67%
Furalaxyl (ng/l !!)			6	3	1,83	2,15	-17%	3,10	<0,02	2,80	<0,02	10%	-36%
Imidacloprid (ng/l !!)			5	5	24,00	31,00	-29%	32	13	46	22	3%	-69%
Simazine (ng/l !!)	14,0 (ng/l !!)	1000 / 4000 (ng/l !!)	6	3	16,00	18,50	-16%	27	<0,2	25	<0,2	7%	-20%
Diethyltoluamide (DEET) (µg/l)			1	1	0,06	<0,02	>66%	0,06	0,06	<0,02	<0,02	>66%	>66%
Propoxur (ng/l !!)			5	1	18,00	15,00	17%	18	<5	15	<5	17%	17%
Metazachloor (ng/l !!)			6	2	2,15	1,85	14%	2,3	<0,05	2,1	<0,05	30%	-5%
Vluchtige organische halogenen (µg/l)													
Chloroform (Trichloormethaan)	590	2,5 / gn	3	1	0,03	0,03	-11%	0,028	<0,06	0,031	<0,06	-11%	-11%
Tetrachlooretheen	330	12 / gn	3	1	0,10	<0,1	>90%	0,10	<0,007	<0,05	<0,007	>90%	>90%
Organische Sulfiden (µg/l)													
Koolstofdissulfide	21		3	1	0,62	0,41	34%	0,62	<0,1	0,41	<0,1	34%	34%
Dimethyldisulfide			3	1	0,02	0,02	0%	0,02	<0,05	0,02	<0,05	0%	0%
Steroiden en stikstof verbindingen (µg/l)													
Indole			3	1	0,04	<0,02	>50%	0,04	<0,02	<0,02	<0,02	>50%	>50%
Nicotine			2	1	0,13	<0,02	>85%	0,13	<0,02	<0,02	<0,02	>85%	>85%
Caffeine			3	1	<0,1	0,11	>450%	<0,1	<0,02	0,11	<0,02	>450%	>450%
Coprostan-3-on			3	3	0,64	<0,34	>48%	1,3	0,26	0,26	<0,05	>81%	30%
Cholesterol	0,02		3	3	2,67	0,13	>61%	6,00	0,50	0,13	<0,6	74%	>50%
Dihydrocholesterol			3	1	0,46	0,14	70%	0,46	<0,05	0,14	<0,05	70%	70%
Ftalaten (µg/l)													
Benzylbutylftalaat	6		5	1	0,60	0,60	0%	0,60	<0,2	0,60	<0,2	0%	0%
Diethylhexylftalaat (DEHP)	-	1,3 / gn	5	3	1,67	4,67	-180%	2,00	1,00	8,00	<1	-300%	0%
Dibutylftalaat	2		6	2	0,75	0,30	>65%	1,00	<0,2	0,30	<0,1	>90%	40%
Diethylftalaat	30		6	2	0,40	0,45	-25%	0,60	<0,04	0,60	<0,04	0%	-50%
Dijisobutylftalaat	0,9		5	1	1,00	1,00	0%	1,00	<0,2	1,00	<0,2	0%	0%
Di-n-octylftalaat	0,3		6	2	0,30	0,43	-160%	0,50	<0,05	0,60	<0,05	-300%	-20%
Zware metalen (µg/l)													
Aluminium			2	2	32,5	<20	>38%	39	26	<20	<20	>48%	>23%
Arsen	25		1	1	1,8	1,1	39%	1,8	1,8	1,1	1,1	39%	39%
Barium	220		2	2	4,6	3,6	22%	4,7	4,5	4,5	2,7	40%	4%
Cadmium	0,4	0,08 / 0,45	1	0									
Chroom	8,7		2	2	2,45	2,25	8%	3,2	1,7	3	1,5	12%	7%
IJzer	1,5		2	2	118,5	47	60%	140	97	47	47	>79%	66%
Koper			2	2	16,05	6,6	59%	23	9,1	6,7	6,5	71%	29%
Kwik		0,05 / 0,07	1	0									
Lood	11	7,2 / gn	2	1	6,1	10	-64%	6,1	6,1	10	10	-64%	-64%
Mangaan			2	2	31,5	9,2	71%	32	31	9,2	9,2	>94%	71%
Nikkel	5,1	20 / gn	2	0									
Silicium (mg/l !!)			2	2	9	9,35	-4%	12	6	12	6,7	-12%	0%
Zink	9,4		2	2	39	22,5	42%	41	37	23	22	46%	38%

5.7 TOXICITEITSMETINGEN (RIZA)

In augustus, september en november 2004 zijn 24h-monsters verzameld van zowel het effluent van de rwzi van Leeuwarden (straat1) als uit de stadsgracht van Leeuwarden. Eenmalig is ook het effluent van de nageschakelde MBR (augustus 2004) bemonsterd.

Bij RIZA zijn deze monsters onderzocht op de specifieke toxiciteit van het water voor algen, bacteriën en daphnia. De resultaten hiervan zijn te zien in Tabel 13 als ECf50⁹ waarden. Hoe hoger de waarde des te lager de toxiciteit (getallen tussen haakjes betreft het 95% betrouwbaarheidsinterval).

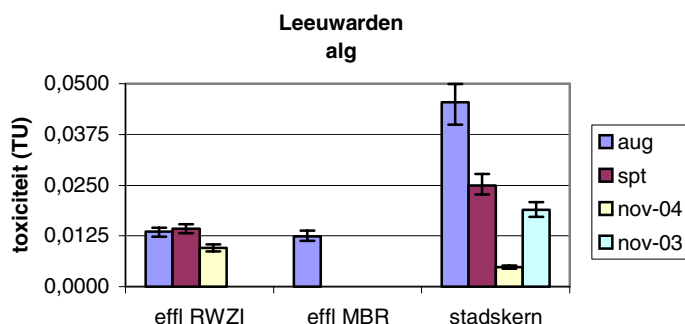
TABEL 13: RESULTATEN (ECF50-WAARDEN) VAN TESTEN MET CONCENTRATEN VAN EFFLUENT EN OPPERVLAKTEWATER IN LEEUWARDEN

Leeuwarden	algen (PAM-test)	bacteriën (Microtox)	kreeftachtigen (Daphnia IQ test)
04/10-08-04 effluent rwzi	74 (69 - 81)	71 (57 - 90)	216 (177- 262)
effluent MBR	81 (73 - 89)	113 (102 - 125)	337 (281- 405)
stadskern	22 (20 - 25)	138 (125 - 151)	190 (170- 212)
23 -09-04 effluent rwzi	70 (65 - 76)	64 (58 - 89)	219 (164 - 294)
stadskern	40 (36 - 44)	170 (157 - 184)	841 (712 - 993)
18-11-04 effluent rwzi	105 (96 - 16)	104 (101 - 114)	162 (143 - 184)
stadskern	209 (194- 225)	333 (296 - 374)	400 (308 - 519)

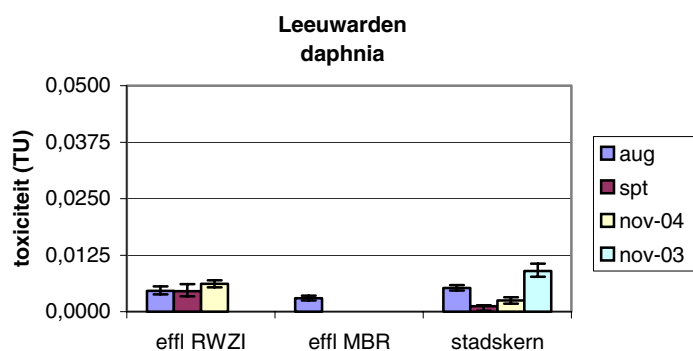
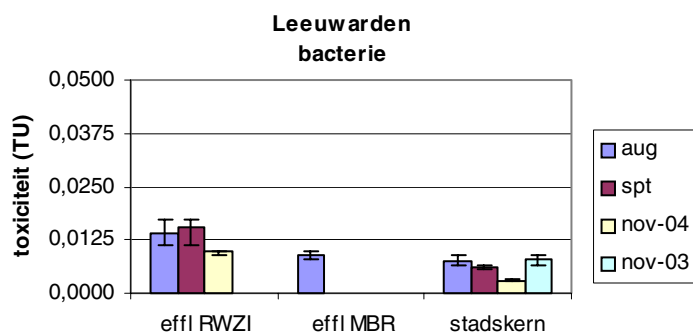
Dezelfde resultaten zijn grafisch weergegeven in Figuur 27 met de toxische eenheid (TU= 1/ECf50). Hoe hoger het balkje, des te toxischer het monster. Uitgebreide resultaten zijn gerapporteerd in het RIZA rapport [13].

De grafieken geven aan dat de toxiciteit in het effluent van rwzi Leeuwarden vrij constant is. De toxiciteitswaarde ligt in dezelfde orde van grootte als de rwzi Drachten en rwzi Amersfoort [13]. Bovendien is opvallend dat de toxiciteit van effluent voor algen lager is dan het water uit de stadsgrachten. Gebruik van herbicide bestrijdingsmiddelen in de binnenstad zouden hier de oorzaak van kunnen zijn [13]. Het rendement van de nageschakelde MBR is duidelijk waarneembaar, maar lijkt beperkt met een gemiddelde afname van de acute toxiciteit van 27% .

FIGUUR 27: DE TOXICITEIT VOOR ALGEN, BACTERIËN EN DAPHNIA'S GEMETEN IN CONCENTRATEN VAN EFFLUENTEN EN OPPERVLAKTEWATER IN LEEUWARDEN



9. de ECf50-waarde is de concentratiefactor waarbij 50% effect is opgetreden.



5.8 MICROSCOPISCHE SLIBANALYSE

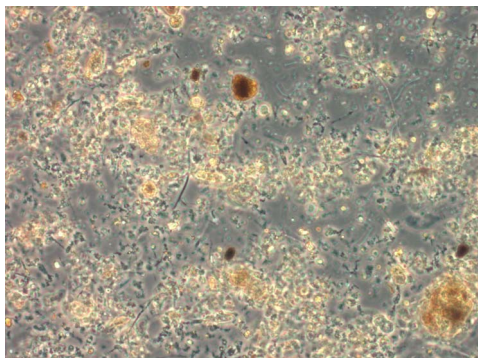
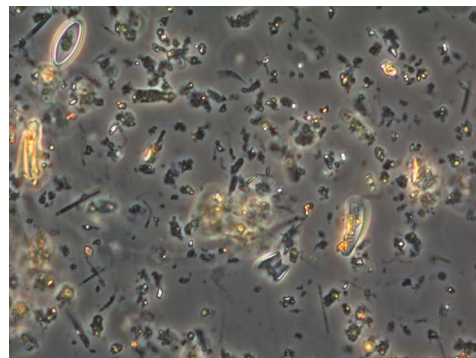
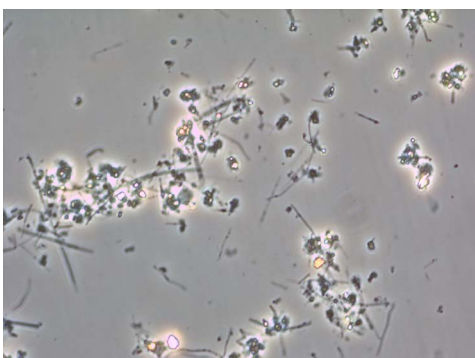
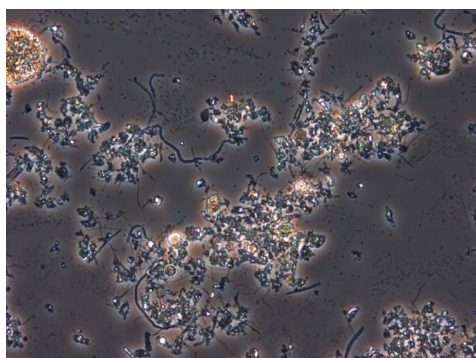
Uit het microscopisch onderzoek (vergelijking tussen Figuur 28 A en C) blijkt dat het slib in de periode zonder koolstofbron meer gedispergeerd (minder vlokvorming) is geworden. Dit kan verklaard worden doordat er vergaande mineralisering van het slib heeft opgetreden. Nadat de azijnzuurdosering is toegepast lijkt het dat het slib weer meer vlokvorming vertoont (Figuur 28D). De microscopische analyse lijkt daarmee de trend te bevestigen die ook zichtbaar is bij de slibactiviteitsmetingen.

Verder lijkt het dat het slib in de kweekinstallatie (Figuur 28B) na twee maanden draaien nog verder is gedispergeerd. Mogelijke verklaringen hiervoor zijn:

- de hoge recirculatiefactor
- een overmaat aan beluchting in de kweekinstallatie
- door de hoge recirculatie liep de temperatuur op tot boven de 20°C
- storingen en stilstand van de kweekinstallatie

Pas na enkele maanden zijn deze punten ondervangen door middel van tussenschakeling van een tijd klok in januari 2006.

FIGUUR 28: MICROSCOPISCHE SLIBANALYSES (A T/M D) VAN SLIB UIT DE NAGESCHAKELDE MBR EN SLIB UIT DE KWEEKINSTALLATIE

[A] nageschakelde MBR september 2004 (400x);
1 jaar op effluent[B] nageschakelde MBR november 2005 (400x);
ruim 2 jaar op effluent en 2 maanden stilstand[C] kweekinstallatie november 2005 (400x);
2 maanden na opstart kweek[D] nageschakelde MBR december 2006 (200x);
ruim 2 jaar op effluent, 10 maanden stilstand en 4 maanden
effluent met azijnzuur dosering

Het doel van de kweekinstallatie was om enkele vergelijkende EE2 labexperimenten parallel uit te voeren tussen het oorspronkelijke slib (Fase 1; zonder azijnzuur voeding) en het nieuw ontwikkelde slib (Fase 2) met azijnzuurvoeding.

Doordat het slib van de kweekinstallatie langdurig onder andere condities had gedraaid als oorspronkelijk gewoon was in de nageschakelde MBR, zijn er, mede door de microscopische analyse, twijfels gerezen of het slib in de kweek nog wel dezelfde unieke en oorspronkelijke biomassa zou bevatten. Toen in augustus 2006 bleek dat de slibactiviteit van de kweekinstallatie ook was afgenomen (par. 5.3), werd het slib niet meer vergelijkbaar bevonden met de oorspronkelijk biomassa. Uiteindelijk is besloten om de kweekinstallatie uit bedrijf te nemen.

6

RESULTATEN EE2 EXPERIMENTEN

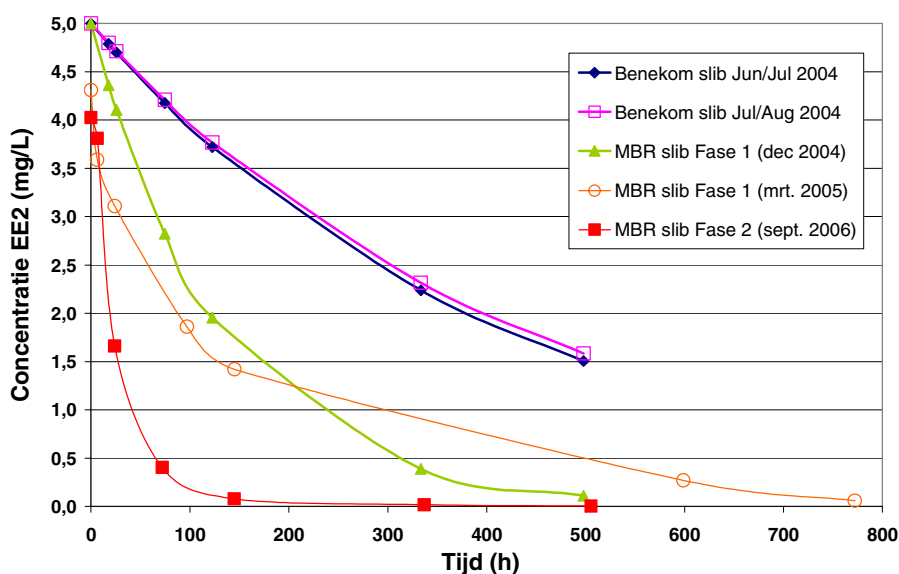
Naast de metingen direct aan de nageschakelde MBR zijn er ook experimenten uitgevoerd met het slib uit de MBR om de specifieke EE2 verwijderingscapaciteit van het slib vast te stellen. Bij de WUR zijn batchexperimenten uitgevoerd. Bij Van Hall Larenstein zijn met behulp van een lab-MBR enkele CSTR experimenten gedaan bij lagere EE2 concentraties om de praktijksituatie beter na te bootsen.

Resultaten van deze experimenten zijn in de volgende paragrafen te vinden. Hierbij dient te worden opgemerkt dat voor de EE2 metingen bij de CSTR experimenten een niet gestandaardiseerde GC-MS techniek is gebruikt, die grote afwijkingen vertoonde. De uitkomsten van de CSTR experimenten hebben daarom vooral een indicatieve waarde.

6.1 EE2 VERWIJDERING IN BATCHTEST

Bij de WUR is het slib van de MBR in Fase 1 (2x) en uit Fase 2 (1x) getest op de EE2 verwijderingscapaciteit. Daarnaast zijn deze resultaten vergeleken met het slib afkomstig van rwzi Bennekom. In Figuur 29 zijn grafisch de resultaten van deze testen weergegeven. Met behulp van batchtesten zijn de 1^e orde afbraakconstanten¹⁰ voor EE2 bepaald (Tabel 14). Ten slotte is in Figuur 30 een overzicht gemaakt van de specifieke 1^e orde afbraakconstante (specifieke k-waarde).

FIGUUR 29: VERGELIJKING EE2 VERWIJDERING IN BATCH EXPERIMENT VAN MBR SLIB (FASE 1 EN FASE 2) EN RWZI BENNEKOM SLIB



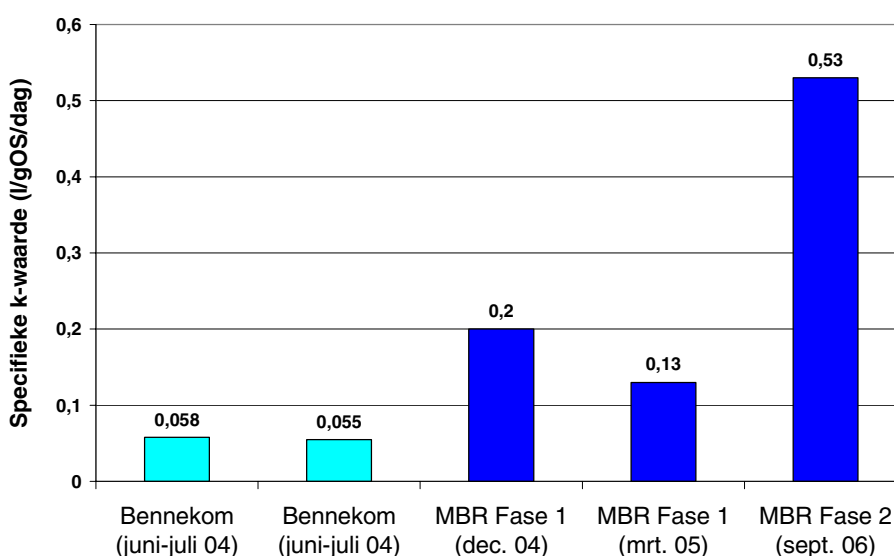
10. 1^e ordeafbraak volgens formule $C_t = C_0 \cdot \exp(-k \cdot t)$; C_t = concentratie op een bepaald tijdstip; C_0 = startconcentratie; k = afbraakconstante ; t = tijd

TABEL 14: OS GEHALTE, K-WAARDEN, SPECIFIEKE K-WAARDEN EN HALFWAARDETIJDEN VOOR BATCHEXPERIMENT MET NAGESCHAKELDE MBR SLIB (LEEWARDEN) EN LITERATUURWAARDE

Soort slib	OS-gehalte (g/l)	k-waarde (dag ⁻¹)	Specifieke k-waarde (l/gOS/dag)	Halfwaarde tijd (dag)
Bennekom (juni-juli 04)	1,26	0,073	0,058	12,0
Bennekom (juni-juli 04)	1,43	0,079	0,055	12,5
MBR Fase 1 (dec. 04)	1,36	0,25 ± 0,005	0,20 ± 0,004	3,5
MBR Fase 1 (mrt. 05)	1,74	0,18 ± 0,01	0,13 ± 0,01	5,3
MBR Fase 2 (sept. 06)	2,11	0,81 ± 0,02	0,53 ± 0,02	0,85
MBR slib (Joss et al. [19])	0,21	-	8,6 ± 1,4 ^(a)	
rwzi slib (Joss et al. [19])	0,21		11,4 ± 2,9 ^(a)	

(a) Gevonden spec. k-waarde was 6 ± 1 l/gDS/dag voor MBR slib en 8 ± 2 l/gDS/dag. Uitgaande van ca. 30% gloeirest voor conventioneel rwzi slib betekent dit respectievelijk $8,6 \pm 1,4$ en $11,4 \pm 2,9$ l/gOS/dag

FIGUUR 30: VERGELIJKING EE2 SPECIFIEKE K-WAARDE VAN MBR SLIB EN RWZI BENNEKOM SLIB



In Figuur 29 en Figuur 30 is duidelijk te zien dat de EE2 afbraak van Fase 1 (december 2004) beduidend snellere afbraak vertoont dan het actief slib uit de rwzi van Bennekom. De specifieke k-waarde (uitgaande van een 1^e orde afbraak) is een factor drie hoger is.

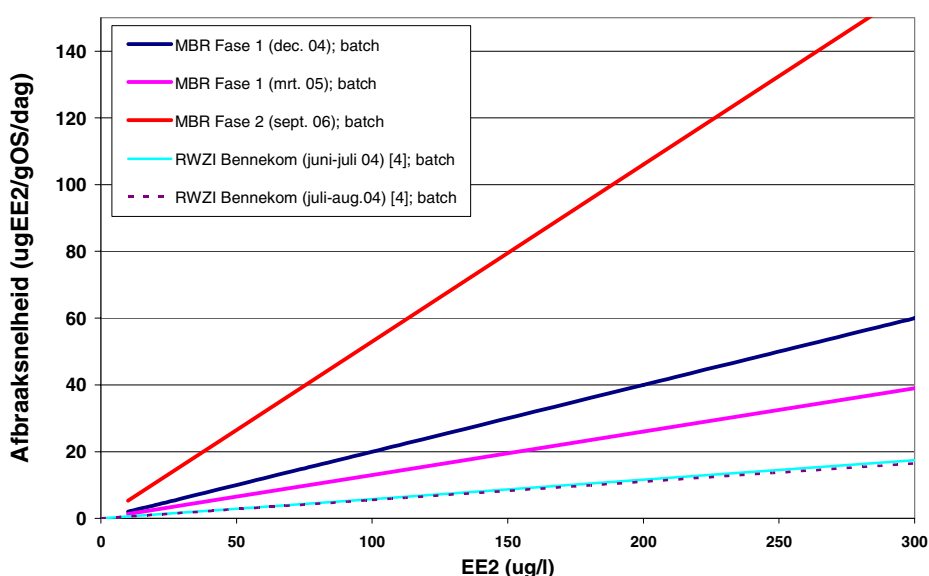
Het blijkt dat, naar mate de tijd vordert en de extreem lage BZV belasting blijft bestaan, de EE2 verwijderingscapaciteit van het Fase 1 slib verslechtert. Dit beeld bevestigt nogmaals de verslechtering van de slibkwaliteit in de MBR, zoals gevonden bij de slibactiviteitmetingen en de microscopische analyse. De lage voedingsconcentratie eist klaarblijkelijk ook zijn tol bij de micro-organismen die verantwoordelijk zijn voor de EE2 afbraak.

Als in Fase 2 azijnzuur als voedingsbron wordt gedoseerd neemt niet alleen de slibactiviteit drastisch toe, maar wordt ook de EE2 omzettingssnelheid een factor 2,5 hoger dan het originele MBR slib van 2004 en een factor 10 hoger dan het actiefslib uit de rwzi van Bennekom. Hoewel het slib in Fase 2 een relatief hoge specifieke k-waarde lijkt te hebben, is deze wel veel lager dan de eerder gerapporteerde k-waarden voor MBR slib en rwzi slib door Joss et.al. [19].

De experimenten van Joss et al. zijn echter uitgevoerd bij een veel lagere startconcentratie van 100 ngEE2/l en bij een veel lagere slibconcentratie (0,29 gDS/l). Ofschoon de EE2 concentratie meer de daadwerkelijke praktijkconcentratie benaderd van 1ng/l, is de toegepaste slibconcentratie 15 maal lager dan toegepast in conventionele rwzi's. De afbraaksnelheden zijn bij lage slib concentraties waarschijnlijk veel hoger omdat zij een veel lagere diffusielimitatie hebben. Een snelle berekening met het model van Temmink (zie bijlage D bladzijde 67) laat zien dat met een dergelijke afbraakconstante op rwzi Leeuwarden een EE2 afbraak van 97% wordt gerealiseerd, terwijl de k-waarde, die gevonden is voor rwzi slib van Bennekom, slechts 20% verwijdering laat zien. Dit laatste is meer in overeenstemming met de gevonden lage verwijderingsrendementen van EE2 in rwzi's (Vethaak et al. [1] en Layton et al. [10]).

De specifieke k-waarde kan niet direct vertaald worden naar de gemiddelde EE2 omzettingssnelheid, want deze is concentratie afhankelijk. In Figuur 31 is de gemiddelde EE2 omzettingssnelheid uitgezet tegen de concentratie op basis van de 1^e orde afbraak vergelijking.

FIGUUR 31: BEREKENDE EE2 AFBRAAKSNELHEID VAN MBR SLIB IN RELATIE TOT EE2 CONCENTRATIE OP BASIS VAN DE 1^E ORDE AFBRAAK VERGELIJKING



In BIJLAGE D is de gehele eindrapportage [18] van het batchonderzoek bijgevoegd. Hierin is ook een modelmatige berekening opgenomen, waarmee de verwijdering van EE2 in de nageschakelde MBR is berekend. Uitgaande van het feit dat een 1^e orde kinetiek ook geldig is bij een gemiddelde rwzi effluent concentratie van 1,31ng EE2/l ([17]) kan met de gemeten 1^e orde afbraak constante van Fase 2 worden berekend dat er slechts 50% afbraak mogelijk is bij 3 m³/h. Door de korte hydraulische verblijftijd kan dus de "Predicted No Effect Concentration" (PNEC) voor vissen van 0,1 ng/l niet gehaald worden. Om dit te halen dient het debiet verlaagd te worden naar 0,3 m³/h.

6.2 EE2 ADSORPTIE (FREUNDLICH)

Naast de omzettingssnelheid is ook gekeken naar de adsorptie van EE2 aan het slib. Adsorptie kan vaak goed worden beschreven met behulp van de Freundlich vergelijkingen (Vergelijking 1 en 2). Wanneer 1/n gelijk is aan 1, is er sprake van een lineaire relatie waarbij de sorptie coëfficiënt K_d (l/kg) berekend kan worden.

$$C_s = K_f C_w^{1/n} \quad \text{Vergelijking 1}$$

$$C_s = K_d C_w \quad \text{Vergelijking 2}$$

C_s = concentratie geadsorbeerd aan het slib (mgEE2/kg)

C_w = concentratie in de waterfase (mgEE2/l)

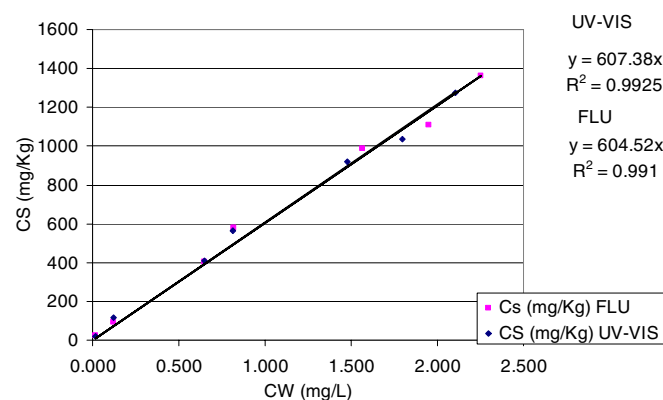
K_f en K_d = sorptie coëfficiënt (l/kg)

$1/n$ = sorptie constante

Figuur 32 laat zien dat de adsorptie goed ($R^2 = 0,99$) door een lineaire relatie kan worden beschreven. Adsorptie kan daarom goed worden beschreven met behulp van de versimpelde Freundlich vergelijking (Vergelijking 2).

De adsorptie test resultaten van het MBR slib en rwzi Bennekom slib en een vergelijking met literatuurwaarden is weergegeven in Tabel 15.

FIGUUR 32: VEREENVOUDIGDE FREUNDLICH ADSORPTIEVERGELIJKING TER BEPALING VAN DE EE2 ADSORPTIE AAN HET MBR SLIB VAN FASE 1 (MAART 05)



Het lijkt (zie Tabel 15) dat er in het slib van Fase 2 minder EE2 geadsorbeerd wordt (lagere K_d). Een verklaring hiervoor zou kunnen zijn dat de afbraaksnelheid veel hoger ligt, zodat er minder tijd is voor het bereiken van een maximaal evenwicht met het slib.

TABEL 15: KF AND KD WAARDEN (FREUNDLICH ADSORPTIE ISOTHERM) VOOR EE2 IN BATCHEXPERIMENTEN MET MBR SLIB, BENNEKOM SLIB EN ENKELE WAARDEN UIT DE LITERATUUR

Slib	K_f (l/kg)	K_d (l/kg)	Referentie
MBR-Leeuwarden (UV-VIS) Fase 1 (dec.04)	777	622	De Mes, 2005 [15]
MBR-Leeuwarden (UV-VIS) Fase 1 (mrt.05)	650	607	De Mes, 2005 [16]
MBR-Leeuwarden (UV-VIS) Fase 2 (sept.06)	417	392	De Mes, 2006 [0]
Actief slib Bennekom Juni/Juli	973	928	De Mes, 2004 [15]
Actief slib Bennekom Juli/Augustus	735	607	De Mes, 2004 [15]
Ega rwzi	267 (257)	436	Kjølholt et al. 2004 [21]
Lundtofte rwzi	383 (245)	459	
rwzi in Oostenrijk; geïnactiveerd slib (Hg2SO4, 200 g/L)	480	692	Clara et al. 2004 [22]
rwzi in Oostenrijk; actief slib	480	692	

Op basis van de gevonden EE2 adsorptieconstanten kan worden berekend dat bij een EE2 concentratie van 1 ng/l in het effluent en een zwevende stof concentratie van 20 mg/l, het EE2 voor meer dan 99% de rwzi zal verlaten als opgeloste verbinding en slecht minimaal in geadsorbeerd vorm.

Er is sprake van een relatief beperkte adsorptie van EE2 aan het slib. De gedachte [3] dat MBR-technologie wellicht een betere verwijdering van hormoonversturende stoffen laat zien dan conventionele actiefslibsystemen, doordat hormonen die aan zwevende stof zijn gebonden niet het membraan kunnen passeren, lijkt dus voor EE2 niet op te gaan.

Concentraties van hormonen gemeten in het rwzi slib door Joss et al. [19] waren voor E1, E2 en EE2 lager dan 3 ng/gDS en bevestigen daarmee dit beeld. Als er sprake is van een relatief hoge zwevende stof uitspoeling van 20 mg/l vanuit de nabezinktank, zal dit slechts resulteren in 0,06 ng EE2/l en valt daarmee in het niet ten opzichte van een effluent concentraties van 1 ng/l.

6.3 EE2 VERWIJDERING IN LAB-MBR (CSTR)

In november 2005 is het slib van de MBR onderworpen aan een nieuwe laboratoriumtest, om specifiek de EE2 verwijderingscapaciteit te kunnen bepalen. In tegenstelling tot de EE2 batch testen is nu de verwijderingssnelheid gemeten in een continu test met een Lab-MBR (CSTR) en geanalyseerd met GC-MS.

Een kantekening die vooraf geplaatst moet worden is het feit dat de EE2 metingen met de GC-MS in absolute zin niet betrouwbaar zijn, alhoewel ze in relatieve zin een goed beeld schetsen. Het laboratorium van Wetterskip Fryslan heeft zelf haar eigen EE2 analyse methodiek ontwikkeld voor de meting van EE2 m.b.v. GC-MS. Bij alle testen is een start concentratie in het influent van 500 µg/l EE2 gehanteerd. De GC-MS analyse bleek niet altijd even accuraat, met name als er enige tijd tussen de meetreeksen zat. Bij de eerste twee GC-MS analyses (blanco 1 en Fase 1-a) bleek dat de startwaarde twee keer te hoog werd gemeten.

Analyses na 1 dec.2005 zijn vaker geijkt, maar tonen ook bijna allemaal een afwijking. Soms kwamen de metingen 200 µg/l lager of hoger uit. Duidelijk is dat een goede ijking vooraf zeer belangrijk is en dat de methodiek nog verder ontwikkeld dient te worden om te komen tot betrouwbare uitkomsten. Monsters van één CSTR test werden doorgaans in twee weken verzameld en daarna gezamenlijk in één meet sessie geanalyseerd door de GC-MS, waardoor de meetresultaten van één test onderling goed te vergelijken waren.

In absolute zin zijn de meetwaarden dus niet betrouwbaar, maar in relatieve zin geven ze een goede indicatie. Voor de bepaling van de afbraaksnelheden zijn de analyseresultaten op basis van de influentconcentratie van 500 µg/l herberekend en gecorrigeerd.

Bij de eerste test (fase 1a) werd het debiet op basis van een modelberekening ingesteld op 6,8 l/dag. Toen de daadwerkelijke activiteit in de eerste test van het nageschakelde MBR slib lager bleek te liggen, werd het debiet verlaagd tot 3,6 l/dag (Fase 1b). Bij de fase 2a test was dit debiet echter weer te laag, omdat het slibgehalte hoger was. Bij fase 2b werd daarom weer 6,8 l/dag toegepast.

Het gehele onderzoeksprogramma met de Lab-MBR is weergegeven in Tabel 16.

TABEL 16: ONDERZOEKSPROGRAMMA EE2 VERWIJDERING IN CONTINU-TEST MET LAB-MBR ⁽²⁾

Test naam	Slib soort	Organische stofgehalte (gO5/l)	EE2 (ug/l)	Debiet (l/dag)	Datum	Omschrijving
Blanco1	Geen	-	500 ⁽⁴⁾	6,8	18-11-2005	Bepaling EE2 adsorptie in systeem zonder slib
Blanco2	Geen	-	500	3,6	13-12-2005	
Fase 1-a	Slib kweekinstallatie ⁽¹⁾	0,47	500	6,8	1-12-2006	Bepaling EE2 afbraakcapaciteit van het slib uit fase 1
Fase 1-b	Slib kweekinstallatie ⁽¹⁾	0,47	500	3,6	4-1-2006	
Fase 2-a	Azijnzuur gevoed slib uit MBR ⁽³⁾	2,25	500	3,6	31-8-2006	Bepaling EE2 afbraakcapaciteit van het slib uit fase 2
Fase 2-b	Azijnzuur gevoed slib uit MBR	2,25	500	6,8	20-9-2006	
rwzi	Actief slib rwzi Leeuwarden	2,7	500	6,8	9-10-2006	Bepaling EE2 afbraakcapaciteit slib rwzi Leeuwarden

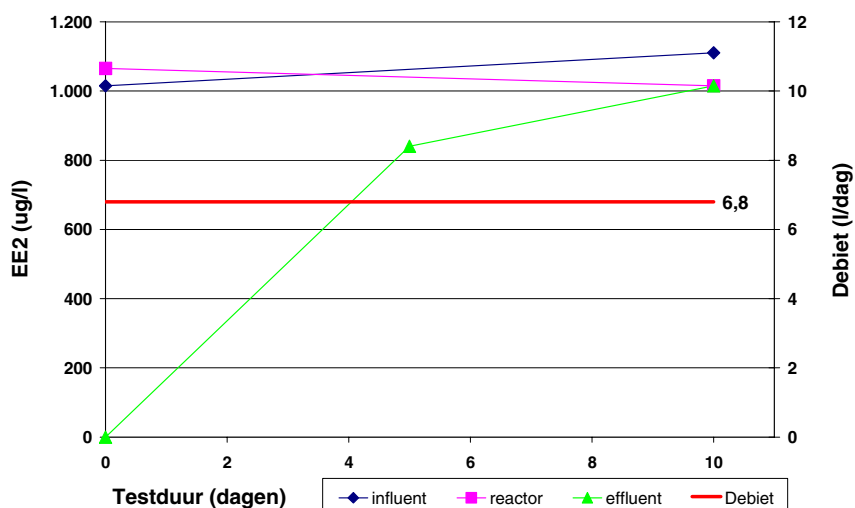
- (1) Het slib van de kweekinstallatie is oorspronkelijk afkomstig uit de nageschakelde MBR, alwaar het slib een theoretisch oneindig lange slibleeftijd had. Een fractie van dit slib is in oktober 2005 overgepompt naar de kweekinstallatie en wordt sindsdien ook alleen met effluent gevoed
- (2) Omdat de EE2 geconcentreerd opgelost is in methanol wordt ongewild ook 12 mgCZV/l methanol toegevoegd, dus de test uitvoeren zonder C-bron is niet mogelijk!
- (3) Slib rechtstreeks uit de nageschakelde MBR waar zich "actiever" slib heeft ontwikkeld onder invloed van de dosering van azijnzuur
- (4) Bij de eerste blanco werd ook 0,5 mgEE2/l in de reactor als startconcentratie aangebracht

Om de adsorptie van EE2 in het systeem (influentvat, reactor en membranen) te bepalen zijn twee blanco bepalingen uitgevoerd met effluent, maar zonder slib. Bij Blanco 1 (Figuur 33) blijkt dat na 10 dagen bij een hoog debiet de uitgaande concentratie gelijk wordt aan de ingaande concentratie. Bij Blanco 2 (Figuur 34) is er sprake van grote variatie in de meetwaarden en lijkt de steady state nog niet bereikt.

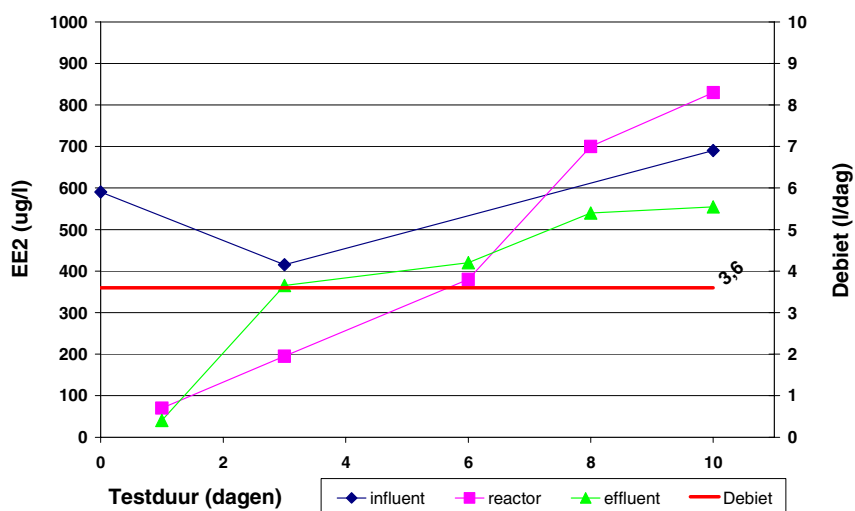
Omdat de verschillen tussen het in- en effluent bij Blanco 1 nagenoeg nul zijn en bij Blanco 2 het onderlinge verschil relatief gering is, kan worden geconcludeerd dat na een testduur van 10 dagen bij zowel een laag als een hoog debiet adsorptie van EE2 aan de reactoronderdelen en aan humuszuren in het effluent een geringe rol speelt.

Dezelfde test bij een gelijk debiet en met slib (Figuur 36; Fase 1-b) laat daarentegen een duidelijke verwijdering zien, wat dus veroorzaakt moet zijn door de aanwezige biomassa en niet door adsorptie aan de membranen of de reactorwanden. Op basis van de Freundlich-adsorptie¹¹ coëfficiënt van 600 l/kg, kan vervolgens berekend worden dat in deze concentratierange 29% van het in water aanwezige EE2 aan het slib zal adsorberen. Verzadiging van de adsorptieplaatsen op het slib met EE2 zal echter gelijk in de eerste dagen van het experiment al plaatsvinden. Verwijdering die dus aan het eind van elk experiment wordt gemeten, kan dus worden toegewezen aan biologische afbraak.

11. $C_s \text{ (mg/kg)} = K_d \text{ (l/kg)} * C_w \text{ (mg/l)}$; C_w is EE2 concentratie in het water; C_s is EE2 concentratie geadsorbeerd aan het slib; K_d = adsorptiecoëfficiënt

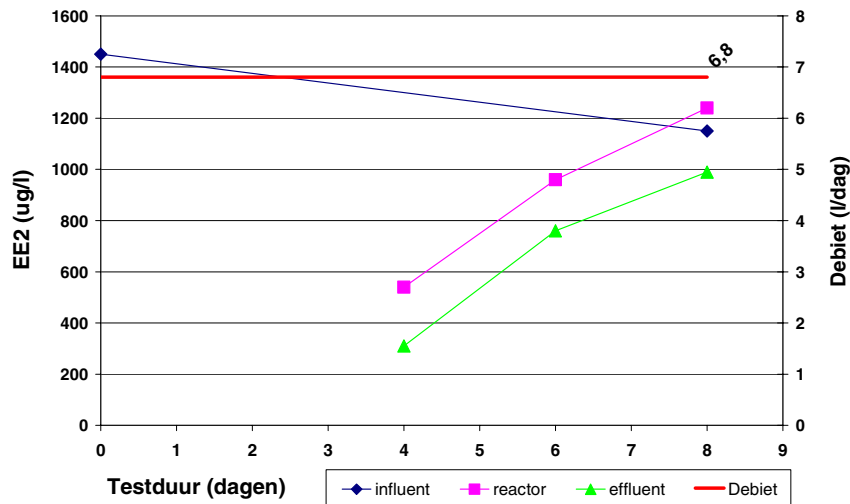
FIGUUR 33: BLANCO METING T.B.V. EE2-ADSORPTIE IN HET SYSTEEM (BLANCO 1)⁽¹²⁾

FIGUUR 34: BLANCO METING T.B.V. EE2-ADSORPTIE IN HET SYSTEEM (BLANCO 2)



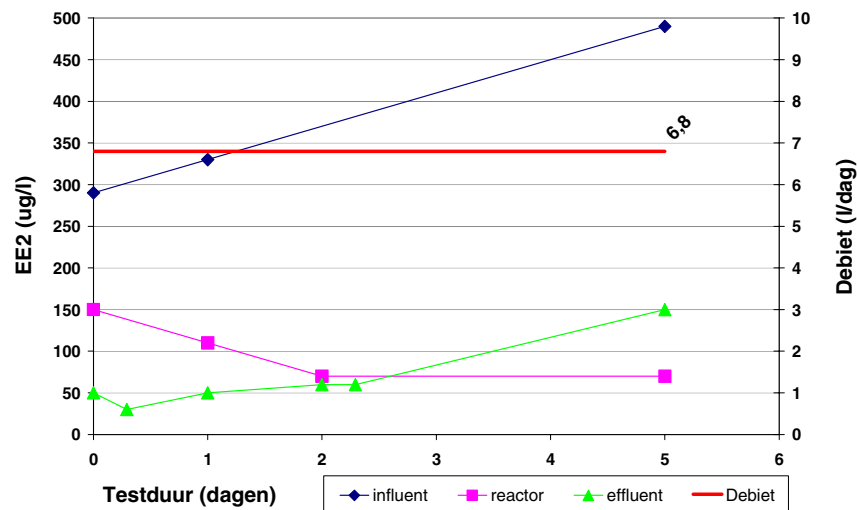
Toen duidelijk was dat adsorptie van EE2 in het slibloze systeem geen rol speelde, is het slib uit Fase 1 (afkomstig van de kweekinstallatie) getest op haar EE2 verwijderingscapaciteit. De eerste lab-MBR test (Figuur 35; Fase1-a) wees uit dat de steady-state niet bereikt kon worden. Het debiet werd vervolgens verlaagd van 6,8 l/dag naar 3,6 l/dag (Figuur 36; Fase 1-b). Dit resulteerde in 59% verwijdering van EE2. De EE2-activiteit van het slib was daarmee 145 $\mu\text{gEE2/gOS/dag}$ in het concentratiegebied rondom de 200 $\mu\text{gEE2/l}$ (gecorrigeerd¹³). Deze EE2 activiteit lag daarmee een stuk hoger dan de gemiddelde EE2 activiteit van 33 $\mu\text{gEE2/gOS/dag}$, afgeleid voor hetzelfde concentratiegebied in de beide batchtesten van Fase 1.

12. Bij de eerste blanco werd ook 0,5 mgEE2/l in de reactor als startconcentratie aangebracht in tegenstelling tot de andere testen waar de startconcentratie in de reactor 0 mgEE2/l was. Verder bleek ook hier de GC-MS analyse gevoelig, zodat de startwaarde van het influent en reactor circa 2x te hoog werd gemeten. Analyses van nieuwe testen na 1 december 2005 zijn beter en vaker geïjkt, maar tonen ook bijna allemaal een, weliswaar kleinere, afwijking. In absolute zin zijn de meetwaarden dus niet betrouwbaar, maar in relatieve zin geven ze een redelijk beeld.
13. De gemeten GC-MS waarden zijn teruggerekend naar de startconcentratie van 0,5 mgEE2/l m.b.v. een correctiefactor

FIGUUR 35: VERWIJDERING EE2 DOOR SLIB KWEEKINSTALLATIE (FASE 1-A) ⁽¹⁴⁾

Bij zowel Fase 1-a als Fase 1-b blijkt dat er een verschil zit tussen de EE2-concentratie in het effluent en de EE2-concentratie in de reactor. Een verklaring hiervoor zou kunnen zijn dat een deel van de EE2 die geadsorbeerd zit aan de slib fractie in de reactor mee wordt gemeten bij de EE2 analyse. Het verschil tussen beide bedraagt gemiddeld (gecorrigeerd) ca. 0,1 mg EE2/l. Omgerekend komt dit nagenoeg overeen met fractie die aan het slib moet zijn geadsorbeerd als de Freundlich-adsorptie¹⁵ coëfficiënt van 600 l/kg wordt gebruikt.

FIGUUR 36: VERWIJDERING EE2 DOOR SLIB KWEEKINSTALLATIE (FASE 1-B)

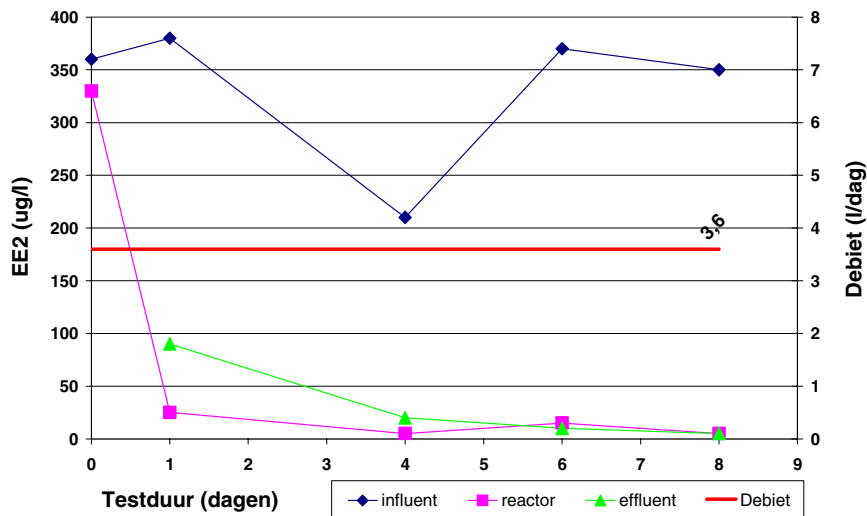


Om te bepalen of het slib geactiveerd zou worden door de azijnzuurdosering, is vervolgens slib rechtstreeks uit de nageschakelde MBR onderworpen aan eenzelfde test. Bij Fase 2-a (Figuur 37) werd begonnen met een laag debiet, wat resulteerde in 100% verwijdering en een EE2 verwijdering van 49 µgEE2/gOS/dag. Deze EE2 activiteit wordt echter begrensd doordat de EE2 belasting te gering was. De test is daarom herhaald (Figuur 38; Fase 2-b) bij een hoger

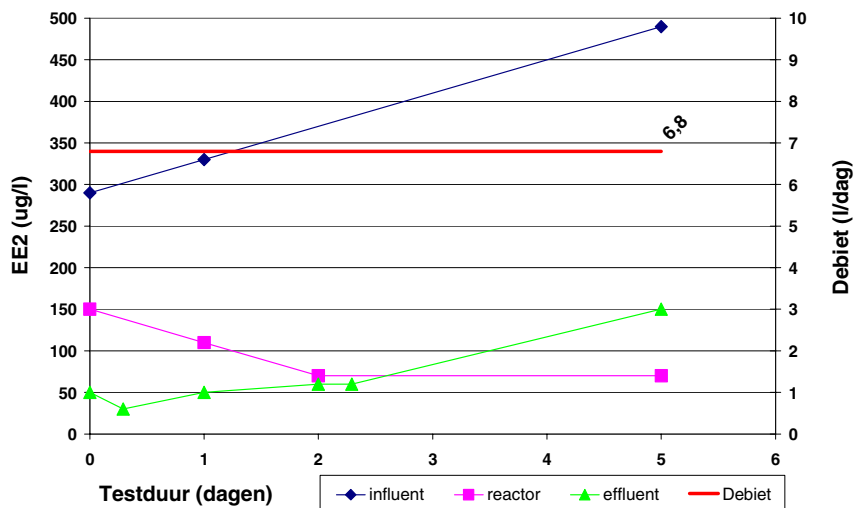
14. Bij alle testen werd een start concentratie in het influent van 0,5 mg EE2/l gehanteerd. Echter de GC-MS analyse bleek dusdanig gevoelig, dat de startwaarde 2x hoger werd gemeten bij blanco 1 en Fase 1-a. Analyses na 1 december 2005 zijn vaker getikt, maar tonen ook bijna allemaal, weliswaar kleiner, afwijking. In absolute zin zijn de meetwaarden dus niet betrouwbaar, maar in relatieve zin geven ze een redelijk beeld.
15. $C_s \text{ (mg/kg)} = K_d \text{ (l/kg)} \cdot C_w \text{ (mg/l)}$; C_w is EE2 concentratie in het water; C_s is EE2 concentratie geadsorbeerd aan het slib; K_d = adsorptiecoëfficiënt

debiet, waarmee een gemiddelde EE2 verwijdering kon worden berekend van 78 $\mu\text{gEE2/gOS/dag}$ bij een gemiddelde concentratie in de reactor van ca. 100 $\mu\text{gEE2/l}$.

FIGUUR 37: VERWIJDERING EE2 DOOR SLIB NAGESCHAKELDE MBR (FASE 2-A)



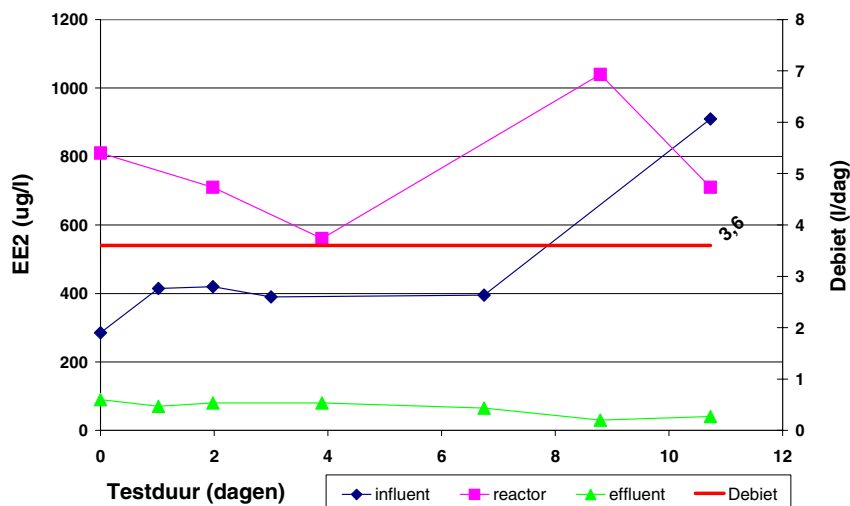
FIGUUR 38: VERWIJDERING EE2 DOOR SLIB NAGESCHAKELDE MBR (FASE 2-B)



Bij een test met rwzi Leeuwarden-slib blijkt de concentratie EE2 in de reactor 10 maal hoger te zijn dan het effluent. Wanneer wordt uitgegaan van de Freundlich adsorptie constante van 600 l/kg, kan berekend worden dat de EE2 concentratie hooguit 1,5 keer hoger zou moeten liggen dan het effluent. Klaarblijkelijk geeft de GC-MS methodiek ter bepaling van de EE2 concentratie bij hoge slib concentraties geen betrouwbaar beeld en werkt de matrix verstorend op de analyse.

Met de in- en effluentconcentratie kan desondanks de EE2 verwijderingscapaciteit worden bepaald op 37 $\mu\text{gEE2/gOS/dag}$.

FIGUUR 39: VERWIJDERING EE2 DOOR ACTIEF SLIB UIT RWZI LEEUWARDEN (RWZI)



In Tabel 17 is een samenvatting gemaakt van de gevonden EE2 afbraaksnelheden van de uitgevoerde CSTR testen en de corresponderende slibactiviteitsmetingen. Uit deze tabel is een onderlinge vergelijking lastig te maken, doordat de evenwichtsconcentraties in de testen van elkaar afwijken. Daarom is in Tabel 18 een omrekening gemaakt van de gevonden EE2-activiteiten bij een reactorconcentratie van 100 µgEE2/l, die grafisch is gepresenteerd in Figuur 40.

TABEL 17: VERGELIJKING VAN DE SPECIFIEKE EE2 VERWIJDERINGSCAPACITEIT VAN DE CSTR TESTEN EN DE CORRESPONDERENDE SLIBACTIVITEITSMETINGEN MET DE RESPIROMETER

Soort slib	Kenmerk	Evenwicht concentratie einde test	Slibactiviteit (mgO ₂ /gDS/h)	Gemiddelde EE2 activiteit ⁽¹⁾ (µgEE2/gOS/dag)
Fase 1	Slib kweekinstallatie gevoed met enkel effluent	200	0,48	145
Fase 2	Slib uit MBR gevoed met effluent en azijnzuur	100	13,0	78
rwzi Leeuwarden	Actief slib	80	4,1	37

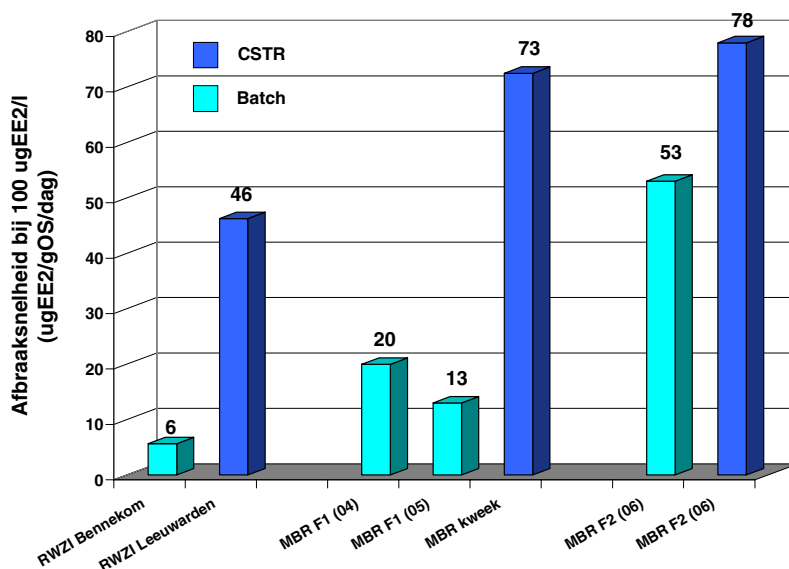
16. De gemeten GC-MS waarden zijn teruggerekend naar de startconcentratie van 0,5 mgEE2/l

TABEL 18: BEREKENDE EE2 AFBRAAKSNELHEID BIJ 100 µG EE2/LITER OP BASIS VAN SPECIFIEKE K-WAARDEN EN GEMIDDELDE GEMETEN AFBRAAKSNELHEDEN VOOR BATCH- EN LAB-MBR EXPERIMENT MET NAGESCHAKELDE MBR SLIB (LEEUWARDEN) EN LITERATUURWAARDEN

Soort slib	Soort experiment	Slibconcentratie in test	Specifieke k-waarde (l/gOS/dag)	Gemiddelde EE2 afbraaksnelheid (µgEE2/gOS/dag) Berekend bij 100 µg/l ^(a)
rwzi Bennekom (1)	Batch	1,26	0,058	5,8
rwzi Bennekom (2)	Batch	1,43	0,055	5,5
rwzi Leeuwarden	CSTR ^(c)	2,70		46
MBR Fase 1 (dec. 04)	Batch	1,36	0,20 ± 0,004	20
MBR Fase 1 (mrt. 05)	Batch	1,74	0,13 ± 0,01	13
MBR kweek (jan.06) ^(b)	CSTR ^(c)	0,47		73
MBR Fase 2 (sept. 06)	Batch	2,11	0,53 ± 0,02	53
MBR Fase 2 (sept. 06)	CSTR ^(c)	2,25		78

- (a) De gemiddelde afbraaksnelheid is berekend op basis van de 1^e orde afbraak vergelijking voor de concentratie van 100 µg/l, om zodoende de batch test en de lab-MBR test te kunnen vergelijken
- (b) Slib uit de kweekinstallatie was niet meer representatief voor het MBR slib uit Fase 1, vanwege vergaande dispergatie en mineralisatie
- (c) De gemeten GC-MS waarden van het influent zijn teruggerekend naar de startconcentratie van 0,5 mgEE2/l. M.b.v. de verkregen correctiefactor zijn de effluent concentraties herberekend

FIGUUR 40: BEREKENDE EE2 AFBRAAKSNELHEID BIJ EEN CONCENTRATIE VAN 100 UGEE2/LITER OP BASIS VAN SPECIFIEKE K-WAARDEN EN GEMIDDELDE GEMETEN AFBRAAKSNELHEDEN VOOR BATCH- EN LAB-MBR EXPERIMENT MET NAGESCHAKELDE MBR SLIB



Uit Tabel 18 en Figuur 40 blijkt dat het slib uit de kweekinstallatie (dat het MBR slib uit Fase 1 moest representeren) een vergelijkbare hoge EE2 activiteit heeft als het MBR slib van Fase 2. Ook uit de vergelijking van de EE2 batch testen met de lab-MBR continu testen lijkt deze afbraaksnelheid (73 µgEE2/gOS/dag) van het slib uit de kweekinstallatie veel hoger te liggen dan de afbraaksnelheid van het MBR slib uit Fase 1 (resp. 20 en 13 µgEE2/gOS/dag), zoals die kan worden berekend op basis van 1^e orde afbraakconstante uit de batch test.

Een mogelijke verklaring is dat de CSTR test met het slib van de kweekinstallatie een veel lagere slibconcentratie had en het slib bovendien vergaand was gedispergeerd (vergruisd) en daarmee compleet anders was dan de slibmonsters uit de MBR van Fase 1 die de WUR heeft onderzocht in december 2004 en maart 2005. Door de lagere slibconcentratie en door de dispersie is een vergroting van het contactoppervlak opgetreden wat waarschijnlijk positief bijdraagt bij de EE2 omzetting door de verminderde diffusielimitatie.

Geconcludeerd kan worden dat de EE2 verwijderingscapaciteiten van Fase 1 (kweekinstallatie slib) en Fase 2 (azijnzuur gevoed MBR slib) bij de CSTR experimenten niet goed onderling kunnen worden vergeleken. Het kweekinstallatieslib wijkt teveel af van het oorspronkelijke MBR slib uit Fase 1. Echter op basis van batch experimenten kan wel geconcludeerd worden dat het slib in Fase 2 beter presteert dan Fase 1. Dankzij de azijnzuurdosering in Fase 2 is zowel de slibactiviteit als de specifieke EE2 afbraakverwijdering toegenomen.

Omdat het MBR Fase 2 CSTR experiment en het rwzi slib CSTR experiment onder vergelijkbare condities zijn uitgevoerd, kan eveneens gesteld worden dat het Fase 2 MBR slib beduidend beter EE2 verwijdert dan het actiefslib van de rwzi Leeuwarden.

Op basis van de berekende EE2 afbraaksnelheden in Tabel 18 kan eveneens gesteld worden dat de EE2 activiteit van het MBR slib uit Fase 2 bij continu test met de Lab-MBR (CSTR) hoger is dan de batch meting. De verwachting was ook dat de continu experimenten een betere kinetiek zouden hebben (minder remming door tussen- en eindproducten). De resultaten tonen echter wel aan dat de batch testen de EE2 activiteit van het slib in een continu test redelijk goed kunnen voorspellen.

Naast de kanttekening dat het indicatieve meetwaarden betreft in de CSTR experimenten moet ook een kanttekening worden geplaatst bij het feit dat de EE2 k-waarden en omzettingssnelheden die gevonden zijn in zowel de batch als CSTR testen zijn bepaald bij een veel hogere concentratierange (50-5000 $\mu\text{g/l}$) dan zoals die in de praktijk op de rwzi zich voordoet (0,20-7,50 ng/l) in het effluent.

Het beschrijven van de EE2 afbraak met een 1^e orde vergelijking lijkt in deze microgram concentratierange goed op te gaan, maar het blijft de vraag of dit doorvertaald mag worden naar het nanogram niveau van ruw afvalwater. Onderzoek door Joss et al. [19] geeft echter aan dat de 1^e orde afbraak ook opgaat in de range van 10 tot 100 ng EE2/l .

7

DISCUSSIE

Permeabiliteit, sibleeftijd en slibactiviteit

Zowel in Fase 1 en Fase 2 is een continu dalende trend waarneembaar van de permeabiliteit van de membranen. Chemische reiniging laat tijdelijk een verbetering zien. In september 2005 is de MBR uit bedrijf genomen vanwege achterstallig onderhoud. Door intensieve reiniging van de rietjes is de permeabiliteit hersteld tot 400 l/h.m².bar.

Omdat het effluent weinig BZV bevat, was er een zeer geringe groei van de biomassa in de nageschakelde MBR. In twee jaar tijd was de biomassa van 2 gDS/l gegroeid naar 4 gDS/l. In de gehele onderzoeksperiode van Fase 1 en Fase 2 heeft er geen slibspui plaatsgevonden, zodat er sprake was van een theoretisch oneindig lange sibleeftijd. Onder de gegeven condities is er zoals verwacht nagenoeg geen stikstof en fosfaat verwijderd door de MBR, ook niet in Fase 2 toen er 30 mgCOD/l azijnzuur werd gedoseerd.

De slibactiviteit in Fase 1 is met 0,6 mgO₂/gDS/h niet veel hoger dan de endogene ademhaling (0,5 mgO₂/gDS/h). Volgens een theoretische berekening zou het slibgehalte jaarlijks met 5 gDS/l moeten stijgen ten gevolge van slibgroei en aanvoer van zwevende stof, terwijl slechts een groei van 1,4 gDS/l is waargenomen. Het is duidelijk dat het slib sterk aan het mineraliseren was als gevolg van de zeer lage slibbelasting van 0,0016 kgBZV/kgDS/dag. Dit beeld is bevestigd door de resultaten van een microscopisch onderzoek en de gevonden toename van het gloeirestgehalte van het MBR slib.

In Fase 2 zorgde azijnzuurdosering weer voor reactivatie van het slib en de sterk toegenomen slibactiviteit stabiliseerde zich rond de 10 mgO₂/gDS/h. Opmerkelijk was verder dat ondanks een tussenliggende revisieperiode van de MBR van 10 maanden, waarin het slib slechts sporadisch met effluent werd gevoed en de slibkwaliteit verder verslechterde, de slibactiviteit na toediening van azijnzuur zich binnen een maand herstelde.

Hormoonverstorende stoffen

Analyse van estrogene hormonen, bepaald met de ER-Calux bioassay, laten een goede verwijdering van hormoonverstorende stoffen zien van zowel de rwzi Leeuwarden (gemiddeld 89%) als de nageschakelde MBR (gemiddeld Fase 1; 86% en Fase 2; 87%). Gedurende Fase 1 neemt echter de verwijdering van hormoonverstorende stoffen af, ondanks het feit dat de hormoonbelasting in deze periode ook terugliep. Dit werd waarschijnlijk veroorzaakt door een steeds verdere achteruitgang van de slibkwaliteit.

In Fase 2 is in december 2006 een tien maal hogere influent en effluent concentratie van de rwzi gemeten ten opzichte van de eerdere metingen, waarschijnlijk veroorzaakt door een grotere lozing op het riool. Ondanks een toename van de hormoonbelasting hierdoor in Fase 2, is er toch een goede verwijdering van hormoonverstorende stoffen gerealiseerd. De azijnzuurdosering en de daarmee gepaard gaande toegenomen slibactiviteit resulteren in een maximale verwijdering van hormoonverstorende stoffen van 1,6 ngEEQ/kgDS/dag.

Medicijnresten

Uitgezonderd Carbamazepine en Sulfamethoxazol worden de in het effluent van de rwzi aangetroffen medicijnverbindingen redelijk tot goed verwijderd of omgezet in de nageschakelde MBR. Ondanks een veel kortere hydraulische verblijftijd laat de nageschakelde MBR voor vele aangetroffen medicijnresten vergelijkbare verwijderingsrendementen zien als de conventionele rwzi's. Opmerkelijk is dat Trimethoprim echter aanzienlijk beter wordt verwijderd. Beide lijken te duiden op een hogere verwijderingscapaciteit per gram drogestof, voor Trimethoprim in het bijzonder. Een andere verklaring kan zijn dat de absolute retentie van zwevende stof door de membranen in de MBR ook de daaraan geadsorbeerde medicijnresten zal tegenhouden.

Op basis van het beperkte aantal metingen van medicijnresten kan geen significant verschil worden aangetoond tussen Fase 1 en Fase 2. Ditzelfde geldt ook voor de andere gemeten microverontreinigingen.

Andere microverontreinigingen

Uit de analyses van andere microverontreinigingen in Fase 1 en Fase 2 bij de nageschakelde MBR bleek dat:

- a) Bestrijdingsmiddelen nagenoeg niet worden verwijderd
- b) Steroïden en organische stikstofverbindingen redelijk tot goed worden verwijderd (>50% tot >85%)
- c) Ftalaten slecht worden verwijderd en het lijkt zelfs of de concentratie in het MBR effluent toeneemt. Deze toename kan wellicht veroorzaakt zijn doordat ftalaten vrijkomen uit het plastic van het bemonsteringsvat, toevoerslang of afkomstig van de membranen.
- d) Zware metalen slecht tot redelijk worden verwijderd (range 8% tot 71%).
- e) Er slechts één prioritaire stof, DEHP, gemeten is die de oppervlaktewaternorm van de KRW overschrijdt
- f) Meerdere stoffen overschrijden de oppervlaktewater MTR norm, te weten diazinon, cholesterol, diisobutylftalaat, di-n-octylftalaat, koper en zink
- g) Het herbicide Diuron en het pesticide Diazinon worden blijkbaar nog gebruikt, terwijl deze bestrijdingsmiddelen verboden zijn in Nederland

MBR versus zandfilter

Een vergelijkend onderzoek tussen de nageschakelde MBR en een nageschakeld discontinu zandfilter geeft aan dat de MBR voor hormoon- en medicijnverwijdering in het algemeen veel beter presteert. Het zandfilter wordt echter bedreven bij een filtratiesnelheid van 15m/h bedoeld voor een optimale stikstof en fosfaat verwijdering. Wellicht dat een toename van de hydraulische verblijftijd door een verlaging van de filtratiesnelheid bij het zandfilter een betere hormoon- en medicijnverwijdering kan bewerkstelligen.

Toxiciteit

Onderzoek bij het RIZA geeft daarnaast aan dat de acute toxiciteit in het effluent van rwzi Leeuwarden vrij constant is en soms zelfs lager dan het water uit de stadsgrachten. De toxiciteitswaarde ligt in dezelfde orde van grootte als de rwzi Drachten en rwzi Amersfoort [13]. Het rendement van de nageschakelde MBR werd eenmalig gemeten, maar lijkt beperkt met een gemiddelde afname van de acute toxiciteit van 27%. De goede verwijdering van hormonen, medicijnen en bepaalde microverontreinigingen daarentegen, toont aan dat deze stoffen in de acute toxiciteitstest slecht een beperkte rol spelen.

Zowel bij de omzetting van hormonen als medicijnresten en ander microverontreinigingen bestaat het gevaar dat zich tussenproducten kunnen vormen die misschien nog schadelijker zijn dan de oorspronkelijke component, maar niet door de bestaande analyses kunnen worden gedetecteerd. Zowel de toxiciteitstest van de RIZA als de ER-Calux test laten echter zien dat de nageschakelde MBR op alle fronten een duidelijke verbetering laat zien en dat dit gevaar verwaarloosbaar is.

EE2 experimenten

De EE2 experimenten met de CSTR waren voornamelijk bedoeld om de praktijksituatie beter na te bootsen. Een onderlinge vergelijking van de afbraaksnelheden van Fase 2 slib gemeten met een CSTR en de batch resultaten waren respectievelijk 78 en 53 $\mu\text{gEE2/gOS/d}$ bij een EE2 concentratie van 100 $\mu\text{g/l}$. Zoals verwacht lag de afbraaksnelheid bij de CSTR test hoger. Maar omdat de resultaten van de batch test in dezelfde orde van grootte liggen kan geconcludeerd worden dat de EE2 batchexperimenten een goede benadering vormen voor de praktijksituatie. Om reden van de eenvoud geniet daarom een batchexperiment de voorkeur boven de CSTR methodiek.

De EE2 batch experimenten laten ook een afname zien in EE2 verwijdering in Fase 1 en na toepassing van azijnzuurdosering weer een stijging in Fase 2. Daarmee wordt de trend bevestigd die ook te zien is bij de ER-Calux metingen.

Bij de EE2 batchtesten bleek het MBR slib uit Fase 1 een driemaal hogere EE2 activiteit te hebben dan het actiefslib van rwzi Bennekom. Ook de EE2 activiteit van het MBR slib gemeten in CSTR experimenten in Fase 2 was 1,7 maal hoger dan het actiefslib uit de rwzi Leeuwarden. Het nageschakelde MBR slib had dus een hogere EE2 verwijderingscapaciteit dan conventioneel actief slib in de rwzi van Bennekom en Leeuwarden.

Diffusielimitatie, adsorptie en vlokvorming

De hypothese dat deze verhoogde EE2 verwijdering van het nageschakelde MBR slib is veroorzaakt door een unieke bacteriepopulatie wordt noch bevestigd noch uitgesloten. Een meer voor de hand liggende verklaring lijkt echter te liggen in het feit dat MBR slib veel meer gedispergeerd is dan het vlokkeligere actiefslib. De kleinere slibvlok grootte in de MBR en het daarmee samenhangende grotere contactoppervlak resulteert in kleinere diffusieafstanden binnen de vlok. Deze bevinding lijkt te worden bevestigd door de relatief hoge EE2 activiteit van het slib uit de MBR kweekinstallatie, welke waarschijnlijk veroorzaakt was door een lagere slibconcentratie en het sterk gedispergeerde slib.

De gedachte [3] dat MBR wellicht een betere verwijdering van hormoonverstorende stoffen laat zien dan conventionele actiefslibsystemen, omdat hormonen die aan zwevende stof zijn gebonden niet het membraan kunnen passeren lijkt voor EE2 niet op te gaan, vanwege de relatief beperkte adsorptie van EE2 aan het slib. Concentraties van hormonen gemeten in rwzi slib [19] waren voor E1, E2 en EE2 lager dan 3 ng/gSS en bevestigen daarmee dit beeld.

Uit zowel de ER-Calux analyses en de EE2 experimenten van Fase 1 blijkt dat tijdelijk een goede verwijdering van hormoonverstorende stoffen mogelijk was onder mineraliserende condities. Echter op de lange duur leidt de verslechtering van de slibkwaliteit tot een daling van de verwijdering van hormoonverstorende stoffen. Een minimale koolstofbrondosering blijkt nodig te zijn om een goede verwijdering van hormoonverstorende stoffen te waarborgen.

Verhoging van de slibactiviteit door azijnzuurdosering weegt hierbij klaarblijkelijk zwaarder dan het verlies aan effectief sliboppervlak door vlokvorming.

Doordat de EE2 verwijdering verbeterd door de azijnzuurdosering wordt duidelijk dat de betrokken microorganismen azijnzuur klaarblijkelijk als organische koolstofbron kunnen gebruiken voor hun groei. Samen met het feit dat de EE2 verwijdering onder zuurstofrijke condities plaatsvindt, wordt geconcludeerd dat de betrokken microorganismen aeroob heterotroof zijn.

PNEC

Verder is duidelijk dat de ER-Calux metingen niet direct doorvertaald kan worden naar EE2 verwijdering. Uitgaande van het feit dat een 1^e orde kinetiek ook geldig is bij een gemiddelde rwzi effluent concentratie van 1,31 ng EE2/l ([17]) kan met de gemeten 1^e orde afbraak constante van Fase 2 worden berekend dat er met de nageschakelde MBR slechts 50% afbraak mogelijk is bij een debiet van 3 m³/h. Door de korte hydraulische verblijftijd kan daarmee de "Predicted No Effect Concentration" (PNEC) voor vissen van 0,1 ng/l nog niet gehaald worden. Om de PNEC norm te halen dient het debiet verlaagd te worden naar circa 0,3 m³/h. Hierbij moet worden opgemerkt dat de EE2 beginconcentratie in de batch- en CSTR experimenten veel hoger (resp. 3000 en 500 µg/l) zijn dan de normaal in het afvalwater aanwezige concentraties (ca. 1 ng/l). Hierdoor is het lastig de verwijdering in batchexperimenten te extrapoleren naar de verwijdering in de rwzi.

Relatie EE2 en ER-Calux

Uit de theoretische berekende EE2 verwijdering blijkt dat EE2 waarschijnlijk een ondergeschikte rol speelt bij de ER-Calux bepaling. Dit beeld wordt bevestigd door eerder onderzoek, waarin met name oestron en 17β-oestradiol verantwoordelijk zijn voor het hormoonverstorende effect wat gemeten wordt met de ER-Calux assay [1]. Een goede verwijdering van hormoonverstorende stoffen in termen van ER-Calux wil daarom niet per definitie zeggen dat alle (estrogene) hormonen, zoals o.a. EE2, goed worden verwijderd. Omdat EE2 zelfs in zeer lage concentraties nog hormoonverstorend kan werken bij vissen [1], is het bij nieuw onderzoek naar verwijdering van hormoonverstorende stoffen dan ook gewenst dat de ER-Calux bioassay wordt gecombineerd met een specifieke bioassay die ook EE2 goed kan bepalen.

Meerwaarde MBR

Ondanks de goede resultaten die behaald zijn met verwijdering van hormoonverstorende stoffen is het duidelijk dat een nageschakelde MBR een kostbaar zuiveringsconcept zal zijn. Daarbij komt ook het feit dat de nageschakelde MBR niet in staat is alle medicijnresten en andere (organische) microverontreinigingen voldoende te verwijderen en daarmee slechts een beperkte werkingsrange heeft. Geavanceerde oxidatie (bv. UV/H₂O₂) of actiefkoolfiltratie zal waarschijnlijk een beter alternatief kunnen zijn.

Daarentegen bieden de goede resultaten van de nageschakelde MBR wel een beter perspectief voor de toepassing van MBR technologie voor de behandeling van ruw afvalwater. Bij een eventuele keuze tussen een MBR of een conventioneel actiefslibstelsysteem voor een nieuw te bouwen rwzi, zou daarom niet alleen gefocussed moeten worden op investeringskosten en energieverbruik. Naast het voordeel van een totale reductie van zwevende stof en pathogenen kan de kleinere slibvlok in een MBR een duidelijke meerwaarde hebben door een verbeterde verwijdering van hormonen, medicijnresten en bepaalde organische microverontreinigingen.

Bij het ontwerp zou daarnaast ook rekening gehouden kunnen worden met het toepassen van lagere slibconcentraties, dan te doen gebruikelijk in MBR's, om diffusielimitatie te verkleinen en de hydraulische verblijftijd te vergroten. Ook kan gedacht worden aan het fysiek verkleinen van de slibvlok (bv. speciale pompen, mengers). Natuurlijk dient daarbij wel te worden voorkomen dat er een slechtere permeabiliteit van de membranen ontstaat als gevolg van een slechtere filtreerbaarheid van het slib.

8

CONCLUSIES

- Gemiddeld behaalt de nageschakelde MBR een zeer hoge verwijdering (87%) van hormoonverstorende stoffen met een maximale verwijdering van 1,6 ngEEQ/kgDS/dag
- Het nageschakelde MBR slib heeft een hogere EE2 verwijderingscapaciteit (batchtest driemaal hoger; CSTR 1,7 maal hoger) dan conventioneel actief slib in de rwzi van Benekom en Leeuwarden.
- Aerobe heterotrofe microorganismen zijn verantwoordelijk voor de EE2 verwijdering
- Verwijdering van EE2 door adsorptie aan slib is van ondergeschikt belang
- De hypothese dat deze verhoogde EE2 verwijdering van het nageschakelde MBR slib is veroorzaakt door een unieke bacteriepopulatie wordt noch bevestigd noch uitgesloten. Een meer voor de hand liggende verklaring lijkt te liggen in de kleinere slibvlok grootte in de nageschakelde MBR wat resulteert in verminderde diffusielimitatie
- Een minimale koolstofbrondosering blijkt nodig te zijn om het slib actief te houden en waarborgt daarmee ook op de lange duur een goede verwijdering van hormoonverstorende stoffen
- Uit modelberekeningen volgt dat door de korte hydraulische verblijftijd in de nageschakelde MBR de “Predicted No Effect Concentration” (PNEC) voor vissen van 0,1 ngEE2/l niet gehaald kan worden.
- Uitgezonderd enkele verbindingen worden de in het effluent van de rwzi aangetroffen medicijnverbindingen redelijk tot goed (>50% tot >85%) verwijderd in de nageschakelde MBR. Ondanks een veel kortere hydraulische verblijftijd laat de nageschakelde MBR vergelijkbare verwijderingsrendementen zien als conventionele rwzi's
- De nageschakelde MBR is geen geschikte techniek voor de verwijdering van alle microverontreinigingen, want:
 - Ftalaten en bestrijdingsmiddelen worden niet of slecht verwijderd
 - Zware metalen worden slecht tot redelijk verwijderd (range 8% tot 71%)
- Het EE2 batchexperiment vormt een goede en eenvoudige bepaling van de EE2 kinetiek en geniet de voorkeur boven de CSTR methodiek.
- Een goede verwijdering van hormoonverstorende stoffen in termen van ER-Calux wil niet per definitie zeggen dat alle (estrogene) hormonen, in het bijzonder EE2, goed worden verwijderd

9

NADER ONDERZOEK

Op basis van de ervaringen die zijn opgedaan bij het onderzoek aan de nageschakelde MBR op rwzi Leeuwarden, zijn er enkele aanbevelingen voor nader onderzoek:

- 1 Het ontwikkelen van een verbeterde meetmethoden voor hormonen met een lagere detectiegrens, met name voor EE2, zodat praktijkconcentraties in het effluent rechtstreeks gemeten kunnen worden.
- 2 Met EE2 batchproeven origineel rwzi slib vergelijken met zwaar gedispergeerd rwzi slib, door schudden en intensief mengen, om het effect van slibvlok grootte vast te stellen bij identieke slibconcentraties.
- 3 Bij nieuw onderzoek naar verwijdering van hormoonverstorende stoffen is het gewenst dat de ER-Calux bioassay wordt gecombineerd met een specifieke bioassay die ook EE2 goed kan bepalen en eventueel andere hormoonverstorende stoffen (bv. Bisphenol-A) die wellicht maar een beperkte bijdrage hebben bij de ER-Calux meting.
- 4 Extra onderzoek aan een parallele vergelijking van MBR en conventioneel actiefslib systeem voor de verwijdering van hormonen bij een gelijke slibleeftijd, waarbij met slibvlok grootte metingen en een uitvoerige slibkarakterisering (o.a bacteriologische samenstelling) de speciale eigenschappen van MBR slib moeten worden onderzocht.
- 5 Met EE2 en eventuele andere kritische microverontreinigingen door middel van “spike” testen onderzoeken wat de meeste optimale slibconcentratie is voor een optimale verwijdering in een MBR gevoed met ruw afvalwater. Onderzocht moet worden bijvoorbeeld in hoeverre een verlaging van de slibconcentratie van 10 naar 4gDS/l het rendement van EE2 of bepaalde andere organische microverontreinigingen verbeterd, doordat diffusielimitatie wordt verminderd en hydraulische verblijftijd wordt verlengd. Uiteindelijk moet dan de meerkosten van een grotere MBR installatie afgewogen worden tegen de verbeterde effluentkwaliteit en eventueel de extra investeringen die anders nodig zouden zijn voor een aanvullende nabe-handelingstap.

10

LITERATUUR

1. Vethaak A.D, Rijs G.B.J., Schrap S.M, Ruiters, H., Gerritsen, A. and J. Lahr (2002). Estrogens and xeno-estrogens in the aquatic environment of the Netherlands (LOES); Occurrence, potency and biological effects. Almere, RIZA Institute for Inland Water Management and Waste Water Treatment, RIKZ Institute for Coastal and Marine Management: 292.
2. STOWA (2003). Verwijdering van hormoonverstorende stoffen in rioolwaterzuiveringsinstallaties. Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer, STOWA-rapport 2003-15, Utrecht.
3. STOWA (2005) Verkennende monitoring van hormoonverstorende stoffen en pathogenen op rwzi's met aanvullende zuiveringstechnieken. Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer, STOWA-rapport 2005-32, Utrecht.
4. Flamink, C.M.L. (2002). Verwijdering van (xeno-)oestrogenen uit afvalwater. MSc. Thesis. Sectie Gezondheidstechniek, TU Delft.
5. Chang, S., T.D. Waite, A.I. Schäfer & A.G. Fane (2002). Adsorption of trace steroid estrogens to hydrophobic hollow fibre membranes. *Desalination* 146: 381-386.
6. Schäfer, A.I. & T.D. Waite (2002). Removal of endocrine disruptors in advanced treatment, the Australian approach. In: B.N. Jacobsen & A.I. Schäfer (eds.). IWA world water congress Melbourne 2002, workshop endocrine disruptors proceedings, Melbourne, Australia April 9: 37-51.
7. Toshinari S, Nakagawa Y, Takano I, Yaguchi K, Yasuda K (2004). Environmental Fate of Bisphenol A and Its Biological Metabolites in River Water and Their Xeno-estrogenic Activity. *Environ Sci Technol* ;38(8):2389 -2396.
8. Matsui, S., H. Takigami, T. Matsuda, N. Taniguchi, J. Adachi, H. Kawami & Y. Shimizu (2000). Estrogen and estrogen mimics contamination in water and the role of sewage treatment. *Water Science and Technology* 42(12): 173-179.
9. Jürgens, M.D., K.I.E. Holthaus, A.C. Johnson, J.J.L. Smith, M. Hetheridge & R.J. Williams (2002). The potential for estradiol and ethinylestradiol degradation in English rivers. *Env. Tox. Chem.* 21(3): 480-488.
10. Layton, A.C., B.W. Gregory, J.R. Seward, T.W. Schultz & G.S. Sayler (2000). Mineralization of steroidal hormones by biosolids in wastewater treatment systems in Tennessee U.S.A.. *Environ. Sci. Technol.* 34(18): 3925-3931.
11. Körner, W., U. Bolz, W. Süßmuth, G. Hiller, W. Schuller, V. Hanf & H. Hagenmaier (2000): Input/output balance of estrogenic active compounds in a major municipal sewage plant in Germany. *Chemosphere* 40: 1131-1142.
12. Baronti, C., R. Curini, G. d'Ascenzo, A. di Corcia, A. Gentili & R. Amperi (2000). Monitoring natural and synthetic estrogens at activated sludge sewage treatment plants and in a receiving river water. *Env. Sci. Tech.* 34(24): 5059-5066.
13. Maas, J.L. en A. Espeldoorn. Effecten in oppervlaktewater en effluent in Leeuwarden en Drachten. RIZA Werkdocument 2005.069X, maart 2005.
14. Persoonlijke communicatie, promovendus Titia de Mes Wageningen University (WUR)
15. De Mes, T. (2005). Vaststelling van het vermogen van Membraanbioreactor-slib tot afbraak van 17 α -ethynylestradiol (EE2) en de mogelijke toename van de affiniteit van het slib voor EE2 in de tijd. Fase 1 Januari 2005; Sectie Milieutechnologie, WUR, Wageningen.

16. De Mes, T. (2005). Vaststelling van het vermogen van Membraanbioreactor-slib tot afbraak van 17a-ethynylestradiol (EE2) en de mogelijke toename van de affiniteit van het slib voor EE2 in de tijd. Fase 2 Juli 2005; Sectie Milieutechnologie, WUR, Wageningen.
17. Mes, T. de, Zeeman G. and Lettinga GT. (2005); Occurrence and fate of estrone, 17b-estradiol and 17a-ethynylestradiol in SPT's for domestic wastewater. *Reviews in Environmental Biotechnology* 4: 275-311
18. De Mes, T. (2006). Vaststelling van het vermogen van Membraanbioreactor-slib tot afbraak van 17a-ethynylestradiol (EE2) en de mogelijke toename van de affiniteit van het slib voor EE2 in de tijd. Fase 3 november 2006, LeAF No. 06-308; Sectie milieutechnologie, WUR, Wageningen (zie BIJLAGE D).
19. Joss, A., Andersen, H., Ternes, T., Richle, P.R. and Siegrist, H. (2004). "Removal of estrogens in municipal wastewater treatment under aerobic and anaerobic conditions: Consequences for plant optimization." *Environ. Sci. Technol.* 38: 3047-3055.
20. Schrap, S.M., G.B.J. Rijs, M.A. Beek, J.F.N. Maaskant, J. Staeb, G. Stroomberg en J. Tiesnitsch (2003). Humane en veterinaire geneesmiddelen in Nederlands oppervlaktewater en afvalwater. RIZA rapport 2003.023. Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling (RIZA), Lelystad.
21. Kjølholt, J., Stuer-Lauridsen, F., Blicher, T.D., Andersen, H.R., Hansen, M., Ingerslev, F. and B. Halling-Sørensen (2004). Degradation of Estrogens in Sewage Treatment Processes Environmental Project no. 899, Environmental Protection Agency, Denmark
22. Clara, M., Strenn, B., E, S. and Kreuzinger, N. (2004) Adsorption of bisphenol-A, 17b-estradiol and 17a-ethynylestradiol to sewage sludge, *Chemosphere* 56: 843-851
23. Andersen, H.R., M. Hansen, J. Kjølholt, F. Stuer-Lauridsen, T. Ternes en B. Halling-Sørensen; Assessment of the importance of sorption for steroid estrogens removal during activated sludge treatment; *Chemosphere*, Volume 61, Issue 1, September 2005, Pages 139-146
24. STOWA (2006) Onderzoek MBR Varsseveld; deelstudie slibkwaliteit versus filtreerbaarheid, STOWA-rapport 2006-06, Utrecht
25. Drews, A., H. Evenblij en S. Rosenberger (2005). Potential and drawbacks of microbiology-membrane interaction in membrane bioreactors; *Environmental Progress* 24 (4) (2005), p. 426-433.
26. Wisniewski, C., A. Leon Cruz en A. Grasmick (1999). Kinetics of organic carbon removal by a mixed culture in a membrane bioreactor. *Biochem. Eng. J.*, 3, 61-69. Res. 71, 64-70.
27. Zhang, B., K. Yamamoto, S. Ohgaki en N Kamiko (1997). Floc size distribution and bacterial activities in membrane separation activated sludge processes for small-scale wastewater treatment/reclamation. *Wat. Sci. Tech.* 35(6), 37-44.
28. Song, K.-G., Y.-K Choung, K.-H. Ahn en H. Yun. (2003). Performance of membrane bioreactor systems with sludge ozonation process for minimization of excess sludge production. *Desalination* 157, 353-359.

BIJLAGE A:

VERKLARENDE WOORDENLIJST EN

AFKORTINGEN

Nageschakelde MBR	Nageschakelde Membraanbioreactor; Een Membraanbioreactor die het effluent afkomstig van de nabezinktank van een conventionele rwzi nabehandelt.
Lab-MBR	Een kleine membraanbioreactor die op het laboratorium van Van Hall Larenstein werd gebruikt voor EE2 experimenten
MBR Kweek installatie	Een kleine pilot membraanbioreactor, die op rwzi Leeuwarden werd gevoed met enkel effluent en tot doel had het slib uit de nageschakelde MBR van onderzoeksfase 1 te conserveren
Fase 1	Onderzoeksfase 1 (augustus 2003 t/m september 2005) waarin de nageschakelde MBR enkel werd gevoed met effluent
Revisie periode	De periode van oktober 2005 t/m juni 2006 waarin een uitvoerig onderhoud aan de nageschakelde MBR heeft plaatsgevonden
Fase 2	Onderzoeksfase 2 (juli 2006 t/m januari 2007) waarin de nageschakelde MBR werd gevoed met effluent en aanvullend azijnzuur werd gedoseerd als koolstofbron
CSTR-proef	Continuous Stirred Tank Reactor; Reactor met slib/water mengsel die continu wordt doorstroomd en gevoed. De reactor wordt volledig gemengd en zal uiteindelijk resulteren in een evenwichtsconcentratie van de te onderzoeken component
Batchtest	Een reactorvat/fles, gemengd of ongemengd waarin eenmalig voeding wordt gedoseerd aan een water/slib mengsel. De concentraties van de te onderzoeken component nemen af in de tijd, waardoor er geen sprake is van een evenwichtssituatie. Eventuele tussenproducten (metabolieten) kunnen zich ophopen gedurende het experiment.
EE2	17 α -ethinylestradiol (hoofdbestanddeel van de anticonceptiepil)
E1	Oestron; natuurlijk vrouwelijk geslachtshormoon
E2	17 β -oestradiol; natuurlijk vrouwelijk geslachtshormoon
ER-Calux	Estrogen Responsive - Chemically Activated Luciferase eXpression (ER CALUX [®]) assay; Een bioassay ontwikkeld door BioDetection Systems bv, waarmee de activiteit van estrogeen actieve stoffen in zeer lage concentraties kan worden gemeten. Resultaten worden uitgedrukt in estradiol equivalenten (EEQ).
WUR	Wageningen Universiteit en Researchcentrum
rwzi	Rioolwaterzuiveringsinstallatie
influent	Het afvalwater wat een zuivering binnenkomt
effluent	Het gezuiverde water wat een zuivering verlaat

BIJLAGE B:

SCHEMATISCHE OVERZICHT ONDER- ZOEKSFASES EN PROEFNEMINGEN

Nageschakelde MBR	2003												2004												2005												2006												2007											
	A	S	O	N	D	J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D	J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D	J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D	J	F	M																
onderdeel	opmerking																																																											
1 MBR in bedrijf (fase 1)	alleen effluent; geen koolstofbron; debiet 8 m ³ /h																																																											
2 MBR buiten bedrijf	algehele revisie installatie																																																											
3 MBR in bedrijf (fase 2)	effluent met azijnzuur (30mgCZ/l); debiet 3 m ³ /h																																																											
4 standaard analyses	nutriënten, DS, pH etc. (Hach Lange en WF-Lab)																																																											
5 silo activiteit	respirometer																																																											
6 Micro's meting	m.n. organische microverontreinigingen (WF lab)																																																											
7 Toxiciteit	toxiciteit voor alg, bacterie en waterflo (Riza)																																																											
8 Medicijnresten meting	Omegam																																																											
9 Zware metalen	o.a. zink, koper (WF lab)																																																											
10 Hormoonverwijdering	ER-Calux (BDS)																																																											
11 EE2 silbactiviteit (batch)	(WUR)																																																											
12 EE2 silbactiviteit (semi-continu)	lab- MBR (Van Hall Instituut)																																																											
Kweek MBR																																																												
1 in bedrijf	alleen effluent; geen koolstofbron; debiet 15-30 l/h																																																											
2 standaard analyses	nutriënten, DS, pH etc. (Hach Lange en WF-Lab)																																																											
3 silo activiteit	respirometer																																																											
4 EE2 silbactiviteit (semi-continu)	lab- MBR (Van Hall Instituut)																																																											

Laboratoria adresgegevens:

BDS:	BioDetection Systems b.v., Kruislaan 406, 1098 SM, Amsterdam
Omegam:	Omegam Laboratoria, H.J.E. Wenckebachweg 120, 1096 AR, Amsterdam
WF-Lab:	Wetterskip Fryslân, Harlingerstraatweg 113, 8914AZ, Leeuwarden
Hach-Lange¹⁷:	HACH LANGE; Laan van Westroijen 2a; 4003 AZ, Tiel
WUR:	Wageningen Universiteit en Researchcentrum, Sectie Milieutechnologie, Bomenweg 2, Biotechnion Building no. 307, 6703 HD, Wageningen
RIZA:	Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling, Zuiderwagenplein 2, 8224 AD, Lelystad
Van Hall Larenstein:	Van Hall Larenstein, Agora 1, Leeuwarden

17 Bij Hach Lange zijn testkits verkrijgbaar. Daadwerkelijke analyses zijn door eigen personeel uitgevoerd.

BIJLAGE C:

REVISIE NAGESCHAKELDE MBR

Omdat de MBR ook al bij het pilot-onderzoek van Beverwijk was gebruikt was leeftijd van de membranen al langer dan 5 jaar. Gezien de relatieve ouderdom en de hoge vervuilingsgraad waren de membranen toe aan vervanging. Maar aangezien dat een te grote kostenpost zou betekenen voor het onderzoek, werd gekozen voor een intensieve reiniging van de membranen. Dat betekende dat de rietjes van de membranen stuk voor stuk moesten worden doorgeprikt. Voor het reinigen van de membranen werd een lange lans gebruikt, gekoppeld aan een hoge drukspuit, waarmee de vervuilde rietjes werden schoon gespoten (zie Figuur 41). Tot slot werden na reassemblage nog enkele chemische reinigingen uitgevoerd.

Ook de gaatjes in de beluchtingschotels onder de membranen waren verstopt (Figuur 42) en moesten worden doorgeprikt. Dit was een terugkerend probleem.

FIGUUR 41: SCHOONMAAK VERVUILDE MEMBRANEN VAN DE NAGESCHAKELDE MBR IN REVISIEPERIODE



FIGUUR 42: VERSTOPTE GAATJES IN BELUCHTINGSCHOTELS VAN DE MEMBRANEN



BIJLAGE D:

ONDERZOEKS RAPPORT EE2 BATCH ACTIVITEITSTEST (LEAF NO. 06-308)

Vaststelling van het vermogen van
Membraanbioreactor-slib tot afbraak van
 17α -ethynylestradiol (EE2) en de mogelijke toename
van de affiniteit van het slib voor EE2 in de tijd.

Fase 3

LeAF No. 06-308

Uitvoering:
Darja Kragi
Gabi Stiebe,

Lettinga Associates Foundation (LeAF)

Titia de Mes
Grietje Zeeman

Sectie Milieutechnologie, WUR

November 2006



1 Inhoudsopgave

1	Inhoudsopgave	62
2	Inleiding	62
3	Methodologie	62
4	Resultaten en Discussie	63
5	Conclusies	68
6	Referenties	69

2 Inleiding

Het doel van de hele studie is: “Vaststelling van het vermogen van membraanbioreactor-slib tot afbraak van 17α -ethynylestradiol (EE2), en de mogelijke toename van de affiniteit van het slib voor EE2 in de tijd. “

Het doel zal worden bereikt door het uitvoeren van laboratorium experimenten.

Fase 1: vaststellen van de eerste orde afbraak- en adsorptieconstanten van EE2 in slib uit het aërobe compartiment van de MBR te Leeuwarden middels batch experimenten;

Fase2: effect van de looptijd van de MBR op de affiniteit van het slib voor EE2;

Fase 3: effect van de looptijd en het veranderde voedingsregime van de MBR op de affiniteit van het slib voor EE2, schatting van het verwijderingspercentage van dergelijke oestrogene stoffen in MBR systemen.

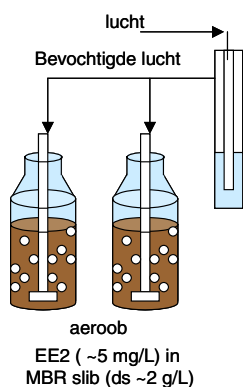
Dit rapport handelt over fase 3 en geeft een vergelijking tussen de activiteit van het MBR slib uit Leeuwarden van december 2004, het slib van maart 2005 en het slib van september 2006.

3 Methodologie

De experimenten zijn uitgevoerd in duplo in 1L serum flessen bij een gecontroleerde temperatuur en bedekt met aluminium folie om de invloed van licht te kunnen verwaarlozen. De opzet is hieronder schematisch weergegeven als Figuur 1. De batchvaten worden aangeduid als M1 en M2.

Het experiment is uitgevoerd conform de beschrijving in rapport fase 1 en 2, met als verschil dat het MBR slib nu verstuurd is per koerier en hier een volle dag over heeft gedaan (van ochtend tot ochtend). Het slib is bij aankomst eerst een uur belucht en daarna meteen in behandeling genomen. Tijdens fase 1, was het slib in de namiddag aangeleverd, waarna het een nacht was belucht (ongevoed). In fase 2 heeft het MBR slib eerst een nacht in een afgesloten vat heeft gestaan buiten bij lage temperatuur, alvorens de test was gestart.

Aan het begin van het experiment wordt een stockoplossing EE2 in methanol aan de serumflessen toegevoegd zodat een concentratie van ongeveer 5 mg/L bereikt wordt; de concentratie EE2 in zowel de slibfase als de waterfase wordt gevolgd in the tijd. EE2 is verkregen bij Sigma en heeft CASnummer 57-3-6. De tijdstippen van monsternamen zijn: T= 0, T= 0.5 dagen, T=1 dagen T=3 dagen, T= 6 dagen, T= 14 dagen en T= 21 dagen.



Na monsternamen wordt het monster (40 mL) gecentrifugeerd gedurende 10 minuten bij 3500 rpm (Labofuge400 van Heraeus instruments). Vervolgens wordt 30 mL van de vloeistoffase opgeschoond met behulp van solid phase extractie (SPE) over een C18 disk (Varian). Voor de slibfase wordt het resterende water verwijderd en vervolgens wordt het monster 4 maal geëxtraheerd met een 1:1 methanol (MeOH): aceton (Ace) mengsel. Alle oplosmiddelen zijn verkregen bij Acros en zijn HPLC-grade. Het extraheren vindt plaats door de eerste maal 10 mL MeOH-Ace bij te voegen, vervolgens 10 minuten te sonificeren (TranssonicT460/H van Elma), daarna 10 minuten te centrifugeren bij 3500 rpm; de vloeistof wordt overgebracht

in een glazen monsterpotje met behulp van een pasteurpipet. Voor de overige drie extracties wordt per keer 5 mL MeOH-Ace gebruikt, gesonificeerd en gecentrifugeerd en wordt de vloeistof bij de vorige 10 mL gevoegd. Deze wordt ingedampd tot ongeveer 10% van het oorspronkelijke volume, dit wordt vervolgens weer aangevuld met demi-water, waarna ook dit een SPE extractie ondergaat.

De EE2 wordt vervolgens van de C18 disk geëluëerd met behulp van acetonitril (4x 5 mL). Daarna wordt dit geheel ingedampd en wordt de EE2 weer in oplossing gebracht met 1.5 mL methanol en overgebracht in 1.5 mL potjes welke gemeten worden in een HPLC, met een C18 kolom Chromosphere5, 6 mm diameter en 2 maal 10 cm lengte met een C18 Chromosphere5 voorkolom, diameter 6 mm en lengte 1 cm, waarbij de mobiele fase bestaat uit 60% acetonitril en 40% water. De EE2 wordt vervolgens gedetecteerd met behulp van een diode array detector, (DAD from Gynotek, type UVD340S, in voorgaande fasen 1 en 2 dit was een UV-detector Kratos Analytical, Spectroflow 783) waarbij een spectrum van 200-400 nm wordt gescand en met een fluorescentie detector (Hewlett Packard HP 1046A) met een excitatie van 230 nm en een emissie van 310 nm. De monstergrootte is 20 μ L (2x zo groot als in voorgaande fasen 1 en 2). De oppervlakken van de pieken worden uitgerekend in het computerprogramma Chromeleon. Detectielimieten rond de 1 μ g/L kunnen nu gekwantificeerd worden voor EE2 in een milieumonster met deze apparatuur.

De omzettingssnelheden en adsorptie worden gerelateerd aan het organische stofgehalte (VSS), welke gemeten wordt aan het begin en einde van ieder experiment. Gedurende het verloop van het experiment wordt een lineaire afname van het droge stofgehalte verwacht, gezien de ongeoefende omstandigheden.

4 Resultaten en Discussie

De milieucondities gemeten op verschillende tijdstippen gedurende het batch experiment zijn vermeld in Appendix I. De temperatuur lag tussen de 20,2 en 27,1 $^{\circ}$ C, met als gemiddelde 24,81 \pm 2,17 $^{\circ}$ C, de redox potentiaal in de range 203-273 mV, met als gemiddelde 243 \pm 21 mV, de zuurstofconcentratie was 4,72 tot 8,30 mg/L, met als gemiddelde 6,88 \pm 1,03 mg/L, de pH tussen 7,81 en 8,70, met als gemiddelde 8,42 \pm 0,29 en de geleidbaarheid lag tussen de 35,80 en 38,60 μ S/cm, met als gemiddelde 36,86 \pm 0,94 μ S/cm.

Vergeleken met de vorige fase kan gezegd worden dat alle parameters in dezelfde orde van grootte liggen, afgezien van de geleidbaarheid. De verlaagde geleidbaarheid is mogelijk een gevolg van het veranderde voedingsregime van de MBR. Tevens was de temperatuur iets ho-

ger, als gevolg van een hogere omgevingstemperatuur, de warmte regulaar kon echter wel verwarmen maar niet koelen en was ingesteld op 20°C.

In Tabel 1 zijn de VSS gehalten gegeven. De VSS is in het fase 2 experiment iets hoger dan in het fase 1 experiment. De ratio VSS/TSS bij aanvang van het experiment is iets hoger in fase 3 dan in fase 1 en 2. Appendix II laat zien hoe de VSS concentraties op de verschillende tijdstippen zijn berekend.

TABEL 1: VSS GEHALTEN GEDURENDE FASE 1, 2 EN 3, EVENALS VSS/TSS RATIO'S.

		T _{begin}		T _{21dagen}	
		VSS (g/L)	VSS/TSS	VSS (g/L)	VSS/TSS
Fase 1	M1	1,36	0,54	1,20	0,52
	M2			1,23	0,51
Fase 2	M1	1,74	0,52	1,40	0,47
	M2			1,53	0,48
Fase 3	M1	2,114	0,60	1,504	0,58
	M2			1,64	0,64

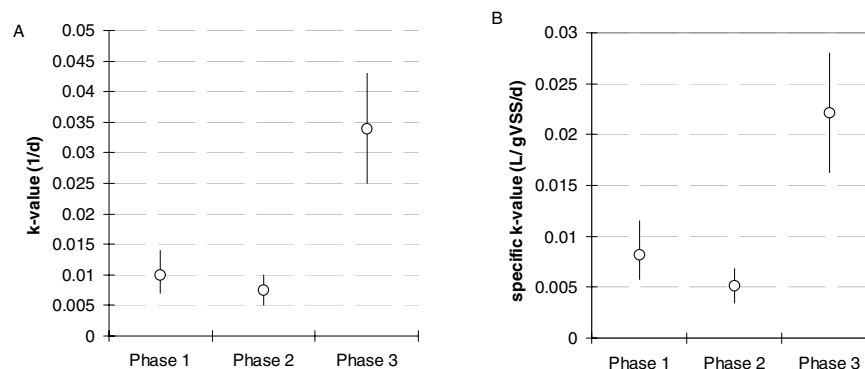
Batch experiment met Fase 3 MBR-slib

De concentraties EE2 in zowel de slibfase als de waterfase en de totale concentratie in de tijd zijn weergegeven in Figuur 2 voor UV-detectie (220nm en wanneer de concentratie te laag was voor detectie op deze golflengte, zijn de pieken bij 200 nm genomen). De fluorescentie detector was niet operabel op t0-t3, maar de overige waarden (t4-t6) zijn vergeleken met de waarden verkregen met 220 nm ter controle. De waarden zijn gerapporteerd in Appendix III. De eerste orde afbreekbaarheidconstanten zijn berekend middels de "least-square" methode en gerapporteerd in Tabel 2. Tevens is een 95% betrouwbaarheids interval berekend met SPSS versie 12.01.

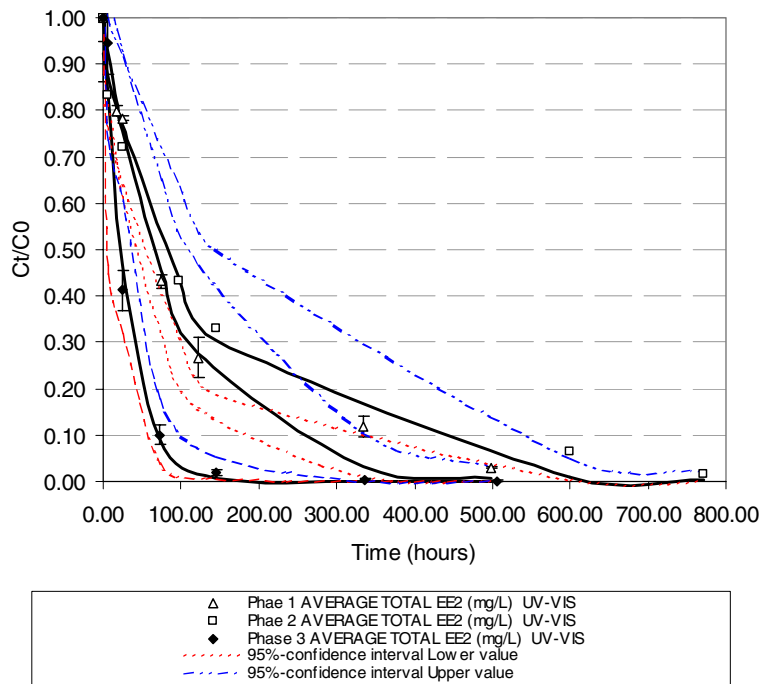
Vergelijking MBR-slib fase 1 en fase 2 met fase 3

In Tabel 2 zijn tevens de omzettingnelheden van het voorgaande experiment vermeld.

FIGUUR 2: RESULTATEN VAN BATCHEXPERIMENT MET MBR-SLIB FASE 3; A: GEMIDDELDE CONCENTRATIE IN TIJD (SLIBFASE+WATERFASE) MET STANDAARDDEVIATIES EN CURV-FIT, EN 95% BETROUWBAARHEIDS INTERVAL. B: EE2 CONCENTRATIE IN DE SLIBFASE, WATERFASE EN TOTALE CONCENTRATIE IN DE TIJD; GEMIDDELDE VAN 2 BATCHES (M1 EN M2) INCLUSIEF STANDAARDDEVIATIES.



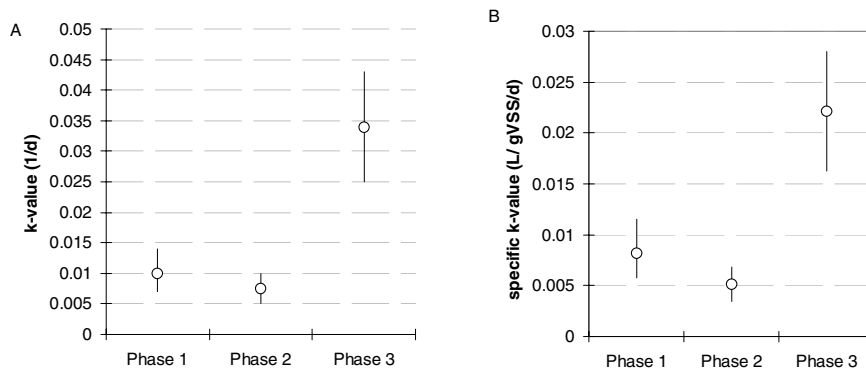
FIGUUR 3: VERGELIJKING MEMBRAANBIOREACTOR-SLIB FASE 1, 2 EN 3, OP BASIS VAN EERSTE ORDE AFBRAAK BIJ EEN BEGINCONCENTRATIE VAN 5MG EE2/L.



TABEL 2: K-WAARDEN, 95% BETROUWBAARHEIDSGRENS, SPECIFIEKE K-WAARDEN EN HALF-LIVES VOOR BATCHEXPERIMENT MET MEMBRAANBIOREACTOR-SLIB GEDURENDE DE DRIE FASEN (INCLUSIEF STANDAARDDEVIATIES).

Fase	k -waarde (d^{-1})	95 % betrouwbaarheids interval k -waarde		specifieke k -waarde (L/gVSS/d)	Halflife (d) /g VSS
		ondergrens	bovengrens		
1	$0,25 \pm 0,005$	0,007	0,014	$0,20 \pm 0,004$	3,5
2	$0,18 \pm 0,01$	0,005	0,01	$0,13 \pm 0,01$	5,3
3	$0,81 \pm 0,02$	0,025	0,043	$0,53 \pm 0,02$	0,85

FIGUUR 4: A. k -WAARDEN EN HET 95% BETROUWBAARHEIDSGRENS. B. SPECIFIEKE k -WAARDEN EN HET 95% BETROUWBAARHEIDSGRENS.



Uit de Figuren 2, 3 en 4 kan gezien worden dat er tussen de eerste twee fasen geen significant verschil aangetoond kan worden in relatie tot de omzettingssnelheden voor EE2. In fase 3 is de omzetting significant hoger, aangezien het 95% betrouwbaarheidsinterval niet overlapt.

Adsorptie van EE2 aan het slib

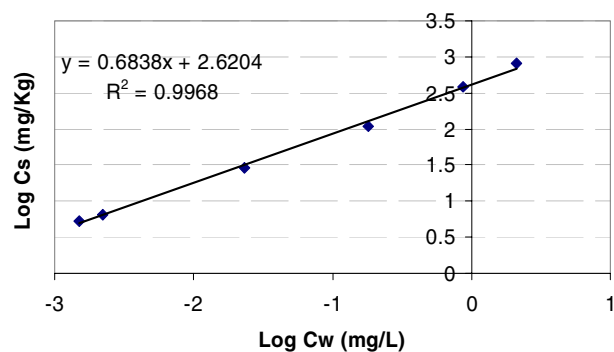
De adsorptie isotherm voor het MBR batch experiment is volgens de Freundlich vergelijking gemaakt. Voor het berekenen van de adsorptie factoren K_f en K_d zijn twee formules bruikbaar. De berekende waarden worden zowel onderling vergeleken als met waarden uit de literatuur. De vergelijkingen zijn hieronder weergegeven (Vergelijking 1 en 2). C_s is de concentratie EE2 geadsorbeerd aan het slib, C_w is de concentratie EE2 in de waterfase, K_f (L/Kg) is de sorptie coëfficiënt en $1/n$ is de sorptie constante. Wanneer $1/n$ gelijk is aan 1, is er sprake van een lineaire relatie waarbij de sorptie coëfficiënt K_d (L/Kg) berekend kan worden.

$$C_s = K_f C_w^{1/n} \quad \text{Vergelijking 1}$$

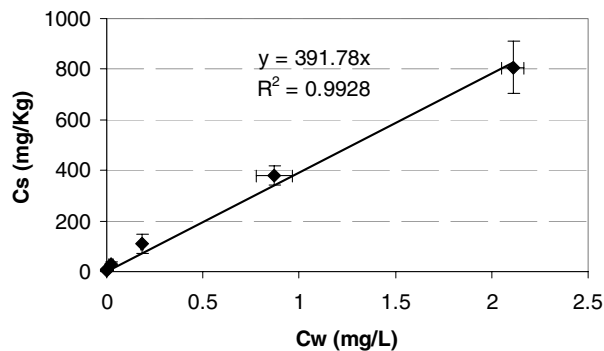
$$C_s = K_d C_w \quad \text{Vergelijking 2}$$

De resultaten voor adsorptie zijn weergegeven in Figuur 5 en 6.

FIGUUR 5: FREUNDLICH ISOTHERM VOOR MEMBRAANBIOREACTOR-SLIB, FASE 3.



FIGUUR 6: VERSIMPELDE FREUNDLICH ISOTHERM.



De adsorptie constanten zijn weergegeven in Tabel 3, waarin tevens constanten uit de literatuur zijn vermeld ter vergelijking.

TABEL 3. KF AND KD WAARDEN VOOR EE2 IN BATCHEXPERIMENTEN MET MEMBRAANBIOREACTOR SLIB, BENNEKOM SLIB EN ENKELE WAARDEN UIT DE LITERATUUR.

Slib	Kf (L/Kg)	Kd (L/Kg)	Referentie
MBR-Leeuwarden (UV-VIS) Fase 1	777	622	Vorige rapport
MBR-Leeuwarden (UV-VIS) Fase 2	650	607	
MBR-Leeuwarden (UV-VIS) Fase 3	417	392	
Actief slib Bennekom Juni/Juli	973	928	
Actief slib Bennekom Juli/Augustus	735	607	
Ega RWZI	267 (257)	436	(Kjølholt et al. 2004)
Lundtofte RWZI	383 (245)	459	
RWZI in Oostenrijk; geïnactiveerd slib (Hg ₂ SO ₄ , 200 g/L)	480	692	(Clara et al. 2004)
RWZI in Oostenrijk; actief slib	480	692	

Uit de tabel is te zien dat er minder EE2 is geadsorbeerd aan het slib dan in de voorgaande fasen. Dit kan te maken hebben met het feit dat de afbraak snelheden significant zijn toegenomen, zodat er minder tijd is voor het bereiken van een maximaal evenwicht met het slib.

5 Gedrag van EE2 in een MBR reactor

Het gedrag van EE2 in de pilot-scale MBR kan worden berekend met behulp van vergelijking 3 in acht genomen, waarbij zowel de adsorptie als de afbraak is meegenomen (Temmink 2001).

$$C_e = \frac{Q_i \cdot C_i}{1 + K_d \cdot X_a \cdot (Q_w + V_a \cdot k \cdot X_a) + Q_i - Q_w} \quad \text{Vergelijking 3}$$

In welke:

Xe: de biomassaconcentratie in het effluent, deze is op 0 g/L gesteld

Xa: de concentratie van de biomassa, we stellen deze gelijk aan de VSS op t=0 van het door het Waterschap aangeleverde slib.

Qw: het debiet van het "waste-sludge" we stellen deze op 0 g/L

Qi: influent debiet (L/d), 8 m³/h=192.000 L/d, maximale capaciteit MBR, tijdens C-bron dosering 4 m³/h.

Kd: adsorptie coëfficiënt verkregen uit het batch experiment

Va: volume van de MBR totaal 34.000 (L), alleen aëroob 17.000 L en anoxisch+ anaëroob: 17.000

k: specifieke afbraakcoëfficiënt, verkregen uit dit experiment (L/ gVSS/d)

Ci= concentratie EE2 in het influent (ng/L), gesteld op 6,35 ng/L, is de gemiddelde gemeten influent concentratie in AWWT influent (Mes et al. 2005), zie Tabel 4.

Ce=concentratie in het effluent (ng/L)

TABEL 4. GEMETEN EE2 WAARDEN IN INFLUENT EN EFFLUENT VAN PRAKTIJKINSTALLATIES BEREKEND MET WAARDEN GEMETEN DOOR (BELFROID ET AL. 1999; BARONTI ET AL. 2000; ADLER 2001; BRUCHET ET AL. 2002; SCHULLERER ET AL. 2002; VETHAAK ET AL. 2002; ANDERSEN ET AL. 2003; CARGOUËT ET AL. 2004) IN (MES ET AL. 2005)

EE2 Metingen in praktijk WWTPs	Influent (ng/L)	effluent (ng/L)
gemiddelde	6,35	1,31
stdev	6,58	1,93
mediaan	3,39	0,66
laagste gemeten waarde	1,50	0,20
hoogste gemeten waarde	26,00	7,50

Het gedrag is zowel berekend op basis van het gehele reactor volume, omdat de anaërobe zone niet anaëroob is (situatie I), als wel een voor het halve reactor volume, waarbij aangenomen is dat er in het anaërobe en anoxische gedeelte alleen adsorptie plaatsvindt volgens vergelijking 4 (situatie II).

$$C_e = \frac{C_a}{1 + K_d \cdot X_a} \quad \text{Vergelijking 4}$$

In welke:

C_a = concentratie EE2 in de tank (ng/L)

Verder is de MBR ook doorgerekend met eerste orde omzettingwaarde uit de literatuur voor MBR slib, uitgevoerd bij een spike concentratie van 100 ng/L, welke 6 ± 1 L/g SS/d bedraagt (Joss et al. 2004). Ook is de berekening nog uitgevoerd met de mediaan waarden van alle gemeten influent concentraties EE2 (C_i), welke 3,39 ng/L bedraagt, zie ook Tabel 4. Omdat de MBR het effluent van de RWZI in Leeuwarden behandelt, is ook de gemiddelde effluent concentratie als C_i gebruikt. Alle berekende effluent concentraties (C_e) zijn weergegeven in Tabel 5.

TABEL 5. RESULTATEN BEREKENINGEN GEDRAG IN MBR.

Parameter	Berekende EE2 concentratie in het effluent van de MBR pilot-plant, C_e (ng/L)	
	Situatie I	Situatie II
$Q=8\text{m}^3/\text{h}$, $k= 0,53$ L/g VSS/d, $C_i=6,35$ ng/L	4,66	2,94
$Q=8\text{m}^3/\text{h}$, $k= 6$ L/g SS/d, $C_i=6,35$ ng/L	1,24	1,14
$Q=4\text{m}^3/\text{h}$, $k= 0,53$ L/g VSS/d, $C_i=6,35$ ng/L	3,68	2,55
$Q=4\text{m}^3/\text{h}$, $k= 6$ L/g SS/d $C_i=6,35$ ng/L	0,69	0,68
$Q=8\text{m}^3/\text{h}$, $k= 0,53$ L/g VSS/d, $C_i=3,39$ ng/L	2,49	1,57
$Q=8\text{m}^3/\text{h}$, $k= 6$ L/g SS/d, $C_i=3,39$ ng/L	0,66	0,61
$Q=8\text{m}^3/\text{h}$, $k= 0,53$ L/g SS/d, $C_i=1,31$ ng/L	0,96	0,61
$Q=8\text{m}^3/\text{h}$, $k= 6$ L/g SS/d, $C_i=1,31$ ng/L	0,26	0,23

Uit Tabel 4 en 5 volgt dat de berekende effluent concentraties nagenoeg gelijk of iets hoger zijn dan de concentraties gemeten in effluenten van praktijk installaties. De verblijftijd in de MBR is veel korter vergeleken met een RWZI, verder wordt deze installatie gebruikt voor het zuiveren van effluent van de RWZI uit Leeuwarden, waardoor de concentraties uiteindelijk lager komen te liggen.

Door de lage hydraulische verblijftijd, kan echter op basis van bovenstaande berekeningen een volledige verwijdering van EE2 niet worden gegarandeerd. The Predicted No Effect Concentratie (PNEC) voor vissen is op 0,1 ng/L gesteld (EA 2002)

6 Conclusies

Het MBR-slib uit de pilot plant in Leeuwarden heeft een hogere afbraak capaciteit voor 17α -ethynylestradiol vergeleken met actief slib uit Bennekom en met het MBR-slib uit fase 1 en 2. De toename van de afbraaksnelheid is significant.

Berekeningen tonen aan dat als de MBR benaderd wordt als een ideaal gemengd systeem, ofwel twee systemen in serie, nog steeds een effluent concentratie boven de Predicted No Effect Concentratie voor vissen berekend wordt.

7 Referenties

Adler P (2001). "Distribution of natural and synthetic estrogenic steroid hormones in water samples from Southern and Middle Germany." *Acta hydrochi. hydrobiol.* 29(4): 227-241.

Andersen H, Siegrist H, Halling-Sorensen B and Ternes TA (2003). "Fate of estrogens in a municipal sewage treatment plant." *Environ. Sci. Technol.* 37(18): 4021-6.

Baronti C, Curini R, D'Ascenzo G, Di-Corcica A, Gentili A and Samperi R (2000). "Monitoring natural and synthetic estrogens at activated sludge sewage treatment plants and in a receiving river water." *Environ. Sci. Technol.* 34(24): 5059-5066.

Belfroid AC, Murk AJ, Voogt P, de, Schäfer AI, Rijs GBJ and Vethaak AD (1999). Endocrine disruptors in water; Pilot inventory on the occurrence of estrogenic substances in watersystems and sewage water in The Netherlands., RIZA Institute for Inland Water Management and Waste Water Treatment, RIKZ Institute for Coastal and Marine Management: 109.

Bruchet A, Prompsy C, Filippi G and Souaki A (2002). "A broad spectrum analytical scheme for the screening of endocrine disruptors (EDs), pharmaceuticals and personal care products in wastewaters and natural waters." *Water Sci. Technol.* 46(3): 97-104.

Cargouët M, D. Perdiz, A M-S, S. Tamisier-Karolak and Levi Y (2004). "Assessment of river contamination by estrogenic compounds in Paris area (France)." *Sci. Total. Environ.* 324: 55-66.

Clara, M., Strenn, B., E, S. and Kreuzinger, N. (2004) Adsorption of bisphenol-A, 17 β -estradiol and 17 α -ethynylestradiol to sewage sludge, *Chemosphere* 56: 843-851

EA (2002). Proposed predicted-no-effect-concentrations (PNECs) for natural and synthetic steroid oestrogens in surface waters. Bristol, Environment Agency.

Joss A, Andersen H, Ternes T, Richle PR and Siegrist H (2004). "Removal of estrogens in municipal wastewater treatment under aerobic and anaerobic conditions: Consequences for plant optimization." *Environ. Sci. Technol.* 38: 3047-3055.

Kjølholt, J., Stuer-Lauridsen, F., Blicher, T.D., Andersen, H.R., Hansen, M., Ingerslev, F. and Halling-Sørensen, B. (2004) Degradation of estrogens in sewage treatment processes Environmental Protection Agency, Denmark.

Mes T. de, Zeeman G and Lettinga G (2005). "Occurrence and fate of estrone, 17 β -estradiol and 17 α -ethynylestradiol in SPTs for domestic wastewater." *Reviews in Environmental Bio/Technology* 4: 275-311.

Schullerer S, Spengler P and Metzger JW (2002). "Influence of different water treatment steps in sewage plant technology on the concentration of estrogens in sewage." Vom Wasser 98: 65-80.

Temmink H (2001). Reliability of models that predict fate of organic trace pollutants in municipal activated sludge plants. Environmental Technology. Wageningen, Wageningen University. PhD.

Vethaak AD, Rijs GBJ, Schrap SM, Ruiter H, Gerritsen A and Lahr J (2002). Estrogens and xenoestrogens in the aquatic environment of the Netherlands; Occurrence, potency and biological effects. Almere, RIZA Institute for Inland Water Management and Waste Water Treatment, RIKZ Institute for Coastal and Marine Management: 292.

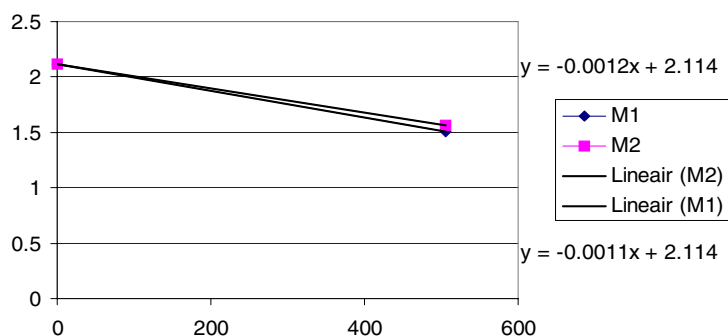
Appendix I Gemeten Milieucondities

Tabel I: Conditie gemeten gedurende het batch experiment.

1	datum	Temperatuur (°C)	redox (mV)	pH	zuurstof (mg/L)	geleidbaarheid (uS/cm)
M1	26/09/2006	20,2	268	7,81	5,63	36,4
	26/09/2006	26,4	251	8,25	4,72	37
	27/09/2006	26,6	250	8,32	6,54	36,6
	29/09/2006	24,4	273	8,41	8,3	35,8
	02/10/2006	25,7	239	8,62	7,45	35,8
	10/10/2006	25	232	8,54	6,73	36,1
	17/10/2006	24,1	219	8,64	7,15	37,3
	2	date	Temperatuur (°C)	redox (mV)	pH	zuurstof (mg/L)
M2	26/09/2006	20,2	268	7,81	5,63	36,4
	26/09/2006	26,9	240	8,55	6,95	36,5
	27/09/2006	27,1	242	8,64	7,26	36,3
	29/09/2006	25,6	269	8,45	8,27	36,6
	02/10/2006	25,7	203	8,7	7,53	38,5
	10/10/2006	25,2	231	8,49	6,47	38,2
	17/10/2006	24,2	223	8,59	7,73	38,6

Appendix II TSS en VSS concentraties

FIGUUR II: ILLUSTREREED HET AANGENOMEN LINEAIRE VERBAND VAN DE AFNAME VAN DE VSS CONCENTRATIE IN DE TIJD.



TABEL II: GEMETEN EN BEREKENDE VSS CONCENTRATIES

Gemeten waarden:		
Tijd (uren)	M1 (g VSS/L)	M2 (g VSS/L)
0,00	2,114	2,114
505,50	1,504	1,564
Berekende waarden:		
Tijd (uren)		
0,00	2,114	2,114
6,50	2,106	2,107
24,00	2,085	2,088
72,00	2,028	2,035
144,75	1,940	1,955
336,75	1,710	1,744
505,50	1,504	1,564

Appendix III Data HPLC EE2 concentraties

samples:	date	time	T (hours)
T0	26/09/2006	10:30	0,00
T1	26/09/2006	17:00	6,50
T2	27/09/2006	10:30	24,00
T3	29/09/2006	10:30	72,00
T4	02/10/2006	11:15	144,75
T5	10/10/2006	11:15	336,75
T6	17/10/2006	12:00	505,50

n.a.: niet aanwezig, nd= niet gedetecteerd, UV-VIS1= 200 nm, UV-VIS2= 220 nm

Sludge from 40 ml sample UV-VIS (DAD) detector																			
sample	T (hours)	VSS (mg/L)			surface UV-VIS1			surface UV-VIS2 M2			UV-VIS1 M1		UV-VIS1 M2		average sludge UV-VIS 1 (mg EE2/L)	stddev			
		M1	M2	total	surface UV-VIS1 M1	surface UV-VIS1 M2	over range	surface UV-VIS2 M2	surface UV-VIS2 M1	over range	conc. EE2 (mg/L)	mg EE2 in 1.5 ml	conc. in sludge (mg EE2/L)	conc. EE2 (mg/L)			mg EE2 in 1.5 ml	conc. in sludge (mg EE2/L)	M1 (mg EE2/g VSS)
T0	0,00	2,114	2,114	2,114	over range	72,280	104,109	over range	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
T1	6,50	2,106	2,107	2,107	over range	46,626	55,754	over range	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
T2	24,00	2,085	2,088	2,088	over range	22,114	25,406	over range	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
T3	72,00	2,028	2,035	2,035	17,444	4,952	8,166	30,253	4,474	0,007	0,168	0,083	7,214	0,011	0,271	0,133	0,213	0,081	0,055
T4	144,75	1,940	1,955	1,955	4,420	1,329	2,000	7,796	1,201	0,002	0,045	0,023	1,859	0,003	0,070	0,036	0,055	0,021	0,013
T5	336,75	1,710	1,744	1,744	1,680	0,369	0,326	2,241	0,321	0,000	0,012	0,007	0,404	0,001	0,015	0,009	0,013	0,003	0,013
T6	505,50	1,504	1,564	1,564	1,160	0,000	0,000	1,248	0,000	0,000	0,000	0,000	0,226	0,000	0,008	0,005	0,008	4E-04	0,008

UV-VIS2													
sample	T (hours)	UV-VIS2 M1			UV-VIS2 M2			UV-VIS2 M1		UV-VIS2 M2		average sludge UV-VIS2 (mg EE2/L)	stddev
		conc. EE2 (mg/L)	mg EE2 in 1.5 ml	conc. in sludge (mg EE2/L)	conc. EE2 (mg/L)	mg EE2 in 1.5 ml	conc. in sludge (mg EE2/L)	conc. EE2 (mg/L)	mg EE2 in 1.5 ml	conc. in sludge (mg EE2/L)	M2 (mg EE2/g VSS)		
T0	0,00	64,078	0,096	2,403	1,137	1,137	92,295	0,138	3,461	1,637	2,932	0,748	
T1	6,50	41,335	0,062	1,550	0,736	0,736	49,427	0,074	1,854	0,880	1,702	0,215	
T2	24,00	19,605	0,029	0,735	0,353	0,353	22,523	0,034	0,845	0,405	0,790	0,077	
T3	72,00	4,474	0,007	0,168	0,083	0,083	7,379	0,011	0,277	0,136	0,222	0,077	
T4	144,75	1,201	0,002	0,045	0,023	0,023	1,807	0,003	0,068	0,035	0,056	0,016	
T5	336,75	0,321	0,000	0,012	0,007	0,007	0,283	0,000	0,011	0,006	0,011	0,001	
T6	505,50	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	

Sludge from 40 ml sample FLU detector							FLU-M1			FLU-M2			average sludge FLU (mg EE2/L)		stdev	
sample	T (hours)	VSS M1 (mg/L)	VSS M2 (mg/L)	surface FLU M1	surface FLU M2	FLU M2	conc. EE2 (mg/L)	mg EE2 in 1,5 ml	conc. in sludge (mg EE2/L)	M1 (mg EE2/g VSS)	conc. EE2 (mg/L)	mg EE2 in 1,5 ml	conc. in sludge (mg EE2/L)	M2 (mg EE2/g VSS)	average sludge FLU (mg EE2/L)	stdev
T0	0,00	2,114	2,114	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
T1	6,50	2,106	2,107	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
T2	24,00	2,085	2,088	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
T3	72,00	2,028	2,035	13,355	22,130	4,411	0,007	0,165	0,082	0,019	7,309	0,011	0,274	0,135	0,220	0,077
T4	144,75	1,940	1,955	2,966	4,993	0,980	0,001	0,037	0,019	0,002	1,649	0,002	0,062	0,032	0,049	0,018
T5	336,75	1,710	1,744	0,238	0,421	0,080	0,000	0,003	0,002	0,002	0,142	0,000	0,005	0,003	0,004	0,002
T6	505,50	1,504	1,564	0,194	0,169	0,066	0,000	0,002	0,002	0,002	0,058	0,000	0,002	0,001	0,002	0,000

Concentraties in de waterfase:

Liquid from 30 ml sample							UV-VIS1 M1		UV-VIS1 M2		average liquid UV-VIS1 (mg EE2/L)				
sample	T (hours)	surface UV-VIS1 M1	surface UV-VIS1 M2	surface UV-VIS2 M1	surface UV-VIS2 M2	UV-VIS1 M1	UV-VIS1 M2	conc. EE2 (mg/L)	mg EE2 in 1,5 ml	conc. in liquid (mg EE2/L)	conc. EE2 (mg/L)	mg EE2 in 1,5 ml	conc. in liquid (mg EE2/L)	average liquid UV-VIS1 (mg EE2/L)	stdev
T0	0,00	over range	over range	over range	21,589	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
T1	6,50	over range	over range	over range	46,681	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
T2	24,00	over range	over range	over range	18,157	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
T3	72,00	15,72	21,486	3,933	4,216	3,6890	0,0055	0,184	5,123	0,008	0,002	0,008	0,256	0,220	0,051
T4	144,75	2,893	4,439	0,360	0,674	0,6898	0,0010	0,034	1,058	0,002	0,002	0,002	0,053	0,044	0,013
T5	336,75	0,464	0,491	nd	nd	0,0836	0,0001	0,004	0,088	0,000	0,000	0,000	0,004	0,004	0,000
T6	505,50	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

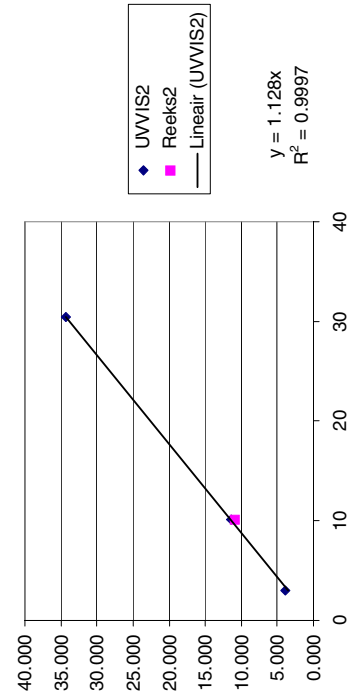
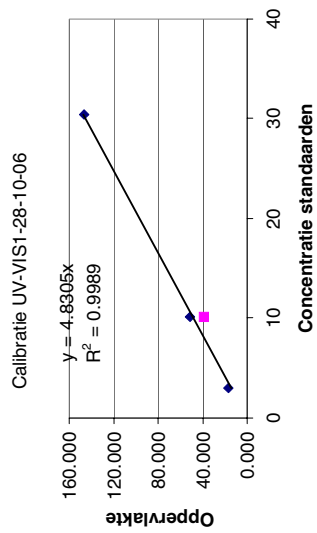
Liquid from 30 ml sample		UV-VIS2 M1		UV-VIS2 M2		average liquid UV-VIS2 (mg EE2/L)		stdev
sample	T (hours)	conc. EE2 (mg/L)	mg EE2 in 1,5 ml	conc. in liquid (mg EE2/L)	conc. EE2 (mg/L)	mg EE2 in 1,5 ml	conc. in liquid (mg EE2/L)	
T0	0,00	24,605	0,037	1,230	19,139	0,029	0,957	1,094
T1	6,50	41,384	0,062	2,069	43,036	0,065	2,152	2,111
T2	24,00	16,097	0,024	0,805	18,729	0,028	0,936	0,871
T3	72,00	3,554	0,005	0,178	3,737	0,006	0,187	0,182
T4	144,75	0,325	0,000	0,016	0,597	0,001	0,030	0,023
T5	336,75	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
T6	505,50	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

Liquid from 30 ml sample FLU detector		FLU-M1		FLU-M2		average sludge FLU (mg EE2/L)		stdev
surface FLU M1	surface FLU M2	conc. EE2 (mg/L)	mg EE2 in 1,5 ml	conc. in liquid (mg EE2/L)	conc. EE2 (mg/L)	mg EE2 in 1,5 ml	conc. in liquid (mg EE2/L)	
n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
8,391	13,001	2,771	0,004	0,139	4,294	0,006	0,215	0,054
0,961	2,209	0,317	0,000	0,016	0,730	0,001	0,036	0,015
0,053	0,064	0,018	0,000	0,001	0,021	0,000	0,001	0,000
nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

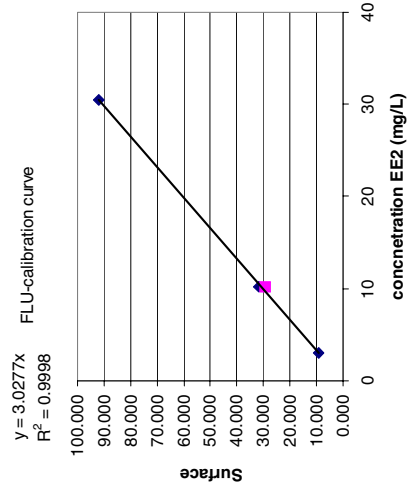
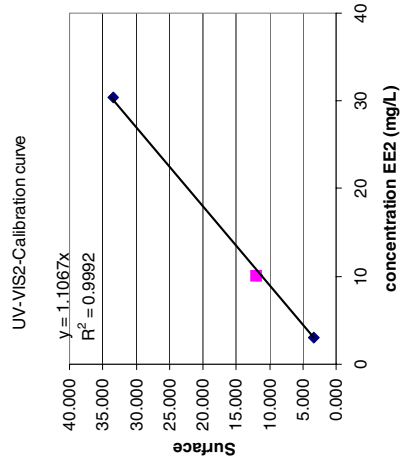
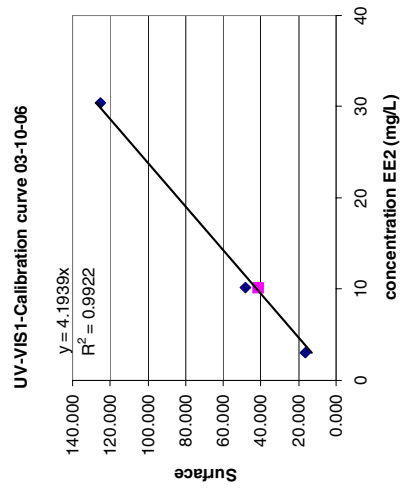
Totaal concentraties en curve fit

sample	T (hours)	TOTAL EE2 (mg/L) UV-VIS	TOTAL EE2 (mg/L) M1	TOTAL EE2 (mg/L) M2 UV-VIS	TOTAL EE2 (mg/L)	AVERAGE TOTAL EE2 (mg/L) UV-VIS	STDEV	TOTAL EE2 (mg/L) M1 FLU	TOTAL EE2 (mg/L) M2 FLU	TOTAL EE2 (mg/L) AVERAGE TOTAL EE2 (mg/L) FLU	STDEV	Calculated M1	(B-Y)^2	Calc M2 UV-VIS	(B-Y)^2
T0	0,00	3,633	3,633	4,418	4,026	0,555	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	3,910	0,076	4,597	0,032
T1	6,50	3,619	3,619	4,005	3,812	0,273	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	3,151	0,219	3,670	0,112
T2	24,00	1,540	1,540	1,781	1,661	0,170	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	1,762	0,049	2,002	0,049
T3	72,00	0,345	0,345	0,464	0,405	0,084	0,304	0,489	0,396	0,131	0,131	0,358	0,000	0,379	0,007
T4	144,75	0,061	0,061	0,098	0,079	0,026	0,053	0,098	0,075	0,032	0,032	0,032	0,001	0,031	0,005
T5	336,75	0,016	0,016	0,020	0,018	0,003	0,004	0,006	0,005	0,002	0,002	5,455E-05	2,393E-04	3,941E-05	3,807E-04
T6	505,50	0,008	0,008	0,002	0,005	0,004	0,002	0,002	0,002	0,002	0,000	2,012E-07	6,218E-05	1,139E-07	6,169E-06
												som	0,346661	som	0,205028

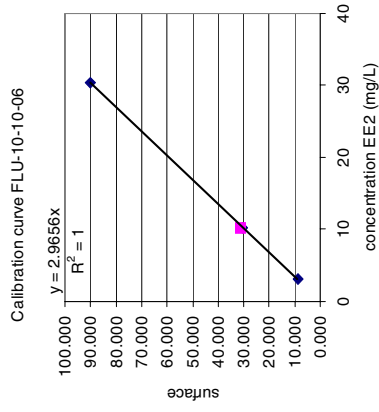
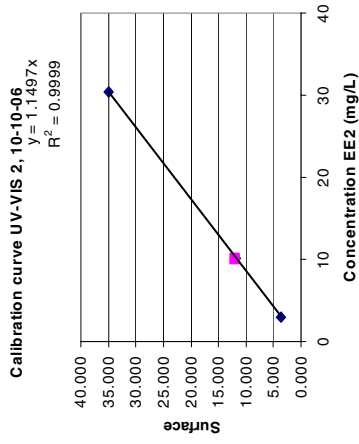
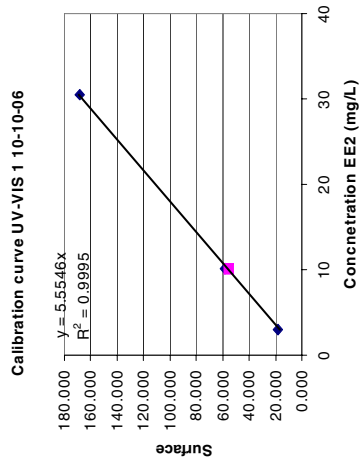
Standaarden/Calibratie -curven
T0-T3



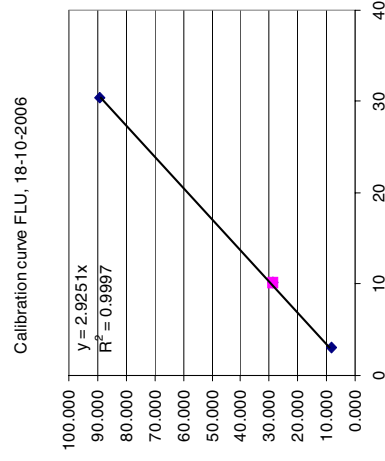
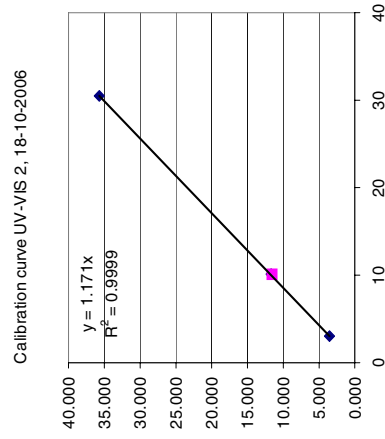
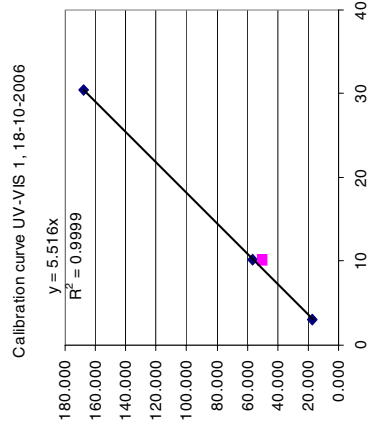
T4



T5



T6



BIJLAGE E:

TOTAAL OVERZICHT HORMOONMETINGEN VAN INFLUENT EN EFFLUENT NAGESCHAKELDE MBR EN ZANDFILTER

	July 14, 2004			July 28, 2004			August 9, 2004			April 13, 2005			October 4, 2006			December 13, 2006			December 20, 2006		
	Influent MBR (ng/l)	Effluent MBR (ng/l)	Removal capacity (%)	Influent MBR (ng/l)	Effluent MBR (ng/l)	Removal capacity (%)	Influent MBR (ng/l)	Effluent MBR (ng/l)	Removal capacity (%)	Influent MBR (ng/l)	Effluent MBR (ng/l)	Removal capacity (%)	Influent MBR (ng/l)	Effluent MBR (ng/l)	Removal capacity (%)	Influent MBR (ng/l)	Effluent MBR (ng/l)	Removal capacity (%)	Influent MBR (ng/l)	Effluent MBR (ng/l)	Removal capacity (%)
Bisphenol A	18	12	33%	22	<8,3	>62%	49	94	-92%												
17 α -Estradiol	<0,6	<0,6	-	<1	<1	-	<1	<2	-												
Oestron	2,9	<0,6	>79%	1,3	<1	>23%	<1	<2	-												
17 β -Estradiol	<0,6	<0,6	-	<1	<1	-	<1	<2	-												
Mestranol	<1,1	<1,2	-	<2	<2,1	-	-	-	-												
Progesteron																					
Ethinylestradiol	<1,1	<1,2	-	<3,1	<3,1	-	<1	<2	-												
EEQ ⁽¹⁾ (ER-Calux)	0,93	0,06	94%	0,73	0,1	86%	0,43	0,09	79%												
(1) EEQ = 17 β -oestradiol equivalents																					
influent RWZI Lwarden 3,878											influent RWZI Lwarden 34,7										
		April 13, 2005																			
		Influent ZF (ng/l)	Effluent ZF (ng/l)	Removal capacity (%)																	
Bisphenol A		49	150	-206%																	
a-Estradiol				-																	
Estron				-50																	
b-Estradiol				-																	
Mestranol				-																	
Progesteron				-10																	
Ethinylestradiol				-500																	
EEQ ⁽¹⁾ (ER-Calux)		0,43	0,2	53%																	

NB. ER-Calux metingen zijn afkomstig van Biodetection systems. Overige zwart gekleurde waarden zijn analysegegevens afkomstig van Aquasense. De blauw gekleurde waarden zijn afkomstig van analyses door Omegam.

BIJLAGE F:

MICROVERONTREINIGING GEMETEN IN INFLUENT EN EFFLUENT VAN NAGESCHAKELDE MBR

MTR waarde	KRW norm gem./mac	Aantal influent > detectie- grens	Aantal influent metingen	Gemiddelde		Gemiddelde effluent MBR	Gemiddelde influent MBR	%	19-jul-04		25-jul-04		9-aug-04		13-apr-05		4-okt-06			
				influent MBR	effluent MBR				influent MBR	effluent MBR	influent MBR	effluent MBR	influent MBR	effluent MBR	influent MBR	effluent MBR				
Datum monsternamen																				
Neerslag (mm)																				
slibgehalte circuit straat 1 (gDS/l)																				
Temperatuur water straat 1 (°C)																				
Dobriet RWZI (m³/dag vorige dag)																				
Dobriet RWZI (m³/dag op meetdag)																				
Reyuremercijden																				
Duiron	0,43	0,2 / 1,8	3	2	0,0695	0,0615	12%	0,088	0,058	15%	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,071	0,085	8%	<0,04	<0,04	
Organische fosfor and organische stikstof peestiden																				
Diazion (µg/l)	0,037		6	1	0,08	0,06	25%	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,08	0,06	25%	<0,1	<0,03	<0,03	
Carbendaim (ng/l)			5	5	14,1	11,28	20%				5,5	9,2	-67%	11	7	36%	15	21	40%	
Furalayl (ng/l)			6	3	1,83	2,15	-17%	<0,02	<0,02	<0,02	1,1	1,5	-36%	3,1	2,8	10%	<2	<2	<2	
Imidodoprid (ng/l)			5	5	24,00	31,00	-29%				1,3	2,2	-69%	3,2	3,0	46	-53%	21	29	-38%
Simazine (ng/l)	140	1000 / 4000	6	3	16,00	18,50	-16%	<0,2	<0,2	<0,2	27	25	7%	11	<10	<0,2	<0,2	10	12	-20%
Diethyltolamide (DEET) (µg/l)			1	1	0,06	<0,02	>66%				18	15	17%	<5	<5	<5	<10	<10	<10	
Propoer (ng/l)			5	1	18,00	15,00	17%				2,3	1,6	30%	<1	<1	<1	<2	<2	2	
Metaxachloor (ng/l)			6	2	2,15	1,85	14%	<0,06	<0,06	<0,06	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	
Vuichtige organische halogenen (µg/l)																				
Chloroform (trichloormethaan)	590	2,5 / 9n	3	1	0,03	0,03	-11%	0,028	0,031	-11%	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,06	<0,06	<0,06	<0,08	<0,08	
Tetrachloroethen	330	12 / 9n	3	1	0,10	<0,1	>90%	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,007	<0,007	<0,007	<0,07	<0,05	
Organische Sulfiden (µg/l)			3	1	0,62	0,41	34%	0,62	0,41	34%					<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,5	
Kontstoffulfide	21		3	1	0,02	0,02	0%	0,02	0,02	0%					<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	
Dimethylsulfide			3	1	0,04	<0,02	>50%	0,04	<0,02	<0,02					<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	
Tribiele			2	1	0,13	<0,02	>85%	0,13	<0,02	<0,02					<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	
Nicotine			3	1	<0,1	0,11	>450%	<0,02	0,11	>450%					<0,02	<0,02	<0,02	<0,01	<0,01	
Caffeine			3	3	0,04	<0,34	>48%	0,37	0,26	30%					0,26	<0,05	1,3	<0,07	<0,07	
Copectan-3-on			3	3	2,67	0,13	>61%	1,5	<0,6	>60%					<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	
Cholesterol			3	1	0,46	0,14	70%	0,46	0,14	70%					<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	
Dihydrocholesterol			3	1	0,46	0,14	70%	0,46	0,14	70%					<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	
Fetaten (µg/l)																				
Benzylbutylfalaat	6		5	1	0,60	0,60	0%	<0,02	<0,02	<0,02	<0,2	<0,2	<0,2	0,6	0,6	0%	<0,2	<0,2	<0,2	
Diethylhexylfalaat (DEHP)	-	1,3 / 9n	5	3	1,67	4,67	-180%	1	4	<1	<2	<2	<2	2	2	0%	<2	<2	<2	
Dibutylfalaat	2		6	2	0,75	0,30	>65%	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	1	<0,1	0,5	0,3	49%	<0,2	
Diethylfalaat	30		6	2	0,40	0,45	-25%	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	0,6	0,6	0%	0,2	0,3	-59%	
Dihexylfalaat	0,9		5	1	1,00	1,00	0%	<0,2	<0,2	<0,2	<2	<2	<2	1	1	0%	<2,5	<2,5	<0,04	
Di-n-octylfalaat	0,3		6	2	0,30	0,43	-29%	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	0,5	0,6	-20%	0,1	0,4	<0,06	
Zware metalen (µg/l)																				
Aluminium			2	2	32,5	<20	>38%	39	<20	<20	<0,2	<0,2	<0,2	26	<20	<20	<0,2	<0,2	<0,2	
Arsen	25		1	1	1,8	1,1	39%	1,8	1,1	39%										
Barium	220		2	2	4,6	3,6	22%	4,5	2,7	40%										
Cadmium	0,4	0,08 / 0,45	1	0			<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	3,2	3	6%	3	6%	<0,2	
Chroom	8,7		2	2	2,45	2,25	8%	1,7	1,5	12%				1,40	4,7	66%	9,1	6,5	29%	
Zijer			2	2	18,5	4,7	60%	9,7	<20	<20										
Koper	1,5		2	2	16,05	6,6	59%	23	6,7	71%										
Kwik			1	0			<0,02	<0,02	<0,02	<0,02										
Loed	11	0,05 / 0,07	2	1	6,1	10	-64%	6,1	10	-64%				<5	<5	<5	<5	<5	<5	
Mangaan		7,2 / 9n	2	2	31,5	9,2	71%	32	9,2	71%				31	<2	<2	<2	<2	<2	
Nikkel	5,1	20 / 9n	2	0			<5	<5	<5	<5				<5	<5	<5	<5	<5	<5	
Silicium (µg/l)			2	2	9	9,35	-6%	6	6,7	-12%				12	12	0%	12	12	0%	
Zink	9,4		2	2	39	22,5	42%	41	22	46%				37	23	38%	37	23	38%	

stowa

STICHTING
TOEGEPAST ONDERZOEK WATERBEHEER

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

