



Ministerie van Infrastructuur
en Waterstaat

stowa

PILOTONDERZOEK 03-STEP



RAPPORT

2023
43

PILOTONDERZOEK 03-STEP

RAPPORT

2023

43

ISBN 978.94.6479.044.3



stowa@stowa.nl www.stowa.nl

TEL 033 460 32 00

Stationsplein 89 3818 LE Amersfoort

POSTBUS 2180 3800 CD AMERSFOORT

Publicaties van de STOWA kunt u bestellen op www.stowa.nl

COLOFON

UITGAVE Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer
Postbus 2180
3800 CD Amersfoort

PROJECTUITVOERING

Veerle Luimstra - Witteveen+Bos
Tiza Spit - Witteveen+Bos
Manon Bechger - Waternet
René van der Aa - Waternet
Christa Morgenschweis - Waternet
Tuur van den Eijnde - Nijhuis Saur Industries
Ron van Oost - Waternet
Jan Peter van der Hoek - Waternet / TU Delft
Jantien Foekema - Norit Activated Carbon
Coen de Jong - Witteveen +Bos
Eddie Broeders - Nijhuis Saur Industries
Freek Kramer - Witteveen+Bos

BEGELEIDINGSCOMMISSIE

Judith Kloosterman-Greftenhuis - Waterschap Vechtstromen
Alexandra Deeke - Waterschap de Dommel
Philip Schyns - Waterschap Rijn en IJssel
Miriam Bakke - Waterschap Vallei en Veluwe
Jantien Foekem - Norit
Joost van den Bul - TAUW
Astrid Mous - WLN
Hans Wouters - Brightwork
Annette Kramer - Brightwork
Gerard Rijs - RWS-WVL
Mirabella Mulder - Mirabella Mulder Waste Water Management
Cora Uijterlinde - STOWA

VORMGEVING Buro Vormvast
STOWA STOWA 2023-43
ISBN 978.94.6479.044.3

Copyright Teksten en figuren uit dit rapport mogen alleen worden overgenomen met bronvermelding.
Disclaimer Deze uitgave is met de grootst mogelijke zorg samengesteld. Niettemin aanvaarden de auteurs en de uitgever geen enkele aansprakelijkheid voor mogelijke onjuistheden of eventuele gevolgen door toepassing van de inhoud van dit rapport.

TEN GELEIDE

O3-STEP FILTER: RESULTATEN PILOTONDERZOEK LATEN ZIEN DAT HET CONCEPT WERKT

In dit rapport worden de resultaten van het pilotonderzoek O3-STEP® filter op de rwzi Horstermeer besproken. In het anderhalf jaar durende onderzoek is aangetoond dat de verwijdering van microverontreinigingen samen met vergaande nutriëntenverwijdering (N en P) door twee achter elkaar geschakelde bewezen technieken, namelijk ozonoxidatie en actiefkoolfiltratie, mogelijk is. Daarnaast resulteert deze techniekcombinatie in zeer lage bromaatconcentraties in het effluent.

De actuele technische, maatschappelijke en bestuurlijke aandacht voor de aanwezigheid van geneesmiddelen en andere (organische) microverontreinigingen in oppervlaktewater, grondwater en drinkwater vraagt naast bronmaatregelen om extra stappen op rwzi's in Nederland. Vanuit de ketenaanpak medicijnresten uit water is o.a. het innovatieprogramma microverontreinigingen uit rwzi-afvalwater (IPMV) in het leven geroepen, waar het voorliggend onderzoek onderdeel van is. Daarnaast is er in Nederland een grote behoefte om de waterkwaliteit van de ontvangende oppervlaktewateren te verbeteren om de KRW-doelen te kunnen bereiken. Het onderzochte O3-STEP filter verwijdert naast medicijnresten ook vergaand stikstof, fosfor en zwevend stof. Hiermee geeft de onderzochte technologie invulling aan de doelstellingen van de waterschappen in Nederland.

In 2018 is op laboratoriumschaal de haalbaarheid aangetoond van het O3-STEP filter (fase I). Vervolgens is op basis van de resultaten van dit onderzoek de technische en financiële haalbaarheid geëvalueerd (fase II). Aansluitend is in de periode van juli 2021 tot oktober 2022 onderzoek op semi-praktijkschaal uitgevoerd (fase III, voorliggend onderzoek).

Door de combinatie van ozon en actiefkool kan een hoger en breder verwijderingsrendement van microverontreinigingen worden behaald dan met de afzonderlijke technieken. Bovendien kan door de toevoeging van ozon de standtijd van het toegepaste actiefkool substantieel worden verhoogd ten opzichte van het 1-STEP filter (alleen granulair actiefkool met nutriëntenverwijdering). Daarnaast kunnen de risico's van bromaatvorming na ozonoxidatie worden beperkt in het O3-STEP filter, zowel door de toepassing van verlaagde ozonconcentraties als de mogelijke biologische afbraak van bromaat. Ook kon worden aangetoond dat de CO₂-footprint en kostenindicatie van het O3-STEP filter uitkomen op hetzelfde niveau (als niet iets beter) als ozon+zandfiltratie of GAK-filtratie.

Niet alle onderzoeksvragen konden diepgaand beantwoord worden; daarom bevelen we aan in de full-scale toepassing (die ondertussen op rwzi Horstermeer in aanbouw is) verder onderzoek te doen naar de optimale standtijd van het GAK (een verlenging hiervan resulteert in lagere operationele kosten en een kleinere CO₂-footprint) en het mogelijk optreden van ammoniumverwijdering in het filter. Een verder aandachtspunt is de mate waarin biofilmvorming op de GAK-korrels effect heeft op reactivatie van het actiefkool.

Het onderzoek is gefinancierd door Waterschap Amstel, Gooi en Vecht met een financiële bijdrage vanuit het Ministerie van Infrastructuur en Waterstaat.

Joost Buntsma
Directeur STOWA

SAMENVATTING

Het O3-STEP® filter is een veelbelovend concept om op rioolwaterzuiveringsinstallaties (rwzi's) in één compact systeem nutriënten, zwevende stof én microverontreinigingen vergaand te verwijderen. Het O3-STEP filter is een doorontwikkeling van de bestaande 1-STEP® filter technologie, waar nazuivering via vastbedfiltratie met granulair actiefkool als filter- en adsorptiemedium plaatsvindt. In het 1-STEP filter vinden verschillende processen plaats: adsorptie aan het GAK, biologische afbraak, denitrificatie, fosfaatverwijdering door coagulatie en flocculatie, en filtratie.

Op rwzi Horstermeer is het succes van het 1-STEP filter al in de praktijk aangetoond voor de verwijdering van nutriënten, maar bleek ook dat de verwijdering van microverontreinigingen na 15.000-20.000 bedvolumes sterk afneemt als gevolg van de maximale belading van het granulair actiefkool. Bij het O3-STEP filter is voorafgaand aan het 1-STEP filter een ozonisatiestap toegevoegd om organische (micro-) verontreinigingen, o.a. medicijnresten, gedeeltelijk te oxideren. Hierdoor wordt een breder scala van de aanwezige microverontreinigingen afgebroken en de standtijd van granulair actiefkool aanzienlijk verlengd.

Dit rapport beschrijft het pilotonderzoek op rwzi Horstermeer, waarbij het O3-STEP filter op pilotschaal onderzocht is. Het onderzoek is uitgevoerd als onderdeel van het innovatieprogramma microverontreinigingen uit rwzi-afvalwater (IPMV) in opdracht van het Waterschap Amstel Gooi en Vecht (AGV).

De pilotinstallatie heeft anderhalf jaar op rwzi Horstermeer gedraaid en heeft het gezuiverde afvalwater afkomstig van de afloop nabezinktanks behandeld. De ozoninstallatie is uitgelegd voor 5 m³/u en een verblijftijd in de ozoncontacttank van 35 minuten. De ozon is door middel van een injector in de toevoerleiding gevoegd met een dosering van 0,4 g O₃/g DOC. Het geozoniseerde water is vervolgens naar het 1-STEP filter gepompt. Het 1-STEP filter is gebouwd om 3 m³/u te kunnen verwerken, met zowel water- als lucht-terugspoeling, een bedhoogte van 2,2 meter en een Empty Bed Contact Time (EBCT) van 17 minuten. Voor de stikstofverwijdering (denitrificatie) is methanol en voor de fosforverwijdering een coagulant (aluminiumchloride) in de toevoerleiding naar het filter gedoseerd.

Het pilotonderzoek is in drie fases uitgevoerd. De eerste fase is gebruikt om vaste instellingen te bepalen voor de duurtestfase. Tijdens de tweede fase, de duurtest, is lange-termijn-onderzoek uitgevoerd gedurende een jaar om vast te stellen wat het effect van een vaste ozondosering is op de standtijd en verwijderingsrendementen ten opzichte van het full-scale 1-STEP filter zonder ozonisatiestap. Na afloop van de duurtestfase is een extra onderzoek uitgevoerd naar de vorming van bromaat als gevolg van ozonisatie en de mogelijke afbraak van deze zorgwekkende stof in het O3-STEP filter. Hiertoe zijn verschillende bromideconcentraties toegevoegd aan de toevoer van de pilotinstallatie en is onderzocht wat het effect is van deze hogere ingangconcentraties.

Voorafgaand aan het pilotonderzoek zijn verschillende doelstellingen vastgelegd, vanuit het IPMV, het Waterschap AGV en het voorafgaande haalbaarheidsonderzoek:

- minimaal 50 % verlaging van het ecotoxicologisch effect van het rwzi-effluent;
- terwijl STOWA een overall verwijderingsrendement over de rwzi en nabehandeling van 70 % hanteert, is voor de pilot beoogd minimaal 80 % verwijdering van gidsstoffen te behalen (gemiddelde van de 7 best verwijderbare stoffen vanuit 11 gidsstoffen volgens richtlijnen van het IPMV);
- stikstof- en fosforverwijdering in het O3-STEP filter minstens zo effectief als in het full-scale 1-STEP filter ($< 2,2$ mg N/l, $< 0,15$ mg P-totaal/l, $< 0,05$ mg PO_4 -P/l);
- verlaging van zwevende stof minstens zo effectief als in het full-scale 1-STEP filter (< 5 mg/l);
- realiseren van een standtijd van tenminste 35.000 bedvolumes (verdubbeling van de standtijd).

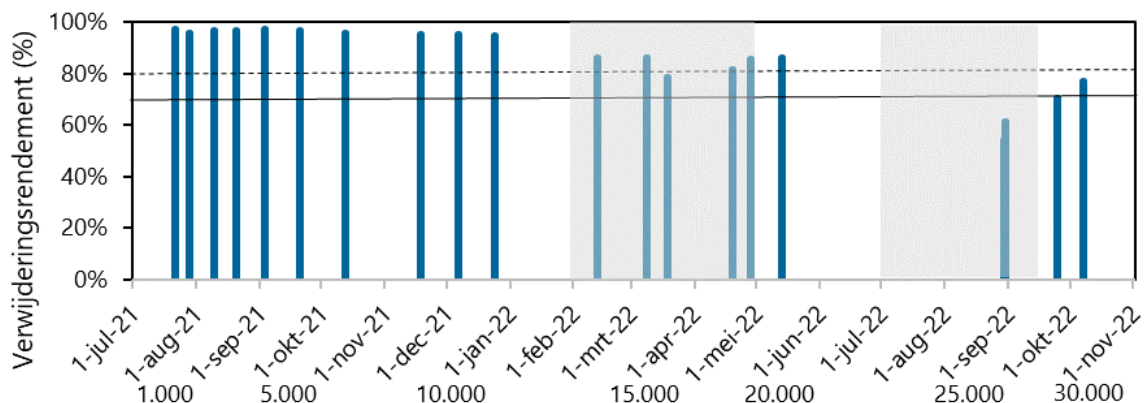
Naast deze doelen zijn ook de volgende punten onderzocht: energie- en chemicaliënverbruik, operationele kosten, de mogelijke vorming van ongewenste nevenproducten en additionele verbeteringen in waterkwaliteit.

Het verwijderingsrendement van de gidsstoffen is bepaald middels laboratoriumanalyses, waarbij bemonsterd is in het rwzi-influent, toevoer ozonisatie (afloop nabezinktank van de rwzi), toevoer GAK-filter (1-STEP) en na het GAK-filter.

RESULTATEN

Het pilotonderzoek heeft laten zien dat de pilotinstallatie (exclusief rwzi), bij een ozon dosering van $0,4$ g O_3 /g DOC, een gemiddeld verwijderingsrendement (7 best verwijderbare van de 11 gidsstoffen) van minimaal 80 % behoudt tot in elk geval 20.600 bedvolumes (afbeelding 1). In de tijd hierna zijn er helaas technische problemen geweest met de pilotinstallatie waardoor tijdelijk geen ozon gedoseerd is. Na reparatie is er weer ozon gedoseerd, en steeg het verwijderingsrendement weer.

AFBEELDING 1 VERWIJDERINGSEFFICIËNTIE VAN DE 7 BEST VERWIJDERBARE VAN DE 11 ORGANISCHE MICROVERONTREINIGINGEN (VOLGENS DE NEDERLANDSE STANDAARDMETHODEN VOOR MONSTERNAME EN ANALYSE VAN MICROVERONTREINIGINGEN) IN DE O3-STEP FILTERPILOT EXCLUSIEF RWZI. HET GETAL ONDER DE DATA GEEFT DE BEHANDELDE BEDVOLUMES WEER. DE GRIJZE VAKKEN GEVEN AAN IN WELKE PERIODES GEEN OF MINDER OZON IS GEDOSEERD



Door technische problemen zijn de in dit onderzoek de gewenste 35.000 bedvolumes niet gehaald. Om alsnog te kunnen vergelijken met andere technologieën en de resultaten goed te kunnen interpreteren, zijn modelberekeningen uitgevoerd om de haalbare standtijd van een full-scale O3-STEP filter te bepalen. Bij 80 % verwijdering van microverontreinigingen door de nageschakelde O3-STEP installatie ligt de berekende standtijd tussen 25.000 bedvolumes (worst case) en 47.000 bedvolumes (best guess). Dit is in lijn met de doelstelling van 35.000 bedvolumes. Naast het hoge verwijderingsrendement is ook een brede groep microverontreinigingen verwijderd doordat in het O3-STEP filter verschillende verwijderingsmechanismen worden gecombineerd (ozonisatie, coagulatie, adsorptie, biologische afbraak, filtratie).

Onderzoek naar ecotoxicologische effecten met behulp van acht bioassays laat zien dat het O3-STEP filter zorgt voor een verlaging van het negatieve effect. Het O3-STEP filter zorgt voor een verlaging van ca. 50 % van de SIMONI Risico Indicatie (SRI), waarmee een eerste indruk van de reductie in overall toxiciteit van het mengsel aan organische microverontreinigingen is verkregen.

Hoewel het IPMV voornamelijk gericht is op medicijnrestenverwijdering, is de doelstelling van AGV om ook de verregaande nutriëntenverwijdering te bewerkstelligen in het O3-STEP filter. Door chemicaliëndosering is het binnen hetzelfde systeem ook mogelijk gebleken om nutriënten tot lage concentraties te verwijderen. De O3-STEP filterpilot heeft nog betere effecten in nutriëntenverwijdering behaald dan het fullscale 1-STEP filter in dezelfde periode. Een opvallend resultaat is dat het tijdens ozonisatie gevormde bromaat (tot 2,5 µg/l) in het 1-STEP filter afneemt tot onder de detectielimiet (<0,5 µg/l), mogelijk door biologische afbraak. In het filtraat van de O3-STEP filterpilot blijft de bromaatconcentratie daarmee ruim onder de door het RIVM gestelde kwaliteitsnorm van 1 µg/l.

De kosten en CO₂-footprint van het O3-STEP filter zijn berekend voor een standaard zuivering van 100.000 i.e., en vergeleken met referentietechnologieën vanuit het IPMV. Het bedrijven van een O3-STEP filter is geraamd op EUR 0,15/m³ zonder nutriëntenverwijdering. De CO₂-footprint van een O3-STEPfilter voor 100.000 i.e. is geraamd op 2.132 ton CO₂ per jaar, of 162 g CO₂/m³.

Deze berekeningen gaan uit van een standtijd van het actiefkool van 35.000 bedvolumes. Bij een afname of toename van de standtijd zullen de operationele kosten en CO₂ footprint respectievelijk stijgen en dalen.

TABEL 1 VERGELIJKING VAN CO₂-FOOTPRINT, KOSTEN EN VERWIJDERINGSRENDEMENT TUSSEN HET O3-STEP FILTER EN DE VERSCHILLENDE REFERENTIE TECHNOLOGIEËN

	Eenheid	PACAS	Ozon+ZF	GAK	O3-STEP alleen micro's	O3-STEP inclusief nutriënten
CO ₂ -footprint	kg CO ₂ /behandelde m ³	122	128	325	162	210
CO ₂ -footprint	ton CO ₂ /jaar	2.198	1.953	3.009	2.132	2.390
Kosten	EUR/m ³	0,05	0,17	0,26	0,15	0,17
Verwijderings-rendement gidsstoffen ^b	% ^b	70-75	80-85	80-85	80 ^a	80 ^a

^a Afhankelijk van regeneratiefrequentie van het GAK en de specifieke ozondosering is een hoger rendement haalbaar, echter veranderen dan ook kosten en CO₂-footprint. In de berekeningen in dit rapport is uitgegaan van een ozondosering van 0,4 g O₃/g DOC en 35.000 bedvolumes.

^b Verwijderingsrendement bepaald volgens methode IPMV: minimaal 7 van de 11 gidsstoffen: benzotriazool, carbamazepine, diclofenac, irbesartan, gabapentine, metoprolol, hydrochloorthiazide, mengsel van 4- en 5-methylbenzotriazool, sotalol, trimethoprim en venlafaxine in elk 24u of 48u debiets- of tijdsproportioneel monster, waarbij rekening is gehouden met verblijftijd van het water in de rioolwaterzuivering. Hierbij is het rendement bepaald op basis van het totale effluent (nageschakelde behandeling inclusief bypass) ten opzichte van het influent van de rwzi.

CONCLUSIE

Het O3-STEP filter voldoet aan alle gestelde doelen voor het onderzoek, zowel voor de verwijdering van microverontreinigingen als de vergaande stikstof- en fosforverwijdering. Hiermee is deze techniek goed inzetbaar bij verschillende rwzi's om bij te dragen aan het behalen van de KRW-doelen. Door de combinatie van ozon en actiefkool kan een hoger en breder verwijderingsrendement van microverontreinigingen worden behaald dan met de afzonderlijke technieken (door de combinatie van ozonisatie, coagulatie, adsorptie, biologische afbraak, filtratie). Tot slot kunnen de risico's van bromaatvorming na ozonoxidatie worden beperkt door het 1-STEP filter, zowel door de verlaagde benodigde ozonconcentraties als de mogelijke biologische afbraak van bromaat. Het onderzoek laat zien dat in het GAK-filter bromaat wordt verwijderd tot onder de detectielimiet.

SUMMARY

The O3-STEP® filter is a promising concept for the removal of nutrients, suspended solids, and micropollutants from the effluent of wastewater treatment plants (WWTPs) in one compact system. The O3-STEP filter is an extension of the existing 1-STEP® filter technology, a method for effluent polishing using fixed-bed filtration with granular activated carbon (GAC) as the filter and adsorption medium. Various processes take place in the 1-STEP filter: adsorption to the GAC, biological degradation, denitrification, phosphate removal through coagulation and flocculation, and filtration.

The success of the 1-STEP filter has already been demonstrated in practice at WWTP Horstermeer. However, previous results showed that removal of micropollutants decreases strongly after 15,000-20,000 bed volumes as a result of the saturation of the GAC. In the O3-STEP filter, an ozonation step has been added preceding the 1-STEP filter, to partially oxidize organic (micro) pollutants, including pharmaceutical residues. As a result, a wider range of the micropollutants present is degraded and the lifetime of the activated carbon is extended considerably.

This report describes the pilot study at WWTP Horstermeer, in which the O3-STEP filter was researched on a pilot scale. The research was carried out as part of The Innovation Program for Micropollutants in WWTP Effluent (in Dutch, *het innovatieprogramma microverontreinigen uit rwzi-afvalwater, or IPMV*), commissioned by the water board Amstel, Gooi en Vecht (AGV).

The pilot installation has operated at WWTP Horstermeer for a year and a half, treating the effluent from the final settling tanks. The ozone installation is designed to treat 5 m³/hour using a retention time of 35 minutes in the ozone contact tank. Ozone was introduced into the supply line by means of an injector at a dosage of 0.4 g O₃/g DOC. The ozonated water was then pumped to the 1-STEP filter. The 1-STEP filter is designed to treat 3 m³/hour, using both water and air backwashing, with a bed height of 2.2 meters and an Empty Bed Contact Time (EBCT) of 17 minutes. Methanol was dosed for nitrogen removal (denitrification), and aluminum chloride was dosed as a coagulant for phosphorus removal. Both were dosed into the feed line to the filter.

The pilot study was performed in three phases. The first phase aimed to determine the settings to apply in the long-term study. The second phase, the long-term study, lasted one year and aimed to determine the effect of a set ozone dosage on the GAC lifetime and removal efficiencies in comparison to the full-scale 1-STEP filter without ozonation. After the long-term study, additional tests were performed to investigate bromate formation during ozonation, as well as the possible degradation of this compound of concern within the O3-STEP filter. To this end, various bromide concentrations were added to the pilot inflow to assess the effect of these higher input concentrations.

Prior to the pilot study, several research objectives were established based on guidelines of the IPMV, the ambitions of the Water Board AGV and outcomes of the preliminary feasibility study. These objectives consist of the following:

- at least 50 % reduction of the ecotoxicological effect of the WWTP effluent;
- while STOWA requests 70 % overall removal for the WWTP and post-treatment, the pilot aim is to achieve a minimum of 80 % removal of indicator substances (an average of the 7 best-removable substances from 11 indicator substances following IPMV guidelines);
- nitrogen and phosphorus removal in the O3-STEP filter should be at least as effective as in the full-scale 1-STEP filter (< 2.2 mg N/l, < 0.15 mg P-total/l, < 0.05 mg PO₄-P/l);
- a decrease in suspended matter at least as effective as in the full-scale 1-STEP filter (effluent <5 mg/l);
- realizing a lifetime of at least 35,000 bed volumes (doubling of the lifetime).

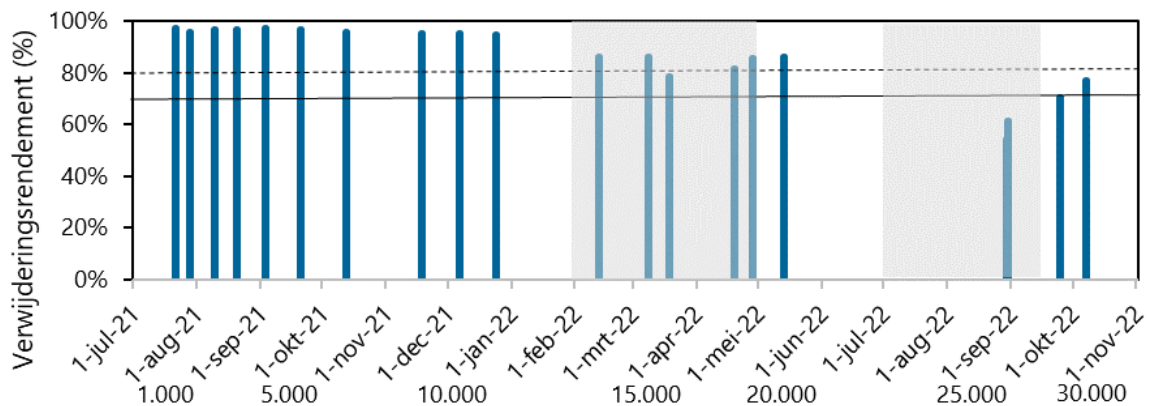
In addition to these objectives, the following aspects were also examined: energy and chemical use, operational costs, the possible formation of unwanted by-products and additional improvements in water quality.

The removal efficiency of the indicator substances was determined by means of laboratory analyses, in which samples were taken in the sewage treatment plant influent, supply to the ozonation contactor (drain of the secondary settling tank of the sewage treatment plant), supply to the GAC filter (1-STEP) and after the GAC filter.

RESULTS

The pilot study has shown that with an ozone dosage of 0.4 g O₃/g DOC, an average removal efficiency of at least 80 % (average removal of 7 best-removable of the 11 indicator substances) is maintained in the post-treatment (excluding the WWTP) up to at least 20,600 bed volumes (Figure 1). Unfortunately, after this time technical problems occurred in the pilot installation, as a result of which no ozone was dosed temporarily. After repair, following a continuation of ozone dosing, the removal efficiency increased again.

FIGURE 1 REMOVAL EFFICIENCY OF THE 7 BEST-REMOVABLE OF 11 MEASURED ORGANIC MICROPOLLUTANTS (FOLLOWING DUTCH STANDARD METHODS FOR SAMPLING AND ANALYSIS OF MICROPOLLUTANTS) IN THE O3-STEP FILTER PILOT (EXCLUDING WWTP). THE NUMBER BELOW THE DATA INDICATES THE AMOUNT OF TREATED BED VOLUMES. THE GRAY BOXES INDICATE IN WHICH PERIODS NO OR LESS OZONE WAS DOSED



Due to technical problems, the intended 35,000 bed volumes were not accomplished in this study. In order to compare the O3-STEP filter with other technologies, and to interpret the results properly, model calculations were performed to determine the realistic lifetime of a full-scale O3-STEP filter. At 80 % micropollutant removal by the post-treatment, the calculated lifetime ranges from 25,000 bed volumes (worst case) to 47,000 bed volumes (best guess). This finding is consistent with the objective of 35,000 bed volumes. In addition to the high removal efficiencies, the results show that a wide range of micropollutants is removed by the combined processes in the O3-STEP filter (ozonation, coagulation, adsorption, biological degradation, filtration).

Research utilizing eight bioassays demonstrated that the O3-STEP filter reduces the negative ecotoxicological effects of the effluent. The O3-STEP filter ensures a reduction of approximately 50 % of the SIMONI Risk Indication (SRI), which gives a first impression of the decrease in overall toxicity of the mixture of organic micropollutants.

Although the IPMV mainly focuses on the removal of pharmaceutical compounds, AGV also aims to achieve extensive nutrient removal in the O3-STEP filter. Through chemical dosing, the system demonstrates effective nutrient removal even at low concentrations. Notably, the pilot-scale O3-STEP filter outperformed the full-scale 1-STEP filter in terms of nutrient removal over the study period.

A striking result is that bromate formed during ozonation (up to 2.5 µg/l) decreases to below the detection limit (<0.5 µg/l) in the 1-STEP filter, possibly due to biological degradation. Therefore, the bromate concentration in the filtrate of the O3-STEP filter pilot remains well below the water quality standard of 1 µg/l, as set by the RIVM.

The costs and CO₂ footprint of the O3-STEP filter have been calculated for a standard treatment plant of 100,000 PE, and compared with reference technologies from the IPMV. Operating an O3-STEP filter is estimated at EUR 0.15/m³ without nutrient removal. The CO₂ footprint of an O3-STEP filter for 100,000 PE is estimated at 2,132 tons of CO₂ per year, or 162 g CO₂/m³. These calculations assume a lifetime of the activated carbon of 35,000 bed volumes. With an increase in lifetime, operational costs and the CO₂ footprint will decrease further.

TABLE 1 COMPARISON OF CO₂-FOOTPRINT, COSTS AND REMOVAL EFFICIENCIES BETWEEN THE O3-STEP FILTER AND SEVERAL REFERENCE TECHNOLOGIES

	Unit	PACAS	Ozone + sandfiltration	GAC	O3-STEP only micro-pollutants	O3-STEP including nutrients
CO ₂ -footprint	kg CO ₂ /treated m ³	122	128	325	162	210
CO ₂ -footprint	ton CO ₂ /year	2,198	1,953	3,009	2,132	2,390
Costs	EUR/m ³	0.05	0.17	0.26	0.15	0.17
Removal efficiency indicator substances ^b	% ^b	70-75	80-85	80-85	80 ^a	80 ^a

^a Depending on the regeneration frequency of the GAC and the specific ozone dosage, a higher efficiency may be achieved, which will also affect costs and CO₂ footprint. Calculations in this report are based on an ozone dose of 0.4 g O₃/g DOC and 35,000 bed volumes.

^b Verwijderingsrendement bepaald volgens methode IPMV: minimaal 7 van de 11 gidsstoffen: benzotriazol, carbamazepine, diclofenac, irbesartan, gabapentine, metoprolol, hydrochloorthiazide, mengsel van 4- en 5-methylbenzotriazol, sotalol, trimethoprim en venlafaxine in elk 24u of 48u debiets- of tijdsproportioneel monster, waarbij rekening is gehouden met verblijftijd van het water in de rioolwaterzuivering. Hierbij is het rendement bepaald op basis van het totale effluent (nageschakelde behandeling inclusief bypass) ten opzichte van het influent van de rwzi.

CONCLUSION

The O3-STEP filter meets all the objectives set for the pilot study, both considering the removal of micropollutants and the extensive removal of nitrogen and phosphorus. Hence, this technique may be employed at various WWTPs to contribute to achieving the WFD objectives. The combination of ozone and activated carbon allows a higher and broader removal efficiency of micropollutants than each technique separately (by combining ozonation, coagulation, adsorption, biological degradation, filtration). Furthermore, the addition of ozone increases the number of treated bed volumes (lifetime) compared to a stand-alone 1-STEP filter. Finally, the risks of bromate formation after ozone oxidation may be reduced by the 1-STEP filter, both due to the lower required ozone concentrations and the possible biological breakdown of bromate. The study shows that in the GAC filter bromate is removed to below the detection limit.

DE STOWA IN HET KORT

STOWA is het kenniscentrum van de regionale waterbeheerders (veelal de waterschappen) in Nederland. STOWA ontwikkelt, vergaart, verspreidt en implementeert toegepaste kennis die de waterbeheerders nodig hebben om de opgaven waar zij in hun werk voor staan, goed uit te voeren. Deze kennis kan liggen op toegepast technisch, natuurwetenschappelijk, bestuurlijk-juridisch of sociaalwetenschappelijk gebied.

STOWA werkt in hoge mate vraaggestuurd. We inventariseren nauwgezet welke kennisvragen waterschappen hebben en zetten die vragen uit bij de juiste kennisleveranciers. Het initiatief daarvoor ligt veelal bij de kennisvragende waterbeheerders, maar soms ook bij kennisinstellingen en het bedrijfsleven. Dit tweerichtingsverkeer stimuleert vernieuwing en innovatie.

Vraaggestuurd werken betekent ook dat we zelf voortdurend op zoek zijn naar de 'kennisvragen van morgen' – de vragen die we graag op de agenda zetten nog voordat iemand ze gesteld heeft – om optimaal voorbereid te zijn op de toekomst.

STOWA ontzorgt de waterbeheerders. Wij nemen de aanbesteding en begeleiding van de gezamenlijke kennisprojecten op ons. Wij zorgen ervoor dat waterbeheerders verbonden blijven met deze projecten en er ook 'eigenaar' van zijn. Dit om te waarborgen dat de juiste kennisvragen worden beantwoord. De projecten worden begeleid door commissies waar regionale waterbeheerders zelf deel van uitmaken. De grote onderzoekslijnen worden per werkveld uitgezet en verantwoord door speciale programmacommissies. Ook hierin hebben de regionale waterbeheerders zitting.

STOWA verbindt niet alleen kennisvragers en kennisleveranciers, maar ook de regionale waterbeheerders onderling. Door de samenwerking van de waterbeheerders binnen STOWA zijn zij samen verantwoordelijk voor de programmering, zetten zij gezamenlijk de koers uit, worden meerdere waterschappen bij één en het zelfde onderzoek betrokken en komen de resultaten sneller ten goede aan alle waterschappen.

De grondbeginselen van STOWA zijn verwoord in onze missie:

Het samen met regionale waterbeheerders definiëren van hun kennisbehoeften op het gebied van het waterbeheer en het voor én met deze beheerders (laten) ontwikkelen, bijeenbrengen, beschikbaar maken, delen, verankeren en implementeren van de benodigde kennis.

PILOTONDERZOEK 03-STEP

INHOUD

	TEN GELEIDE	
	SAMENVATTING	
	SUMMARY	
	DE STOWA IN HET KORT	
	INHOUD	
1	INLEIDING	1
	1.1 Achtergrond	1
	1.2 De technologie	1
	1.2.1 Ozonisatie	2
	1.2.2 1-STEP filter	3
	1.3 Gecombineerde ozonisatie en GAK-filtratie	5
	1.4 Het pilotonderzoek	6
	1.4.1 Doelstellingen van het onderzoek	6
	1.5 Partners in het pilotonderzoek	7
2	ONDERZOEK EN UITVOERING	8
	2.1 Onderzoekslocatie	8
	2.2 Beschrijving van de pilotinstallatie	9
	2.2.1 Ozonisatie	11
	2.2.2 1-STEP filter	12
	2.3 Pilotonderzoek	14
	2.3.1 Optimalisatiefase	16
	2.3.2 Analyses duurttestfase	17
3	RESULTATEN	23
	3.1 Onderzoekperiode	23
	3.2 Gidsstoffen	23
	3.2.1 Verwijderingsrendementen gidsstoffen	25
	3.2.2 Behaalde standtijd	29
	3.3 Nutriënten	29
	3.3.1 Stikstofverwijdering	30
	3.3.2 Fosforverwijdering	34

3.4	Overige parameters	35
3.4.1	DOC-concentraties	35
3.4.2	TSS-concentraties	36
3.4.3	Zware metalen	37
3.5	Ecotoxicologie	37
3.6	Bromaat	40
3.7	Zwemwaterkwaliteit en antibioticaresistentie	43
3.8	Non-target screening	45
3.9	PFAS	48
4	OPERATIONELE ASPECTEN VAN DE O3-STEP FILTERPILOT	50
4.1	Ozonisatie	50
4.1.1	Contacttijd	50
4.1.2	Ozonconcentratie	51
4.1.3	Verhouding ozon en DOC	51
4.1.4	Nitriet en ozon	52
4.2	1-STEP filter	53
4.2.1	Bedvolumes	53
4.2.2	Terugspoelen	54
4.2.3	Bovenwaterstand	54
4.2.4	Opstart van 1-STEP filter bij start duurproef	54
4.2.5	Variatie in verwijderingsrendementen	55
4.2.6	Variatie in filtratiesnelheid	55
5	INPASSING IN DE NEDERLANDSE ZUIVERINGSPRAKTIJK	56
5.1	Verwijderingsrendement en ontwerpdebiet	56
5.1.1	Ontwerpdebiet voor een full-scale O3-STEP filter op rwzi Horstermeer	56
5.1.2	Standtijd bij meerdere filters naast elkaar	57
5.1.3	O3-STEP filter voor standaard rwzi van 100.000 i.e.	60
5.2	CO ₂ -footprint	62
5.3	Kostenberekening	65
5.3.1	Stichtingskosten	65
5.3.2	Operationele kosten	67
5.4	Samenvatting kosten en CO ₂ -footprint van de verschillende systemen	68
6	CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN	69
6.1	Inzichten en conclusies uit het onderzoek	69
6.2	Aanbevelingen	70
7	BIBLIOGRAFIE	72
BIJLAGE I	EFFECTGERICHTE ANALYSE ECOTOXICOLOGISCHE RISICO'S VAN ORGANISCHE MICROVERONTREINIGINGEN IN DE O3-STEP FILTERPILOT	75
BIJLAGE II	VERWIJDERINGSRENDEMENTEN VAN ALLE GIDSSTOFFEN EN MONITORINGSTOFFEN TIJDENS DE DUURTESTFASE VAN HET O3-STEP PILOTONDERZOEK	100
BIJLAGE III	VERWIJDERINGSRENDEMENT ZWARE METALEN TIJDENS DE DUURTESTFASE VAN HET O3-STEP PILOTONDERZOEK	104
BIJLAGE IV	RESULTATEN ANALYSES MICROBIOLOGIE EN ZWEMWATERKwaliteit VAN DE O3-STEP FILTERPILOT	106
BIJLAGE V	INSCHATTING STANDTIJD MET MEERDERE FILTERS NAAST ELKAAR	108
BIJLAGE VI	RESULTATEN VAN DE NON-TARGET SCREENING VAN DE O3-STEP FILTERPILOT	113
BIJLAGE VII	REVISIE VAN DE RICHTLIJN STEDELIJK AFVALWATER VOOR DE PERIODE 2030-2040	131

1

INLEIDING

1.1 ACHTERGROND

Medicijnresten komen via menselijk gebruik en onjuist ontdoen van ongebruikte medicatie rioolwaterzuiveringsinstallaties (rwzi's) binnen. Wanneer deze hier niet (goed) worden verwijderd komen medicijnresten via de lozing van effluent in het oppervlaktewater terecht, waar deze een milieurisico vormen, effecten hebben op de ecologie en invloed hebben op de drinkwaterproductie vanuit oppervlaktewater. De actuele technische, maatschappelijke en bestuurlijke aandacht voor de aanwezigheid van medicijnresten en andere (organische) microverontreinigingen in oppervlaktewater, grondwater en drinkwater vraagt dus om extra stappen op de rwzi's. Als onderdeel van het innovatieprogramma microverontreinigingen uit rwzi-afvalwater (IPMV) van het ministerie van IenW, STOWA en de gezamenlijke waterschappen worden technologieën onderzocht die ten opzichte van huidige bewezen technieken een significante verbetering kunnen opleveren voor de verwijdering van microverontreinigingen uit rwzi-effluent.

Eén van de onderzochte technieken is het O3-STEP® filter, een veelbelovend concept om op grotere rwzi's in één compact systeem nutriënten, zwevende stof én microverontreinigingen vergaand te verwijderen door de combinatie van ozonoxidatie en vervolgens adsorptie aan granulair actiefkool (GAK). Het onderzoek naar deze techniek is uitgevoerd binnen de STOWA begeleidingscommissie 'Granulair actiefkool (GAK)'. Het O3-STEP filterconcept werd al in 2018 op laboratoriumschaal bevestigd; de resultaten van het proof of concept en laboratoriumonderzoek zijn gepresenteerd in STOWA 2018-67 [1] en vormden de basis voor een aanvullende haalbaarheidsstudie [2], wat uiteindelijk leidde tot het pilotonderzoek dat in de voorliggende rapportage omschreven wordt.

In het bestuursakkoord 2019-2023 'Waterbetrokken' heeft het Waterschap Amstel, Gooi en Vecht (AGV) de ambitie uitgesproken om geneesmiddelen en andere microverontreinigingen uit het effluent te verwijderen. In het akkoord is opgenomen dat AGV de bouw van een aanvullende zuiveringsstap op rwzi's versneld wil uitvoeren, zodat in 2027 de installaties die op kwetsbaar water lozen zijn voorzien van zo'n extra zuiveringstrap en in 2035 alle rwzi's. In ieder geval wordt de rwzi Horstermeer zo snel mogelijk van deze extra zuiveringsstap voorzien. Het pilotonderzoek naar de O3-STEP filtertechniek op rwzi Horstermeer is een belangrijke eerste fase in de realisatie van deze bestuurlijke ambitie van het waterschap.

1.2 DE TECHNOLOGIE

Het O3-STEP filter is een doorontwikkeling van een bestaande technologie, het 1-STEP® filter, waarin granulair actiefkool (GAK) wordt ingezet als nazuiveringsstap. Op rwzi Horstermeer is al in de praktijk aangetoond dat met het 1-STEP filter microverontreinigingen, zwevende stof en nutriënten in één filtersysteem uit rwzi-effluent verwijderd kunnen worden [3] [4]. Het nadeel van GAK-filters in deze toepassing is dat het kool binnen korte tijd verzadigd raakt, waardoor de adsorptiecapaciteit over de tijd afneemt en het kool regelmatig vervangen

en gereactiveerd moet worden. Dit heeft negatieve effecten op zowel de duurzaamheid als de (operationele) kosten.

Daarom zijn Waternet/Waterschap Amstel, Gooi en Vecht, Witteveen+Bos, Nijhuis Saur Industries, TU Delft en Norit Activated Carbon in 2015 een samenwerkingsproject gestart om dit 1-STEP filter te optimaliseren. Op basis van uitgebreid bureauonderzoek is voorbehandeling met ozon (O_3) gekozen als beste combinatie om microverontreinigingen te verwijderen, met behoud van de rest van de voordelen van het filterconcept (zie [2]). In dit *ozon-supported* 1-STEP filter, het O3-STEP filter, wordt een langere standtijd van het GAK bereikt doordat het effluent (afloop nabezinktank) met ozon wordt voorbehandeld, voorafgaand aan het 1-STEP filter. Dit resulteert in lagere kosten en een lagere CO_2 -footprint, doordat het kool minder vaak vervangen en gereactiveerd hoeft te worden. De processtappen zijn beknopt uitgewerkt in dit hoofdstuk en in meer detail omschreven in STOWA rapportage 2018-67 [1].

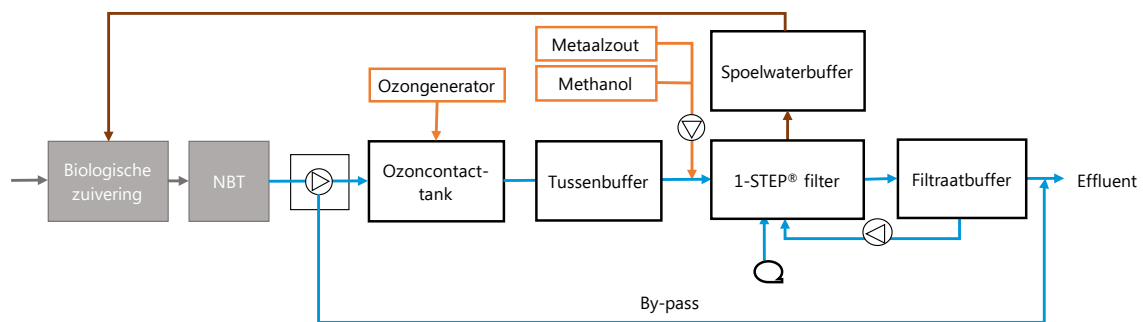
Het ozonisatieproces:

- oxideert aanwezige organische (micro-)verontreinigingen, waardoor deze gemineraliseerd worden of beter biologisch afbreekbaar worden;
- kan bijdragen aan desinfectie.

Het 1-STEP filter:

- adsorbeert microverontreinigingen aan het actiefkool dat als filtermedium gebruikt wordt;
- breekt geadsorbeerde microverontreinigingen biologisch af;
- realiseert vergaande biologische stikstofverwijdering;
- realiseert vergaande fosforverwijdering met behulp van coagulatie;
- verwijdert effectief zwevende stof;
- levert zeer stabiel filtraat (effluent) van een hoge kwaliteit.

AFBEELDING 1.1 SCHEMATISCHE WEERGAVE VAN DE PROCESONDERDELEN VAN HET O3-STEP FILTERPILOT



1.2.1 OZONISATIE

Zowel de ozonconcentratie als de ozoncontacttijd hebben invloed op de effectiviteit van de toepassing. Ozonisatie is een oxidatieve techniek en kan de meeste organische (micro)verontreinigingen mineraliseren en afbreken via twee belangrijke routes:

- de directe route, waarbij verontreinigingen direct met moleculair ozon reageren. In de directe route richt het sterk oxiderende ozonmolecuul zich selectief op verontreinigingen met elektronenrijke delen, zoals olefinen, anilines en fenolachtige verbindingen. Bovendien reageert ozon selectief met de meeste organische verontreinigingen (DOC) [5] [6];

- de indirecte route die wordt aangedreven door radicalen, zoals hydroxylradicalen (OH•), die door ozon worden gegenereerd in reactie met opgeloste componenten van de watermatrix [7]. Deze OH• radicalen reageren niet-selectief, dus met zowel organische als anorganische componenten.

Daarnaast is bromaatvorming een belangrijk aandachtspunt in dit onderzoek, zoals bij andere technieken waar ozon wordt toegepast ook het geval is [8]. Tijdens ozonisatie kan bromide (Br⁻) dat al aanwezig is in het influent namelijk oxideren tot de zeer zorgwekkende stof bromaat (BrO₃⁻), een verdacht carcinogene stof waarvoor een oppervlaktewaterkwaliteitsnorm geldt van 1 µg/l [9]. Gevormd bromaat is beperkt adsorbeerbaar aan actiefkool en wordt daardoor slecht verwijderd door een nageschakeld GAK filter [10].

1.2.2 1-STEP FILTER

Na de ozonoxidatie stroomt het behandelde water via een buffer door naar het GAK (1-STEP) filter. In het 1-STEP filter vinden meerdere deelprocessen plaats, welke uitgebreid staan beschreven in STOWA 2009-34 en 2013-35 [4, 5]. Deze deelprocessen kunnen als volgt worden samengevat, waarbij ook de invloed van ozon op het proces wordt meegenomen:

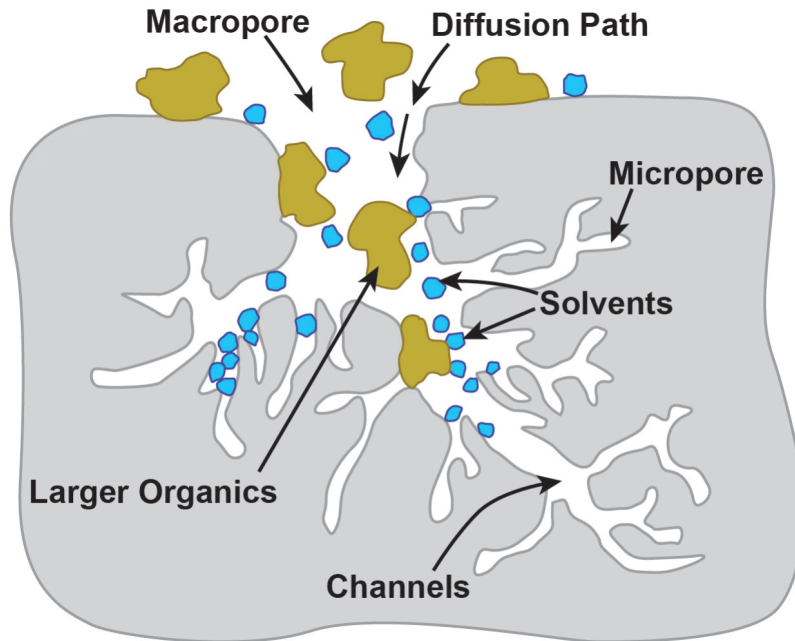
- het GAK als filtermedium adsorbeert de organische verbindingen, waaronder (gedeeltelijk afgebroken) microverontreinigingen, die na ozonisatie nog in het water aanwezig zijn;
- tijdens filtratie met GAK wordt ook zwevende stof effectief verwijderd;
- de biomassa die een biofilm vormt rond de GAK korrels breekt bepaalde (geadsorbeerde) (micro-) verontreinigingen biologisch verder af;
- denitrificatie door de biomassa in het GAK filter realiseert vergaande stikstofverwijdering;
- vergaande chemische fosfaatverwijdering door metaalzoutdosering en coagulatie in het bovenwater.

VERWIJDERING (MICRO-)VERONTREINIGINGEN DOOR MIDDEL VAN ADSORPTIE EN BIOLOGISCHE AFBRAAK

Adsorptie is een breed toepasbaar verwijderingsmechanisme voor veel organische stoffen en microverontreinigingen. Het 1-STEP filter is een variant van biologische actiefkool filtratie (BAKF), dat al langere tijd een beproefde techniek is, vooral in de productie van drinkwater (o.a. de volgende productie-locaties: Waternet Weesperkarspel, Waternet Leiduin, PWN Andijk, Evides Berenplaat). In het 1-STEP filter vindt zowel adsorptie aan actiefkool plaats als afbraak door de aanwezige biomassa: adsorptie en biologische processen worden gecombineerd. Bij adsorptie migreren stoffen uit de waterfase en hechten aan het oppervlak van een vaste stof. Bij GAK is het oppervlak sterk vergroot door de uitgebreide poriestructuur (afbeelding 1.2). Actiefkool is bij uitstek geschikt als adsorptiemiddel en kan een breed scala aan apolaire en matig polaire moleculaire stoffen uit water verwijderen. Deze stoffen kunnen vervolgens ook biologisch worden afgebroken door de bacteriën die in het filterbed groeien. De mate waarin stoffen verwijderd kunnen worden zal afhangen van een groot aantal stoffeigenschappen en procesomstandigheden [3].

Na een bepaalde looptijd vindt doorslag plaats, wat meetbaar is als een hogere effluentconcentratie van (micro-)verontreinigingen. Dit duidt aan dat het actiefkoolbed verzadigd is en stoffen niet meer, of minder goed, door het filter worden verwijderd. Door het toepassen van ozon wordt verwacht dat de standtijd van het actiefkool bed substantieel kan worden verlengd. Hoeveel dit precies is, was een van de onderzoeksvragen van dit onderzoek.

AFBEELDING 1.2 DE PORIESTRUCTUUR VERHOOGT HET ADSORPTIEOPPERVLAK VAN GRANULAIR ACTIEFKOOL [11]



DENITRIFICATIE

Denitrificatie is de omzetting van nitraat (NO_3) naar stikstofgas (N_2) door bacteriële activiteit. Denitrificerende bacteriën verbruiken organisch materiaal als koolstofbron voor celgroei. Omdat het rwzi-effluent al op de hoofdzuivering grotendeels is ontdaan van afbreekbaar organisch materiaal (gemeten als biologisch zuurstofverbruik (BZV)) is onvoldoende koolstofbron aanwezig in het voedingswater van het GAK-filter om volledige denitrificatie te kunnen realiseren. Daarom wordt in het O3-STEP filter voorafgaand aan het 1-STEP filter methanol als extra koolstofbron gedoseerd aan het al geozoniseerde voedingswater.

Ozonisatie leidt tot afbraak van grotere koolstofverbindingen (organisch materiaal zoals humuszuren) tot kleinere, deels beter biologisch afbreekbare, verbindingen die mogelijk ook als koolstofbron kunnen dienen. Tijdens deze reactie met organisch materiaal wordt ozon omgezet naar zuurstof. Het geozoniseerde water is mede hierdoor zuurstofrijk. Door de hoge zuurstofconcentratie wordt het gedoseerde methanol allereerst als koolstofbron verbruikt door aerobe bacteriën die zuurstof gebruiken als elektronacceptor. Geleidelijk zal de zuurstofconcentratie hierdoor afnemen over de diepte van het filterbed, en uiteindelijk wordt het resterende methanol gebruikt als koolstofbron voor denitrificatie (waar nitraat als elektronacceptor gebruikt wordt). Door middel van gradiëntmetingen zal de denitrificatie in beeld worden gebracht zodat de methanoldosering hier mogelijk op kan worden gestuurd.

FOSFAATCOAGULATIE

Fosfaat (PO_4) wordt in het 1-STEP filter chemisch verwijderd met behulp van coagulatie/flocculatie, met in dit geval polyaluminiumchloride als coagulant. In de toevoerleiding vindt intensieve menging plaats voor coagulatie; het gedoseerde aluminium vormt dan complexen met opgelost fosfaat die vervolgens in de bovenwaterstand van het koolfilter de tijd krijgen om te flocculeren (8 min). De geflocculeerde complexen worden tegengehouden door het GAK filterbed, wat op basis van drukval of tijd wordt teruggespoeld. De fosfaatcomplexen worden met het spoelwater teruggeleid naar de hoofdzuivering, waar ze in het slib worden ingevangen en verwijderd via de sliblijn van de rwzi.

1.3 GECOMBINEERDE OZONISATIE EN GAK-FILTRATIE

Ozondosering en GAK-filtratie zijn individueel effectieve methoden om microverontreinigingen om te zetten en te verwijderen. Gecombineerd geven deze technieken in potentie een nog betere verwijdering: ze vullen elkaar aan en zijn in sommige gevallen versterkend (tabel 1.1). Ozonisatie oxideert microverontreinigingen en zorgt ervoor dat lastig biologisch afbreekbaar organisch materiaal wordt opgebroken in kleinere moleculen die beter biologisch worden omgezet. In een biologisch GAK-filter kunnen deze stoffen vervolgens adsorberen aan GAK en verder biologisch worden afgebroken. Zo zorgt ozonisatie voor een lagere vuilbelasting van het actiefkool en het langzame biologische GAK-filter zorgt voor een verdere verwijdering van microverontreinigingen en bijproducten van de oxidatie [12]. Daarnaast adsorbeert GAK sommige metalen en verontreinigingen die niet geoxideerd zijn in het ozonisatieproces.

TABEL 1.1 TOETSING VERWIJDERINGSRENDEMENTEN RWZI, OZON EN ACTIEFKOOL. CLASSIFICATIE NAGESCHAKELDE RENDEMENTEN (EFFLUENT TECHNOLOGIE TEN OPZICHTE VAN EFFLUENT RWZI): GOED >80 %, VOLDOENDE 70-80 %, MATIG: 50-70 %, SLECHT: <50 % [13]

Stof	Verwijdering in rwzi (%)	Verwijdering met ozon (0,7 g O ₃ /g DOC)	Verwijdering met actiefkool (PAK: 15 mg/l)
SOM 4,- en 5,-methylbenzotriazole	10-40	matig	goed
Amisulpride	10-60	goed	goed
Azitromycine	10-60	goed	goed
Benzotriazool	25-60	matig	goed
Candesartan	20-40	matig-voldoende	slecht-matig
Carbamazepine	5-15	goed	voldoende-goed
Citalopram	40-60	goed	goed
Clarithromycine	30-60	goed	matig-voldoende
Diclofenac	10-35	goed	matig-voldoende
Furosemide	30-70	onbekend	onbekend
Gabapentine	30-60	slecht-matig	matig-voldoende
Hydrochloorthiazide	5-25	voldoende-goed	goed
Irbesartan	5-15	matig-voldoende	matig-voldoende
Metoprolol	20-50	matig-voldoende	goed
Propranolol	30-80	matig	matig
Sotalol	15-35	goed	goed
Sulfamethoxazol	50-80	goed	slecht-matig
Trimethoprim	30-80	goed	voldoende-goed
Venlafaxine	5-15	voldoende goed	voldoende-goed

Waar bijvoorbeeld diclofenac, sulfamethoxazol en acetylsulfamethoxazol minder goed verwijderd worden door poederkooldosering of GAK-filtratie alleen, worden deze stoffen door ozon vrijwel helemaal omgezet [3] [4] [14] [12]. Benzotriazool, methyl-benzotriazool en metoprolol worden juist weer minder goed afgebroken door ozon, maar wel goed door biologisch actieve GAK-filtratie verwijderd [12] [14] [4]. Zo zorgt de combinatie van ozonisatie en GAK-filtratie voor de verwijdering van een breder scala aan microverontreinigingen dan ozon of GAK alleen. In combinatie met een *biologisch* GAK filter zal het om een nog breder bereik gaan. Dit omdat biologisch beschikbare afbraakproducten van de ozonisatie, die niet altijd goed aan het actiefkool geadsorbeerd kunnen worden, voor een groot deel door de biologie verwijderd kunnen worden.

1.4 HET PILOTONDERZOEK

Dit STOWA rapport presenteert de resultaten van het pilotonderzoek en kan worden gebruikt als een advies in het ontwerpen van een full-scale O3-STEP filter. Het pilotonderzoek heeft als hoofddoel om te onderzoeken wat het effect is van de combinatie van ozonisatie en actiefkool op het verwijderingsrendement van microverontreinigingen, stikstof, fosfor en zwevende stof en de standtijd van het GAK. Het doel is uiteindelijk om een zo breed mogelijk palet aan microverontreinigingen effectief en CO₂- en kostenefficiënt te verwijderen én zorgen dat de chemische waterkwaliteit voldoet aan de Kaderrichtlijn Water (KRW). Vanuit het IPMV is het volgende beoordelingscriterium opgesteld: *‘Technologieën die ten opzichte van de bewezen referentietechnologieën PACAS en ozonisatie incl. zandfiltratie van rwzi-effluent beter presteren op het gebied van CO₂-footprint, effluentkwaliteit of kosten.’*

In het full-scale 1-STEP filter op rwzi Horstermeer daalde het verwijderingsrendement voor de meeste microverontreinigingen tot 0 % rond 15.000 tot 20.000 bedvolumes (4,5 tot 6 maanden) bij een contacttijd in het koolbed, uitgedrukt als EBCT (empty bed contact time) van 9 min [4]. Door toevoeging van ozon wordt voorspeld dat het aantal bedvolumes tot doorbraak ten minste verdubbeld kan worden ten opzichte van het full-scale 1-STEP filter, met een aanzienlijke verbetering van de drie criteria van het IPMV. In de haalbaarheidsstudie is gerekend met een ozondosering van 0,7 g O₃/g DOC en een actiefkoolfilter met een EBCT van 15 min, dat na 12 maanden gereactiveerd wordt [2]. Dat komt voor het O3-STEP filter neer op een standtijd van $(24 \cdot 60 / 15 \cdot 12 / 12 \cdot 365) = 35.040$ BV. Bij een dergelijke standtijd wordt het economisch haalbaar geacht om actiefkool toe te passen voor de verwijdering van microverontreinigingen.

Aandachtspunten bij het onderzoek zijn de uitvoering van het filter (filterconfiguratie, constructie, filterbodembodem, filtermateriaal, etc.), het technologisch ontwerp (verificatie van de ontwerpgrondslagen), de bedrijfsvoering (toegepaste chemicaliën, spoelregime, procesbesturing, etc.), en kosteneffectiviteit.

1.4.1 DOELSTELLINGEN VAN HET ONDERZOEK

De volgende doelen zijn opgesteld voor de zuiveringsefficiëntie:

- verwijdering van een breed spectrum aan organische microverontreinigingen, gedefinieerd als tenminste 70 % verwijdering van 7 van de 11 gidsstoffen (volgens de richtlijnen van het ministerie van IenW), bepaald over het influent van de zuivering tot het effluent van het O3-STEP filter. Het Waterschap heeft als intern doel zelfs het streven om 80 % te behalen;
- een verlaging van 50 % van de ecotoxiciteit van het rwzi-effluent (volgens de richtlijnen van het IPMV);
- een belangrijke doelstelling in het project is de jaargemiddelde stikstof- en fosforverwijdering in het O3-STEP filter net zo goed of beter te laten verlopen als het full-scale 1-STEP filter, dat wil zeggen:
 - stikstof verwijderen tot < 2,2 mg N/l, waarbij een streefwaarde gehanteerd wordt van 0,5-0,8 mg NO_x/l en een N_{kl}-hoeveelheid van 1,7 mg/l;
 - fosfor verwijderen tot P_{totaal} < 0,15 mg P-totaal/l, waarbij PO₄-P < 0,05 mg/l;
- vergaande verwijdering van zwevende stof (TSS) tot < 5 mg/l;
- het realiseren van een standtijd van het GAK van tenminste 35.000 bedvolumes bij de juiste ozondosering. In het pilotonderzoek komt dit overeen met minimaal 12 maanden.

De standtijd van het GAK in de huidige installatie - 1-STEP filter zonder ozonisatie - bedraagt circa 6 maanden. Tijdens het vooronderzoek is vastgesteld dat bij toepassing van voorgeschakelde ozonisatie ten minste een toename van de standtijd van ca. 15.000 bedvolumes (6 maanden) naar minimaal 35.000 bedvolumes (> 1 jaar) mogelijk is bij de juiste ozon-dosering [1].

1.5 PARTNERS IN HET PILOTONDERZOEK

Het pilotonderzoek is uitgevoerd binnen het IPMV-programma, waarbinnen het ministerie van IenW en STOWA financieel bijdragen aan het onderzoek. De rolverdeling binnen het pilotonderzoek is als volgt samengevat: Waternet/Waterschap Amstel, Gooi en Vecht was de hoofdfinancier en verantwoordelijk voor de projectcoördinatie en management, alsmede de begeleiding en uitvoering van het onderzoek op de locatie van rwzi Horstermeer. Hieronder valt ook het operationeel beheer van de pilotinstallatie en het leveren van randvoorzieningen. Witteveen+Bos ondersteunde het projectmanagement, de voorbereiding van het pilotonderzoek en heeft het proevenprogramma opgesteld en de uitvoering hiervan begeleid. Het opstellen en uitwerken van de specificaties van de pilotinstallatie is gezamenlijk uitgevoerd door Waternet, Witteveen+Bos en Nijhuis Saur Industries. Nijhuis heeft vervolgens de pilotinstallatie en randvoorzieningen geleverd, en heeft gedurende de pilotperiode ondersteund met kennis en kunde voor de proces- en bedrijfsvoering van de installatie en was verantwoordelijk voor service en onderhoud. TU Delft is nauw betrokken bij de vertaling van de resultaten van het laboratoriumonderzoek naar de onderzoeksvragen en de analyse van de resultaten van het pilotonderzoek. Norit Activated Carbon heeft het actiefkool geleverd. Alle partners hebben het onderzoek begeleid en onder penvoering van Witteveen+Bos en Waternet gezamenlijk het rapport opgesteld.

2

ONDERZOEK EN UITVOERING

2.1 ONDERZOEKSLOCATIE

Het pilotonderzoek naar het O3-STEP filter is uitgevoerd bij rwzi Horstermeer, waar in het verleden ook onderzoek naar het 1-STEP filter heeft plaatsgevonden (en waar sinds 2012 een full-scale 1-STEP filter in bedrijf is) [4]. Rwwz Horstermeer (afbeelding 2.1) is gebouwd in 1985 en is toentertijd ontworpen voor de verwijdering van CZV in combinatie met nitrificatie; begin jaren negentig is hier denitrificatie aan toegevoegd. In 2012-2013 is de rwwz volledig gerenoveerd en is er biologische capaciteit toegevoegd om op biologische wijze fosfor te verwijderen (Bio-P) en vergaande stikstofverwijdering te realiseren. De rwwz behandelt het afvalwater van Naarden-Bussum, Hilversum West, gemeente Wijdmeren, 's-Graveland, Loosdrecht en Nederhorst den Berg. Rwwz Horstermeer heeft een ontwerpcapaciteit van 5.000 m³/u bij RWA en 1.550 m³/u bij DWA, en heeft een biologische capaciteit van 150.000 i.e. (à 150 g TZV/dag).

AFBEELDING 2.1 RWZI HORSTERMEER



Het afvalwater stroomt via de persleidingen het ontvangstwerk in vanwaar het naar de roostergoedverwijdering gaat. Het water stroomt vervolgens via het verdeelwerk naar de voorbezinktanks waarin de vaste bestanddelen door middel van zwaartekracht bezinken. Aan het water in de voorbezinktanks kan een ijzerzout worden toegevoegd om fosfaat te verwijderen via coagulatie. Het voorbezonden water gaat naar de actiefslibtank, waar slib (bacteriën) aan het afvalwater toegevoegd wordt en zuurstof wordt toegevoegd door middel van bellenbeluchting. Zuurstof zorgt dat nitrificatie plaatsvindt en organisch materiaal afgebroken wordt. In de afloop van de actiefslibtank wordt een metaalzout gedoseerd om fosfaat te verwijderen, aanvullend op de bio-P verwijdering. De scheiding tussen actiefslib en water vindt plaats in de nabezinktanks; het slib wordt via een retourslibgemaal teruggevoerd naar de actiefslibtanks.

Het overschot (surplusslib) gaat naar de slibverwerking en het effluent van de nabezinktanks wordt grotendeels nabehandeld met het 1-STEP filter [3]. De rest stroomt via een overstortrand naar het effluentgemaal en wordt uiteindelijk via het uitwateringskanaal van de Horstermeerpolder op de Vecht geloosd. De gemiddelde waterkwaliteit van het influent en effluent van Horstermeer is weergegeven in tabel 2.1.

TABEL 2.1 NOMINALE SAMENSTELLING EFFLUENT VAN RWZI HORSTERMEER

	Rwzi Horstermeer gemiddelde van 2018 -2021 (concentraties in mg/l)			
	Influent*	Toevoer full-scale 1-STEP filter ^a	Afvoer full-scale 1-STEP filter ^b	Effluent*
CZV	592	30	30	28
N-totaal	61	7,9	3,0	4,0
NO _x -N	NB	4,7	0,7	1,8
P-totaal	7,5	0,4	0,16	0,21
PO ₄ -P	NB	0,15	0,04	0,05
DOC	NB	8,0	7,8	NB
Zwevende stof	309	8,2	3,9	4,2

^a gebaseerd op 61 metingen per jaar

^b gebaseerd op 30 metingen per jaar

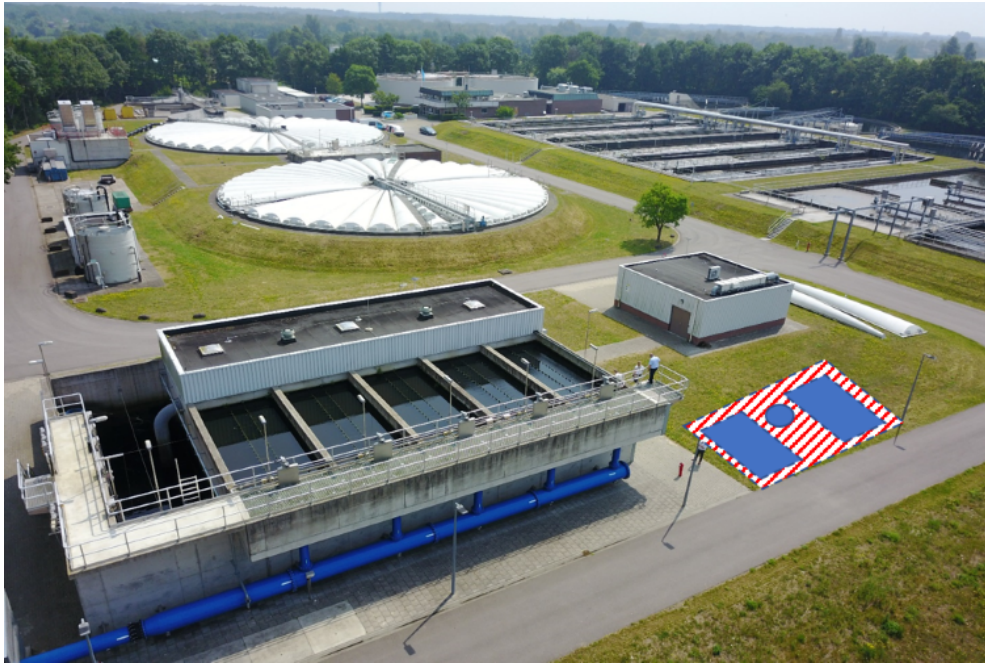
2.2 BESCHRIJVING VAN DE PILOTINSTALLATIE

De O3-STEP filterpilot is uitgevoerd volgens het schema in afbeelding 2.2, en bestaat uit twee losse containers waar het GAK filter tussenin is geplaatst onder een tent. Aan de achterzijde staat een derde container met daarin de ozongenerator (DeNora). Deze installatie is geplaatst naast het full-scale 1-STEP filter en neemt water in uit de verzamelput van de nabezinktanks van de hoofdzuivering (zie afbeelding 2.3).

AFBEELDING 2.2 3D-WEERGAVE VAN DE O3-STEP FILTER PILOTINSTALLATIE



AFBEELDING 2.3 LOCATIE VAN DE O3-STEP FILTERPILOT OP RWZI HORSTERMEER



Tabel 2.2 geeft een overzicht van de ontwerpparameters voor de duurtestfase van het pilot-onderzoek. Deze keuzes zijn voorafgaand aan het onderzoek vastgelegd voor het 1-STEP filter (paragraaf 2.2.2) en tijdens het onderzoek verder uitgewerkt voor de ozonisatie (paragraaf 2.3.1).

TABEL 2.2 ONTWERPPARAMETERS VOOR HET O3-STEP FILTER EN HET FULL-SCALE 1-STEP FILTER OP RWZI HORSTERMEER [1]

Parameter	Eenheid	Waarde
ontwerpparameters ozondosering (onderdeel van de O3-STEP filterpilot)		
ozondosering	g O ₃ /g DOC	0,2-1,2
ozoncontacttijd	min	4 - 40
ontwerpparameters GAK-filter (onderdeel van de O3-STEP filterpilot)		
filtratiesnelheid	m/u	10 - 15
korrelgrootte (diameter)	mm	1,70 - 3,35
bedhoogte	m	2,2
empty bed contact time	min	17
dichtheid actiefkoolkorrels	kg/m ³	350 - 550
ontwerpparameters 1-STEP filter (fullscale installatie op rwzi Horstermeer)		
filtratiesnelheid	m/u	8 - 12
korrelgrootte (diameter)	mm	1,70 - 3,35
bedhoogte	m	1,50
empty bed contact time	min	9
standtijd in dagen	d	200 - 400
bovenwaterstand	m	1,8
doseerverhouding methanol/NO _x -N	g/g	4,5
doseerverhouding Me/PO ₄ -P	mol/mol	4
G-waarde initiële menging	1/s	400
verblijftijd flocculatiezone	sec	432

2.2.1 OZONISATIE OZONDOSERING

Ozon wordt gebruikelijk geproduceerd uit zuurstof, waardoor bij ozonbehandeling een gasmengsel wordt gedoseerd dat bestaat uit ozon (10 %-15 %) en zuurstof. De zuurstof kan aangeleverd worden als vloeibaar zuurstof (LOX) of via een zuurstofgenerator geproduceerd worden uit buitenlucht. Een derde mogelijkheid is om met behulp van een ozongenerator direct ozon te produceren uit buitenlucht, het gasmengsel voor dosering bestaat dan uit ozon (1-5 %), zuurstof (16-20 %) en stikstof (79 %). In de pilot is zuurstof geproduceerd uit buitenlucht, van waaruit ozon is geproduceerd. De dosering van ozon – als gasmengsel van ozon en zuurstof - leidt in elke vorm van ozondosering tot een toename van zuurstof in de afloop van de ozoncontactor naar het 1-STEP filter. Doordat ozon samen met zuurstof wordt gedoseerd én zuurstof gevormd wordt als gevolg van de ozonreacties kan er zuurstofoververzadiging van het water optreden (dit geldt niet voor de hierboven beschreven tweede mogelijkheid). Dit leidt tot verhoogd methanolverbruik omdat voor de denitrificatie in het 1-STEP filter een anoxisch milieu nodig is (bijlage I). Om deze omstandigheden te bereiken moet aanwezige zuurstof eerst (biologisch) weg reageren met een koolstofbron voordat de biomassa overgaat op denitrificatie. Het doel van het O3-STEP filter is om voldoende ozon te doseren om verwijdering van microverontreinigingen te realiseren, met een goede balans tussen de verschillende operationele kostenfactoren:

Een *hoge* lokale concentratie ozon zorgt voor een goede verwijdering van microverontreinigingen maar verhoogt de kans op vorming van mogelijk schadelijke bijproducten zoals bromaat [15]. De dosering van ozon verhoogt de CO₂-footprint en operationele kosten (OPEX) doordat:

- er zuurstof en/of elektriciteit verbruikt wordt voor de productie van ozon;
- er (meer) methanol nodig is om een anoxisch milieu in het 1-STEP filter te bereiken.

De dosering van ozon verlengt echter de standtijd van het 1-STEP filter, waardoor de operationele kosten van het GAK verminderen.

Een *lage* concentratie ozon resulteert exact omgekeerd in een verminderde verwijdering van microverontreinigingen, maar minder bromaatvorming, en in een verlaagde OPEX wat betreft zuurstof, elektriciteit en methanolverbruik. Een lagere ozonconcentratie resulteert echter ook in een hogere OPEX voor het GAK filter, door een verkorting van de standtijd.

OZON CONTACTTIJD

De ozoncontactoren vormen een substantieel deel van de kapitaallasten (CAPEX) van een ozoninstallatie. Deze contactoren worden gedimensioneerd op basis van een verblijftijd bij een vast debiet (verblijftijd = volume/debiet). In het ontwerp van de O3-STEP filterpilot is uitgegaan van twee contactoren met een verblijftijd van 17 min per ozoncontactor [1], waarin de ozon reageert met organische bestanddelen in het pilot influent (afloop van de nabezinktank van rwzi Horstermeer). Hierna is een extra contacttijd van 10 min in de tussenbuffer aangehouden.

Tijdens de optimalisatiefase zijn proeven uitgevoerd om te beoordelen na hoeveel minuten alle omzettingsprocessen zijn verlopen. De meeste omzettingsprocessen vinden snel plaats, maar binnen deze contacttijd (i.e. verblijftijd in de contactoren) moet ook alle ozon weg gereageerd zijn voor een veilige procesvoering: ozon kan bij hogere restconcentraties gezondheidsrisico's en ecologische effecten hebben. Het is wenselijk de contacttijd niet veel langer

te laten duren dan dat, zodat de ozoncontactoren zo klein mogelijk kunnen zijn maar wel zeker is dat alle ozon weg is. Dit scheelt aanzienlijk in ruimtebeslag en realisatiekosten. Ter indicatie: bij een full-scale debiet van 1.550 m³/u (zoals nu behandeld in de full-scale 1-STEP filter op rwzi Horstermeer) en 25 min contacttijd is een contactor nodig met een volume van 646 m³. Daarentegen zou een verlaging van de contacttijd naar 10 min het volume van de contactor kunnen verkleinen tot circa 260 m³. De twee contacttanks op de pilot bedroegen beiden 1,2 m³ en de tussenbuffer 0,8 m³.

BROMAATVORMING

Een mogelijk negatief effect van ozondosering is reeds beschreven in de inleiding: tijdens ozonisatie kan aanwezig bromide (Br⁻) oxideren tot de carcinogene stof bromaat (BrO₃⁻). Uit eerder onderzoek blijkt al dat bromaatvorming beheersbaar is bij lage bromideconcentraties en lage ozondoseringen [16]. Zowel het verlagen van de bromideconcentratie in het voedingswater als het verlagen van de ozonconcentratie kunnen beide helpen bromaatvorming te verminderen. In de optimalisatiefase van de O3-STEP filterpilot zijn de aanwezigheid van bromide en de vorming van bromaat als belangrijke aandachtspunten meegenomen in de keuze voor de ozondosering. Er is vastgesteld of, en hoeveel, bromaat gevormd wordt, om de procesinstellingen zo te kiezen dat bromaatvorming beperkt kan worden.

Verder is onderzoek gedaan naar de invloed van het 1-STEP filter op de bromaatconcentratie in het effluent. Uit literatuur blijkt dat bromaatconcentraties kunnen afnemen na actiefkoolfiltratie, wat het gevolg kan zijn van twee verschillende processen:

- allereerst adsorptie aan het GAK, wat volgens verschillende onderzoeken voornamelijk plaatsvindt bij vers actiefkool [17]. In het hier omschreven pilotonderzoek was echter nog steeds een afname in bromaat te zien na een aantal duizenden bedvolumes;
- ten tweede is aangetoond dat bromaat door denitrificerende bacteriën verwijderd kan worden (door omzetting terug naar bromide) onder anoxische omstandigheden en bij aanwezigheid van voldoende NO₃ en koolstofbron [18, 19, 20]. Deze omstandigheden zijn ook aanwezig in het 1-STEP filter op de O3-STEP filterpilot en in andere denitrificerende (zand-)filters.

2.2.2 1-STEP FILTER

Het 1-STEP filter is een discontinue/vastbedfilter van granulair actiefkool, gericht op verwijdering van nutriënten en zwevende stof met als bijvangst adsorptie en verwijdering van organische microverontreinigingen. De eigenschappen van het filter en het kool zijn terug te vinden in tabel 2.2 en paragraaf 1.2.2.

KEUZE ACTIEFKOOL

In de O3-STEP filterpilot is gebruik gemaakt van GAK geleverd door Norit Activated Carbon, met een korrelgrootte van 1,70-3,35 mm (6-12 mesh), typeaanduiding: GAK 612 WFD. Dit is hetzelfde kool als in het full-scale 1-STEP filter, en vanwege het succes daarin ook het voorgeschreven kool voor het full-scale O3-STEP filter.

EMPTY BED CONTACT TIME (EBCT)

De empty bed contact time (EBCT) in het pilot 1-STEP filter bedraagt 17 min. Onderdeel van de duurtest is evalueren of deze EBCT ook voldoende is voor de nitraatverwijdering, of dat deze langer moet of juist korter kan zijn. Deze EBCT van 17 min is hoger dan bij het full-scale 1-STEP filter, waar de EBCT 9 min bedraagt.

FILTERBEDHOOGTE EN BOVENWATERSTAND

De filterbedhoogte is de resultante van hydraulische belasting en EBCT, en bedraagt in de O3-STEP filterpilot 2,2 m. De bovenwaterstand is een gecombineerde resultante van de benodigde bedexpansieruimte (aangenomen: 50 % van het koolbed) en de vereiste flocculatie-ruimte op basis van het hydraulisch ontwerp. De flocculatie-ruimte is conform het full-scale 1-STEP filter (tabel 2.2).

FILTRATIESNELHEDEN

Op basis van de huidige stand der techniek is een maximale filtratiesnelheid van $11 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{u}$ aangehouden voor de pilotinstallatie, en (incidenteel) bij terugspoelen van één filter van $14 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{u}$. Deze filtratiesnelheid is in de basis hetzelfde als voor het bestaande full-scale 1-STEP filter.

STANDTIJD

Om de standtijd van het GAK te bepalen is gedurende het laboratoriumonderzoek in de haalbaarheidsstudie een modellering uitgevoerd op basis van verwijderingsrendementen [2] [21]. De resultaten daarvan zijn vergeleken met de resultaten van de O3-STEP filterpilot en resultaten uit een tweetal O_3 -GAK filter pilots in Zwitserland, om zo te komen tot een ge-update *best guess* van de standtijd. In het laboratoriumonderzoek is de invloed van ozondoseringen, met en zonder (verpoederd) GAK, op de verwijdering van de toenmalige gidsstoffen onderzocht. Op basis van batch-schudproeven zijn gedurende het labonderzoek adsorptie-isothermen vastgesteld, waarmee vervolgens de doorbraakcurves van microverontreinigingen zijn gemodelleerd, om zo te bepalen wat het effect van ozon op de standtijd van het GAK filter kan zijn. De resultaten gaven een indicatie dat de standtijd van het GAK eerst korter wordt bij $0,2 \text{ g O}_3/\text{g DOC}$, maar langer wordt bij $0,4$ en $0,8 \text{ g O}_3/\text{g DOC}$ [21]. Een algehele verdubbeling van de standtijd zou op basis van die abiotische testen haalbaar moeten zijn en daarmee zou de standtijd van het 1-STEP filter van 15.000 bedvolumes (4-6 maanden) tot 30.000-40.000 (8 tot 12 maanden) verlengd kunnen worden. De effecten van biologische afbraak en bioregeneratie zijn niet meegenomen in de uitgevoerde testen; op basis van toentertijd beschikbare kennis is ingeschat dat deze voor een extra verbetering kunnen zorgen, tot een standtijd van ca. 30 maanden.

TERUGSPOELEN

Het 1-STEP filter is een vastbedfilter dat met regelmaat teruggespoeld moet worden, waarbij de wateraanvoer tijdelijk stopt en er wordt teruggespoeld met filtraat. Het doel van terugspoelen is voornamelijk om stikstofgas, teveel aan biomassa, vlokken en vuil te verwijderen. Stikstofgas en biomassa ontstaan tijdens denitrificatie en hopen zich op in het filter. Daarnaast ontstaan er tijdens de fosforverwijdering vlokken door het coagulatie- en flocculatieproces. De gevormde metaalvlokken blijven door filtratie achter op en in het filterbed. Door terug te spoelen met filtraat worden deze belemmeringen voor de doorstroming verwijderd, en teruggevoerd naar de hoofdzuivering.

Er zijn twee verschillende spoelprogramma's: een zogenaamde *bump* spoeling om het stikstofgas te laten ontsnappen en een reguliere spoeling om het vuil te verwijderen. Bij een *bump* spoeling wordt alleen met water gespoeld, bij een reguliere spoeling wordt eerst met lucht gespoeld. De luchtspoeling is om gevormde klonten van vlokken, slib en koolkorrels los te breken van elkaar om deze vervolgens met het water af te voeren. Het spoelprogramma is in de optimalisatiefase onderzocht en tijdens de duurproef nauwelijks meer aangepast (tabel 2.3). De tijd tussen spoelingen (filtratietijd) is tijdens de duurtestfase

ingesteld op 4,5 uur, tenzij de druk eerder op liep. Vergelijkbaar met het full-scale 1-STEP filter op Horstermeer zijn telkens eerst drie bump spoelingen uitgevoerd, waarna een reguliere spoeling plaatsvond.

TABEL 2.3 **SPOELPROGRAMMA VAN HET GAK FILTER IN DE O3-STEP FILTERPILOT**

Reguliere spoeling	Bump spoeling
wateraflaat tot 10 cm boven filterbed	
luchtspoeling; 150 sec met 10 m ³ /u	
wachttijd na luchtspoeling 5 sec	
waterspoeling 480 sec met 12 m ³ /u	waterspoeling 400 sec met 12 m ³ /u
leeglooptijd 120 sec	leeglooptijd 120 sec

METHANOLDOSERING VOOR DENITRIFICATIE

Methanol wordt gedoseerd in de aanvoerleiding naar het 1-STEP filter om de zuurstofconcentratie af te laten nemen en uiteindelijk het resterende methanol als koolstofbron voor denitrificatie te gebruiken. In dit verband wordt de methanoldosering van het O3-STEP filter bepaald op basis van het zuurstof- en nitraatgehalte in het voedingswater. In de tussenbuffer (tussen de ozoncontactoren en het koolfilter) wordt het zuurstof- en nitraatgehalte continue gemeten. Methanol wordt gedoseerd volgens de verhoudingen 4,1 kg CZV/kg NO₃-N en 1,2 kg CZV/kg O₂. Deze verhoudingen zijn gebaseerd op de bedrijfservaring van het full-scale 1-STEP filter [4]. De methanoldosering is in de pilot niet geoptimaliseerd.

COAGULANTDOSERING VOOR FOSFAATVERWIJDERING

In de toevoerleiding van het 1-STEP filter wordt een coagulant (poly aluminiumchloride) gedoseerd. De dosering is gebaseerd op de ortho-P concentratie in het influent van de pilot. De pilot is zo ontworpen dat de coagulant volgens een vaste verhouding van 3,1 mol Al:mol orthofosfaat (PO₄-P) (gebaseerd op het full-scale 1-STEP filterontwerp [22]) kan worden gedoseerd in het voedingswater. Poly aluminiumchloride (Melfix-R7) wordt gedoseerd in de toevoerleiding naar het actiefkoolfilter. In de toevoerleiding vindt 20 sec aan coagulatie plaats (gebaseerd op het 1-STEP filter ontwerp) met een hoge mengintensiteit. De coagulant-dosering is in de pilot niet geoptimaliseerd.

2.3 PILOTONDERZOEK

Het pilotonderzoek is gestart aan het begin van 2021. De eerste periode is gebruikt als optimalisatiefase om de instellingen te bepalen voor de duurttestfase. De onderzoeksperiode waar dit rapport op is gebaseerd, heeft plaatsgevonden van juli 2021 tot oktober 2022. Tabel 2.4 geeft de onderzoeksvragen weer die zijn onderzocht tijdens de verschillende fases van het pilotonderzoek. Aanvullend hierop is een extra onderzoek uitgevoerd naar bromaatvorming (zie paragraaf 2.3.2).

TABEL 2.4 ONDERZOEKSVRAGEN IN HET O3-STEP FILTER PILOTONDERZOEK

	ONDERZOEKSVRAGEN	FASE
0	Pre-vragen	
0.1	Welke verontreinigingen zijn er aanwezig in het effluent van de huidige afvalwaterzuivering?	Aanloop
0.2	Wat is de status van het actiefkool in het huidige 1-STEP filter?	Aanloop
1	Wat is het verwijderingsrendement van microverontreinigingen in het O3-STEP filter?	
1.1	Wat is het verwijderingsrendement van microverontreinigingen na ozonisatie?	Optimalisatie
1.2	Wat is het verwijderingsrendement van micro's na de combinatie ozonisatie en oud kool uit huidig 1-STEP?	optimalisatie
1.3	Wat is het verwijderingsrendement van microverontreinigingen in de O3-STEP filterpilot?	Duurtest
2	Wat is het verwijderingsrendement van nutriënten en TSS in het O3-STEP filter?	
2.1a	Wat is de invloed van O ₂ op nutriënten en TSS verwijdering in een actiefkoolfilter met volgroeide biologie?	Optimalisatie+duurtest
2.1b	Wat is de invloed van O ₂ op methanol verbruik in het actiefkoolfilter met volgroeide biologie?	Optimalisatie+duurtest
2.1c	Eventueel: Wat is de invloed van O ₂ op het omslagpunt waar denitrificatie begint in het koolfilter?	Optimalisatie
2.2	Wat is het verwijderingsrendement van nutriënten en TSS in de O3-STEP filterpilot?	Duurtest
3	Wat is de optimale configuratie van het O3-STEP filter?	
3.1a	Wat is de benodigde concentratie O ₃ voor afbraak van microverontreinigingen in de contactor?	Optimalisatie
3.1b	Bij welke O ₃ concentratie en standtijd is een doorbraak via microverontreinigingen te verwachten?	Optimalisatie
3.2a	Wat is de optimale O ₃ contacttijd bij de in 3.1 vastgestelde concentratie O ₃ ?	optimalisatie
3.2b	Eventueel: Is het mogelijk O ₃ te doseren zonder contactor (tijd in leidingen = contacttijd)? BESLISMOMENT: gebruikte concentratie O ₃ in verdere proeven	Optimalisatie
3.3	Wat is de optimale EBCT voor voldoende verwijderingsrendement?	Optimalisatie
3.4	Wat is de optimale standtijd met voldoende verwijderingsrendement?	Optimalisatie
3.5	Is het mogelijk Al te vervangen door Fe ²⁺ ?	optimalisatie
4	Wat is het effect van het O3-STEP filter op overige factoren?	
4.1a	Wordt er bromaat gevormd tijdens de ozonisatie, en zo ja hoe veel?	Optimalisatie
4.1b	Wordt bromaat afgebroken in het O3-STEP filter, en zo ja hoe veel?	Duurtest
4.2	Wat is de ecologische toxiciteit van het effluent van het O3-STEP filter?	Duurtest
4.3	Voldoet het effluent aan kwaliteits- en veiligheidseisen voor zwemwateren?	Duurtest
4.4	Worden PFAS ook afgebroken in het O3-STEP filter?	Duurtest
4.5	Eventueel: Wat is de verwijdering van micro- en nanoplastics in het O3-STEP filter?	Duurtest
4.6	Eventueel: Ontstaan er antibioticaresistente bacteriën in het O3-STEP filter?	Duurtest
4.7	Eventueel: Wat is de N ₂ O productie en stikstofuitstoot van het O3-STEP filter?	Duurtest
5	Wat kost het bouwen/bedrijven van het O3-STEP filter?	Duurtest
6	Wat is de duurzaamheidsimpact van het O3-STEP filter?	Duurtest

Het pilotonderzoek is in meerdere fases uitgevoerd:

- optimalisatiefase: van 12 januari 2021 tot 9 juli 2021. Het onderzoek in de optimalisatiefase is gebruikt om de instellingen (met name de ozondosering) te bepalen voor de duurtestfase;
- duurtestfase: de duurtest was gepland van 9 juli 2021 tot 27 juni 2022 (ca. 1 jaar). Tijdens de duurtest is lange-termijnonderzoek uitgevoerd om vast te stellen wat het effect van een vaste ozondosering is op de standtijd en verwijderingsrendementen t.o.v. het 1-STEP filter. De duurtest is gaandeweg het onderzoek verlengd tot september 2022 omdat het gewenste aantal bedvolumes (minimaal 35.000) nog niet bereikt was vanwege technische oorzaken;

- aanvullend bromaatonderzoek: Na afloop van de duurttestfase is een extra onderzoek uitgevoerd naar bromaatvorming en mogelijke afbraak hiervan in het O3-STEP filter. Het gehele onderzoek is 11 oktober 2022 gestopt.

2.3.1 OPTIMALISATIEFASE

De verwijdering van microverontreinigingen is onder andere afhankelijk van de hoeveelheid aanwezig ozon. Om de optimale ozoninstellingen voor de duurttest te bepalen zijn in de optimalisatiefase verschillende proeven uitgevoerd waar een ozoncontacttijd van circa 45 min werd aangehouden. Tijdens dit deel van het onderzoek was het GAK filter nog niet in gebruik. De resultaten die voortkwamen uit deze ozonproeven zijn vergeleken met voorgaand onderzoek om zo een voorspelling te doen over het verwijderingsrendement bij een combinatie van ozon en GAK, en over de standtijd van het 1-STEP filter. De verschillende proeven zijn hieronder nader beschreven.

VASTSTELLEN OZONDOSERING

Om het verwijderingsrendement van microverontreinigingen en het effect op bromaatvorming te onderzoeken als alleen ozon wordt gebruikt, zijn verschillende ozondoseringen toegepast: 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 en 1,0 g O₃/g DOC. Bij elke dosering is een 48-uursmonster genomen conform de STOWA richtlijnen [23]. Per ozondosering zijn monsters genomen vóór en na de ozoncontactoren en geanalyseerd op gidsstoffen en monitoringsstoffen¹, bromide (voor ozonisatie) en bromaat (na ozonisatie)² door Het Waterlaboratorium. Daarnaast zijn verschillende macroparameters gemeten³ door Waterproef. Gidsstoffen spiken bleek niet nodig omdat concentraties in het influent hoog genoeg waren, en de monsters uit de afloop nabezinktank (NBT) zijn niet meegenomen omdat het meetpunt voorafgaand aan ozonisatie identiek is. Aanvullend werd zuurstof gemonitord met behulp van online zuurstofsenoren en een handheld zuurstofmeter na ozondosering (in de tussenbuffer). Op basis van de gemeten verwijderingsrendementen bij de verschillende doseringen en de wens zo weinig als mogelijk zuurstof te doseren in het GAK-filter is tijdens de optimalisatiefase een dosering van 0,4 g O₃/g DOC gekozen om tijdens de duurttest toe te passen.

CONTACTTIJDTESTEN

Om te testen na hoeveel tijd de ozon compleet weg gereageerd is, is gebruik gemaakt van indirecte metingen met een spectrofotometer⁴. Verschillende stoffen absorberen licht van verschillende golflengtes, dus door de absorptie (of het omgekeerde, de transmissie) van een specifieke golflengte te meten kan bepaald worden hoeveel van die stof aanwezig is in een watermonster.

In de pilotinstallatie zijn twee afzonderlijke ozoncontactoren aanwezig die in serie of individueel gebruikt kunnen worden, met een contacttijd van 17 min tot aan de tussenbuffer bij een nominaal debiet van 5 m³/u. Inclusief tussenbuffer is de contacttijd zo'n 35 min. Om de contacttijd te minimaliseren zijn in deze proef beide contactoren afgesloten en kon via een bypass vrijwel direct na de toevoeging van ozon een monster genomen worden.

- 1 De door STOWA gehanteerde gidsstoffen zijn som 4-,5-methylbenzotriazol, benzotriazol, carbamazepine, diclofenac, gabapentine, hydrochloorthiazide, irbesartan, metoprolol, sotalol, trimethoprim en venlafaxine. De stoffen azithromycine, candesartan, clarithromycine, propranolol en sulfamethoxazol zijn monitoringsstoffen [23].
- 2 Bromaatvorming is nog niet opgenomen in de voorlopige werkinstructie van STOWA.
- 3 Gemeten macroparameters zijn: biologisch zuurstofverbruik, chemisch zuurstofverbruik, opgelost organisch koolstof, nitriet, nitraat, ammonium, ortho-fosfaat, totaal-fosfor, onopgeloste bestanddelen, opgelost zuurstof (handmatig door pilot-operators).
- 4 UV254nm DR6000, gehuurd bij Hach Lange.

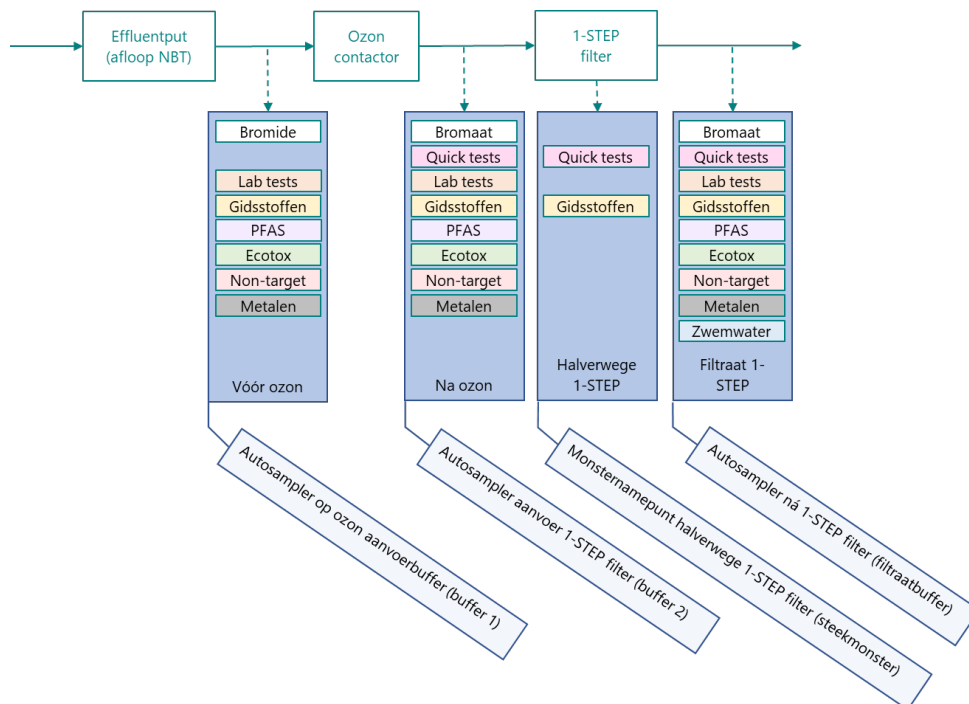
2.3.2 ANALYSES DUURTESTFASE

Op verschillende monsterpunten in de O3-STEP filterpilot is de waterkwaliteit gemonitord met behulp van autosamplers (DOC, NO₃, PO₄, P_{tot}, TOC, TSS). Daarnaast zijn analyses uitgevoerd door STER-gecertificeerde laboratoria; meestal door het laboratorium Waterproef en indien nodig uitbesteed aan Het Waterlaboratorium of Eurofins Omegam. De analyseresultaten van fosfaat en nitraat zijn afkomstig van laboratoriumanalyses, online analyses en handmatige analyses voor, in en na het 1-STEP filter. Er zijn monsters geanalyseerd van de voeding van de pilot, afloop van de ozoncontactor, halverwege het 1-STEP filter en van de afloop 1-STEP, oftewel het filtraat van het O3-STEP filter (zie afbeelding 2.4). Daarnaast zijn zes 48-uursmonsters genomen in het influent van de hoofdzuivering.

Voor de analyses zijn 48-uurs monsters genomen onder DWA condities, waarbij rekening gehouden is met een vertraging in monsternamen tussen influent en effluent, volgens de richtlijnen van het IPMV [13]. De analyses en geplande meetfrequenties omvatten:

- microverontreinigingen (gidsstoffen en monitoringsstoffen), twee keer per maand;
- nutriënten en macroparameters; ortho-PO₄, P-totaal, NH₄, NO₂, NO₃, N-totaal, DOC, CZV, BZV, onopgeloste bestanddelen (zwevende stof), twee keer per maand;
- bromide en bromaat, twee keer per maand;
- bacteriën, elke twee maanden;
- bio-assays voor de ecotoxicologie, elke twee maanden;
- non-target screening, elke twee maanden;
- metalen, elke twee maanden.

AFBEELDING 2.4 ANALYSES EN LOCATIE AUTOSAMPLERS TIJDENS DE DUURTESTFASE VAN DE O3-STEP FILTERPILOT



MICROVERONTREINIGINGEN

Wanneer stoffen worden gemeten onder de rapportagegrens (detectiegrens), worden deze gerapporteerd als zijnde de rapportagegrens (tabel 2.5). De monsternamen en berekening van verwijderingsrendementen zijn uitgevoerd zoals voorgeschreven in de handleiding STOWA 2021-15 [23].

Ook PFAS-verbindingen zijn gemonitord tijdens de O3-STEP filterpilot, maar deze waren in het influent aanwezig in concentraties onder de meetgrens. Hierdoor was het niet mogelijk om eventuele effecten over deze zuiveringsstap te bepalen.

TABEL 2.5 RAPPORTAGEGRENZEN GIDSSTOFFEN VOLGENS STOWA RICHTLIJNEN [23]

Component	Formule	CAS nummer	RG influent (µg/l)	RG effluent (µg/l)
4/5-methylbenzotriazol som	C ₇ H ₇ N ₃	136-85-6 / 29878-31-7	0,2	0,03
Amisulpride	C ₁₇ H ₂₇ N ₃ O ₄ S	71675-85-9	0,05	0,01
Azithromycine	C ₃₈ H ₇₂ N ₂ O ₁₂	83905-01-5	0,5	0,1
Benzotriazol	C ₈ H ₅ N ₃	95-14-7	0,2	0,03
Candesartan	C ₂₄ H ₂₆ N ₆ O ₃	139481-59-7	0,1	0,02
Carbamezapine	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	298-46-4	0,05	0,01
Citalopram	C ₂₀ H ₂₁ FN ₂ O	59729-33-8	0,05	0,01
Clarithromycine	C ₃₈ H ₆₉ NO ₁₃	81103-11-9	0,3	0,05
Diclofenac	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	15307-86-5	0,2	0,03
Furosemide	C ₁₂ H ₁₁ ClN ₂ O ₅ S	54-31-9	1	0,2
Gabapentine	C ₉ H ₁₇ NO ₂	60142-96-3	0,5	0,1
Hydrochlorothiazide	C ₇ H ₈ ClN ₃ O ₄ S ₂	58-93-5	0,5	0,1
Irbesartan	C ₂₅ H ₂₈ N ₆ O	138402-11-6	0,1	0,02
Metoprolol	C ₁₅ H ₂₅ NO ₃	37350-58-6	0,05	0,01
Propranolol	C ₁₆ H ₂₁ NO ₂	525-66-6	0,05	0,01
Sotalol	C ₁₂ H ₂₀ N ₂ O ₃ S	3930-20-9	0,1	0,02
Sulfomethoxazol	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	723-46-6	0,1	0,02
Trimethoprim	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₃	738-70-5	0,05	0,01
Venlafaxin	C ₁₇ H ₂₇ NO ₂	93413-69-5	0,1	0,02

NUTRIËNTEN EN MACROPARAMETERS

Naast microverontreinigingen is de verwijdering van nutriënten een belangrijk onderdeel van het O3-STEP filter. Een belangrijke doelstelling in het project is de stikstof- en fosforverwijdering in het O3-STEP filter net zo goed of beter te laten verlopen als het full-scale 1-STEP filter.

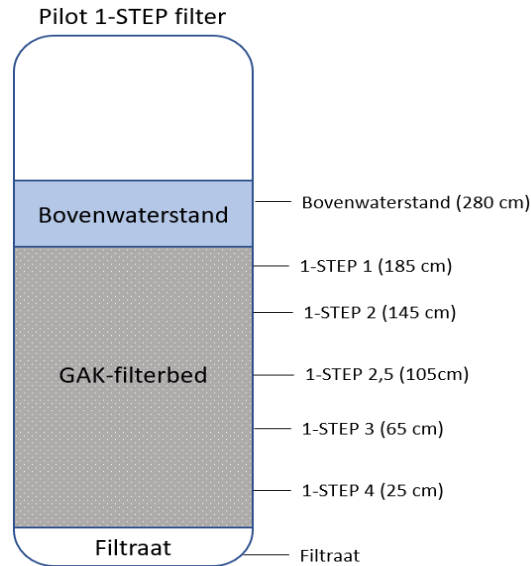
Voor zowel de nitraat- als de fosfaatverwijdering zijn naast periodieke analyses ook profielmetingen uitgevoerd (zie tabel 2.6). Een filtergradiëntprofiel is een visuele weergave van hoe een stofconcentratie verloopt door het filter heen (verticaal). Zodoende wordt inzichtelijk hoe nitraat- en fosfaatverwijdering en zuurstofafname verlopen in het filter. Om het filtergradiëntprofiel vast te stellen zijn stoffen gemeten op verschillende hoogtes in het koolfilter, binnen de empty bed contact time (EBCT) van 17 min. De geanalyseerde stoffen zijn weergegeven in tabel 2.6.

TABEL 2.6 STOFFEN GEMETEN IN FILTERGRADIËNTPROFIELEN VAN HET 1-STEP FILTER IN DE O3-STEP FILTERPILOT MET DE BIJBEHORENDE ANALYSEMETHODEN

Analyses	Methode
Nitriet (NO ₂ -N)	LKC-341
Nitraat (NO ₃ -N)	LKC-339
Totaal fosfor (P)	LKC-349
Orthofosfaat (PO ₄ -P)	LKC-349
Opgelost zuurstof (O ₂)	Electrode

De monsters voor de profielmetingen zijn eerst gefilterd met Whatman 4-7 μm filters (type 597 $\frac{1}{2}$). Monsters voor orthofosfaat bepalingen zijn extra gefilterd over 0,45 μm met een cartridge filter. De analyses zijn voor 6 verschillende locaties in het 1-STEP filter uitgevoerd, waarvan 4 in de filterkolom, 1 in de bovenwaterstand en 1 in het filtraat. De meetpunten zijn weergegeven in afbeelding 2.5.

AFBEELDING 2.5 MONSTERNAMELOCATIES IN HET 1-STEP-FILTER VAN DE PILOT, MET AFSTAND RELATIEF TOT DE BODEM VAN DE REACTOR



ECOTOXICOLOGIE

Naast chemische analyses zijn effectmetingen met bioassays uitgevoerd om de invloed van de ozonisatie en actiefkoolfiltratie op de ecologische risico's van de effluentlozing van rwzi Horstermeer te analyseren. Deze effectmetingen geven een indicatie van de mogelijk risico's van het hele mengsel van organische stoffen (ook afbraakproducten en onbekende stoffen) in het water, maar niet van de anorganische stoffen, zoals bromaat, zware metalen en ammoniak. Voor de interpretatie van de resultaten van de bioassays is gebruik gemaakt van SIMONI (slimme integrale monitoring). SIMONI is het toxicologie-spoor van de door Waternet en STOWA ontwikkelde Ecologische Sleutelfactor Toxiciteit (ESFT1). Daarnaast zijn de bioassay resultaten getoetst met de in het project Kennisimpuls Waterkwaliteit (KIWK) aangepaste Sleutelfactor Toxiciteit 2.0 (SFT2). Hoewel er nog veel onzekerheden zijn over de vertaling van bioassay resultaten naar ecologische risico's zijn deze twee methoden gebruikt om een indicatie te geven van de mogelijke milieurisico's van organische microverontreinigingen in het rwzi effluent met conventionele zuiveringen en na ozonisatie en 1-STEP filter.

De watermonsters zijn met vaste-fase kolommen geëxtraheerd (SPE = solid phase extraction), zodat organische microverontreinigingen tot 2000x werden geconcentreerd. Er zijn twee *in vivo* testen uitgevoerd met bacteriën en watervlooien (BAC en VLO) om de algemene toxiciteit te analyseren. Daarnaast zijn er zes specifieke *in vitro* testen uitgevoerd om effecten op hormoonhuishouding (ER en GR), detoxificatie (PAH en PXR), oxidatieve stress (Nrf2) en genotoxiciteit (p53-) aan te tonen. Deze bioassay selectie is gemaakt op basis van de eerste versie van de Handreiking biologische effectmonitoring rwzi-effluent [24]. De bioassay selecties van de SFT2 [25] en de tweede versie van de Handreiking [26] werden opgeleverd na de start van de O3-STEP pilot. Meer informatie over de bioassays is te lezen in de complete ecotoxicologische rapportage (bijlage II). In dat rapport is een overzicht gegeven van de toxische eindpunten, de bioassays waarmee deze zijn geanalyseerd en de voorbeelden van

stofgroepen die een respons kunnen geven in de bioassays. Daarnaast zijn in deze bijlage de SIMONI en SFT2 methoden beschreven waarmee de bioassay metingen zijn geïnterpreteerd.

BROMIDE EN BROMAAT

In de O3-STEP filterpilot zijn de concentraties bromaat na ozonisatie laag vergeleken met andere ozoninstallaties in Nederland, waarschijnlijk als gevolg van lage bromideconcentraties in het influent en een relatief lage ozondosering (0,4 g O₃/g DOC). Daarom is door STOWA is een extra bijdrage toegekend om verder onderzoek uit te voeren naar de mogelijke afname van bromaat in het 1-STEP filter bij hogere bromideconcentraties en ozondoseringen, en onder welke condities dit plaatsvindt.

In dit aanvullende onderzoek is na afloop van de duurttest een aantal proeven gedaan waarbij extra bromide toegevoegd werd aan het aanvoerwater van de pilot (voorafgaand aan de ozoncontacttank) bij toepassing van verschillende ozonconcentraties.

BACTERIËN

Microbiologie en zwemwaterkwaliteit

Om de verwijdering van bacteriën in het O3-STEP filter te onderzoeken werd gelijktijdig met enkele andere bemonsteringen microbiologisch onderzoek uitgevoerd op drie monsterpunten: het aanvoerwater van de pilot, de afvoer van de ozoncontactor en het filtraat van het 1-STEP filter. Hierbij werden de gehalten aan *Escherichia coli* (*E. coli*) en intestinale enterococci bepaald, welke als indicatoren worden gebruikt voor de bacteriële risico's in zwemwater. Volgens de zwemwaternorm mag het resultaat voor *E. coli* niet hoger zijn dan 1.800 kve/100 ml, en voor enterococci niet hoger dan 400 kve/100 ml.

E. coli werd geanalyseerd volgens de MPN-methode [27]. Volgens deze methode wordt een verdund monster geïncubeerd in een microtiterplaat die gedroogd groeimedium bevat. De microtiterplaten worden na 36 uur en 72 uur bij 44°C onderzocht onder UV van 366 nm. De aanwezigheid van *E. coli* wordt aangeduid met blauwe fluorescentie door hydrolyse van 4-methylumbelliferyl- β -D-glucuronide (MUG). De resultaten worden weergegeven als MPN-waarde per 100 ml.

Intestinale enterococci werden geanalyseerd volgens een kweekmethode na membraanfiltratie [28]. Organismen uit een watermonster worden daarbij geïsoleerd op een 0,45 μ m membraanfilter en op een agarplaat aangebracht, die bij 36°C geïncubeerd wordt gedurende 40-48 uur.

Het selectief medium bevat natriumazide om de groei van Gram-negatieve bacteriën en andere Gram-positieve bacteriën te onderdrukken. Het aantal kolonie-vormende eenheden (kve) wordt per 100 ml bepaald.

Antibioticaresistentie

Bacteriën kunnen mogelijk ook verwijderd worden als bijvangst van het coagulatieproces. Bacteriën kunnen hierbij (in enige mate) 'vastplakken' aan de gevormde complexen tussen coagulant en fosfaat. In een parallel onderzoek is het effect van de O3-STEP filter pilot op de nevenverwijdering van antibioticaresistente bacteriën onderzocht door een afstudeerder [29]. Hierbij is ook het effect van coagulatie op de verwijdering van antibioticaresistente bacteriën expliciet meegenomen. De invloed van coagulatie op deze verwijdering lijkt echter klein, omdat hogere coagulantconcentraties nodig zijn voor het 'vastplakken' dan voor het verwijderen van fosfaat.

Daarnaast wordt in een apart STOWA-project onderzocht in welke mate de verschillende technologieën die onderzocht worden binnen het IPMV invloed hebben op de verwijdering van antibioticaresistentie [30]. Als onderdeel van dit project zijn tijdens het O3-STEP filter-pilotonderzoek monsters genomen en op antibioticaresistente bacteriën (*E. coli* en ESBL) en genen (type nog niet bekend) geanalyseerd. De resultaten van dit onderzoek worden in dit rapport besproken, om het effect van het O3-STEP filter op antibioticaresistentie weer te geven. In een overall rapportage worden deze resultaten en data gebundeld en de effectiviteit van diverse nageschakelde technieken voor deze bacteriën of genen onderzocht.

Er zijn diverse antibiotica resistente bacteriën (AMR), waarvan CPE (Carbapenamseproducerende enterobacteriaceae) bacteriën en ESBL (Extended spectrum beta-lactamases) bacteriën de meest bekende en voorkomende zijn. De combinatie van de CPE- en ESBL-analyse geeft een goede indicatie van de aanwezigheid van darmbacteriën, die ongevoelig (resistent) zijn voor sommige antibiotica. CPE-bacteriën worden niet altijd aangetroffen in rwzi-effluent en de analyse hiervan is duur. Daarom is in dit project analyse van ESBL-analyse uitgevoerd.

De analyse van *E. coli* bacteriën is eenvoudiger en goedkoper dan antibiotica resistente bacteriën (ESBL). Voor rioolwater wordt een verband tussen de aanwezigheid van *E. coli* en ESBL verwacht. Als blijkt dat deze relatie inderdaad bestaat dan zou kunnen worden volstaan met alleen analyse van *E. coli*: als er geen *E. coli* aanwezig is zullen AMR ook niet aanwezig zijn. *E. coli* is in deze studie met 2 verschillende analysemethoden uitgevoerd: de standaard methode voor (drink)water (LSA-methode) en een methode die mogelijk beter geschikt is in sterk vervuild water (NBX-methode).

Er zijn op vier momenten⁵ monsters genomen op 3 verschillende monsterpunten:

- influent van de pilotinstallatie (afloop nabezinktank);
- na ozonisatie;
- effluent van de pilotinstallatie (filtraat).

Als er antibioticaresistente bacteriën worden aangetroffen, kunnen er ook antibioticaresistente genen worden aangetroffen. De relatie hiertussen in rwzi-effluent is nog niet duidelijk. Wel zijn er aanwijzingen dat vergaande oxidatie van rwzi-effluent leidt tot meer antibioticaresistente genen. Daarom is ook de analyse van (20 geselecteerde) genen meegenomen.

NON-TARGET SCREENING

Naast de reguliere chemische analyses waarbij de concentratie van doelstoffen wordt bepaald, is bij dit onderzoek ook een chemische non-target screening (NTS) toegepast. Hierbij worden geen hoeveelheden bepaald, maar wordt een 'vingerafdruk' van water genomen, met informatie over de chemische stoffen die aanwezig zijn. Er zijn verscheidene datasets gegenereerd door het Waterlaboratorium, die mogelijk ook in de toekomst bruikbaar zijn bij nieuwe inzichten of nieuwe probleemstoffen. Met de NTS wordt specifiek naar stoffen gekeken, zonder aannames vooraf te doen over welke stoffen gedetecteerd dienen te worden.

De analyse heeft een relatief grote reikwijdte van honderden of duizenden mogelijke stoffen die geïdentificeerd kunnen worden, in tegenstelling tot doelstofanalyses, die zich veelal richten op een selecte groep tot 50 stoffen.

Het is hiermee ideaal voor onderzoek naar omvangrijke watersamenstelling, als vangnet voor bekende stoffen, of voor het bepalen van opkomende stoffen. Het is moeilijk om een stofsignaal te identificeren, maar er kunnen wel stofsignalen worden onderzocht, geïsoleerd en geprioriteerd. Dit vereist in bijna alle gevallen wel meerdere metingen, bijvoorbeeld voor

⁵ 12-4-22, 23-5-22, 13-6-22 en 3-10-22.

en na een proces, en/of hetzelfde punt meerdere malen in de tijd. In dit onderzoek is voor beide opties gekozen: door het proces heen én in de tijd.

PFAS

In diverse pilots en demonstratieprojecten wordt de effectiviteit van nageschakelde technieken voor de vergaande verwijdering van PFAS uit rwzi-afvalwater onderzocht. Dit onderzoek loopt parallel aan het onderzoek naar antibiotica resistente bacteriën en resistentiegenen. In een overall rapportage zullen de resultaten van alle onderzochte technieken en locaties gebundeld worden en in samenhang geduid. Momenteel zijn nog niet alle resultaten bekend en wordt hier alleen kort aangegeven wat er is onderzocht en wat de resultaten van de twee monstertmomenten van de pilot Horstermeer zijn.

Uit eerder onderzoek naar PFAS bij rwzi's is naar voren gekomen dat PFAS niet of nauwelijks worden verwijderd op de reguliere zuivering [31]. In veel gevallen is er zelfs sprake van een oenschijnlijke toename van PFAS in rwzi's. Niet geanalyseerde (onbekende) precursors in het influent worden in de rwzi omgezet naar wel geanalyseerde (bekende) precursors en stabiele PFAS met een korte ketenlengte (C4 – C8). Voor een toelichting op wat PFAS en PFAS precursors zijn en hun belang in de rwzi wordt verwezen naar STOWA rapport 2019-46 en 2019-47. In het huidige onderzoek wordt gekeken naar de effectiviteit van aanvullende zuiveringstechnieken bij het verwijderen van PFAS én PFAS precursors uit rwzi-effluent.

Er zijn bij rwzi Horstermeer ten behoeve van PFAS analyses op twee momenten⁶ monsters genomen op 3 verschillende monsterpunten:

- influent van de pilotinstallatie (afloop nabezinktank);
- na ozonisatie;
- effluent van de pilotinstallatie (filtraat).

Er worden drie verschillende analysetechnieken ingezet:

- het standaard PFAS-analysepakket: 30 verschillende stoffen (stabiele PFAS zoals de bekende stoffen PFOS en PFOA, enkele vervangers daarvan en enkele precursors);
- analyse van enkele eerder nog nauwelijks onderzochte PFAS met een zeer korte koolstofketen (<C4);
- de TOP-analyse of Totaal Oxideerbare Precursor analyse: een screeningsmethode om een inschatting van de totaal aanwezige precursors (zonder dat bekend is welke stoffen het precies zijn).

Op dit moment zijn alleen resultaten van de standaard analyses bekend.

⁶ 13-6-22 en 4-10-22.

3

RESULTATEN

3.1 ONDERZOEKSPERIODE

Het pilotonderzoek is uitgevoerd in de periode juli 2021 tot oktober 2022; drie maanden langer dan het oorspronkelijk geplande jaar duurttest. Een jaar zou voldoende zijn om minimaal 35.000 bedvolumes te behandelen met het 1-STEP filter, en zo aan te tonen of de verwachte verlenging van standtijd gerealiseerd werd. Tijdens de duurttestfase zijn echter enkele keren technische storingen van de ozongenerator voorgekomen, waardoor gekozen is het onderzoek te verlengen. Deze gebeurtenissen zijn ook terug te zien in afbeelding 3.4. Aan het einde van het pilotonderzoek, op 11 oktober, zijn 31.500 bedvolumes behandeld.

De belangrijkste onderbrekingen van het onderzoek zijn:

- het tijdelijk uitstaan van de ozongenerator (meerdere malen tijdens onderzoeksperiode);
- een aanpassing in de instellingen van het ozongasmengsel (februari en maart 2022);
- langdurige uitval van de ozongenerator, waardoor geen ozon gedoseerd kon worden (periode juli t/m september 2022).

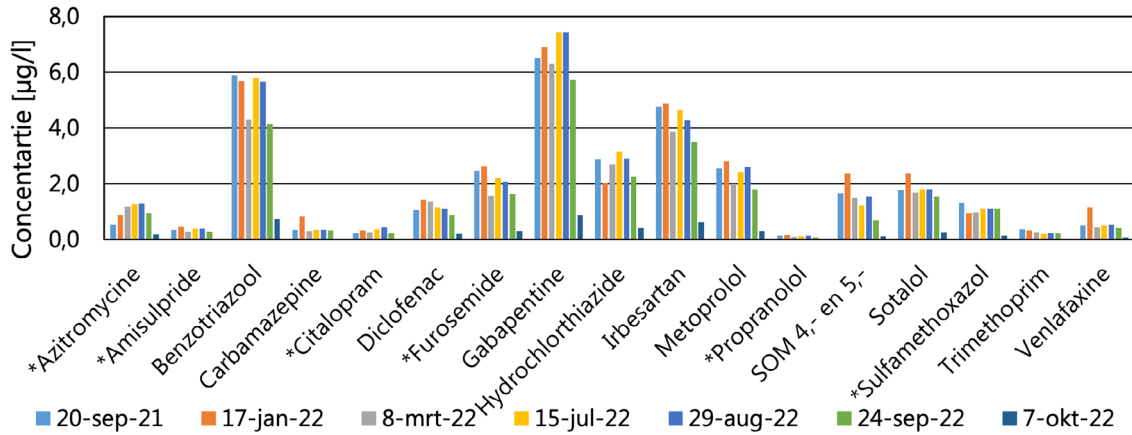
In de periode juli tot en met september 2022 is volledig zonder ozon gedraaid, maar is het 1-STEP filter wel in bedrijf gehouden. Dit maakte het mogelijk om in kaart te brengen hoe het verwijderingsrendement beïnvloed werd door een langere periode zwaarder belast te worden. Voordat het aanvullende bromaatonderzoek gestart werd eind september 2022 is dus ca 2,5 maand geen ozonisatie toegepast.

3.2 GIDSSTOFFEN

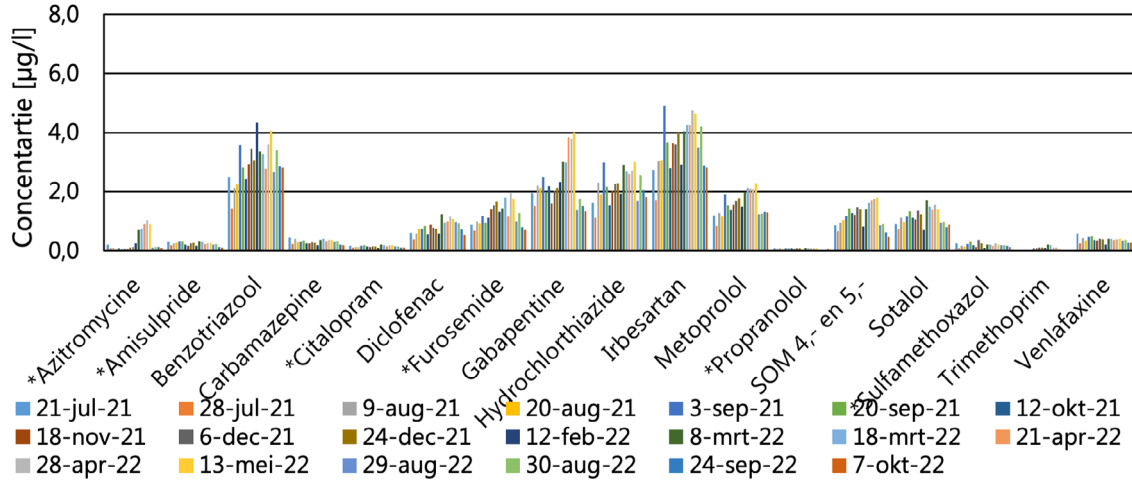
Op verschillende momenten tijdens de duurproef zijn analyses uitgevoerd om de verwijdering van medicijnresten te bepalen. Hiertoe zijn de door STOWA gedefinieerde gidsstoffen en monitoringsstoffen bepaald op verschillende punten in het O3-STEP filter en in het influent van de rwzi. De monsters zijn genomen volgens de voorschriften van STOWA, tijdens DWA en in 48-uurs verzamelmonsters [13].

Afbeelding 3.1, 3.2 en 3.3 geven de gemeten concentraties weer in het influent van de hoofdzuivering, het aanvoerwater van de pilot en in het filtraat van de pilot.

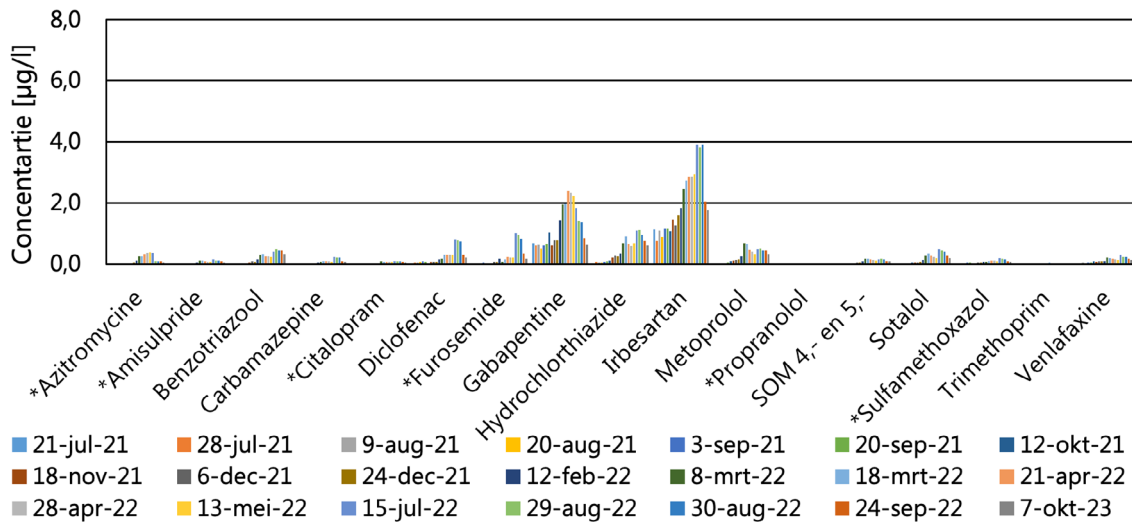
AFBEELDING 3.1 CONCENTRATIE MEDICIJNRESTEN IN HET INFLUENT VAN DE HOOFDZUIVERING OP RWZI HORSTERMEER. STOFFEN AANGEDUID MET * BETREFFEN MONITORINGSSTOFFEN, DE ANDERE STOFFEN BETREFFEN DE STOWA GIDSSTOFFEN



AFBEELDING 3.2 CONCENTRATIE MEDICIJNRESTEN IN HET INFLUENT VAN DE 03-STEP FILTERPILOT (AFLOOP NABEZINKTANK VAN DE HOOFDZUIVERING) OP RWZI HORSTERMEER. STOFFEN AANGEDUID MET * BETREFFEN MONITORINGSSTOFFEN, DE ANDERE STOFFEN BETREFFEN DE STOWA GIDSSTOFFEN



AFBEELDING 3.3 CONCENTRATIE MEDICIJNRESTEN IN HET FILTRAAT VAN DE 03-STEP FILTERPILOT OP RWZI HORSTERMEER. STOFFEN AANGEDUID MET * BETREFFEN MONITORINGSSTOFFEN, DE ANDERE STOFFEN BETREFFEN DE STOWA GIDSSTOFFEN



Deze afbeeldingen laten zien dat er al enige afname meetbaar is in de hoofdzuivering, en dat de meeste stoffen in de O3-STEP filterpilot zeer sterk verlaagd worden bij ingeschakelde ozon dosering.

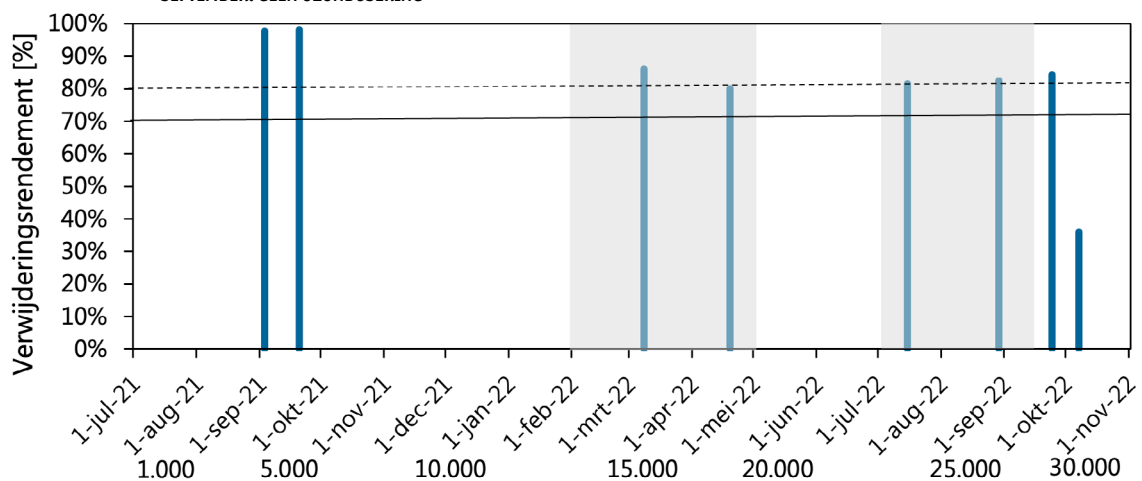
3.2.1 VERWIJDERINGSRENDEMENTEN GIDSSTOFFEN

De doelstelling voor de verwijdering van microverontreinigingen is in dit onderzoek gedefinieerd als tenminste 70 % verwijdering van 7 van de 11 gidsstoffen (volgens de richtlijnen van het ministerie van IenW), bepaald over het influent van de hoofdzuivering tot het effluent (filtraat) van het O3-STEP filter. Voor het pilotonderzoek is de ambitie van Waternet/AGV zelfs om 80 % verwijdering te realiseren. De verwijderingsrendementen in deze paragraaf betreffen het gemiddelde verwijderingsrendement van deze 7 best verwijderbare gidsstoffen, welke verschillen per monsternamen. In elke grafiek is de verwijderingseis weergegeven middels een horizontale lijn, en is met vlakken aangegeven in welke periodes verstoringen in de ozonisatie plaatsvonden. De verwijderingsrendementen van alle afzonderlijke gidsstoffen en monitoringsstoffen zijn te vinden in bijlage III.

RWZI+O3-STEP FILTERPILOT

Afbeelding 3.4 geeft de gemiddelde verwijderingsrendementen weer van gidsstoffen van het rwzi-influent tot het effluent (filtraat) van het O3-STEP filter. De afbeelding laat zien dat, ondanks verstoringen in de ozonisatiestap, een verwijderingsrendement van >80 % werd behaald tijdens de gehele duurttestperiode, met uitzondering van begin oktober. In afbeelding 3.4 is ook te zien dat de concentratie van veel stoffen al zeer laag was in het influent van de rwzi tijdens die monsternamen begin oktober 2022 (oorzaak onbekend), wat in een afwijking resulteert bij het berekenen van het verwijderingsrendement (omdat de rapportagegrens als ondergrens wordt gebruikt). Tijdens de monsternamen in de eerste maanden van het onderzoek was het gemiddelde verwijderingsrendement meer dan 98 %.

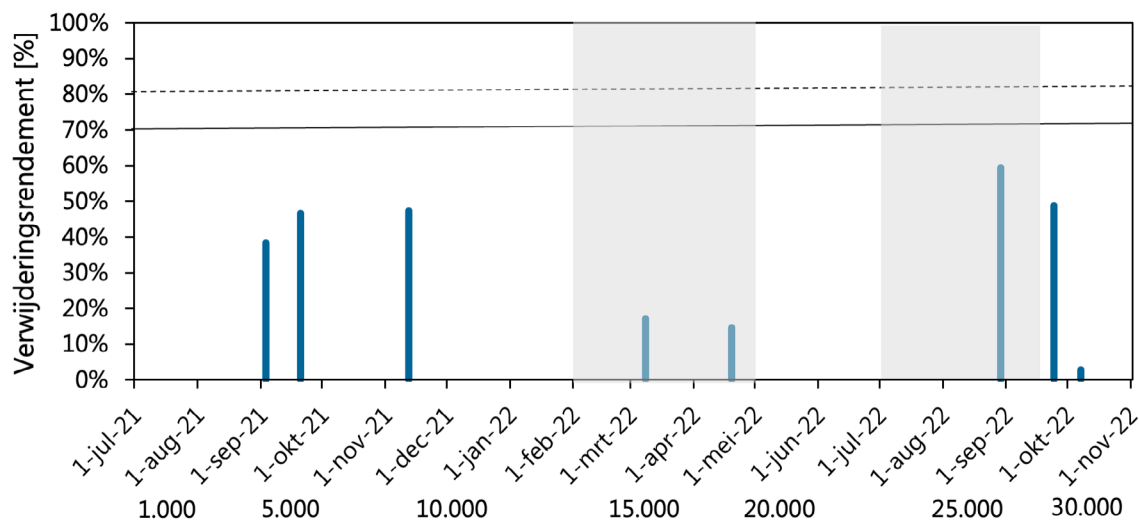
AFBEELDING 3.4 VERWIJDERINGSRENDEMENT VAN GIDSSTOFFEN IN DE HOOFDZUIVERING EN O3-STEP FILTERPILOT TEZAMEN. HET GEMIDDELTE VERWIJDERINGSRENDEMENT BETREFT DE 7 BEST VERWIJDERBARE GIDSSTOFFEN, BEPAALD OVER HET INFLUENT VAN DE HOOFDZUIVERING TOT HET EFFLUENT VAN DE O3-STEP FILTERPILOT. DE DOORLOPENDE LIJN GEEFT 70 % VERWIJDERING WEER (VOLGENS RICHTLIJN VAN HET MINISTERIE VAN I&W); DE GESTIPPELDE LIJN GEEFT 80 % VERWIJDERING WEER (AMBITIE AGV/WATERNET). HET AANTAL BEHANDELDE BEDVOLUMES IN HET 1-STEP FILTER (GAK) VAN DE PILOT IS WEERGEGEVEN ONDER DE X-AS. DE GRIJZE VLAKKEN GEVEN DE PERIODES WEER WAARIN EEN VERSTORING PLAATSVOND IN DE OZONDOSERING (ZIE OOK PARAGRAAF 4.1.2). FEBRUARI TOT MEI: LAGERE OZONCONCENTRATIE IN HET GEDOSEERDE GASMENGSEL; JULI TOT HALF SEPTEMBER: GEEN OZONDOSERING



RWZI (ACTIEFSLIBSYSTEEM)

Afbeelding 3.5 geeft het verwijderingsrendement weer van verschillende medicijnresten over de rwzi zonder nageschakelde techniek. Hieruit blijkt dat het actiefslibstelsysteem al verantwoordelijk is voor een verwijdering van ca 20-40 %. Het is opvallend dat in de periode waar het verwijderingsrendement van de ozonisatiestap laag was (door de lagere ozonconcentratie in het gasmengsel), het verwijderingsrendement in de hoofdzuivering ook laag was. Hier is nog geen verklaring voor gevonden.

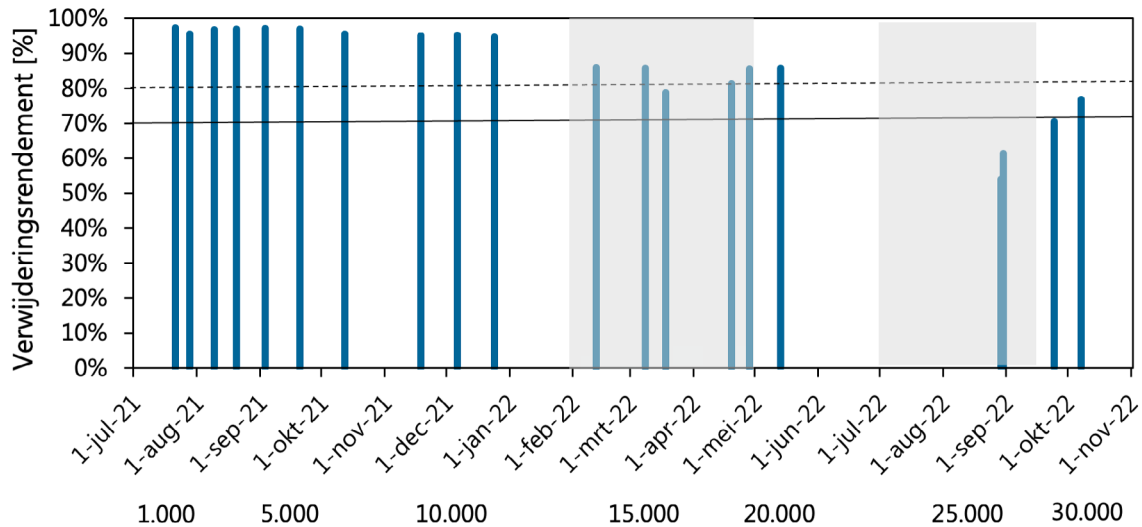
AFBEELDING 3.5 VERWIJDERINGSRENDEMENT VAN GIDSSTOFFEN IN HET ACTIEFSLIBSYSTEEM VAN RWZI HORSTERMEER. HET GEMIDDELTE VERWIJDERINGSRENDEMENT BETREFT DE 7 BEST VERWIJDERBARE GIDSSTOFFEN, BEPAALD OVER HET INFLUENT TOT DE AFLOOP NABEZINKTANK VAN DE HOOFDZUIVERING (AANVOERWATER VAN DE PILOT). DE OPMAAK IS HETZELFDE ALS IN AFBEELDING 3.4



VERWIJDERINGSRENDEMENT O3-STEP FILTER PILOT

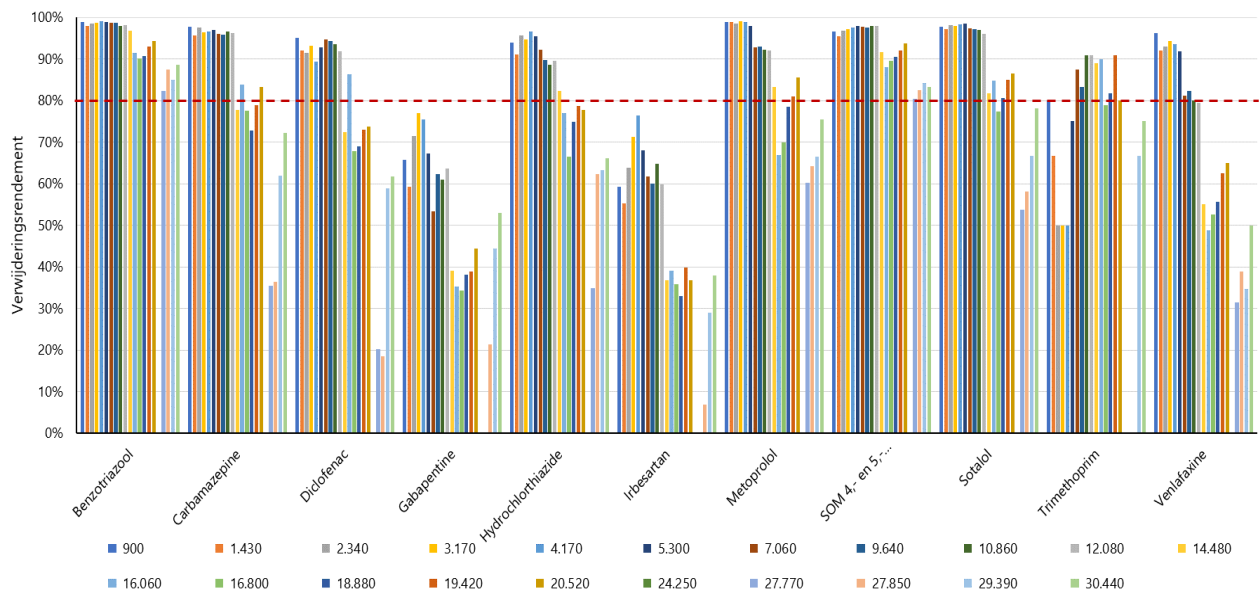
Afbeelding 3.6 laat zien dat de O3-STEP filterpilot (vanaf effluent hoofdzuivering tot filtraat van de pilot) lange tijd een hoog verwijderingsrendement behaalde van >90 %, tot aan de periode waar minder ozon werd gedoseerd. Zelfs in die periode bleef het gemiddelde verwijderingsrendement >80 %. Pas toen de ozondosering volledig afwezig was, in de periode juli tot september 2022, daalde de verwijdering onder de 70 %. In die periode is besloten wel het 1-STEP filter in bedrijf te houden, om zo inzicht te krijgen in het functioneren van het GAK bij hogere belasting. Het leek echter nog niet te leiden tot een doorbraak van microverontreinigingen; nadat de ozongenerator weer opgestart werd halverwege september, steeg het verwijderingsrendement van de gehele pilot weer.

AFBEELDING 3.6 VERWIJDERINGSRENDEMENT VAN GIDSSTOFFEN IN DE O3-STEP FILTERPILOT. HET GEMIDDELD GEMIDDELD VERWIJDERINGSRENDEMENT BETREFT DE 7 BEST VERWIJDERBARE GIDSSTOFFEN, BEPAALD OVER HET INFLUENT VAN DE PILOT (AFLOOP NABEZINKTANK VAN DE HOOFZUIVERING) TOT HET EFFLUENT VAN DE O3-STEP FILTERPILOT. DE OPMAAK IS HETZELFDE ALS IN AFBEELDING 3.4



De afbeelding hieronder laat de verwijderingsrendementen van individuele stoffen op elke monsternamedag zien. Van een aantal stoffen wisselt het verwijderingsrendement per monsternamedag. Het verwijderingsrendement van de 7 beste stoffen uit de 11 gidsstoffen wordt dan ook niet altijd over dezelfde stoffen berekend. Dit heeft ook met de ingaande concentraties van de stoffen op de monsternamedagen te maken. De concentraties per stof zijn in bijlage II weergegeven.

AFBEELDING 3.7 OVERZICHT VERWIJDERINGSRENDEMENTEN VAN DE 11 INDIVIDUELE GIDSSTOFFEN OP DE VERSCHILLENDE MONSTERNAMEDAGEN VAN DE O3-STEP FILTERPILOT, BEPAALD OVER HET INFLUENT VAN DE PILOT (AFLOOP NABEZINKTANK VAN DE HOOFZUIVERING) TOT HET EFFLUENT VAN DE O3-STEP FILTERPILOT



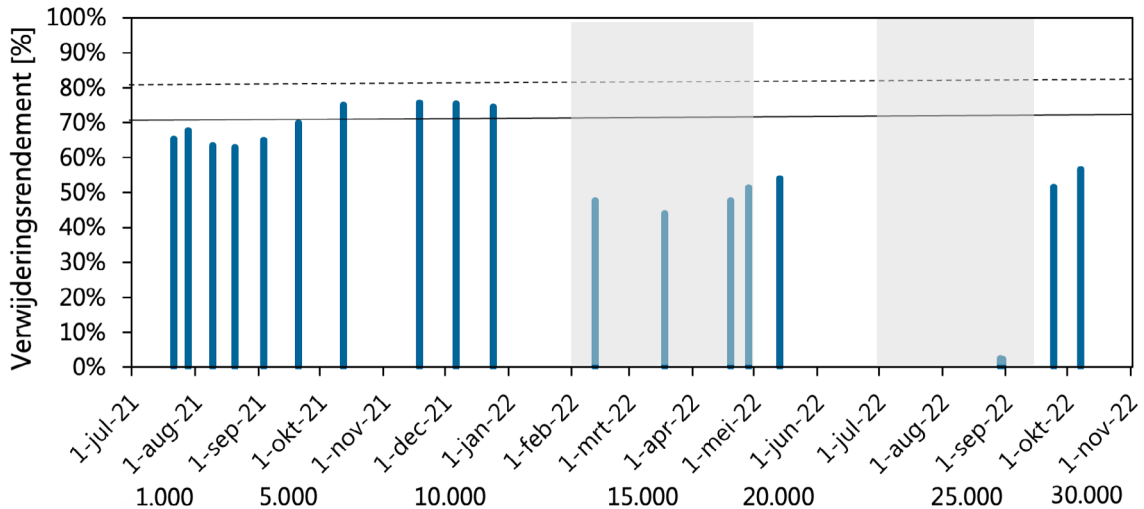
OZONISATIE EN GAK AFZONDERLIJK

Een voordeel van het combineren van beide technieken is dat een bredere groep van microverontreinigingen kan worden verwijderd. Sommige medicijnresten zijn meer vatbaar voor de oxidatie met ozon dan voor adsorptie aan actiefkool. Ook de grafieken in bijlage II laten zien dat bepaalde stoffen inderdaad beter door ozonisatie kunnen worden verwijderd dan andere, in lijn met eerdere onderzoeken: stoffen als diclofenac, carbamazepine, citalopram,

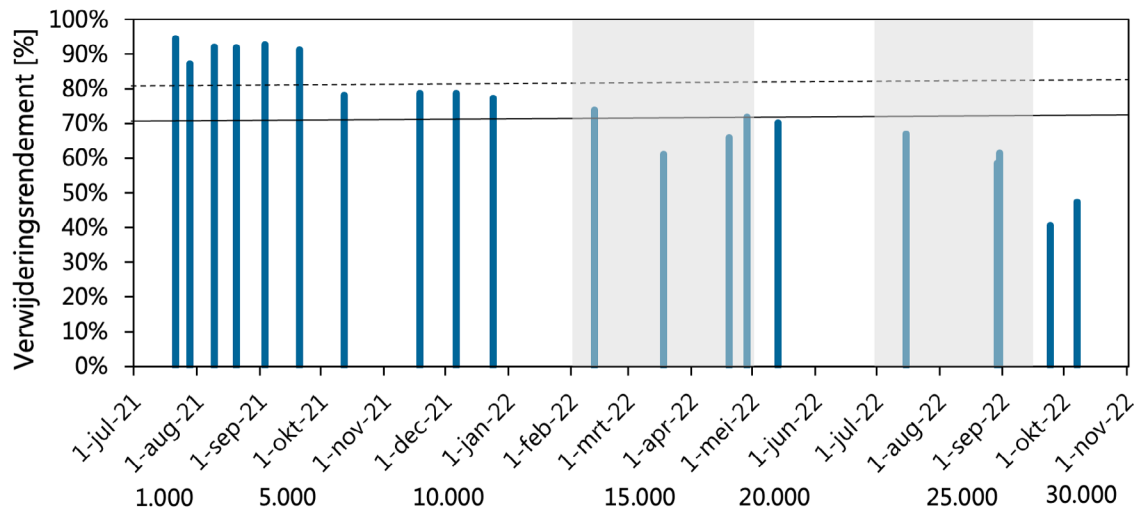
furosemide, propranolol, sotalol en sulfamethoxazol worden al in hoge mate verwijderd door de ozonisatie, en andere stoffen worden juist beter door het actiefkool verwijderd, zoals bijvoorbeeld som 4 en 5-methylbenzotriazol en benzotriazol. Gabapentine, irbesartan en hydrochlorthiazide worden slechter verwijderd in beide technieken, zoals ook terug te zien in afbeelding 3.3. Helaas zijn dit ook de stoffen die in de hoogste concentraties worden aangetroffen in het influent van de rwzi.

Afbeelding 3.8 laat zien dat er met alleen ozonoxidatie al een verwijderingsrendement werd behaald van 60 % over de 7 best verwijderbare gidsstoffen in de periode tot de verlaagde ozonconcentratie in het gedoseerde gasmengsel. Afbeelding 3.9 laat zien dat al voor de storings in de ozonisatiestap een lichte afname te zien was in het verwijderingsrendement van het GAK (1-STEP) filter in de O3-STEP filterpilot, vanaf ca 7.000 BV. Daarna bleef het verwijderingsrendement stabiel rond net onder de 80 %, tot de ozonconcentratie verminderde en het filter zwaarder belast werd. Het gezamenlijk rendement bleef rond of boven de 80 %.

AFBEELDING 3.8 VERWIJDERINGSRENDEMENT VAN GIDSSTOFFEN IN DE OZONISATIESTAP IN DE O3-STEP FILTERPILOT. HET GEMIDDELDE VERWIJDERINGSRENDEMENT BETREFT DE 7 BEST VERWIJDERBARE GIDSSTOFFEN, BEPAALD OVER HET INFLUENT VAN DE PILOT (AFLOOP NABEZINKTANK VAN DE HOOFZUIVERING) TOT DE AFVOER VAN DE OZONCONTACTOR. DE OPMAAK IS HETZELFDE ALS IN AFBEELDING 3.4

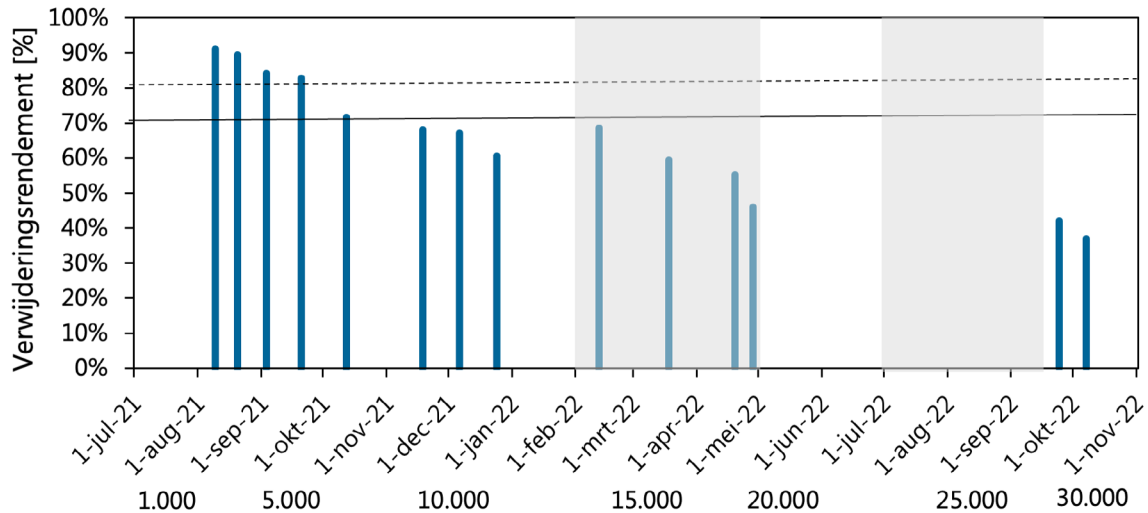


AFBEELDING 3.9 VERWIJDERINGSRENDEMENT IN HET GAK (1-STEP) FILTER IN DE O3-STEP FILTERPILOT. HET GEMIDDELDE VERWIJDERINGSRENDEMENT BETREFT DE 7 BEST VERWIJDERBARE GIDSSTOFFEN, BEPAALD OVER HET AFVOERWATER VAN DE OZONCONTACTOR TOT HET EFFLUENT VAN DE O3-STEP FILTERPILOT. DE OPMAAK IS HETZELFDE ALS IN AFBEELDING 3.4



Op verschillende monsternamedagen is een extra monster genomen via een monsternamepunt halverwege het 1-STEP filter.

AFBEELDING 3.10 VERWIJDERINGSRENDEMENT HALVEREGE HET GAK-FILTER IN DE O3-STEP FILTERPILOT. HET GEMIDDELDE VERWIJDERINGSRENDEMENT BETREFT DE 7 BEST VERWIJDERBARE GIDSSTOFFEN, BEPAALD OVER HET AFVOERWATER VAN DE OZONCONTACTOR TOT HET MONSTERPUNT HALVEREGE HET 1-STEP FILTER. DE OPMAAK IS HETZELFDE ALS IN AFBEELDING 3.4



3.2.2 BEHAALDE STANDTIJD

Het toepassen van ozonisatie voorafgaand aan de actiefkool filtratie leidde zoals verwacht tot een verlenging van de standtijd van de actiefkool. In het full-scale 1-STEP filter is na 15.000-20.000 bedvolumes nog maar een minimaal verwijderingsrendement geobserveerd [5]. Het doel voor het O3-STEP filter is om na 35.000 bedvolumes nog steeds aan de vereisten van het IPMV te voldoen. Door de technische storingen is het niet gelukt de volledige 35.000 BV te halen tijdens het pilotonderzoek, maar na 30.000 BV was het verwijderingsrendement nog boven de 70 % toen de ozongenerator weer gebruikt kon worden. Dit ondanks de hogere belasting van het 1-STEP filter in de tussentijdse maanden en de substantieel lagere ozon dosering dan oorspronkelijk ingeschat op basis van het voorafgaande laboratoriumonderzoek (0,4 g O₃/g DOC versus 0,7 g O₃/g DOC). Naar verwachting wordt met 35.000 bedvolumes bij meerdere parallelle filters nog steeds een verwijderingsrendement van > 80 % behaald. Op dit resultaat wordt in paragraaf 5.2.1 verder ingegaan.

3.3 NUTRIËNTEN

Hoewel de verwijdering van nutriënten geen expliciet onderdeel is van het IPMV, is dit wel een belangrijke doelstelling geweest tijdens de ontwikkeling van het O3-STEP filter. Eén van de projectdoelstellingen is dan ook de stikstof- en fosforverwijdering door het O3-STEP filter net zo goed als of beter dan het full-scale 1-STEP filter op rwzi Horstermeer [4] te laten verlopen. Deze paragraaf laat de resultaten zien van de verwijderingsrendementen van deze nutriënten over het O3-STEP filter, waarbij ook een vergelijking wordt gemaakt met het full-scale 1-STEP filter op rwzi Horstermeer.

3.3.1 STIKSTOFVERWIJDERING

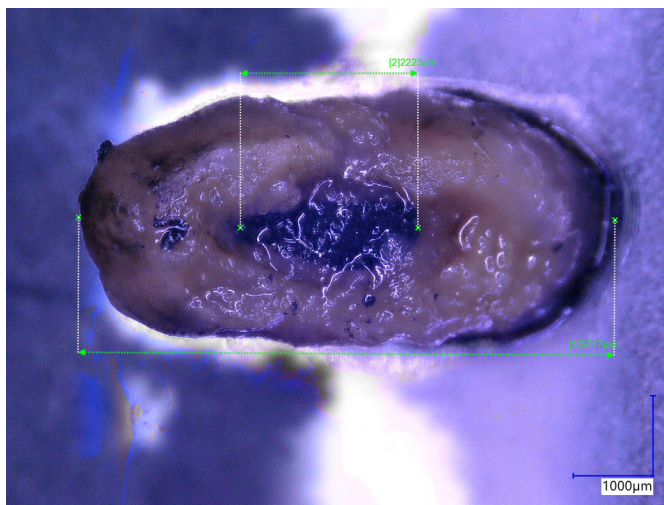
De stikstofverwijdering vindt voornamelijk plaats door de biomassa die in het GAK groeit. Na de ozonreactie wordt het nog aanwezige nitriet uit de rwzi omgezet naar nitraat, wat vervolgens wordt omgezet naar stikstofgas⁷ door denitrificatie in het 1-STEP filter.

De biomassa in het 1-STEP filter bleek tijdens het pilotonderzoek zeer goed te groeien. Steekmonsters van het GAK laten zien dat de korrels in de bovenste laag van het filter compleet ingekapseld zijn door biomassa (afbeelding 3.11). Lager in het filterbed waren ook enkele korrels bedekt met een dikkere laag biomassa, maar bij de meesten was nog wel de kleur van het GAK te herkennen. Het is aannemelijk dat hierdoor steeds meer stratificatie is ontstaan in het filter, welke na een spoeling opnieuw ontstaat doordat de lichtere, volgegroeide korrels telkens opnieuw bovenop komen liggen. Afbeelding 3.12 laat een doorsnede van een volgegroeide GAK-korrel zien. De dikke laag biomassa op deze korrels bemoeilijkt waarschijnlijk het reactivatieproces, maar hoe sterk het effect is, is nog niet duidelijk. Het effect hiervan op full-scale is waarschijnlijk marginaal doordat er daar geen overdosering van methanol plaatsvindt. Bovendien vindt deze laag biomassa alleen plaats in de bovenste laag van het filter waardoor het overige deel gemakkelijk kan worden gereactiveerd.

AFBEELDING 3.11 FOTO VAN DE INGEKAPSELDE GAK-KORRELS BOVENIN HET 1-STEP FILTER (LINKS) EN MINDER VOLGROEIDE KORRELS VAN DIEPER IN HET FILTER (RECHTS)



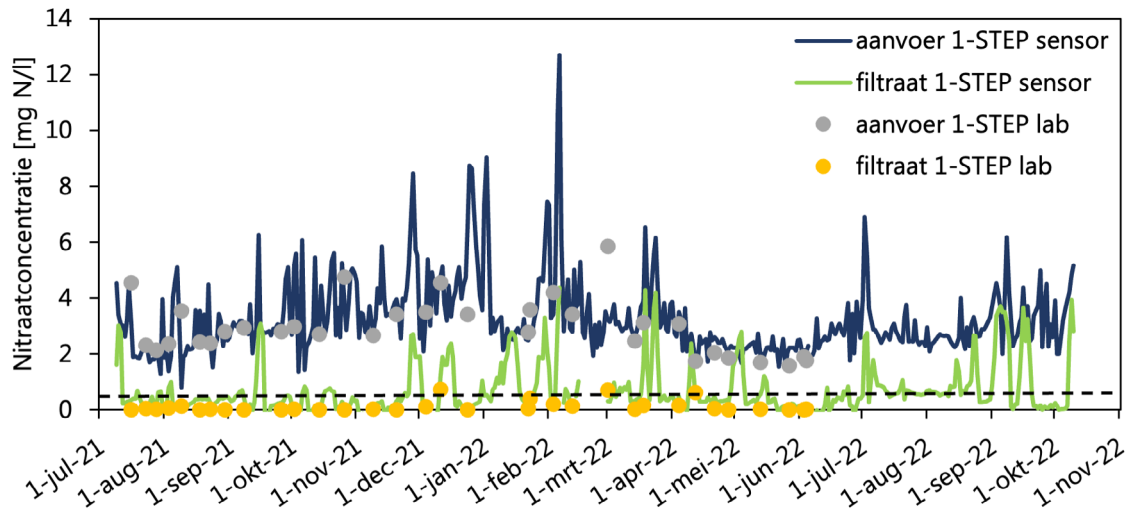
AFBEELDING 3.12 DOORSNEDE VAN EEN VOLLEGROEIDE GAK-KORREL MET BIOMASSA. DE KORREL IS AFKOMSTIG VAN DE BOVENSTE CENTIMETERS VAN HET 1-STEP FILTER. FOTO: TIANYI DENG



⁷ Er is niet onderzocht of hierbij lachgas ontstaat.

In afbeelding 3.13 is een overzicht te zien van de nitraatconcentraties in de aanvoer en afvoer van het 1-STEP filter. Hierin zijn zowel de sensordata (lijnen) als de labdata (punten) geplot om de sensordata te ijken.

AFBEELDING 3.13 NITRAATVERWIJDERING (DAGGEMIDDELDEN) OVER HET 1-STEP FILTER IN DE O3-STEP FILTERPILOT. DE GESTIPPelde LIJN GEEFT 0,5 MG N/L AAN, HET BEOOGDE DOEL VOOR NITRAATVERWIJDERING. DE PIEKEN DIE TE ZIEN ZIJN IN DE SENSORDATA BETREFFEN WAARSCHIJNLIJK ARTEFACTEN DOOR VERVUILING OF STORING VAN DE SENSOREN



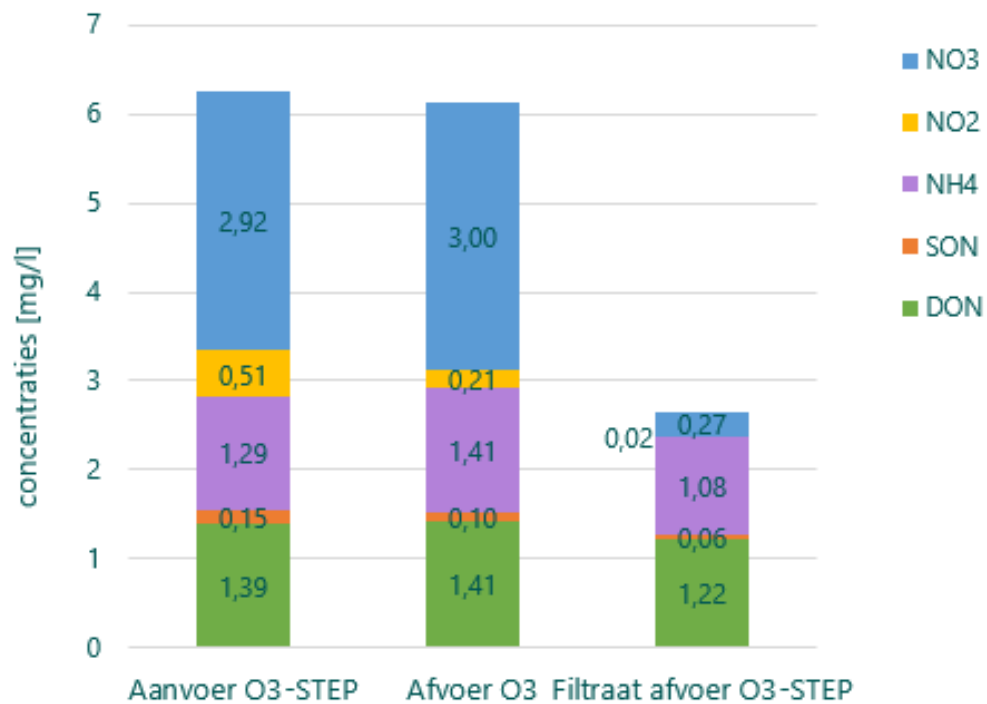
Uit afbeelding 3.13 blijkt dat de nitraatconcentratie fors afneemt over het O3-STEP filter; nitraat wordt het grootste deel van de pilotperiode onder de streefwaarde van 0,5 mg NO₃/l gemeten in het filtraat. In de full-scale situatie wordt hiermee de eis van de rwzi van N-totaal jaargemiddelde gehaald. In de wintermaanden (december tot en met februari) worden echter hogere nitraatconcentraties gemeten in zowel de aanvoer als de afvoer van de pilot. Duidelijk is dat deze mogelijke capaciteitslimitatie in de wintermaanden niet leidt tot overschrijden van de jaargemiddelde effluenteis voor N-totaal.

VERWIJDERING VAN DE VERSCHILLENDE STIKSTOFFRACTIES

Om te onderzoeken welke fracties van stikstof in welke stap verwijderd worden, zijn van een aantal dagen⁸ verschillende fracties van stikstof gemeten (24 uren gemiddelden) (afbeelding 3.13). Vergelijkbaar met de resultaten in afbeelding 3.14 is ook bij deze metingen een duidelijke afname van NO₃ en NO₂ in het 1-STEP filter te zien. De ozonisatiestap heeft weinig effect op nutriëntenconcentraties. Er lijkt enkel enige omzetting van NO₂ naar NO₃ plaats te vinden. Op basis van de geringe hoeveelheid metingen is het niet mogelijk conclusies te trekken over SON (gebonden organisch N) en DON (opgelost organisch N).

⁸ 2-01-22, 02-02-22, 13-03-22, 11-04-22 en 25-09-22.

AFBEELDING 3.14 FRACTIES N IN AANVOER O₃-STEP FILTERPILOT, AFVOER OZON EN FILTRAAT. NO₃: NITRAAT, NO₂: NITRIET, NH₄: AMMONIUM, SON: GEBONDEN ORGANISCH N, DON: OPGELOST ORGANISCH N



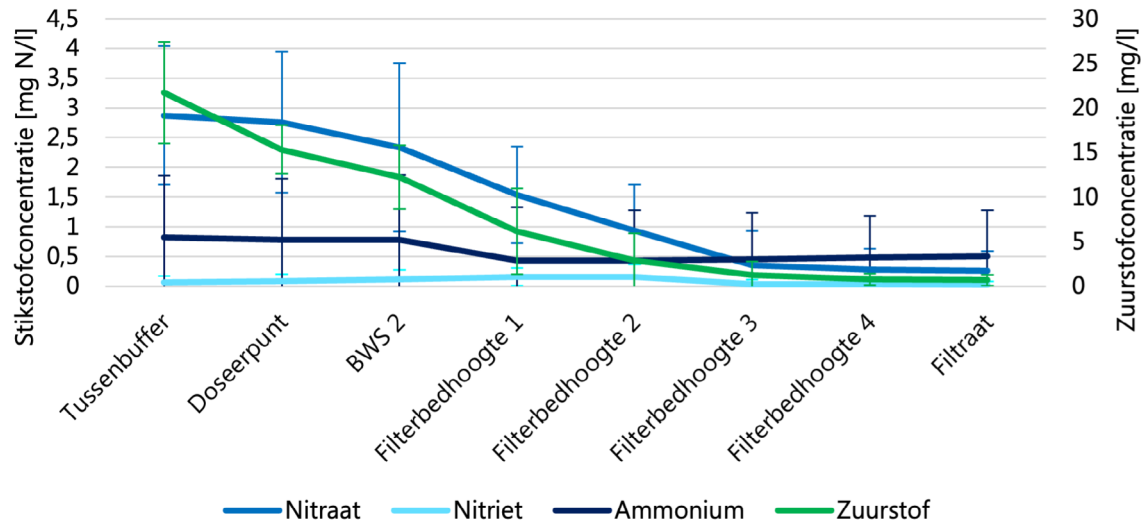
Een opvallende bevinding is dat er ook een lichte verwijdering van ammonium wordt gemeten. Ammonium wordt namelijk niet verwijderd in het full-scale 1-STEP filter. Mogelijk wordt de verwijdering in het O3-STEP filter veroorzaakt door de verhoogde zuurstofconcentraties na ozonisatie (ca. 30 mg/l; gebaseerd op metingen tijdens het pilotonderzoek); in het full-scale O3-STEP filter zal dit fenomeen verder worden onderzocht. De opgeloste organische stikstof fractie (DON) wordt, met een verwijdering van maar 0,1 – 0,2 mg/l, nauwelijks verwijderd in het O3-STEP filter. Dit is vergelijkbaar met de resultaten die zijn gevonden in het full-scale 1-STEP filter, waar met een gemiddelde DON van 1,15 mg/l in de aanvoer een DON van 0,98 mg/l in het filtraat werd gevonden (n=>100) [4].

Het 1-STEP filter verwijderd met een voorgeschakelde ozondosering stikstof beter dan een alleenstaand 1-STEP filter. Uit de full-scale 1-STEP is over dezelfde periode (juli 2021 t/m mei 2022) het N-totaal gehalte gemiddeld 3,0 mg/l (n=28), dit is in de O3-STEP filterpilot gemiddeld 2,1 mg/l (n=25). De metingen van de full-scale en de pilot zijn niet op dezelfde dagen uitgevoerd.

STIKSTOFCONCENTRATIES TIJDENS PROFIELMETINGEN

Behalve lab- en sensordata zijn er profielmetingen uitgevoerd over de verschillende filter bedhoogtes om inzicht te geven waar de verwijdering plaats vindt. De bedhoogtes en monsterpunten in het 1-STEP filter zijn te zien in afbeelding 2.5. De resultaten van de profielmetingen zijn weergegeven in afbeelding 3.15, van links begin van het filter (bovenkant) tot aan rechts het einde van het filter (onderkant). Hier is te zien waar een minimale nitraat, nitriet, ammonium en zuurstofconcentratie wordt behaald.

AFBEELDING 3.15 RESULTATEN PROFIELMETINGEN OMZETTING STIKSTOF EN ZUURSTOF IN HET 1-STEP FILTER. BWS2: BOVENWATERSTAND, FILTERBEDHOOGTE 1, 2, 3 EN 4 BETREFFEN MONSTERPUNTEN OP RESPECTIEVELIJK 185, 145, 65 EN 25 CM HOOGTE, GEMETEN VANAF DE ONDERKANT VAN HET FILTER (ZIE AFBEELDING 2.5 VOOR EEN SCHEMATISCHE WEERGAVE VAN MONSTERPUNTEN IN HET FILTERBED)



Er wordt een grote afname van nitraat gemeten over het filterbed. Waar de ingaande concentratie rond de 3 mg N/l is, is de uitgaande concentratie ruim onder de 0,5 mg N/l. Opvallend is dat deze afname al is bereikt ter hoogte van filterbedhoogte 3 (65 cm vanaf de onderkant gemeten). Dit betekent dat de benodigde bedhoogte voor de nitraatverwijdering wellicht lager kan zijn dan toegepast tijdens de O3-STEP filterpilot.

Nitriet wordt vooral als tussenproduct op filterbedhoogte 1 en 2 gemeten. Waarschijnlijk is daar de BZV/N-verhouding te laag, waardoor tijdelijk nitriet wordt gevormd. Dit wordt dieper in het filter niet meer gevonden, wat betekent dat het nitriet wordt omgezet en dus niet accumuleert. Dit is positief aangezien nitrietaccumulatie (>0,5 mg N/l) zou kunnen zorgen voor ongewenste lachgasproductie⁹.

Ammonium wordt niet gemeten op de UV-VIS (sensoredata) maar wel tijdens de profielmetingen. Ook is ammonium gemeten in de 24-uurs monsters. De ozondosering lijkt geen invloed te hebben op de ammoniumconcentratie die uit de hoofdzuivering komt. In het 1-STEP filter wordt een verlaging in de ammoniumconcentratie gemeten tussen de bovenwaterstand en eerste filterbedhoogte van het filter. De aanwezigheid van zuurstof in de bovenwaterstand van het filter kan zorgen voor de groei van nitrificerende bacteriën waardoor de ammoniumconcentratie afneemt.

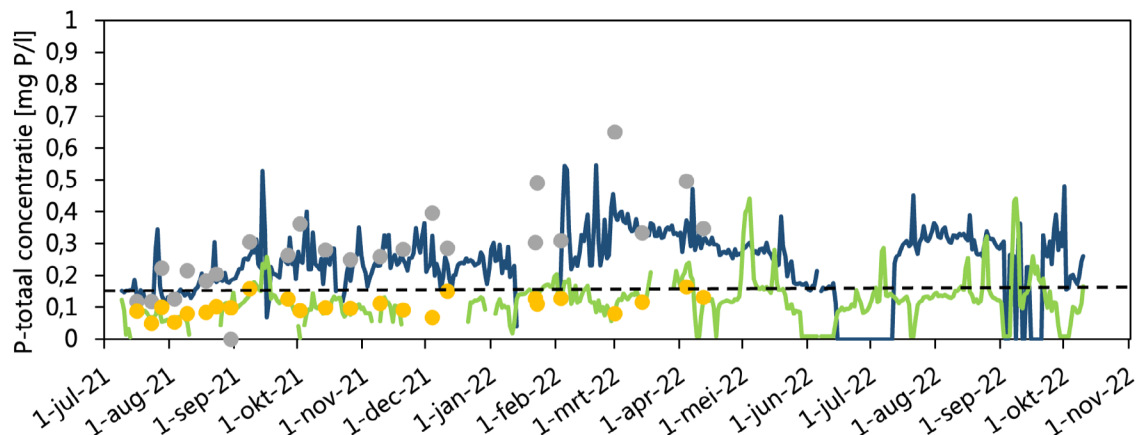
Vanaf het moment dat het filterbed begint, daalt het zuurstofgehalte naar 5 mg/l. Verder in het filterbed daalt de zuurstofconcentratie verder tot ca. 0,5 mg O₂/l bij filterbedhoogte 4 (25 cm vanaf de onderkant). Bovenin het filter is veel biologische activiteit en alle zuurstof wordt gebruikt. Toch neemt ook het nitraatgehalte al af in het bovenste deel van het filter. De hypothese is dat zowel aerobe als anoxische omzettingen plaatsvinden bovenin het filter. Er zit een dikke biofilm op de korrels bovenin het filter (zie afbeelding 3.12). De binnenste delen van de biofilm kunnen anaeroob zijn, terwijl de buitenste delen aerob zijn. Onderin het filter is het vrijwel geen zuurstof aanwezig en zullen er alleen anoxische omzettingen plaatsvinden. Zoals te zien in afbeelding 3.11 is de hoeveelheid biomassa ook zeer hoog in de bovenste centimeters van het filterbed.

⁹ Lachgasconcentraties zijn niet gemeten tijdens het pilotonderzoek.

3.3.2 FOSFORVERWIJDERING

In afbeelding 3.16 is een overzicht gegeven van de totaal-P (fosfor-)concentraties (daggemiddelden) in de aanvoer en afvoer van het 1-STEP filter in de pilotinstallatie. Hierin zijn zowel de sensordata (lijnen) als de labdata (punten) geplot om de sensordata te ijken. In afbeelding 3.16 is te zien dat de P-totaal jaargemiddeld onder de beoogde 0,15 mg/l blijft.

AFBEELDING 3.16 P-TOTAAL IN DE AAN- EN AFVOER VAN HET 1-STEP FILTER OP BASIS VAN SENSORDATA EN LABDATA. DE OPMAAK IS HETZELFDE ALS IN AFBEELDING 3.13

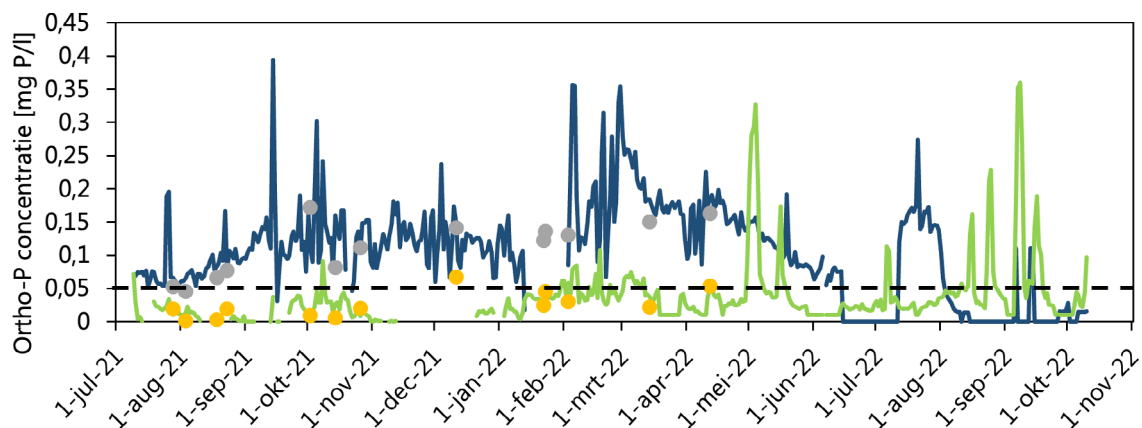


De filtraatconcentraties van P-totaal liggen in de duurproefperiode zelfs lager dan de filtraatconcentraties van het full-scale 1-STEP filter. De gemiddelde P-totaal concentratie in het filtraat van het O3-STEP filter is 0,10 mg/l ten opzichte van een gemiddelde P-totaal concentratie in het filtraat van het full-scale 1-STEP filter van 0,17 mg/l (gebaseerd op lab-metingen).

FOSFAATCONCENTRATIES IN AANVOERWATER EN FILTRAAT

In afbeelding 3.17 is een overzicht gegeven van de ortho-P (fosfaat-) concentraties (daggemiddelden) in de aanvoer en afvoer van de O3-STEP filterpilot. Hierin is te zien dat het fosfaat jaargemiddeld onder de beoogde 0,05 mg/l blijft.

AFBEELDING 3.17 FOSFAATCONCENTRATIE ORTHO-P AAN- EN AFVOER VAN HET 1-STEP FILTER OP BASIS VAN SENSORDATA EN LABDATA. DE OPMAAK IS HETZELFDE ALS IN AFBEELDING 3.13. DE GESTIPPelde LIJN GEEFT 0,05 MG/L AAN, HET BEOOGDE DOEL VOOR PO_4 -VERWIJDERING



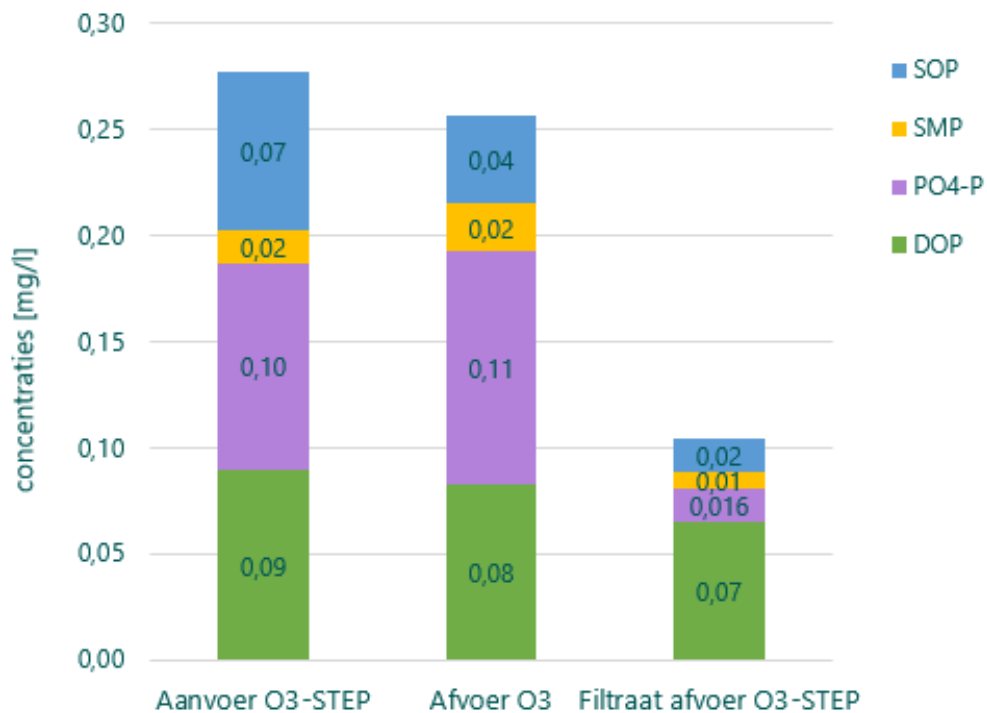
Ook de filtraatconcentraties van ortho-P liggen in de duurtestperiode lager dan de filtraatconcentraties van het full-scale 1-STEP filter. De gemiddelde ortho-P concentratie in het

filtraat van de O3-STEP filter is 0,014 mg/l (n=25) tegenover een gemiddelde ortho-P concentratie in het filtraat van het full-scale 1-STEP filter van 0,037 mg/l (n=28) (gebaseerd op lab-metingen).

FOSFORFRACTIES

Op een aantal dagen¹⁰ zijn ook de verschillende fracties van fosfor gemeten (24 uurs monster, geanalyseerd door het lab) om te onderzoeken welke fracties van fosfor verwijderd worden (zie afbeelding 3.18). Er is een duidelijke afname van ortho-P en een lichte afname van gebonden organisch P en metaalgebonden P te zien. De fractie opgelost organisch P (DOP) wordt beperkt verwijderd. Dit is vergelijkbaar met het full-scale 1-STEP filter.

AFBEELDING 3.18 VERSCHILLENDE FRACTIES VAN FOSFOR (24 UURS LAB MONSTER) IN HET AANVOERWATER, NA OZONISATIE EN IN DE AFVOER VAN DE O₃-STEP FILTERPILOT. SOP: GEBONDEN ORGANISCH P, SMP: METAALGEBONDEN P, PO₄-P: ORTHO-P NA FILTRATIE (DIP), DOP: OPGELOST ORGANISCH P



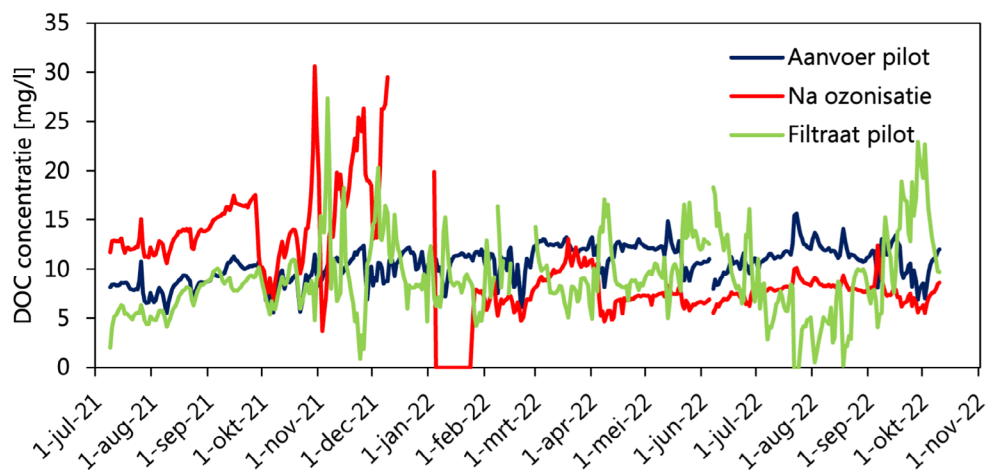
3.4 OVERIGE PARAMETERS

3.4.1 DOC-CONCENTRATIES

Afbeelding 3.19 laat de daggemiddelde DOC-concentraties zien in de O3-STEP filterpilot. Door ozonisatie wordt DOC potentieel omgezet naar kleinere delen organische stof, makkelijker afbreekbaar, AOC (assimilable organic carbon). In het pilotonderzoek is niet aangetoond dat na ozon dosering makkelijker afbreekbaar organisch materiaal ontstaat wat daadwerkelijk een gedeelte van de methanoldosering kan vervangen. De methanol dosering is hiervoor niet precies genoeg gedoseerd; er heeft continu overdosering van methanol plaatsgevonden. Om in kosten en duurzaamheid te besparen zal dit verder onderzocht worden in de full-scale installatie die gebouwd wordt op rwzi Horstermeer.

¹⁰ 27-07-21, 2-08-21, 17-08-21, 22-08-21, 1-10-21, 13-10-21, 25-10-21, 10-12-21, 3-01-22, 21-01-22, 22-01-22, 02-02-22, 13-03-22, 11-04-22, 25-09-22.

AFBEELDING 3.19 DOC CONCENTRATIES (DAGGEMIDDELDEN) VAN DE AANVOER EN AFVOER VAN DE 03-STEP FILTERPILOT OP BASIS VAN SENSORDATA. DE PIEKEN DIE TE ZIEN ZIJN IN DE SENSORDATA BETREFFEN WAARSCHIJNLIJK ARTEFACTEN DOOR VERVUILING OF STORING VAN DE SENSOREN

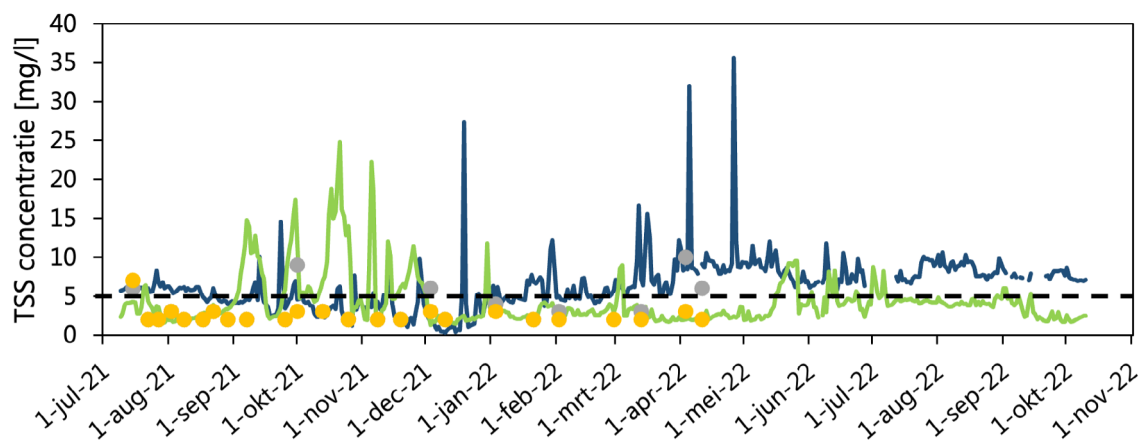


De piekconcentratie DOC in de maand januari is te wijten aan een foutanalyse als gevolg van verontreinigingen. Aan het begin van de onderzoeksperiode zijn de online DOC meters onvoldoende schoongehouden en gekalibreerd. Vanaf medio januari is te zien dat de metingen een beter en betrouwbaarder beeld geven. Vanaf die tijd is vooral veel aandacht besteed aan het schoonhouden en kalibreren van de online DOC meting in de aanvoer van de pilot, omdat hier de ozondosering op gestuurd wordt. De groene lijn wijkt incidenteel af; hier is wat minder aandacht aan besteed. Mogelijk zijn deze DOC-metingen beïnvloed door de overdosering aan methanol. Het is moeilijk te zeggen of er nog DOC verwijderd werd in het 1-STEP filter.

3.4.2 TSS-CONCENTRATIES

Afbeelding 3.20 laat de daggemiddelde TSS concentraties zien in het aanvoerwater en filtraat van het 1-STEP filter op de pilot. TSS wordt voornamelijk verwijderd door filtratie in het GAK, en vervolgens verwijderd tijdens een terugspoeling. Het terugspoelwater wordt naar de hoofzuivering gevoerd.

AFBEELDING 3.20 TSS CONCENTRATIES (DAGGEMIDDELDEN) VAN DE AANVOER EN AFVOER VAN HET PILOT 1-STEP FILTER OP BASIS VAN SENSORDATA EN LABDATA. DE OPMAAK IS HETZELFDE ALS IN AFBEELDING 3.13. DE GESTIPPELDE LIJN GEEFT 5 MG/L AAN, HET BEOOGDE DOEL VOOR TSS-VERWIJDERING



Aan het begin van de onderzoeksperiode zijn de online meters onvoldoende schoongehouden en gekalibreerd, wat zichtbaar is in de sensordata. De afbeelding laat echter zien dat de TSS concentratie in het filtraat van de O3-STEP filterpilot volgens de labdata altijd lager dan 5 mg/l blijft. In de latere periode, waar de sensoren beter werden onderhouden was dit ook terug te zien in de sensordata. Hiermee wordt de doelstelling voor vergaande TSS-verwijdering (<5 mg/l) behaald.

3.4.3 ZWARE METALEN

Tijdens de pilot zijn zware metalen en transitie-metalen gemeten in 48-uurs samples in de aanvoer van de O3-STEP filterpilot, afvoer ozonreactor en afvoer 1-STEP filter. De zware metalen As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Ni, Zn en de transitie-metalen Mn en Fe (en Cu) zijn gemeten en de resultaten weergegeven in bijlage III. Voor een aantal metalen (voor Cd, Cr, Cu en Pb) is een kleine afname te zien na het 1-STEP filter. Voor de overige metalen is geen afname te zien tussen de verschillende processtappen/meetpunten.

3.5 ECOTOXICOLOGIE

Het uiteindelijke doel van de effectmetingen met bioassays is het in kaart brengen van de ecologische risico's in het ontvangende oppervlaktewater. Hoewel er in Nederland al veel onderzoek is uitgevoerd met effectmetingen in oppervlaktewater zijn er nog een aantal onzekerheden bij de interpretatie om de bioassay data in rwzi-effluent te vertalen naar risico's voor het ecosysteem. In dit onderzoek wordt daarom vooral gekeken naar de afname van de effecten van verschillende bioassays. Er zijn twee *in vivo* testen uitgevoerd met bacteriën en watervlooiën (Microtox en Daphniatox) om de algemene toxiciteit te analyseren. Daarnaast zijn er zes specifieke *in vitro* testen uitgevoerd om effecten op hormoonhuishouding (ER en GR CALUX), detoxificatie & metabolisme (PAH en PXR CALUX), oxidatieve stress (Nrf2 CALUX) en genotoxiciteit (p53 CALUX) aan te tonen. Deze bioassay selectie is gemaakt voor het opleveren van SFT2 en de nieuwste versie van de Handreiking effectmetingen rwzi-effluent.

Voor de meeste bioassays werd een afname van het effect gevonden na de aanvullende zuiveringsstappen, dus een verlaging van het ecologische risico. In afbeelding 3.21 is een overzicht gegeven van het rendement van de zuiveringen op de effecten van acht bioassays die bij deze studie werden toegepast. Bij de optimalisatiefase (10 bemonsteringen) en de duurttestfase (2 bemonsteringen) werd in geen van de onderzochte monsters een genotoxisch effect waargenomen met de p53 CALUX. Omdat er daarom geen verwijdering kon worden bepaald is deze bioassay niet in de tabel opgenomen.

De TTR CALUX (effecten op schildklierhormonen), die niet is opgenomen in de SIMONI-batterij, werd tijdens de optimalisatiefase uitgevoerd om de risico's van PFAS te analyseren. Toen echter bleek dat de bioassay ook gevoelig was voor veel andere stoffen zijn die metingen niet meer uitgevoerd bij de laatste bemonsteringen.

De hoogste zuiveringsrendementen voor de ER, PAH, PXR en TTR CALUX en de Microtox assay werden veroorzaakt door ozonisatie. Het verwijderingsrendement voor stoffen met glucocorticoïde activiteit (GR CALUX) was voor de beide technieken gelijk. Zoals verwacht werd er na de ozonisatie gemiddeld een toename van de oxidatieve stress (Nrf2 CALUX) waargenomen, wat overigens niet in alle individuele metingen zichtbaar was. Het nageschakelde 1-STEP filter bleek de oxidatieve stress zeer goed te verwijderen. Voor de totale O3-STEP filterpilot

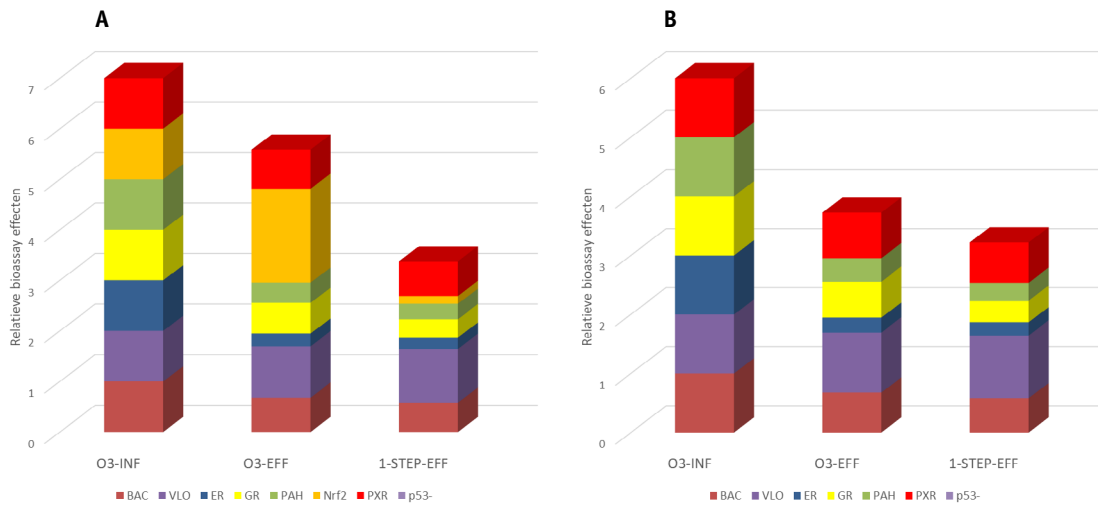
(ozonisatie en 1-STEP) werd gemiddeld een goede verwijdering (58-86 %) waargenomen van stoffen die effecten veroorzaakten in vijf van de acht bioassays (ER, GR, Nrf2, PAH en TTR CALUX) en een redelijke verwijdering (36-45 %) van stoffen die het effect van de PXR CALUX en de Microtox bioassay veroorzaakten. In de totale zuivering werd alleen een lichte toename van de toxiciteit voor watervlooiën (14 %) gevonden. Het is onduidelijk waarom toxiciteit voor watervlooiën werd verhoogd door de 1-STEP filtratie. In de rechterkolom van afbeelding 3.21 zijn de gemiddelde verwijderingsrendementen weergegeven van de in Nederland uitgevoerde vergaande zuiveringen, zoals vermeld in bijlage 1 van de Handreiking biologische effectmonitoring rwzi-effluent [26].

AFBEELDING 3.21 GEMIDDELDE AFNAME VAN BIOASSAY EFFECTEN EN SIMONI RISICO INDICATIE DOOR OZONISATIE, 1-STEP FILTER EN DE GEHELE O3-STEP FILTERPILOT; DE DATA ZIJN VERGELEKEN MET DE GEMIDDELDE RENDEMENTEN VOLGENS BIJLAGE 1 VAN DE HANDREIKING [26])

Bioassays Handreiking	OZON	1-STEP	O3-STEP	Handreiking
Microtox	40%	10%	45%	39%
ER CALUX	77%	15%	81%	90%
GR CALUX	43%	35%	58%	70%
PAH CALUX	55%	30%	70%	42%
PXR CALUX	23%	9%	36%	40%
Daphniatox	18%	-41%	-14%	2%
Gemiddeld	43%	10%	46%	47%
Overig				
Nrf2 CALUX	-37%	100%	100%	
TTR CALUX	74%	36%	86%	
SRI* (zonder PXR en Nrf2)	46%	5%	48%	

In afbeelding 3.22 zijn de toxiciteitsprofielen weergegeven ten opzichte van de gemiddelde effecten die in het rwzi-effluent (O3-INF) werden gevonden. In de afbeelding is te zien dat de afname van de milieutoxiciteit door ozonisatie (O3-EFF) niet groot is omdat een deel van de afname van de effecten in zeven bioassays teniet wordt gedaan door een stijging van de oxidatieve stress (Nrf2), wat logisch is na een ozon behandeling. Omdat dat effect vrijwel verdwenen is na het 1-STEP filter (1-STEP-EFF) is na die stap wel een sterke afname van het totaal effect zichtbaar. Als we de onzekere analyse van de oxidatieve stress (oranje) buiten beschouwing laten zien we wel een sterke afname van het effect na ozonisatie en een geringere afname na de zuivering over het 1-STEP filter.

AFBEELDING 3.22 GEMIDDELTE BIOASSAY EFFECTEN VAN 4 BEMONSTERINGEN TEN OPZICHT VAN HET RWZI-EFFLUENT (O3-INF) OM DE INVLOED VAN OZONISATIE (O3-EFF) EN OZONISATIE GECOMBINEERD MET GAK-FILTRATIE IN HET 1-STEP FILTER (1STEP-EFF) TE BEPALEN OP DE RELatieve BIOASSAY EFFECTEN VAN RWZI-EFFLUENT; A. SET VAN ACHT BIOASSAYS EN B. SET VAN ZEVEN BIOASSAYS, ZONDER DE ONZEKERE WAARDEN VAN DE NRF2 CALUX

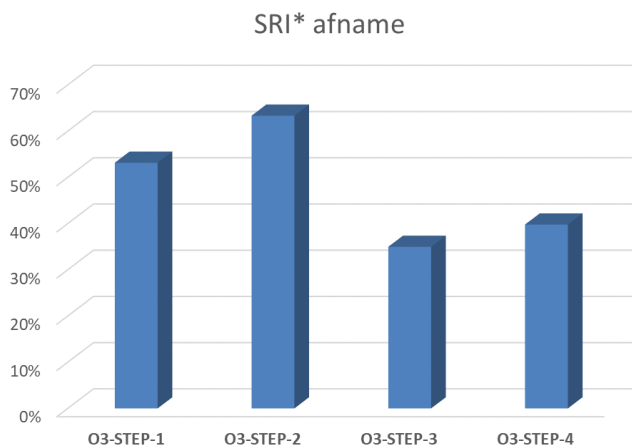


Op basis van afbeelding 3.21 is het aannemelijk dat de milieurisico's van het effluent van rwzi Horstermeer afnemen door O3-STEP. Omdat de effectsignaalwaarden (ESW) voor bioassays niet zijn gevalideerd voor de methode waarmee de effluënten geconcentreerd zijn (vaste-fase extractie, SPE) kan geen goede schatting worden gemaakt van de milieurisico's die worden veroorzaakt door de lozing van het rwzi-effluent.

Het is echter wel mogelijk om met de SIMONI Risico Indicatie (SRI) een eerste indruk te krijgen over de afname van het potentiële ecologische risico door de aanvullende zuiveringen.

Omdat de ESW van de PXR en Nrf2 CALUX vooral zijn gebaseerd op de achtergrond effecten (die nog onbekend zijn voor de SPE extractie) zijn deze bioassays niet meegenomen bij de SRI* berekening. Zie afbeelding 3.23 waar de afname van de SRI* bij vier verschillende bemonsteringen is weergegeven. Bij de eerste twee bemonsteringen op 24/12 2021 en 17/1 2022 (O3-STEP-1 en -2) was het rendement van de O3-STEP zuivering hoger (53 % en 63 %) dan bij de latere bemonsteringen op 18/3 en 21/4 2022 (O3-STEP-3 en -4) met rendementen van respectievelijk 35 % en 40 %.

AFBEELDING 3.23 AFNAMEN VAN DE TOXICITEIT VAN RWZI-EFFLUENT BIJ VIER BEMONSTERINGEN VAN DE O3-STEP FILTERPILOT, BEPAALD MET DE SIMONI RISICO INDICATIES VAN BIOASSAY EFFECTEN (SRI*, ZONDER PXR EN NRF2), OP DE GEHELE NAZUIVERING (O3-STEP)

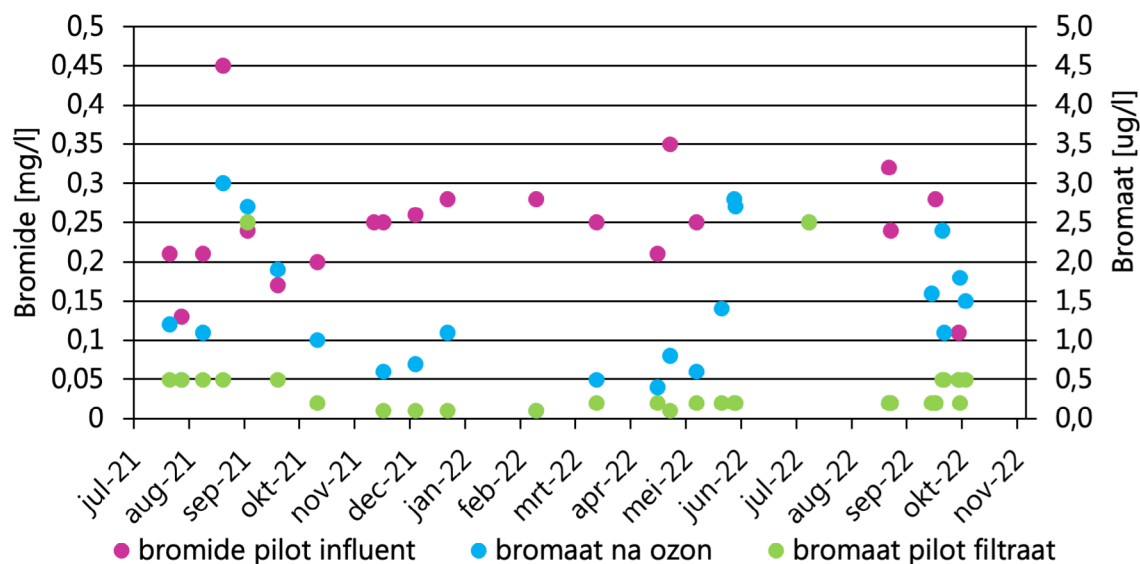


3.6 BROMAAT

BROMAATVORMING TIJDENS DE DUURTEST

Het ontstaan van bromaat is tijdens de duurtestfase op verschillende momenten in kaart gebracht en laat zien dat enige bromaatvorming inderdaad optreedt tijdens de ozonisatie, als bromide aanwezig is (zie afbeelding 3.24). De gemeten bromideconcentraties zijn bij rwzi Horstermeer echter relatief laag (gemiddeld ca 300 µg/l met uitschieters tot 700 µg/l) vergeleken met andere rwzi's in Nederland (tot wel 900 µg). Bromaatconcentraties zijn gelijktijdig gemeten in de afvoer ozoncontactor en afvoer pilot en laten zien dat, zoals verwacht, een hogere bromideconcentratie in het aanvoerwater gepaard gaat met een hogere bromaatconcentratie na ozonisatie.

AFBEELDING 3.24 BROMIDECONCENTRATIE (IN MG/L) IN HET AANVOERWATER VAN DE PILOT EN BROMAATCONCENTRATIES (IN µG/L) IN DE AFVOER VAN DE OZON TANK EN IN HET FILTRAAT. DE BROMAATCONCENTRATIE IN HET 1-STEP FILTER VOLGT DE LIJN VAN DE DETECTIELIMIET EN ZOU IN WERKELIJKHEID NOG LAGER KUNNEN UITVALLEN DAN HIER WEERGEGEVEN (IN OKTOBER VAN 0,5 NAAR 0,2 µG/L VERLAAGD EN EEN PIEK IN DETECTIEGRENEN DOOR MATRIXSTORING IN HET LAB IN SEPTEMBER EN JULI). DE WEERGEGEVEN DATA ZIJN VERZAMELD TIJDENS DE DUURTEST, BIJ EEN OZONDOSERING VAN 0,4 G O₃/G DOC. EXTRA METINGEN VANUIT HET AANVULLENDE BROMAATONDERZOEK ZIJN WEERGEGEVEN AFBEELDING 3.26



Een opvallend verschil is dat de bromaatconcentraties in het filtraat lager zijn dan de concentraties na ozonisatie: de bromaatconcentraties in het filtraat liggen in bijna alle gevallen op of rond de detectiegrens (per september 2021 verlaagd van 0,5 naar 0,1 µg/l). In het filtraat van de O3-STEP filterpilot blijft de bromaatconcentratie in het filtraat daarmee ruim onder de gestelde grens van 1 µg/l.

De processen in het 1-STEP filter verlagen daarmee inderdaad de bromaatconcentratie, maar het mechanisme dat hieraan ten grondslag ligt, is hier niet geïdentificeerd. Het is niet aannemelijk dat na een jaar duurtest nog significante adsorptie van bromaat plaatsvindt in het 1-STEP filter. De omstandigheden zijn echter wel aanwezig voor bromaatafbraak door denitrificerende bacteriën: de profielmetingen laten zien dat zuurstof en nitraat snel afnemen in het filter terwijl er continu een overdosering van methanol heeft plaatsgevonden. Wanneer duidelijk is welke procescondities invloed hebben op bromaatafbraak, kan dit mogelijk vertaald worden naar ontwerpcriteria voor andere denitrificerende filters

AANVULLEND BROMAATONDERZOEK

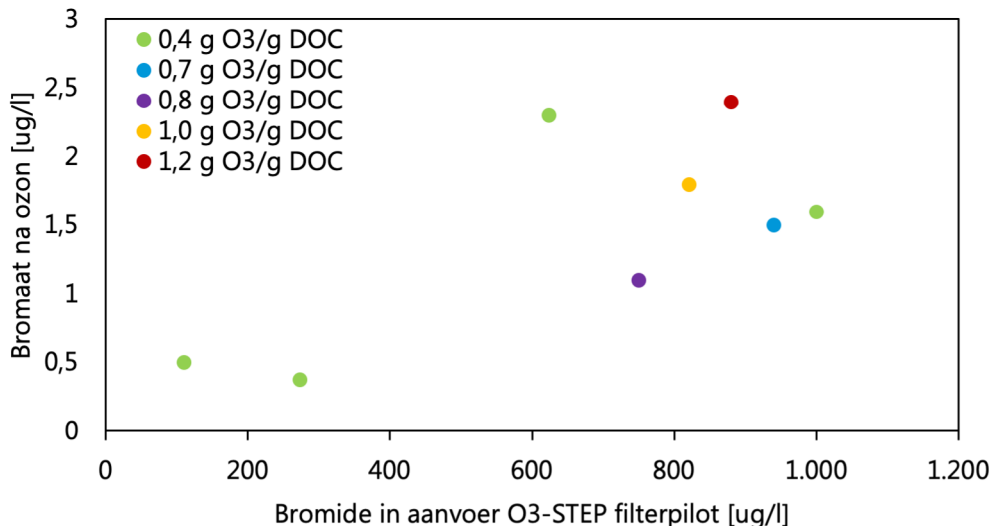
Door stikstofverbindingen, bromide en bromaat en beschikbare koolstofbron (NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- , DOC) te analyseren in 24-uursmonsters, is onderzocht of er op de pilot een verband is tussen denitrificatieprocessen en bromaatafname. Tabel 3.1 geeft weer welke ozon- en bromidedoseringen zijn toegepast, tijdens de duurtest (0,4 g O_3 /g DOC) en het aansluitende bromaatonderzoek.

TABEL 3.1 TOEGEPASTE OZONDOSERINGEN MET VERSCHILLENDE BROMIDECONCENTRATIES IN HET AANVOERWATER VAN DE PILOT. RESULTATEN GEMARKEERD MET EEN * BETREFFEN EEN RAPPORTAGE VAN DE DETECTIELIMIET

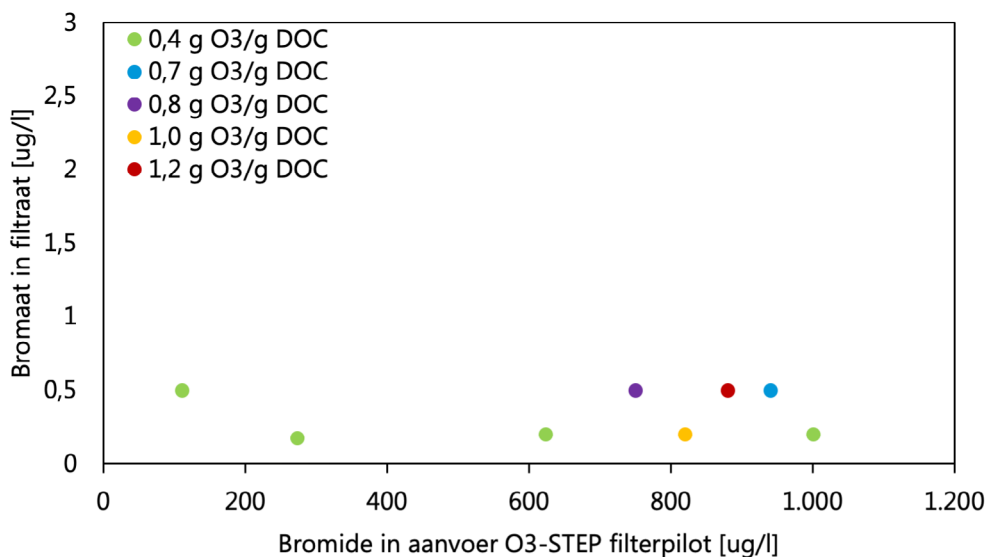
Ozondosering (g O_3 /g DOC)	Bromide-concentratie in aanvoer pilot ($\mu\text{g/l}$)	Bromaat-concentratie in aanvoer pilot ($\mu\text{g/l}$)	Bromaat-concentratie na ozonisatie ($\mu\text{g/l}$)	Bromaatconcentratie in filtraat ($\mu\text{g/l}$)
0,4	110	0,5*	0,5*	0,5*
0,4	280	0,2*	0,2*	0,2*
0,4	620	0,2*	2,3	0,2*
0,4	1.000	0,2*	1,6	0,2
0,7	940	0,2*	1,5	0,5
0,8	750	0,5*	1,1	0,5*
1,0	820	0,2*	1,8	0,2*
1,2	880	0,5*	2,4	0,5*

De resultaten van bromide- en bromaatanalyses laten zien dat er inderdaad meer bromaatvorming optreedt bij hogere ozondosering en/of hogere bromideconcentraties (zie afbeelding 3.25). In alle gevallen bleek de bromaatconcentratie na het 1-STEP filter weer op of onder de detectiegrens, wat laat zien dat gevormd bromaat inderdaad weer afneemt. In afbeelding 3.25 is de bromaatvorming weergegeven als functie van aanwezig bromide en ozondosering. Opmerkelijk is dat de gevormde bromaatconcentraties nog steeds laag zijn in vergelijking met andere locaties; bij de toegepaste condities worden veel hogere bromaatconcentraties verwacht. Zo zijn in Aarle-Rixtel bromaatconcentraties gemeten tussen de 13 en 27 $\mu\text{g/l}$ bij een ozondosering van 1,2 g O_3 /g DOC en bromideconcentraties boven 500 $\mu\text{g/l}$, terwijl in de O3-STEP filterpilot nog geen 2,5 $\mu\text{g/l}$ bromaat gevormd werd bij een combinatie van 1,2 g O_3 /g DOC en 880 $\mu\text{g/l}$ bromide in het aanvoerwater. Het is nog onbekend waarom de bromaatconcentraties tijdens het pilotonderzoek veel lager bleven, maar vermoedelijk heeft dit te maken met de technische problemen met de ozongenerator welke ook effect hadden op de verwijderingsrendementen zoals beschreven in paragraaf 3.2.1 en 4.1.2.

AFBEELDING 3.25 BROMAATVORMING NA OZON ALS FUNCTIE VAN AANWEZIG BROMIDE, BIJ VERSCHILLENDE OZONDOSERINGEN

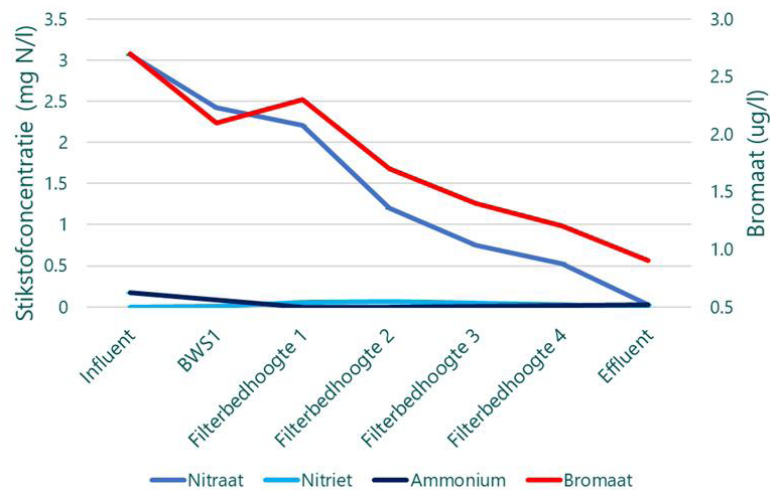


AFBEELDING 3.26 BROMAAT NA HET 1-STEP FILTER BIJ VERSCHILLENDE BROMIDECONCENTRATIES IN HET AANVOERWATER VAN DE OZONISATIE



Tijdens de dosering van 1,1 g O₃/g DOC is beschikbaar koolstof, opgelost zuurstof, ammonium, nitraat, nitriet, bromide en bromaat geanalyseerd op verschillende bedhoogtes om te onderzoeken of er een verband is tussen denitrificatieprocessen en bromaatname. De resultaten zijn te zien in afbeelding 3.27. Uit eerdere resultaten werd duidelijk dat DOC afneemt maar nooit volledig verdwijnt, waarmee in theorie voldoende koolstofbron aanwezig blijft voor de denitrificerende bacteriën. De zuurstofconcentratie neemt snel af in de bovenste 50 cm, net als de nitraatconcentratie. Nitriet neemt toe bovenin het filter, wat duidt op nitrificerende activiteiten. In de bovenwaterstand van het 1-STEP filter is 2,5 µg/l bromaat aanwezig, wat geleidelijk afneemt tot 1 µg/l. Eerdere onderzoeken tonen aan dat lage zuurstofconcentraties nodig zijn voor de afbraak van bromaat door denitrificerende bacteriën [18] [19] [20], maar in het 1-STEP filter start de bromaatname al gedeeltelijk in de bovenwaterstand en de bovenste laag van het GAK (waar nog zuurstof aanwezig is). Mogelijk komt dit door de dikke biomassa laag, waardoor binnenin de korrels wel anoxische omstandigheden ontstaan, of ontstaan in het filterbed zuurstofloze zones. Dit is verder niet onderzocht binnen het pilotonderzoek.

AFBEELDING 3.27 RESULTATEN VAN PROFIELMETINGEN VAN STIKSTOF EN BROMAAT IN HET 1-STEP FILTERBED TIJDENS EEN OZONDOSERING VAN 1,1 G O₃/G DOC (METINGEN DOOR TIANYI DENG)

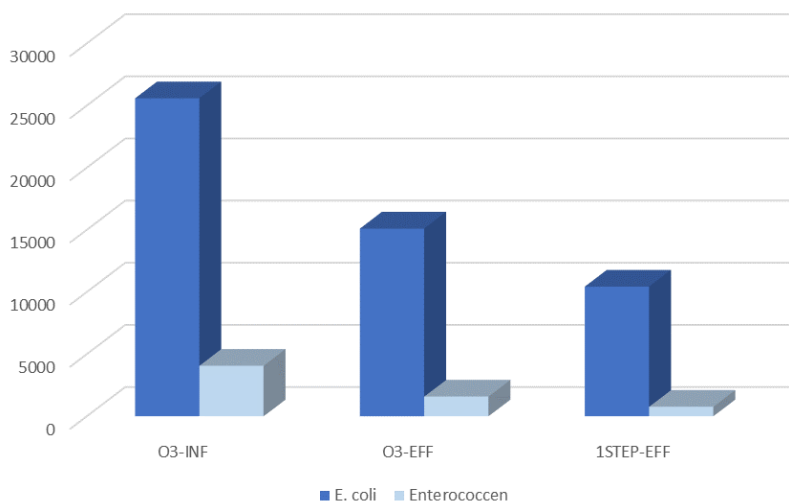


3.7 ZWEMWATERKWALITEIT EN ANTIBIOTICARESISTENTIE

MICROBIOLOGIE EN ZWEMWATERKWALITEIT

Om te onderzoeken of het water na het O3-STEP filter voldoet aan de zwemwaternormen zijn de gehalten aan *Escherichia coli* (*E. coli*) en intestinale enterococci bepaald in het aanvoerwater van de pilot, de afvoer van de ozoncontactor en het filtraat van het 1-STEP filter. In bijna alle monsters konden beide groepen van bacteriën worden aangetoond. De gemiddelde waarden van alle analyses zijn weergegeven in afbeelding 3.28; de resultaten van alle meetdagen zijn weergegeven in bijlage IV.

AFBEELDING 3.28 GEHALTEN (KOLONIEVORMENDE EENHEDEN, KVE/100 ML) VAN *ESCHERICHIA COLI* EN INTESTINALE ENTEROCOCCEN IN AANVOERWATER VAN DE O3-STEP FILTERPILOT (O3-INF), NA OZONISATIE (O3-EFF) EN IN HET FILTRAAT VAN HET 1-STEP FILTER (1STEP-EFF)



De gehalten van de beide soorten bacteriën nemen duidelijk af na zowel ozonisatie als na GAK filtratie. Gemiddeld veroorzaakte de ozonisiestap een afname van 41 % van het *E. coli* gehalte en 61 % van het aantal intestinale enterococci. Het 1-STEP filter zorgde voor een verdere afname van de aantallen *E. coli* en enterococci, met respectievelijk 31 % en 52 %. Ondanks de afname van de bacterie-gehalten werden na de twee aanvullende technieken

overschrijdingen van de zwemwaternormen waargenomen. De zwemwaternorm van *E. coli* (1.800 kve/100 ml) werd in het effluent van het 1-STEP filter in 77 % van de gevallen overschreden, terwijl de norm voor enterococci (400 kve/100 ml) in 31 % van de gevallen werd overschreden.

ANTIBIOTICARESISTENTIE

Een mogelijk additioneel positief effect van het O3-STEP filter, is de verwijdering van (antibioticaresistente) bacteriën. Bacteriën kunnen door desinfectie met ozon afnemen maar ook (in enige mate) ‘vastplakken’ aan de gevormde complexen tussen coagulant en fosfaat. In een parallel onderzoek is het effect van de O3-STEP filter pilot op de nevenverwijdering van antibioticaresistente bacteriën onderzocht door een afstudeerder [29]. Hierbij is ook het effect van ozonisatie en coagulatie op de verwijdering van antibioticaresistente bacteriën expliciet meegenomen. De invloed van ozonisatie en coagulatie op deze verwijdering lijkt echter klein. Voor het verwijderen van (antibioticaresistente) bacteriën lijken hogere ozon- en coagulantconcentraties nodig dan voor respectievelijk het oxideren van microverontreinigingen en het verwijderen van fosfor.

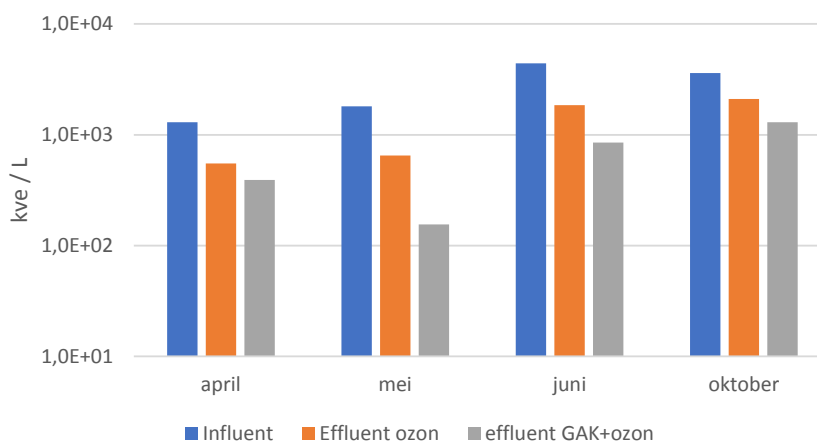
Daarnaast wordt in een apart STOWA-project onderzocht in welke mate de verschillende technologieën die onderzocht worden binnen het IPMV invloed hebben op de verwijdering van antibioticaresistentie [30].

Als onderdeel van dit project zijn monsters van de pilotinstallatie O3-STEP filter genomen en op antibioticaresistente bacteriën (*E. coli* en ESBL) en genen (type nog niet bekend) geanalyseerd. Momenteel zijn nog niet alle analyses van deze pilots compleet en wordt hier alleen kort aangegeven wat er is onderzocht en wat de resultaten zijn van de monstermomenten van de O3-STEP filterpilot zijn.

De verwachting is dat actiefkool geen of nagenoeg geen effect heeft op de verwijdering van bacteriën of genen. Ozon zal vermoedelijk wel effectief zijn, bij een hoge dosering en/of een lange contacttijd. In Horstermeer zijn relatief lage ozondoseringen toegepast (0,3 en 0,4 g O₃/g DOC).

De resultaten van de ESBL (AMR) zijn hieronder weergegeven.

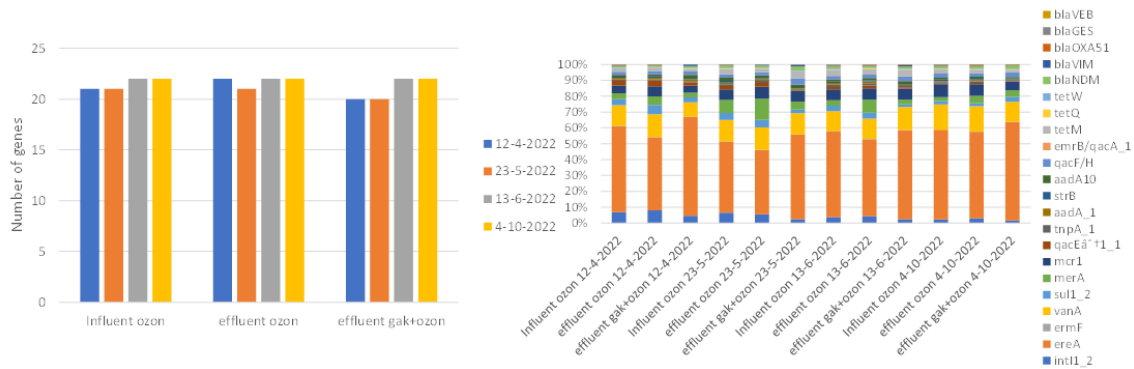
AFBEELDING 3.29 GEHALTEN (KOLONIEVORMENDE EENHEDEN, KVE/L) VAN ESBL COLI IN AANVOERWATER VAN DE O3-STEP FILTERPILOT (INFLUENT), NA OZONISATIE (EFFLUENT OZON) EN IN HET FILTRAAT VAN HET 1-STEP FILTER (EFFLUENT GAK+OZON)



Op alle vier de monsternamemomenten is het beeld vergelijkbaar en wordt er weinig ESBL verwijderd. Het verwijderingsrendement < 1 logeenheid voor ESBL. Hetzelfde beeld is er voor *E. coli*, maar de waarden hiervan liggen 2-logeenheden hoger in alle monsters.

De analyse van de genen geeft een vergelijkbaar beeld. Er wordt geen verwijdering van genen gevonden en ook de samenstelling van de monsters qua genen blijft gelijk.

AFBEELDING 3.30 GEHALTEN (GENEN) VAN ANTIBIOTICARESISTENTIE-GENEN IN AANVOERWATER VAN DE O3-STEP FILTERPILOT (INFLUENT OZON), NA OZONISATIE (EFFLUENT OZON) EN IN HET FILTRAAT VAN HET 1-STEP FILTER (EFFLUENT GAK+OZON)



Er heeft nagenoeg tot geen verwijdering plaatsgevonden van ESBL (AMR) en/of antibiotica-resistentie-genen tijdens deze pilot.

3.8 NON-TARGET SCREENING

Gedurende de duurttest is zevenmaal een non-target screening (NTS) uitgevoerd op hetzelfde monster als de analyses voor microverontreinigingen. Deze screening laat onder andere zien hoeveel unieke stoffen er in die bemonstering aanwezig zijn op de verschillende monsterpunten. Voor elke bemonsterde dag is een Venn diagram gemaakt welke laat zien hoeveel stoffen uniek zijn voor een monsterlocatie (geen overlap), hoeveel stoffen op twee monsterpunten terug te vinden zijn en hoeveel stoffen aanwezig zijn in alle drie (en dus niet afnemen in het O3-STEP filter. De getallen geven geen informatie over concentraties, maar zijn vooral indicatief om trends weer te geven. Alle resultaten zijn opgenomen in bijlage VI, in dit rapport worden een paar voorbeelden getoond.

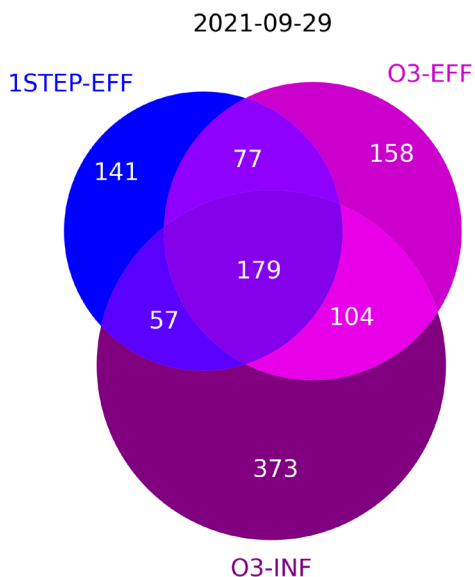
In de bijlage zijn ook enkele lijsten opgenomen van stoffen die vanuit de NTS geïdentificeerd konden worden. Hier kan dan geen concentratie aan gekoppeld worden, maar het geeft wel een trend weer. Als voorbeeld is in afbeelding 3.31 een deel van de stoffen weergegeven die goed verwijderbaar zijn door ozonisatie.

AFBEELDING 3.31 RESULTATEN VAN DE NON-TARGET SCREENING: STOFFEN DIE GOED VERWIJDERBAAR ZIJN DOOR OZON. DE PERCENTAGES ZIJN NIET GEBASEERD OP ABSOLUTE PERCENTAGES, MAAR OP AFNAME EN TOENAME IN DE SCREENING

TSID	CMPD	data-points	1STEP >> O3?	Ozon Remove AVRG	1STEP Remove AVRG
TS000403	Cimetidine	7	Nee	-94%	-100%
TS001273	Nordiltiazem	6	Nee	-93%	-100%
TS001230	Naproxen	9	Nee	-87%	-7%
TS000838	Furosemide	14	Nee	-87%	-12%
TS001974	Clarithromycin	8	Nee	-85%	+25%
TS000579	Diltiazem	13	Nee	-84%	-35%
TS001819	Tramadol	21	Nee	-82%	-43%
TS001680	Sulfamethoxazole	16	Nee	-80%	+50%
TS001311	O-Desmethyltramadol	19	Nee	-79%	-50%
TS002042	Mebendazole	7	Nee	-76%	-100%
TS000552	Diclofenac	18	Nee	-75%	-37%
TS000505	Deacetyldiltiazem	16	Nee	-74%	-67%
TS001215	N-Acetyl-4-aminoantipyrin	14	Nee	-74%	-35%
TS002016	N,N-diphenylguanidine	9	Nee	-74%	-100%
TS001244	N-Formyl-4-aminoantipyrine	14	Nee	-73%	-38%
TS000905	Imazalil	7	Nee	-71%	-100%
TS001865	Trimethoprim	8	Nee	-70%	-92%
TS001683	Sulfapyridine	18	Nee	-70%	-61%
TS000203	Azithromycin	10	Nee	-70%	-35%

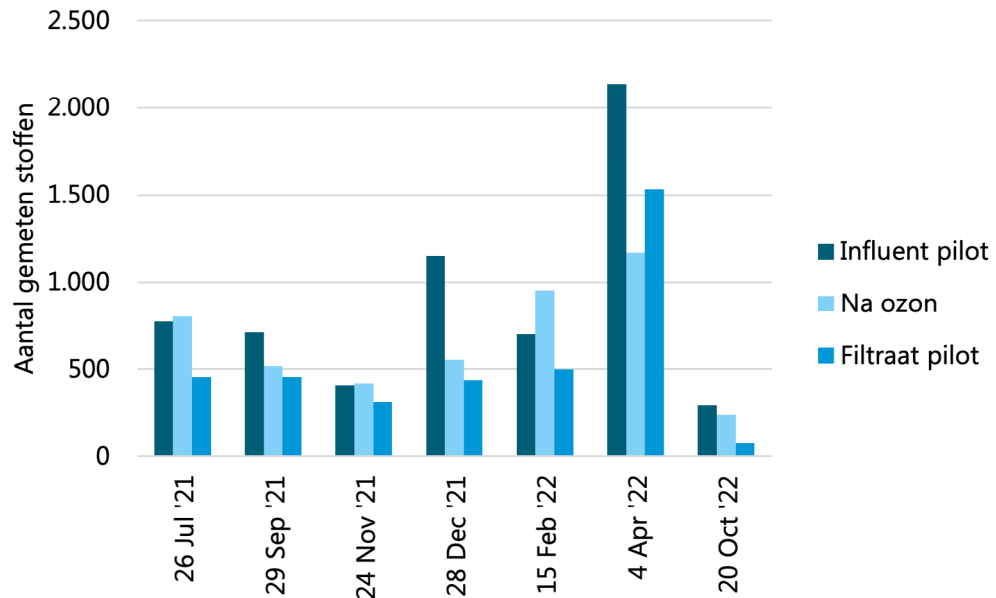
Afbeelding 3.32 laat een Venn diagram zien voor 29 september 2022 ter indicatie; de overige diagrammen zijn te vinden in bijlage VI.

AFBEELDING 3.32 VOORBEELD VAN EEN VENN DIAGRAM ALS RESULTAAT VAN DE UITGEVOERDE NON-TARGET SCREENING IN AANVOERWATER VAN DE O3-STEP FILTERPILOT (O3-INF), NA OZONISATIE (O3-EFF) EN IN HET FILTRAAT VAN HET 1-STEP FILTER (1-STEP-EFF)



In afbeelding 3.33 is te zien hoeveel stoffen er voor elk monsterpunt op elke monsterdag aanwezig zijn. Hier is te zien dat in het aanvoerwater van de pilot (O3-INF) in totaal 713 stoffen aanwezig zijn, waarvan in afbeelding 3.32 te zien is dat dit 373 unieke stoffen betreft die alleen daar voorkomen, 104 stoffen die zowel voor als na ozon voorkomen, 57 stoffen die alleen in het aanvoerwater en het filtraat voorkomen en 179 stoffen die over de gehele O3-STEP filterpilot terug te vinden zijn.

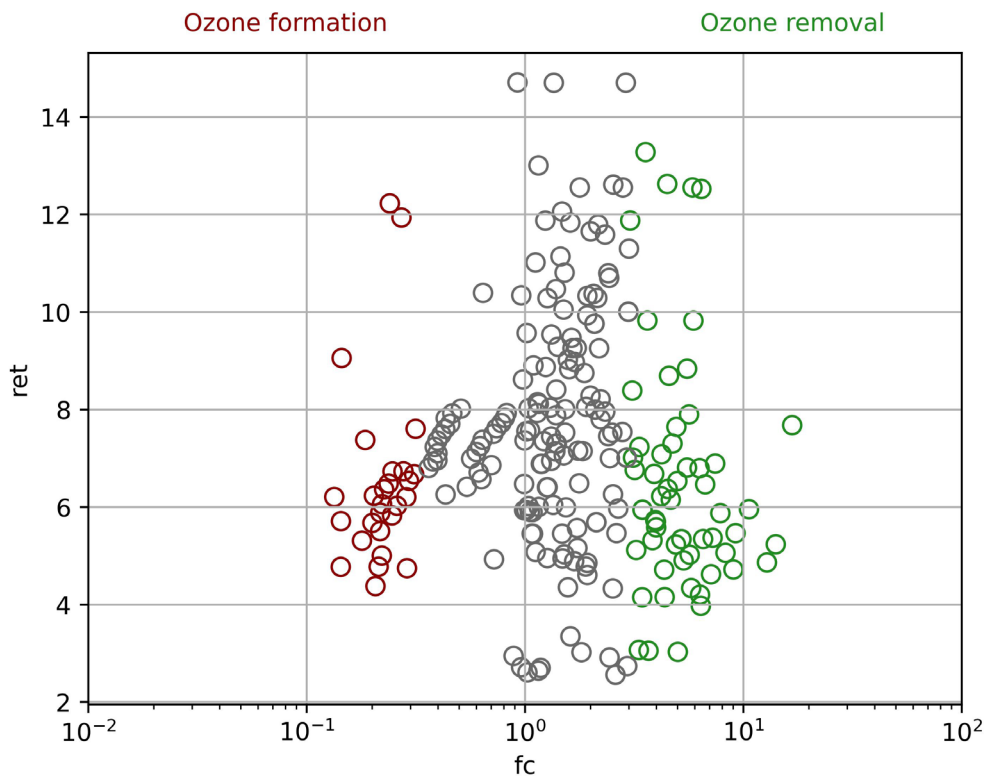
AFBEELDING 3.33 AANTAL CHEMISCHE STOFFEN DIE MET BEHULP VAN DE NON-TARGET SCREENING ZIJN GEMETEN OP VERSCHILLENDE MONSTERPUNTEN IN DE O3-STEP FILTERPILOT



Deze afbeelding geeft echter geen informatie hoe veel van deze stoffen uniek zijn. Wel is te zien dat het aantal stoffen telkens lager is in het piloteffluent (filtraat) dan in het aanvoerwater.

Onderstaande afbeelding 3.34 (volcanoplot) laat zien dat er door ozonisatie enkele nieuwe stoffen lijken te ontstaan, wellicht transformatieproducten. Er zijn echter meer stoffen die afnemen na ozonisatie. In deze afbeelding is gekozen om alleen stoffen weer te geven die in minimaal 75 % van de monsters voorkomen. In bijlage VI zijn alle volcanoplots te zien, ook waar geselecteerd wordt op 10 %, 25 %, 50 % en 100 %.

AFBEELDING 3.34 VOLCANO PLOT; RESULTAAT VAN DE NON-TARGETSCREENING. GROENE PUNTEN AAN DE RECHTERKANT ZIJN INDICATIEF VOOR STOFFEN DIE VERDWENEN ZIJN NA DE OZONISATIESTAP; RODE PUNTEN ZIJN INDICATIEF VOOR STOFFEN DIE NIEUW ZIJN NA OZONISATIE



3.9 PFAS

De aangetroffen concentraties zijn in tabel 3.2 en afbeelding 3.35 weergegeven. Op beide monsternamemomenten is het beeld vergelijkbaar. De verschillen in concentraties zijn klein. Ozon geeft geen verschil of een zeer kleine toename in totaalconcentraties, na de combinatie ozon en GAK is er een kleine afname. Wanneer naar de concentraties van individuele stoffen wordt gekeken laat alleen PFOA op beide monsterdata een eenduidige afname zien (16 en 27 %). Voor de rest zijn de concentratie óf te laag om iets zinnigs te kunnen zeggen óf is er geen eenduidige toe- of afname.

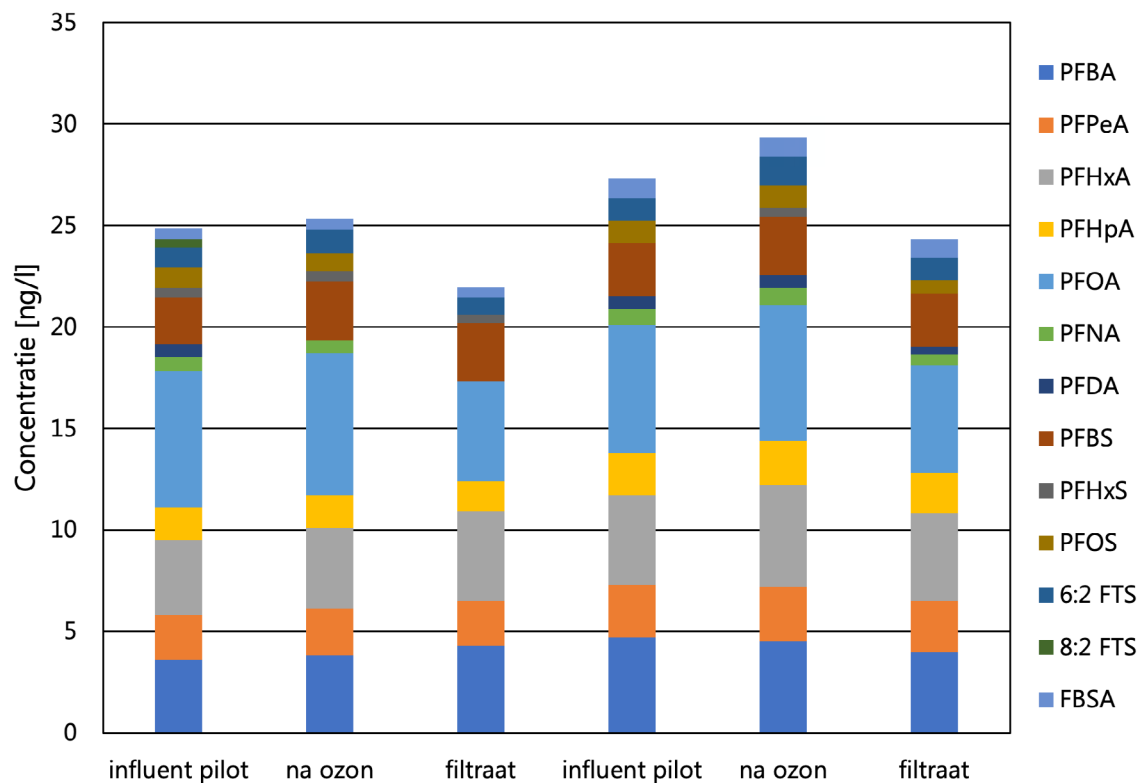
Ozon grijpt aan op dubbele koolstofbindingen, zoals aanwezig in sommige precursors. Afhankelijk van de dosering en contacttijd zou een toename van precursors en/of stabiele PFAS met kortere ketens kunnen plaatsvinden. De resultaten laten dit echter niet zien, waarbij wel moet worden opgemerkt dat in Horstermeer relatief lage ozondoseringen zijn toegepast (0,4 g O₃/g DOC).

De verwachting is dat actiefkool vooral effectief is voor PFAS met langere ketens en dat kortere ketens slecht worden verwijderd. Dit wordt bevestigd door de resultaten (enige verwijdering van PFOA (C8) maar niet van de andere PFAS). Of actiefkool geschikt is voor het verwijderen van precursors is nog onduidelijk. De precursors uit het standaard analysepakket werden nauwelijks aangetroffen.

TABEL 3.2 PFAS CONCENTRATIES (IN NG/L) GEMETEN IN DE 03-STEP FILTERPILOT OP 13 JUNI EN 4 OKTOBER 2022. GEARCEERDE CONCENTRATIES ZIJN TUSSEN DE DETECTIELIMIET EN DE RAPPORTAGEGREN EN MOGEN ALLEEN INDICATIEF GEBRUIKT WORDEN. DEZE STOFFEN ZIJN WEL AANGETROFFEN MAAR KUNNEN NIET BETROUWBAAR GEKWANTIFICEERD WORDEN

	13 juni 2022			4 oktober 2022		
	Pilotinfluent	Na ozonisatie	Filtraat	Pilotinfluent	Na ozonisatie	Filtraat
PFBA	3,6	3,8	4,3	4,7	4,5	4,0
PFPeA	2,2	2,3	2,2	2,6	2,7	2,5
PFHxA	3,7	4,0	4,4	4,4	5,0	4,3
PFHpA	1,6	1,6	1,5	2,1	2,2	2,0
PFOA	6,7	7,0	4,9	6,3	6,7	5,3
PFNA	0,72	0,64	-	0,77	0,82	0,54
PFDA	0,62	-	-	0,65	0,63	0,40
PFBS	2,3	2,9	2,9	2,6	2,9	2,6
PFHxS	0,49	0,53	0,40	-	0,44	-
PFOS	1,0	0,84	-	1,1	1,1	0,68
6:2 FTS	1,0	1,2	0,86	1,1	1,4	1,1
8:2 FTS	0,40	-	-	-	-	-
FBSA	0,53	0,55	0,49	1,0	0,96	0,91

AFBEELDING 3.35 PFAS CONCENTRATIES GEMETEN IN DE 03-STEP FILTERPILOT OP 13 JUNI EN 4 OKTOBER 2022



4

OPERATIONELE ASPECTEN VAN DE 03-STEP FILTERPILOT

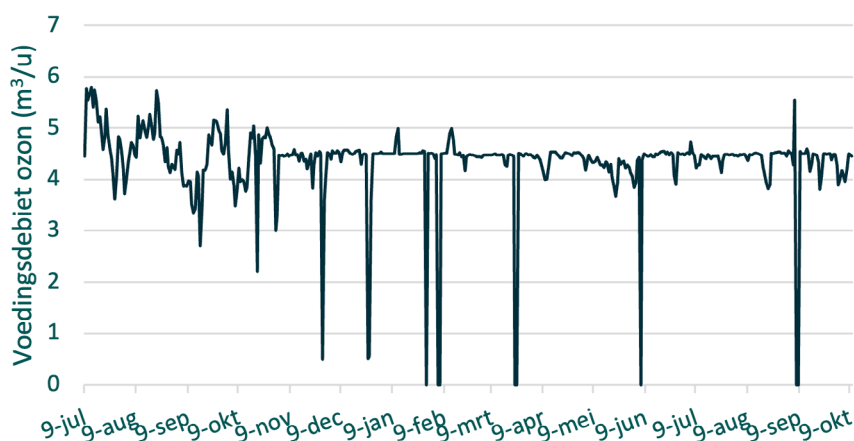
Tijdens de gehele testperiode is gestreefd om de installatie zo mogelijk te laten draaien volgens de instellingen die worden beschreven in Hoofdstuk 2. Om de resultaten goed te beoordelen is het echter van belang te controleren of het systeem daadwerkelijk gedraaid heeft volgens deze instellingen. In onderstaande paragrafen wordt toegelicht wat de verschillende operationele instellingen gedurende de onderzoeksperiode zijn geweest.

4.1 OZONISATIE

4.1.1 CONTACTTIJD

De configuratie van de installatie en de resulterende contacttijd werd al beschreven in Hoofdstuk 2. Aangezien de contacttijd een resultante is van het voedingsdebiet, is deze gedurende de gehele testperiode zo constant mogelijk gehouden. Door opbouw van druk in het systeem vanwege gasophoping of vervuiling, kan het zijn dat het voedingsdebiet terugloopt. Zoals te zien in afbeelding 4.1 is het voedingsdebiet constant op 4,5 m³/u ingesteld en over de gehele periode relatief stabiel. De pieken in de grafiek zijn het resultaat van herstart-procedures waarbij druk in het systeem moet worden opgebouwd.

AFBEELDING 4.1 VOEDINGSDEBIET (M³/U) NAAR DE OZONCONTACTOR OVER TIJD. DE PIEKEN DIE TE ZIEN ZIJN BETREFFEN WAARSCHIJNLIJK ARTEFACTEN DOOR VERVUILING OF STORING VAN DE SENSOREN

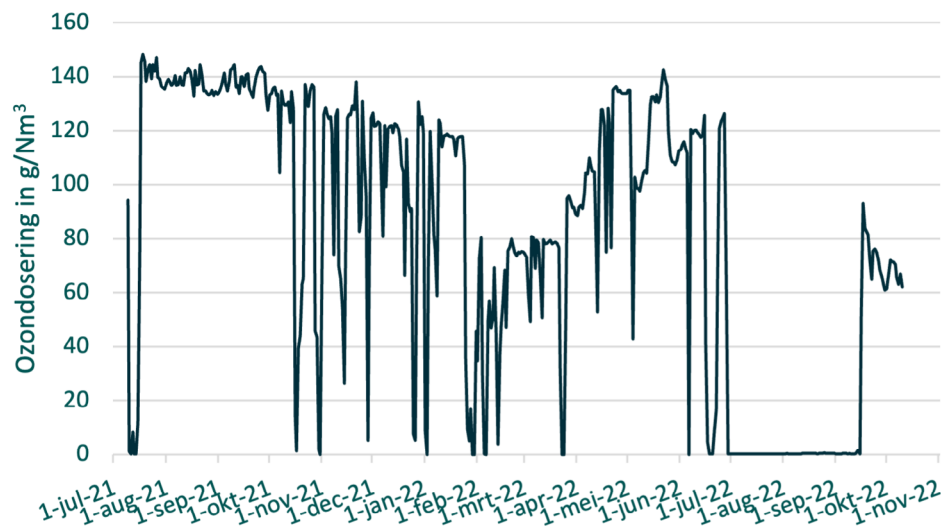


4.1.2 OZONCONCENTRATIE

De ozonconcentratie in het gasmengsel is gedurende de proefperiode zo hoog mogelijk gehouden. Het doel was om de concentratie zuurstof in de afloop van de ozonisatiestap zo laag mogelijk te houden, om zo operationeel optimaal te draaien voor het nageschakelde anoxische filter. Dit kan bereikt worden door een zo hoog mogelijke ozon in gas concentratie te behouden en de gasflow te minimaliseren.

In full-scale installaties wordt normaliter een ozon in gas concentratie aangehouden van ca. 150-220 g/Nm³. Aangezien de ozongenerator geselecteerd is om een breed bereik aan te kunnen, was het niet mogelijk om op alle instellingen hoge ozonconcentraties aan te voeren gezien dit voor oververhitting in de ozongenerator zou kunnen zorgen. De gemiddelde concentratie ozon in het gedoseerde gas is weergegeven in afbeelding 4.2.

AFBEELDING 4.2 CONCENTRATIE VAN OZONDOSERING IN G/NM³ OVER TIJD DE PIEKEN DIE TE ZIEN ZIJN BETREFFEN WAARSCHIJNLIJK ARTEFACTEN DOOR VERVUILING OF STORING VAN DE SENSOREN

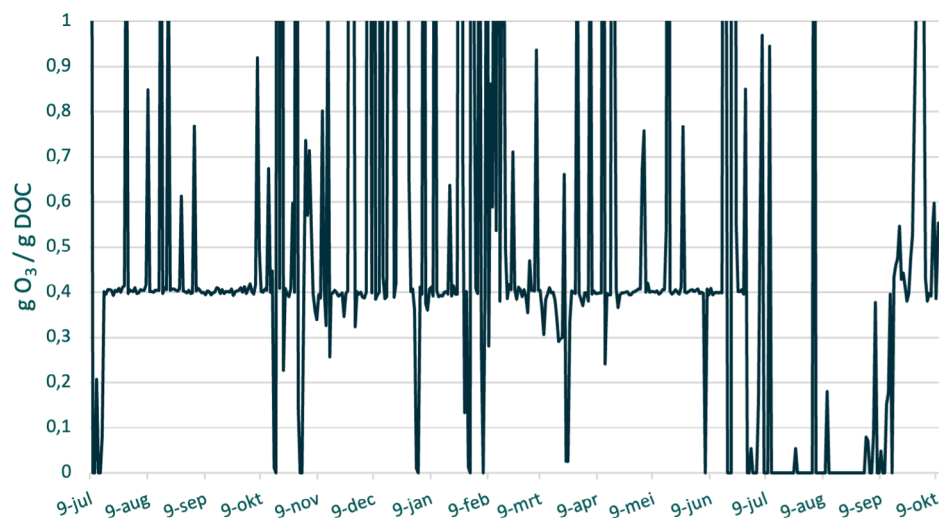


Duidelijk waarneembaar is dat gedurende de periode juli 2021 tot ca. januari 2022 een ozonconcentratie van ~130g O₃/Nm³ is gedoseerd. Er lijkt een licht dalende lijn waarneembaar te zijn, dit is te verklaren door optreden van vervuiling. De frequentie van stop-momenten of storingen is echter sterk toegenomen vanaf het najaar oktober 2021. Dit had mogelijk te maken met een defecte koeling. Na een langere periode van storingen is het systeem in maart opnieuw opgestart, de ozonconcentratie in gas was echter lager dan voorheen. Dit kan invloed hebben op de massa-overdracht van ozon in water, wat wellicht invloed heeft gehad op de resultaten in Paragraaf 3.2. Eind april 2022 was de situatie weer zoals gewenst en zoals aan het begin van de duurttest. De verwijdering van microverontreinigingen is vanaf dit moment ook weer gestegen. Dit zal ook een van de verklaringen zijn waarom gedurende deze periode gemiddeld een lager verwijderingsrendement is waargenomen.

4.1.3 VERHOUDING OZON EN DOC

De belangrijkste voorspeller voor een afbraak-efficiëntie is de verhouding ozon ten opzichte van opgelost organische koolstof (DOC). De ozondosering voor de duurttest is tijdens de optimalisatiefase vastgesteld op 0,4 g O₃/g DOC.

AFBEELDING 4.3 SPECIFIEKE OZONCONCENTRATIE (G O₃/G DOC) OVER TIJD. DE PIEKEN DIE TE ZIEN ZIJN BETREFFEN WAARSCHIJNLIJK ARTEFACTEN DOOR VERVUILING OF STORING VAN DE SENSOREN



In afbeelding 4.3 is te zien dat de ozondosering over de gehele periode tot juli rond de 0,4 g O₃/g DOC heeft gedraaid en daarna (op uitzondering van een aantal pieken) niet meer heeft gedraaid tot eind september. Op 19 september is de ozondosering weer gestart op 0,4 g O₃/g DOC voor 3 weken, tot 11 oktober.

4.1.4 NITRIET EN OZON

Bij het ontwerp van grootschalige ozon-systemen wordt dikwijls ook gekeken naar de aanwezige nitriet (NO₂⁻) concentratie. Nitriet kan met opgelost ozon reageren tot nitraat (NO₃⁻) en zuurstof volgens de reactievergelijking: NO₂⁻ + O₃ → NO₃⁻ + O₂.

Hoge nitriet concentraties in te behandelen afvalwater kunnen een significante invloed hebben op de benodigde ozonconcentratie. Tijdens de duurproef is de nitrietconcentratie gemonitord. Hiermee kan de impact van de verschillende processtappen op de afbraak van dergelijke verbindingen worden bepaald en achterhaald worden of rekening gehouden moet worden met een hogere ozon dosering bij full-scale implementatie. De gemiddelde nitrietconcentraties, de maximale waarden en de minimale waarden staan uitgedrukt in Tabel 4.1.

TABEL 4.1 NITRIETCONCENTRATIES IN AANVOER, NA OZONISATIE EN NA BEHANDELING 1-STEP-FILTER

	NO ₂ aanvoer	NO ₂ na ozon	NO ₂ na 1-STEP filter
gemiddeld (mg/l)	0,3	0,13	0,024
max (mg/l)	1,2	0,69 (bij max aanvoer)	0,36
min (mg/l)	0,01	0,01	0,01

Uit de tabel is duidelijk waar te nemen dat zowel ozon als het 1-STEP filter zorgt voor een reductie van de nitrietconcentratie. Ozon laat een gemiddelde verwijdering van 57 % ten opzichte van de voeding zien, waar de combinatie ozon en 1-STEP een verwijdering van gemiddeld 92 % laat zien.

Zoals te zien in de reactievergelijking, reageert ozon met nitriet in een molaire verhouding van 1:1. De molaire massa van nitriet is 46 g/mol. De molaire massa van ozon is vrijwel gelijk, namelijk 48 g/mol.

Bij de gemiddelde afbraak die is geobserveerd wordt dus ca. 0,17 mg/l O₃ gebruikt voor de omzetting van nitriet. Het gemiddelde debiet van de installatie is ingesteld op 4,5 m³/u. Nitriet zal gemiddeld dus 0,76 g O₃/u consumeren. Uitgaande van een gemiddelde DOC concentratie van 10 mg/l en een ozonconcentratie van 0,4 g O₃/g DOC, werd er gedurende de proefperiode gemiddeld 18 g/u O₃ gedoseerd. Nitriet consumeert daarom ca. 4 % van de totale ozonvracht.

Gedurende de maanden maart en april, was de nitriet concentratie hoger met een gemiddelde waarde van 0,87 mg/l. De resulterende ozon consumptie was daardoor gemiddeld ook hoger en lag op gemiddeld 0,44 mg/l. Dat komt omgerekend overeen met een ozonconsumptie van circa 1,96 g O₃/u. Uitgaande van bovengenoemde ozonvracht komt dit overeen met 11 % van de totale ozonconsumptie.

TABEL 4.2 NITRIETMETINGEN IN VERSCHILLENDE LOCATIES VAN HET FILTER

	NO ₂ aanvoer mg/l	NO ₂ na ozon mg/l	NO ₂ na 1-STEP filter mg/l
13-03-2022	0,88	0,4	0,02
17-03-2022	1,00	0,5	0,07
03-04-2022	1,20	0,69	0,01
11-04-2022	0,92	0,4	0,01
20-04-2022	0,82	0,43	0,01
27-04-2022	0,65	0,34	0,01
12-05-2022	0,64	0,34	0,01

Gezien de schommeling in aanvoerkwaliteit op het gebied van nitriet is het verstandig om ook de nitriet-concentratie te monitoren en bij hoge nitrietwaarden de ozondosering hierop aan te passen. Dit kan namelijk een effect hebben op het verwijderingsrendement van microverontreinigingen. Dit kan ook een van de verklaringen zijn waarom gedurende de maanden maart en april gemiddeld een lager verwijderingsrendement is waargenomen.

4.2 1-STEP FILTER

Het 1-STEP filter wordt gevoed met geozoniseerd rwzi-water. In het filter worden de nutriënten, zwevende stof en de microverontreinigingen verwijderd.

4.2.1 BEDVOLUMES

Het 1-STEP filter is gevuld met 0,85 m³ GAK met een bedhoogte van 2,2 m en de EBCT is 17 min. Er is gemiddeld 58 m³ water, of 68 bedvolumes, per dag behandeld. Dit is minder dan verwacht. Door storingen en stilstand is er minder water verwerkt door het 1-STEP filter dan vooraf gepland. Gepland was dat na 12 maanden duurtest er ca. 30.000 bedvolumes verwerkt zouden zijn. Aan het einde van deze duurtest op 27 juni heeft het filter 20.500 bedvolumes verwerkt. Aan het einde van het pilot onderzoek op 11 oktober zijn er 31.500 bedvolumes verwerkt na ca. 15 maanden.

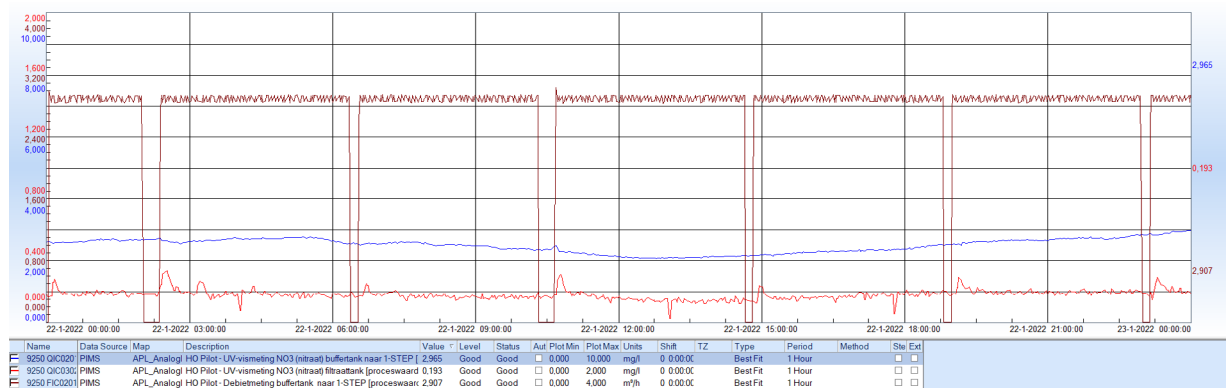
Ook heeft het filter korte periodes gedraaid zonder ozondosering. In deze tijd wordt het filter zwaarder belast en gaat de verwijdering van microverontreinigingen en de standtijd achteruit. Het is moeilijk om precies aan te geven hoeveel de standtijd achteruit gaat. De installatie heeft tijdens de duurproef tot aan eind mei 24 dagen zonder ozondosering gedraaid. Tijdens de opstart van een O3-STEP filter staat de ozondosering de eerste 7 dagen gepland uit, voor een snelle biomassa groei, voor de denitrificatie.

Eind juni is de ozongenerator stuk gegaan en is tot half september doorgedraaid zonder ozon, maar wel met het 1-STEP filter in bedrijf.

4.2.2 TERUGSPOELEN

Als het filter terugspoelt worden deeltjes en stikstofgasbellen uit het filter gewassen. Na een spoeling wordt het filter weer in bedrijf genomen. Gedurende een hele korte tijd is het filter na een spoeling iets ontregeld. In afbeelding 4.4 is het nitraatgehalte in het filtraat en het aanvoerdebiet te zien. Als het aanvoerdebiet nul is betekent dit dat het filter wordt gespoeld.

AFBEELDING 4.4 NITRAAT IN FILTRAAT VAN HET 1-STEP FILTER



In de afbeelding is te zien dat er direct na een spoeling hele kleine piekjes nitraat ontstaan. Piekjes van ca. 0,2 mg/l hoger. Na een ongeveer 10 minuten is alles weer stabiel. Dit verschijnsel is ook te zien bij ortho-fosfaat en onopgeloste bestanddelen (TSS). In het full-scale 1-STEP filter treedt dit ook op. Echter de verhoging is minimaal en zal ook niet voor een verhoogde concentratie in 24 uur zorgen. In een full-scale situatie zijn er altijd meerdere filters parallel geplaatst en gaat er maar één filter tegelijk spoelen. De verhoging wordt uitgemiddeld en is niet meer te zien.

4.2.3 BOVENWATERSTAND

Het full-scale 1-STEP filter wordt bedreven met een vaste bovenwaterstand (BWS), geregeld door een regelklep in de afvoerleiding/filtraatleiding. Het pilot 1-STEP filter had in eerste instantie niet de mogelijkheid om met een vaste BWS te draaien. In deze tijd is een lage BWS aangehouden, veel lager dan in de full-scale 1-STEP. Halverwege de duurttest, half januari 2022 is een regelbare klep in de leiding geplaatst. Vanaf dit moment is met een vaste BWS gedraaid. De fosfaatverwijdering is in beide situaties erg goed geweest. Dit heeft vooral te maken met de lage concentraties in het voedingswater. Er is nauwelijks coagulant gedoseerd.

4.2.4 OPSTART VAN 1-STEP FILTER BIJ START DUURPROEF

Tijdens de biologische opstart van het 1-STEP filter (ca 2 weken) is een langere filtratietijd aangehouden en een korter spoelprogramma. Dit om de biomassa de kans te geven te groeien in het filter en niet direct weg te spoelen. Er is een week zonder ozondosering gedraaid zodat deeltjes uit de nabezinktank als entslib gebruikt konden worden, met als resultaat dat de biomassa redelijk snel groeide. Na een week was er al veel denitrificatie te zien. De biomassa op de kool korrel groeit flink door. Later in het onderzoek zijn er korrels aanwezig die een flinke biofilm hebben. Het zijn grote fluffy korrels geworden, zie ook afbeelding 3.11 en 3.12. Mogelijk belemmert de biofilm het reactiveren van het kool, maar het is niet bekend in welke mate (zie Paragraaf 3.3.1).

4.2.5 VARIATIE IN VERWIJDERINGSRENDEMENTEN

Gedurende het bedrijf van een GAK filter kan tussen spoelingen de verwijdering van stikstof, fosfor en zwevende stof veranderen. Ook kan de filtratiesnelheid verlagen, o.a. door ophoping van stikstofgas of vaste deeltjes. In het 1-STEP filter in de pilot is inderdaad geobserveerd dat het nitraatgehalte net na een spoeling iets verhoogd is, met ca. 0,1-0,3 mg/l, voor een hele korte tijd (minder dan 10 min). Dit is bekend vanuit het full-scale 1-STEP filter en zo minimaal dat hier verder geen onderzoek naar is gedaan.

4.2.6 VARIATIE IN FILTRATIESNELHEID

Bij een vaste aanvoer op pilot schaal is de filtratiesnelheid altijd gelijk. In een full-scale situatie varieert de filtratiesnelheid door een wisselende aanvoer. Een filter wordt ontworpen op een maximale filtratiesnelheid. Bij deze snelheid verlopen alle processen goed. Als de aanvoer minder is wordt de filtratiesnelheid lager en is er ook meer tijd in het filter voor denitrificatie, voor coagulatie/flocculatie en voor adsorptie.

Bij een vast aanvoerdebiet van 3 m³/u en een vast oppervlakte van het filter van 0,383 m² is in de O3-STEP filterpilot de filtratiesnelheid altijd gelijk geweest, 8 m/uur (m³/m²/uur). In een full-scale 1-STEP filter varieert de filtratiesnelheid; bij rwzi Horstermeer varieert de filtratiesnelheid van 3 m/uur bij minimale aanvoer tot 11 m/uur bij maximale aanvoer en tijdens een spoeling van een filter en maximale aanvoer zelfs kort 14 m/uur.

5

INPASSING IN DE NEDERLANDSE ZUIVERINGSPRAKTIJK

5.1 VERWIJDERINGSRENDEMENT EN ONTWERPDEBIET

In de praktijk is het vaak niet effectief om een nabehandelingsschapel te ontwerpen voor de maximale hydraulische capaciteit van een rioolwaterzuiveringsinstallatie. In de door veel regenwater verdunde stroom zal zich een verdunde hoeveelheid microverontreinigingen bevinden. Bij een ontwerpcapaciteit van een nazuivering voor de verwijdering van microverontreinigingen (en medicijnresten) groter dan 1,5 tot 2,0 maal DWA-capaciteit zal nauwelijks een verhoging in het overall verwijderingsrendement van de betreffende RWZI optreden. Voor het O3-STEP filter geldt echter dat deze niet enkel ingezet zal worden voor de verwijdering van microverontreinigingen. Zoals beschreven in paragraaf 1.3 is de meerwaarde van deze technologie de vergaande verwijdering van zowel microverontreinigingen als nutriënten. In de praktijk zal deze techniek naar verwachting dan ook ontworpen worden op basis van de nutriëntendoelstelling, welke locatie specifiek is omdat de KRW-eisen per ontvangend oppervlaktewater verschillen.

In dit rapport zijn voor het ontwerp van een full-scale O3-STEP filter de ontwerpgrondslagen uit de IPMV-rapportage - Berekening CO₂ footprint en kosten voor vergaande verwijdering van micro's uit rwzi-afvalwater, d.d. 28 december 2022 - gehanteerd [32].

5.1.1 ONTWERPDEBIET VOOR EEN FULL-SCALE O3-STEP FILTER OP RWZI HORSTERMEER

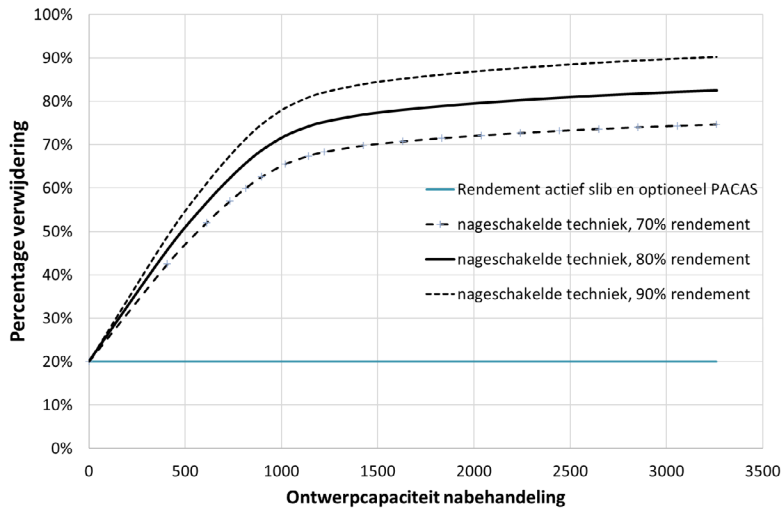
In lijn met bovenstaand uitgangspunt wordt de full-scale O3-STEP-installatie voor rwzi Horstermeer ontworpen op 1.700 m³/uur, zodat ook nutriënten effectief verwijderd worden (het huidige DWA debiet is 1.550 m³/u).

Voor rwzi Horstermeer is de ontwerptool van STOWA [32] gebruikt om te bepalen hoeveel water er behandeld moet worden door het O3-STEP filter om een voldoende hoog verwijderingsrendement te behalen. Als basisrendement van het actiefslibstelsysteem wordt 20 % genomen. Dit is aan de veilige/lage kant van het gemeten verwijderingsrendement gedurende het pilotonderzoek van maart 2021 t/m oktober 2022. Op veel gemeten dagen ligt het rendement hoger (40-50 %), maar ook op de minder effectieve dagen van het actiefslibstelsysteem moet wel aan de 70 % verwijdering worden voldaan. Als input voor de STOWA ontwerptool zijn de uurdebieten van rwzi Horstermeer uit 2021 gebruikt, welke zijn vermenigvuldigd met een factor 1,1 (10 % groei voor de toekomst).

Het O3-STEP filter is in staat langere tijd 90 % verwijdering van microverontreinigingen te realiseren (zie Hoofdstuk 3). Er dient dan minimaal 800 m³/uur behandeld te worden om een verwijderingsrendement van 70 % over de hele rwzi te halen. Indien het GAK minder vaak gereactiveerd wordt zal het verwijderingsrendement lager zijn; bijvoorbeeld 80 % verwijdering over het O3-STEP filter. In dit geval dient er minimaal 1.000 m³/uur behandeld te worden om een verwijderingsrendement van 70 % over de hele rwzi te halen. De geplande

full-scale installatie op rwzi Horstermeer is ontworpen op 1.700 m³/u, waarmee ruim voldaan kan worden aan de ontwerp eis wat betreft verwijderingsrendementen van microverontreinigingen. Uitgaande van deze situatie kan de ozondosering in de full-scale installatie nog verder verlaagd worden.

AFBEELDING 5.1 ONTWERPCAPACITEIT VOOR NABEHANDELING MET HET O3-STEP FILTER OP RWZI HORSTERMEER, GEBASEERD OP [32]



In onderstaande tabel zijn de resultaten uit de ontwerptool samengevoegd. Deze resultaten gelden echter alleen voor het verwijderen van microverontreinigingen; om ook stikstof en fosfor effectief te verwijderen is een alternatief ontwerpdebiet mogelijk.

TABEL 5.1 RESULTATEN ONTWERPCAPACITEITEN NABEHANDELING RWZI HORSTERMEER

Techniek	Verwijderingsrendement actiefslib	Overall verwijderingsrendement	Ontwerpdebiet (m ³ /u)
90 % techniek	20 %	70 %	800
	20 %	80 % (ambitie AGV)	1.100
80 % techniek	20 %	70 %	1.000
	20 %	80 % (ambitie AGV)	2.300

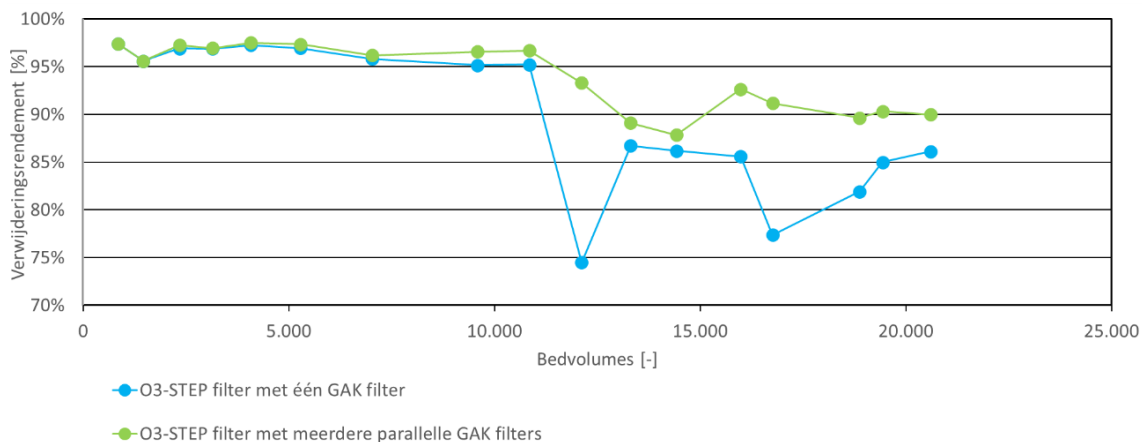
5.1.2 STANDTIJD BIJ MEERDERE FILTERS NAAST ELKAAR

Het O3-STEP filter kan op verschillende manieren bedreven worden. De ozondosering is variabel, maar de belangrijkste ontwerpparameter is de standtijd van het GAK. In een full-scale O3-STEP installatie worden in de praktijk meerdere 1-STEP filters parallel naast elkaar geplaatst; zo zijn er altijd genoeg filters in bedrijf tijdens spoeling, onderhoud of reactivatie van het GAK in één van de filters. De reactivatie van de filters wordt met regelmatige intervallen gepland, en op elk moment zijn er dus filters met verschillende looptijden in bedrijf. Een filter dat net gereactiveerd is zal de microverontreinigingen vergaand verwijderen, terwijl een filter dat veel langer in bedrijf is meer microverontreinigingen zal doorlaten. Het gemiddelde verwijderingsrendement van alle filters samen bepaalt uiteindelijk het verwijderingsrendement van het gehele O3-STEP filter. In paragraaf 3.2 is omschreven dat 90 % verwijdering over het O3-STEP filter haalbaar is, zoals ook bleek uit de haalbaarheidsstudie en het pilotonderzoek. Dit verwijderingsrendement kan in stand gehouden worden als het kool vaak genoeg gereactiveerd wordt. In bijlage IV wordt aan de hand van een hypothetisch voorbeeld uitgelegd hoe de (gemengde) effluentkwaliteit van een aantal parallel geschakelde filters er uit zou zien als functie van de looptijd. Hieronder is deze uiteenzetting samengevat.

In afbeelding 5.2 (zie ook bijlage V) is het verwijderingsrendement over het O3-STEP filter weergegeven dat behaald is tijdens het pilotonderzoek. Het betreft hier het gemiddelde verwijderingsrendement van de 7 best verwijderbare gidsstoffen; welke dit precies zijn kan per monsternamedag verschillen.

De blauwe lijn in afbeelding 5.2 toont het bepaalde verwijderingsrendement over het O3-STEP filter. De groene lijn toont het berekende verwijderingsrendement bij inzet van meerdere parallel geschakelde filters.

AFBEELDING 5.2 GEMIDDELD VERWIJDERINGSRENDEMENT VAN DE 7 BEST VERWIJDERBARE GIDSSTOFFEN, BEPAALD IN DE O3-STEP FILTERPILOT WAARBIJ GEBRUIK GEMAAKT WERD VAN ÉÉN 1-STEP FILTER (BLAUWE LIJN) EN BEREKEND BIJ INZET VAN MEERDERE 1-STEP FILTERS (GROENE LIJN)

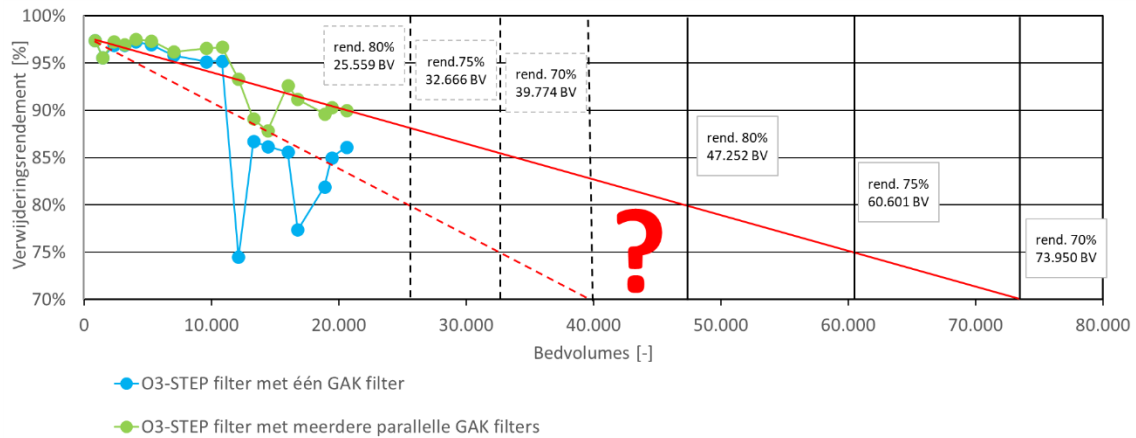


Afbeelding 5.3 toont dezelfde meetresultaten opnieuw, waarbij de standtijd van het GAK wordt geëxtrapoleerd. De standtijd wordt hier ingeschat op basis van DWA naar de rwzi: er wordt dus niet gecorrigeerd voor bypass water dat tijdens RWA niet door het O3-STEP filter gevoerd wordt. De verwijdering tussen het eerste meetpunt (groene lijn, ca 900 BV, 97 %) en het ‘slechtste’ meetpunt (groene lijn, ca 14.000 BV, 88 %) is lineair geëxtrapoleerd voor de situatie met een (oneindig) groot aantal filters (rode stippellijn)¹¹. Deze inschatting laat zien dat de GAK-filters na ca 25.000 BV gereactiveerd moeten worden als gestuurd wordt op een gemiddeld verwijderingsrendement van 80 %. Bij een gemiddelde verwijdering van 75 %, respectievelijk 70 %, is dat na ca 32.000, respectievelijk ca 39.000 BV. Hier wordt conservatief gerekend, doordat het filter soms zwaarder werd belast door het uitvallen van de ozongenerator.

Indien niet het ‘slechtste’ meetpunt gebruikt wordt voor de extrapolatie, maar het eerste en het laatste meetpunt (best guess, rode lijn) moeten de filters voor een gemiddeld verwijderingsrendement van 80 % na ca 47.000 BV gereactiveerd worden. Voor een gemiddelde verwijdering van 75 %, respectievelijk 70 %, is dat na ca 61.000, respectievelijk ca 74.000 BV.

11 In werkelijkheid wordt een S-curve verwacht; het verwijderingsrendement neemt mogelijk sneller af dan hier weergegeven. Hierdoor wordt de standtijd mogelijk te gunstig ingeschat. Er wordt echter wel gebruik gemaakt van het ‘slechtste’ meetpunt. Met andere woorden: de helling van de (lineaire) extrapolatie is conservatief. Gezamenlijk is dit de beste inschatting die op dit moment mogelijk is met de huidige kennis.

AFBEELDING 5.3 INSCHATTING VAN DE HAALBARE STANDTIJD OP BASIS VAN EXTRAPOLATIE VAN BEHAALDE BEDVOLUMES IN HET PILOTONDERZOEK



In bijlage V zijn deze berekeningen ook uitgevoerd voor alle 11 gidsstoffen samen en voor alle 17 monitoringsstoffen en gidsstoffen samen. Als het beoogde verwijderingsrendement gehaald moeten worden voor alle stoffen samen, dient de actieve kool veel vaker vervangen of gereactiveerd te worden. Dit komt door enkele lage influentconcentraties, die leiden tot zeer negatieve rendementen (soms kleiner dan - 1.000 %). Dit verlaagt de gemiddelde verwijderingsrendementen aanzienlijk. Door dit rekenkundig artefact geven lineaire extrapolaties van de 'slechtste' meetpunten geen goed beeld. Daarom is voor de extrapolaties steeds gebruik gemaakt van het eerste en het laatste meetpunt (best guess). De resultaten van deze exercitie zijn samengevat in tabel 5.2.

TABEL 5.2 INSCHATTING VAN HAALBARE STANDTIJDEN VOOR HET O3-STEP FILTER BIJ EEN GROOT AANTAL PARALLEL GESCHAKELDE 1-STEP FILTERS EN VERSCHILLENDE BEOOGDE VERWIJDERINGSRENDEMENTEN. ZIE OOK BIJLAGE V

	Gemiddeld 80 % verwijdering	Gemiddeld 75 % verwijdering	Gemiddeld 70 % verwijdering
7 best verwijderbare gidsstoffen, worst case	25.000 BV	32.000 BV	39.000 BV
7 best verwijderbare gidsstoffen, best guess	47.000 BV	61.000 BV	74.000 BV
alle 11 gidsstoffen, best guess	5.000 BV	15.000 BV	26.000 BV
17 stoffen (gidsstoffen en monitoringsstoffen), best guess	6.000 BV	19.000 BV	32.000 BV

In werkelijkheid is het niet mogelijk een oneindig groot aantal filters parallel te schakelen. Ook zullen de influentkwaliteit en de prestaties van de verschillende filters enigszins variëren. Daarom wordt aanbevolen om te sturen op een gemiddelde verwijdering, en daarbij een veilige marge aan te houden om een minimale verwijdering te garanderen. Concreet: als ten alle tijde minimaal 70 % verwijderingsrendement behaald moet worden, is het beter te sturen op een verwijderingsrendement van 75 % of 80 %. De grootte van deze veiligheidsmarge hangt onder andere af van variaties in influentconcentraties, de nauwkeurigheid van de analyses, de stabiliteit van de bedrijfsvoering en het aantal parallel geschakelde filters. De veiligheidsmarge kan het beste op praktijkschaal worden vastgesteld.

Samenvattend geldt dat om ten allen tijden gemiddeld 70 % verwijdering van de 7 best verwijderbare van 11 gidsstoffen te bereiken over rwzi en O3-STEP filter samen, dient de reactivatie gestuurd te worden op een gemiddelde verwijdering die iets hoger ligt; 75 % tot 80 % is een realistische waarde. De bijbehorende standtijd van het koolfilter komt naar verwachting tussen 25.000 en 47.000 BV te liggen, uitgaande van 80 % verwijdering over het O3-STEP filter met een lage ozondosering. Dit is ongeveer gelijk aan de doelstelling van

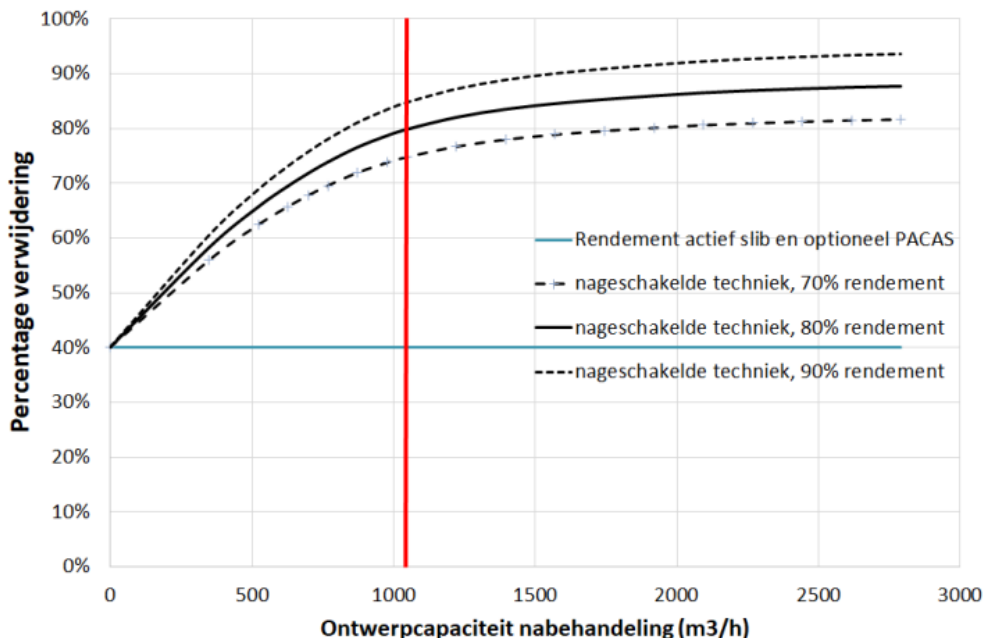
minimaal 35.000 behandelde BV voordat regeneratie nodig is. Voor de berekening van de CO₂-footprint en kosten wordt dus aangenomen dat dit aantal BV gerealiseerd wordt.

Mogelijk is dit een te conservatieve inschatting en komt de standtijd tussen twee reactivaties nog hoger te liggen. Immers is al een standtijd behaald van 30.500 bedvolumes over een periode waarbinnen de ozonisatie enkele weken niet heeft gefunctioneerd en dus het GAK zwaarder werd belast.

5.1.3 03-STEP FILTER VOOR STANDAARD RWZI VAN 100.000 I.E.

De standaard rwzi van 100.000 i.e. is binnen het IPMV door de STOWA gedefinieerd. Zo wordt het debiet dat moet worden behandeld door de nageschakelde zuivering bepaald met de webtool (STOWA 2020-06), zie afbeelding 5.4. De rode lijn geeft de kruispunten weer waarbij een overall jaarrendement kan worden behaald van 80 bij 80 % verwijdering nageschakelde techniek en welk ontwerpdebiet moet worden gekozen (1.040 m³/u).

AFBEELDING 5.4 UITKOMSTEN VOORBEELDVERSIE WEBTOOL STOWA 2020-06 STANDAARD RWZI

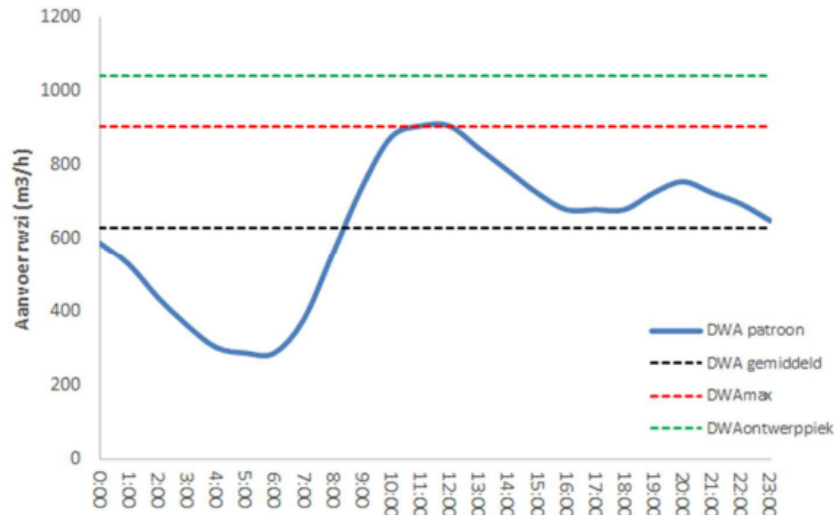


In tabel 5.3 hieronder worden de influentiaanvoer van de standaard rwzi weergegeven, in afbeelding 5.5 het DWA-patroon.

TABEL 5.3 INFLUENTIAANVOER STANDAARD RWZI

Eenheid	Waarde	Parameter
i.e. 150 g TZV	100.000	capaciteit rwzi
m ³ /d	21.000	dagdebiet (Q24)
m ³ /j	7.655.000	jaaraanvoer
m ³ /u	900	DWA-piek
m ³ /u	1.040	DWA-ontwerppiek
m ³ /u	1.040	hydraulische capaciteit nabehandeling

AFBEELDING 5.5 DWA-PATROON STANDAARD RWZI VAN 100.000 I.E.



Voor ozoninstallaties geldt, dat in het effluent van deze standaard rwzi een DOC-gehalte van gemiddeld 11 mg/l aanwezig is, met een minimum van 7 mg/l en een maximum van 18 mg/l.

Voor GAK-installaties wordt ervan uitgegaan dat gestart wordt met vers actiefkool, dat vervolgens 4 keer geregenereerd kan worden en daarna compleet vervangen dient te worden.

Voor het O3-STEP filter voor deze standaard rwzi van 100.000 i.e. geldt met bovenstaande uitgangspunten het volgende:

- ontwerpdebiet: 1.040 m³/u;
- jaarlijks behandeld debiet via het O3-STEP filter: 5.365.500 m³/jaar, gemiddeld 612,5 m³/u;
- bedvolumes tot reactivatie: minimaal 35.000 (-);
- bij een vereiste verblijftijd in het GAK van minimaal 17 minuten, volgt bij een continue belasting van 1.040 m³/u, rekening houdend met 1 % spoeldebiet, een totaal benodigd actiefkool-volume van 295 m³ (in vijf parallel geschakelde filterunits);
- standtijd van minimaal 13,5 maanden bij een (continu) ontwerpdebiet van 1.040 m³/u en minimaal 22,9 maanden bij gemiddelde belading van GAK bij een gemiddelde jaarbelasting van 612,5 m³/u;
- ozondosering = 0,4 g O₃/g DOC;
- verwijdering gidsstoffen (7 beste van 11) over alleen nageschakelde techniek is > 80 %, verwijdering van deze gidsstoffen over rwzi en nageschakelde techniek is minimaal 80 %;
- de ozoninstallatie wordt gebouwd in 2 straten;
- reactivatieverlies is 15 %.

Uit deze uitgangspunten volgt dat elk jaar voor koolwissel 155 m³ gereactiveerd GAK ingezet wordt en 23 m³ vers GAK met een inzet van 295 m³ bij de start in het eerste jaar. Dit zijn de gemiddelde cijfers over de eerste 5 jaar (zie tabel 5.4).

TABEL 5.4 BEREKENING GAK-HOEVEELHEDEN VOOR STANDAARD RWZI VAN 100.000 I.E.

jaar	Vers GAK	Geregenereerd GAK
1	295	0
2	23	155
3	23	155
4	23	155
5	23	155
Totaal 5 jaar	388	618
Totaal per jaar	78	124

5.2 CO₂-FOOTPRINT

Met behulp van het IPMV-model voor CO₂-footprint voor een standaard rwzi met 100.000 i.e. [33] zijn de CO₂ emissies berekend zie afbeelding 5.6. In de haalbaarheidsstudie is deze berekening al uitgevoerd; hieronder volgt een update hiervan [2]. Er is ervoor gekozen om een tweetal berekeningen weer te geven. De eerste berekening is de update van de berekening van de haalbaarheidsstudie, waarin het vergaand verwijderen van nutriënten (stikstof en fosfor) door het 1-STEP filter niet is meegenomen, om specifiek de vergelijking te kunnen maken met andere technieken voor de verwijdering van microverontreinigingen. De tweede berekening is inclusief het vergaand verwijderen van nutriënten (stikstof en fosfor), omdat ervanuit wordt gegaan, dat een O3-STEP filter altijd voor twee doelen zal worden gebouwd: het verwijderen van microverontreinigingen en het vergaand verwijderen van nutriënten.

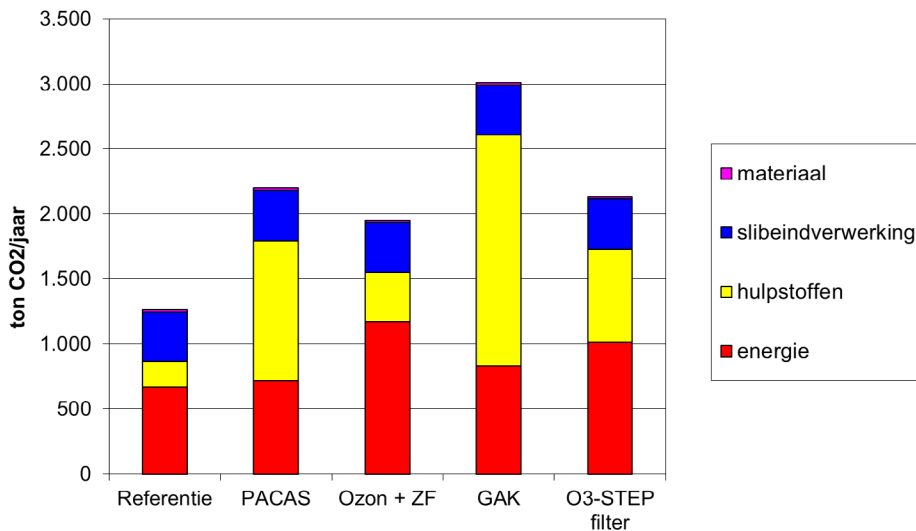
Uit de resultaten van de duurproef blijkt dat het actiefkool ca. 35.000 bedvolumes meekan voordat het geregenereerd moet worden. Dit is een verlenging van de standtijd van het actiefkool, voor de standaard rwzi is dat ca. 22,9 maanden. Hiermee wordt een verwijderingsrendement van microverontreinigingen van 80 % (alleen over nageschakelde techniek) van de 7 best verwijderbare van 11 gidsstoffen gehaald.

Onderstaande berekeningen zijn gebaseerd op een standtijd van 35.000 bedvolumes en een verwijderingsrendement over alleen de nageschakelde techniek van 80 %. Er wordt 70 % van het jaarlijkse afvalwaterdebiet behandeld (zie paragraaf 6.1.3).

In afwijking van de berekende CO₂-footprint in de haalbaarheidsstudie is in de volgende berekeningen uitgegaan van een ozondosering van 0,4 g O₃/g DOC. Hierdoor is het elektriciteitsverbruik lager dan eerder berekend. Het spoelwaterdebiet is bij de berekening zonder nutriëntenverwijdering naar 1 % van het debiet gezet (dit afwijkend van het STOWA-model), omdat inmiddels bekend is dat zonder methanoldosering de spoelfrequentie heel laag kan zijn. Dit is in overeenstemming met praktijkervaring van het fullscale 1-STEP filter op rwzi Horstermeer, en geeft een spoelfrequentie van een keer in de vijf dagen weer.

TABEL 5.5 SPECIFIEKE UITGANGSPUNTEN VOOR DE CO₂-FOOTPRINT-BEREKENINGEN MET HET STOWA-MODEL

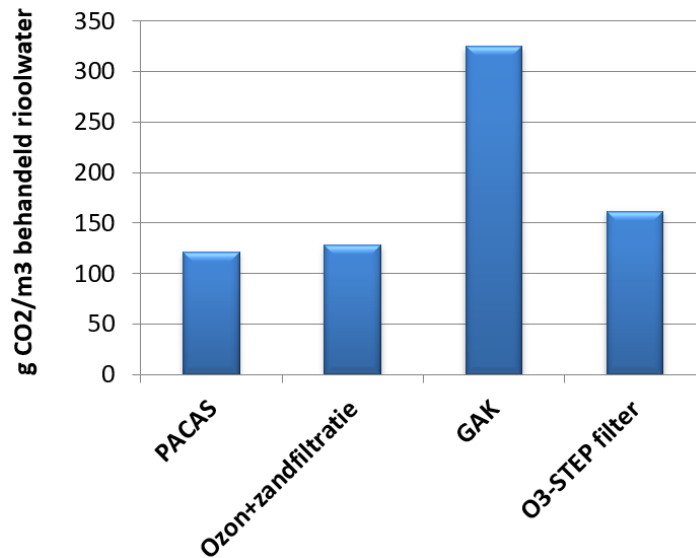
	Berekening verwijdering alleen microverontreinigingen	Berekening verwijdering microverontreinigingen + vergaande verwijdering nutriënten
methanol- en coagulantdosering:	niet meegenomen	wel meegenomen
Aluminiumchloride (30 %)	-	57.000 kg/jaar
Methanol (99,8 %)	-	82.000 kg/jaar
GAK-hoeveelheden	295 m ³	295 m ³
geregenereerd (gemiddeld over eerste 5 jaar)	124 m ³ /jaar	124 m ³ /jaar
nieuw (gemiddeld over eerste 5 jaar)	78 m ³ /jaar	78 m ³ /jaar
GAK-verlies bij reactivatie	15 %	15 %
bedvolumes	35.000	35.000
behandeld jaarlijks afvalwaterdebiet O3-STEP	70 % (5.365.500 m ³ /jaar)	70 % (5.365.500 m ³ /jaar)
ozondosering	0,4 g O ₃ /g DOC	0,4 g O ₃ /g DOC
spoelwater	1 %	10 % ¹⁾

AFBEELDING 5.6 OUTPUT VAN DE CO₂-FOOTPRINTBEREKENING VOOR DE GEHELE ZUIVERING INCLUSIEF EXTRA TECHNIEKEN (O3-STEP FILTER EXCL. NUTRIËNTENVERWIJDERING)

Afbeelding 5.6. laat zien dat de CO₂-footprint van het O3-STEP filter in totaal uit komt op 2.132 ton CO₂ per jaar. Het energieverbruik is met 47 % de hoogste CO₂-producent binnen het O3-STEP filter, gevolgd door de hulpstoffen met 34 %. Het O3-STEP filter gebruikt hiermee per jaar meer energie dan de PACAS techniek, maar minder dan een ozon+zandfilter, door de lagere ozondosering (0,4 g O₃/g DOC). Het gebruik van hulpstoffen is minder dan bij inzet van PACAS en GAK maar meer dan bij ozon+zandfilter, met name door wissel/reactivatie van het kool in het 1-STEP filter wat na 35.000 bedvolumes dient te gebeuren. De slibeindverwerking blijft hetzelfde als in de referentie en het materiaalverbruik is gelijk aan de ozon+zandfilter techniek. In totaal is de CO₂-footprint van het O3-STEP filter (exclusief nutriëntenverwijdering) in tonnen per jaar substantieel lager dan de GAK-variant.

Als de CO₂-footprint wordt berekend per m³ behandeld water, is deze voor het O3-STEP filter 162 g CO₂/m³, zie afbeelding 5.7. Daarmee ligt de CO₂-impact van het O3-STEP filter substantieel lager dan dat van een conventioneel GAK-filter en hoger dan PACAS en vrijwel gelijk met het ozon+zandfilter.

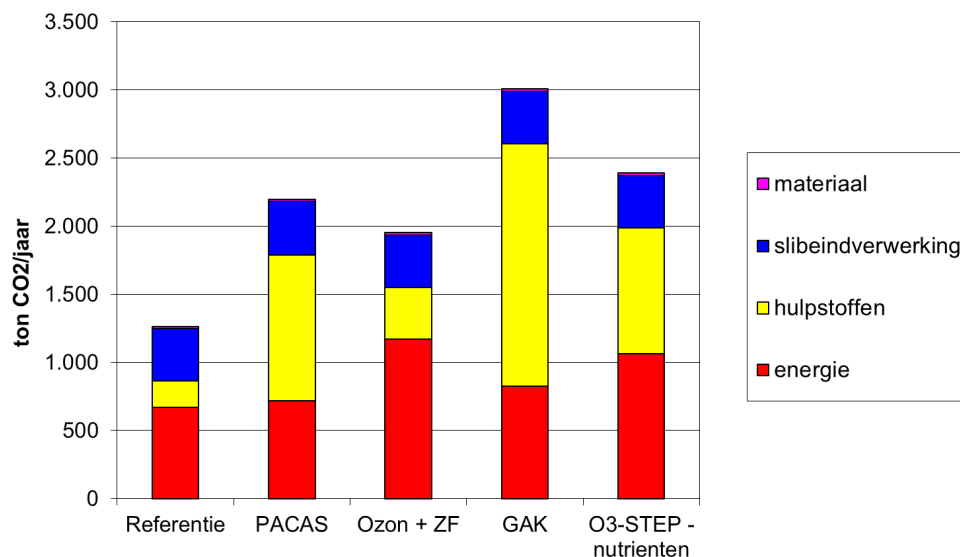
AFBEELDING 5.7 OUTPUT VAN DE CO₂-FOOTPRINTBEREKENING VOOR DE REFERENTIE-TECHNIEKEN VERSUS O3-STEP FILTER (EXCL. NUTRIËNTENVERWIJDERING)



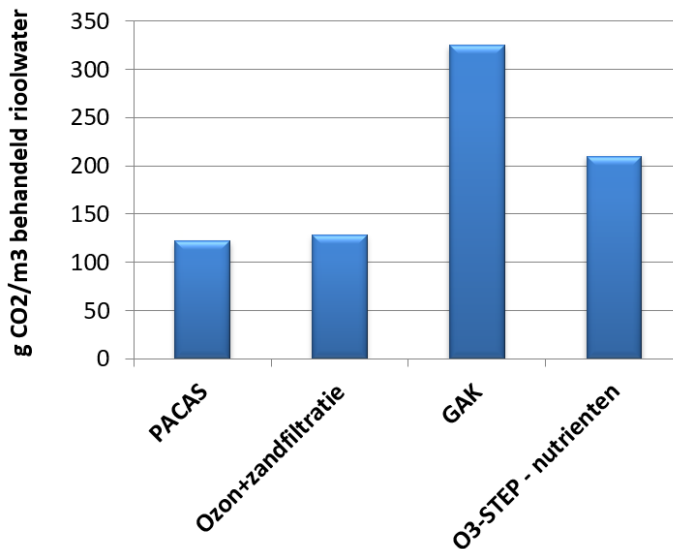
Door de lagere ozondosering is de CO₂-footprint van het O3-STEP filter lager dan aangenomen in de haalbaarheidsstudie. Op dit moment is nog niet duidelijk wat de standtijd van het actiefkool in het 1-STEP filter daadwerkelijk wordt door de toevoeging van ozonisatie; als de standtijd langer wordt zal de CO₂-footprint lager uitvallen.

De tweede berekening, waarin vergaand verwijderen van nutriënten (stikstof en fosfor) wordt meegenomen, geeft een ander beeld weer. De CO₂-footprint valt hoger uit door de dosering van extra chemicaliën (methanol en aluminiumchloride) om ook stikstof en fosfor vergaand te kunnen verwijderen. Hieronder de grafieken van deze berekeningen.

AFBEELDING 5.8 OUTPUT VAN DE CO₂-FOOTPRINTBEREKENING VOOR DE GEHELE ZUIVERING INCLUSIEF EXTRA TECHNIEKEN (O3-STEP FILTER INCLUSIEF NUTRIËNTENVERWIJDERING)



AFBEELDING 5.9 OUTPUT VAN DE CO₂-FOOTPRINTBEREKENING VOOR DE REFERENTIE-TECHNIEKEN VERSUS O3-STEP FILTER INCLUSIEF HET VERWIJDEREN VAN NUTRIËNTEN



In afbeelding 5.8 is de CO₂-footprint weergegeven over de gehele rwzi inclusief de extra zuiveringstechnieken en het O3-STEP filter met nutriëntenverwijdering. In vergelijking met afbeelding 5.6 is te zien dat de gele balk (CO₂ footprint gerelateerd aan hulpstoffen) wat groter is, omdat methanol en aluminiumchloride worden meegenomen in de berekening.

In afbeelding 5.9 wordt de CO₂-footprint per m³ behandeld afvalwater weergegeven. In vergelijking met afbeelding 5.7 wordt duidelijk dat zodra de nutriëntenverwijdering wordt meegerekend de CO₂-footprint slechter uitvalt, door extra chemicaliënverbruik. Daar staat tegenover dat de effluentkwaliteit (sterk) verbeterd.

5.3 KOSTENBEREKENING

De kosten in deze rapportage zijn gedeeltelijk overgenomen uit STOWA 2018-67 en STOWA 2020-18 en aangepast aan de bevindingen van het onderzoek. Hierbij zijn zowel de stichtingskosten als de operationele kosten geraamd voor een O3-STEP filter bij een rwzi van 100.000 i.e. (uitgangspunten zie 5.1.3). Omwille van een evenwichtige vergelijking zijn de extra kosten gerelateerd aan nutriëntenverwijdering in een aparte kolom meegenomen in de raming.

De gegeven kosten zijn niet geïndexeerd en dienen niet als raming voor een full-scale toepassing, maar enkel ter vergelijking met de andere STOWA projecten.

5.3.1 STICHTINGSKOSTEN

In onderstaande raming zijn de indirecte (bouw)kosten al meegenomen in de raming van de bouwkosten per discipline¹². De kostenberekening volgt verder de Richtlijnen van STOWA d.d. 17 januari 2019:

- onvolledigheidsfactor van 25 %;
- opslagfactor van bouw- naar stichtingskosten van 1,8.

¹² Nutriëntenverwijdering brengt nog circa EUR 400.000 extra stichtingskosten met zich mee.

TABEL 5.6 STICHTINGSKOSTEN (IN EUR) VOOR HET 03-STEP FILTER ZONDER EN MET NUTRIËNTENVERWIJDERING BIJ INZET OP EEN 100.000 IE. RWZI

Discipline	Bouwkosten (exclusief nutriënten- verwijdering) in EUR	Totaal (exclusief nutriënten- verwijdering) in EUR	Bouwkosten (inclusief nutriënten- verwijdering) in EUR	Totaal (inclusief nutriënten- verwijdering) in EUR
Civiel		1.519.200		1.550.500
Leidingwerk	142.000		142.000	
GAK-filterbakken met leidinggalerij	1.120.000		1.120.000	
Gemaal gebouw	77.200		77.200	
Ozoncontactor	140.000		140.000	
Gebouw ozongenerator	30.000		30.000	
Zuurstofopslag	10.000		10.000	
Methanol opslag	-		22.400	
Coagulant opslag	-		8.900	
Werktuigbouw		664.000		743.000
GAK-filter	320.000		320.000	
Gemaal pompen	156.000		156.000	
Ozongenerator	122.500		122.500	
Ozoncontactor	58.000		58.000	
Zuurstof opslag en dosering	7.500		7.500	
Methanol opslag en dosering	-		68.600	
Coagulant opslag en dosering	-		10.400	
Elektro		446.800		500.500
GAK-filter	160.000		160.000	
Ozongenerator	35.000		35.000	
Ozoncontactor	23.200		23.200	
Aardings, potentiaalvereffening, bliksem- afleider en voerspanningsbeveiliging	40.000		40.000	
Energievoorziening LS	5.600		5.600	
Schakel en verdeelinrichting	126.000		126.000	
Kabeldraagsysteem en graafwerk	17.000		17.000	
Verlichting en overig	40.000		40.000	
Methanol opslag en dosering	-		23.200	
Coagulant opslag en dosering	-		30.500	
Procesautomatisering		493.600		631.600
Ozongenerator	70.000		70.000	
Ozoncontactor	11.600		11.600	
Procesinstallatie verbruikers	102.000		150.000	
Procesinstallatie metingen	165.000		200.000	
Automatiseringsinstallatie	145.000		200.000	
Totale bouwkosten		3.123.600		3.425.603
Onvolledigheidsfactor (25 %)	Aanname: onvolledigheid = directe kosten nader te detailleren plus indirecte kosten	780.900		856.401
Bouwkosten inclusief onvolledigheid		3.904.500		4.282.004
Opslag i.v.m. stichtingskosten (factor 1,8)		3.123.600		3.425.603
TOTALE STICHTINGSKOSTEN (incl. BTW)		7.028.100		7.707.607

Ten opzichte van de totale stichtingskosten van de haalbaarheidsstudie in 2020 [2], is de prijs van de ozongeneratoren (en bijbehorende elektra en procesautomatisering) geüpdatet op basis van recente ontwerpen en de lagere ozondosering. In de haalbaarheidsstudie is uitgegaan van 0,7 g O₃/g DOC, terwijl tijdens de duurttest bleek dat een dosering van 0,4 g O₃/g DOC voldoende is om het beoogde verwijderingsrendement van 80 % over de nageschakelde techniek te behalen. De ozoncontactoren zijn niet aangepast. Mogelijk zal de contacttijd in een full-scale installatie korter kunnen zijn door de combinatie met bovenwaterstand van het GAK-filter voor uitreactie. De mogelijkheid om te werken met een verkorte contacttijd is tijdens het pilotonderzoek om veiligheidsredenen niet verder onderzocht.

5.3.2 OPERATIONELE KOSTEN

De operationele kosten van de ozoninstallatie die gerealiseerd gaat worden zijn berekend. Het gaat hier om de kosten die jaarlijks nodig zijn om de ozoninstallatie te bedrijven. Nutriëntenverwijdering zit hier wederom niet bij in, om de vergelijkbaarheid met andere projecten in het IPMV programma te garanderen. De operationele kosten zijn weergegeven in onderstaande tabel.

TABEL 5.7 OPERATIONELE KOSTEN (IN EUR) ZONDER EN MET NUTRIËNTENVERWIJDERING OP BASIS VAN EEN STANDTIJD VAN 22,9 MAANDEN (35.000 BEDVOLUMES)

	Eenheid	Kosten per eenheid	Aantal (exclusief nutriëntenverwijdering)	Operationele kosten (exclusief nutriëntenverwijdering) in EUR	Aantal (inclusief nutriëntenverwijdering)	Operationele kosten (inclusief nutriëntenverwijdering) in EUR
Kapitaallasten ¹³				422.200		507.500
Onderhoud C	% van bouwkosten C	0,5 %	1.899.000	9.500	1.983.000	9.700
Onderhoud W, EPA	% van bouwkosten W	3 %	2.005.500	60.200	2.171.400	65.100
Energie	kWh	0,1	425.000	45.200	425.000	45.200
LOX	kg/jaar	0,2	289.178	57.800	289.178	57.800
Huurkosten LOX-opslag	-	10.000	1	10.000	1	10.000
Vers GAK	m ³ /jaar	1.200	78	93.600	78	93.600
Geregenereerd GAK	m ³ /jaar	500	124	62.000	124	62.000
Methanol	ton/jaar	355	-	-	82	29.300
Coagulant (PAX)	ton/jaar	120	-	-	57	6.800
Personeel	FTE	50.000	0,5	25.000	0,5	25.000
Spoelwaterproductie en verwerking	m ³ /jaar	0,01	53.700 (1 %)	600	536.500 (10%)	5.400
Totale operationele kosten				811.100		917.300
Kosten per m ³ behandeld (5.365.500 m ³)	€/m ³			0,15 €/m ³		0,17 €/m ³

De kosten per behandelde m³ zijn met 0,15 EUR/m³ (exclusief nutriëntenverwijdering) gelijk aan de haalbaarheidsstudie (0,15 EUR/m³), waarbij de ozondosering is bijgesteld van 0,7 g O₃/g DOC (waar de zuivering oorspronkelijk op is ontworpen) naar 0,4 g O₃/g DOC en een langere standtijd is gehanteerd. Het verschil in de ozonconcentratie werkt (vooral) door in de kapitaallasten (door inzet van een kleinere ozongenerator, onderhoud, energiekosten en het vloeibare zuurstof).

13 Op basis van de stichtingskosten van Paragraaf 5.3.1 met een rente van 4 %, inflatie van 1,5 %, afschrijving civiel van 30 jaar, afschrijving E/M van 15 jaar en een staartkostenfactor van 1,8.

Wanneer ook nutriëntenverwijdering zou worden beschouwd, komt dit bedrag uit op 0,17 EUR/m³. In dat geval zal ook additionele methanol en coagulant met bijbehorende opslag- en doseerinstallaties worden meegenomen.

5.4 SAMENVATTING KOSTEN EN CO₂-FOOTPRINT VAN DE VERSCHILLENDE SYSTEMEN

De kosten en CO₂-footprint van de verschillende systemen voor verdergaande verwijdering van microverontreinigingen en medicijnresten zijn samengevat in tabel 5.8.

TABEL 5.8 VERGELIJKING VAN CO₂-FOOTPRINT, KOSTEN EN VERWIJDERINGSRENDEMENT TUSSEN HET O3-STEP FILTER EN DE VERSCHILLENDE REFERENTIETECHNOLOGIEËN

	Eenheid	PACAS	Ozon+ZF	GAK	O3-STEP alleen micro's	O3-STEP inclusief nutriënten
CO ₂ -footprint	kg CO ₂ / behandelde m ³	122	128	325	162	210
CO ₂ -footprint	ton CO ₂ /jaar	2.198	1.953	3.009	2.132	2.390
Kosten	EUR/m ³	0,05	0,17	0,26	0,15	0,17
Verwijderings-rendement gidsstoffen	%	70-75	80-85	80-85	80*	80*

* Afhankelijk van regeneratiefrequentie van het GAK en de specifieke ozondosering is een lager of hoger rendement haalbaar, echter veranderen dan ook kosten en CO₂-footprint. In de berekeningen in dit rapport is uitgegaan van een ozondosering van 0,4 g O₃/g DOC en 35.000 bedvolumes.

6

CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

6.1 INZICHTEN EN CONCLUSIES UIT HET ONDERZOEK

Het O3-STEP® filter heeft tijdens de pilotfase positieve resultaten getoond voor de verwijdering van microverontreinigingen, in combinatie met verdergaande stikstof- en fosforverwijdering, waarmee deze techniek goed inzetbaar is bij verschillende rwzi's om bij te dragen aan het behalen van de KRW doelen. Het Waterschap Amstel, Gooi en Vecht is op basis van het succes van het pilotonderzoek reeds begonnen met de bouw van een fullscale-installatie op rwzi Horstermeer, waar een ozoncontactor wordt toegevoegd aan het bestaande full-scale 1-STEP® filter.

Het onderzoek naar de werking van het O3-STEP filter is uitgevoerd aan de hand van de onderzoeksvragen zoals weergegeven in hoofdstuk 2 van deze rapportage. Uitgaande van deze vragen en de resultaten van het pilot onderzoek zijn de volgende conclusies en aanbevelingen vastgesteld:

- gedurende het pilotonderzoek zijn hoge verwijderingsrendementen van microverontreinigingen behaald over het O3-STEP filter. Aanvankelijk werd voor de 7 best verwijderbare van de 11 gidsstoffen een nageschakeld verwijderingspercentage van >95 % geobserveerd over de O3-STEP filterpilot, wat later aan het einde van de duurtest zakte naar 70-75 %. Bovendien is een brede groep microverontreinigingen verwijderd doordat het O3-STEP filter verschillende verwijderingsmechanismen combineert. De behaalde 'gemiddelde' 80 % verwijdering is in lijn met de resultaten van de haalbaarheidsstudie, en is in stand te houden met de juiste frequentie van GAK reactivatie;
- een belangrijk beoogd effect van voorgeschakelde ozondosering op het biologisch actiefkoolproces is aangetoond: de standtijd van het actiefkool is significant langer dan in het full-scale 1-STEP filter zonder ozonisatie. Het pilotonderzoek laat zien dat een gemiddeld verwijderingsrendement (7 beste van 11 gidsstoffen) tot het einde van het onderzoek boven 80 % behouden blijft tot in elk geval 20.600 bedvolumes. Doordat de verwijderingsrendementen geleidelijk en langzaam dalen in de tijd en in praktijk verschillende filters parallel aan elkaar bedreven worden, is de verwachting dat de reële standtijd minimaal 35.000 bedvolumes (> 22,9 maanden voor de standaard rwzi) zal bedragen (zie hoofdstuk 4.3.4) om een verwijdering van 80 % over alleen de nageschakelde techniek te halen. Dit is ten minste een verdubbeling van de standtijd ten opzichte van het full-scale 1-STEP filter volgens een conservatieve inschatting; in werkelijkheid is de standtijd mogelijk nog langer;
- het O3-STEP filter behaalt vergelijkbare of verbeterde effecten in nutriëntenverwijdering als in het full-scale 1-STEP filter wordt behaald. Een opvallend resultaat is dat in tegenstelling tot het 1-STEP filter, er met ozondosering ook extra ammoniumverwijdering wordt bereikt;
- in het O3-STEP filter is aangetoond dat bromaat, dat tijdens ozonisatie (met 0,4 g O₃/g DOC en relatief lage bromide gehalten van 300 µg/l) is gevormd, in het 1-STEP filter kan worden afgebroken tot onder de kwaliteitsnorm van 1 µg/l. Deze lag doorgaans in de buurt van de rapportagegrens van 0,2 µg/l. Het 1-STEP filter lijkt in staat bromaat te kunnen omzetten;
- de stichtingskosten voor het bouwen van een O3-STEP filter voor een zuivering van 100.000 i.e. zijn met het IPMV-model (kostenuitgangspunt 2018) geraamd op EUR 7.028.100 incl. BTW. Het bedrijven van een O3-STEP filter kost EUR 811.100 incl. BTW per jaar ofwel

EUR 0,15/m³, uitgaande van een standtijd van het actiefkool van minimaal 35.000 bedvolumes (22,9 maanden) en een voorafgaande ozondosering van 0,4 g O₃/g DOC. Bij een toename van de standtijd zullen de operationele kosten dalen. Voor deze berekeningen is gebruik gemaakt van de kentallen van STOWA, waarmee de vergelijkbaarheid van projecten binnen het IPMV geborgd wordt. Deze getallen moeten voor een realistische raming nog worden bijgesteld op basis van actuele prijzen;

6. de CO₂ footprint van een O3-STEP filter voor 100.000 i.e. is volgens het IPMV model geschat op 2.132 ton CO₂ per jaar, of 162 g CO₂/m³, uitgaande van een conservatieve aanname rondom de minimale standtijd van het actiefkool van 35.000 bedvolumes. Bij een afname of toename van de standtijd zal de CO₂-footprint stijgen of dalen. In deze footprint zijn de chemicaliën die nodig zijn voor verwijdering van nutriënten niet meegenomen, om de vergelijking met andere technieken beter weer te kunnen geven;
7. ondanks enige afname van de gehalten aan *E. coli* (0,3 log) en intestinale enterococci (0,7 log) voldoet het directe effluent van de O3-STEP filter pilot nog niet aan de normen voor een goede zwemwaterkwaliteit;
8. het O3-STEP filter zorgt voor een verlaging van de responsen van 5 van de 6 beschouwde bioassays (ER-, PAH-, PXR-, GR-calux en microtox). Dit is in lijn met andere vergaande zuiveringstechnieken. Er is alleen een lichte toename van het effect op de sterfte van watervlooien (daphniatox) waargenomen. De gemiddelde afname van de 6 bioassay was iets minder dan 50 %. Het beeld is dat de milieurisico's voor het ontvangende oppervlaktewater door de O3-STEP nabehandeling zullen afnemen. Uit de P53-calux bioassay blijkt dat door het uitblijven van een respons er geen genotoxische stoffen worden gevormd bij de toegepaste ozondosering van 0,4 g O₃/g DOC;
9. er heeft nagenoeg geen verwijdering plaatsgevonden van ESBL (AMR) en/of antibiotica-resistentie-genen tijdens deze pilot;
10. ozonisatie heeft nauwelijks tot geen effect op totaalconcentraties van PFAS, en na de combinatie ozon en GAK is er een kleine afname te zien. Afhankelijk van de dosering en contacttijd zou een toename van PFAS precursors en/of stabiele PFAS met kortere ketens kunnen plaatsvinden. De resultaten laten dit echter niet zien, waarschijnlijk omdat relatief lage ozondoseringen zijn toegepast (0,4 g O₃/g DOC).

6.2 AANBEVELINGEN

1. op basis van de resultaten van het onderzoek is de verlenging van de standtijd van het biologisch actieve GAK filter (1-STEP filter) door voorschakeling van ozonisatie (O3-STEP filter) realistisch geraamd. Uitgebreide monitoring en optimalisatie in de full-scale toepassing kunnen leiden tot een verdere verlenging van de standtijd met als resultaat lagere operationele kosten en een kleinere CO₂-footprint;
2. het onderzoek naar bromaatvorming heeft laten zien dat bromaat verwijderd kan worden in het GAK (1-STEP) filter op de pilot. Aanbevolen wordt dit in de full-scale installatie verder onderzocht worden;
3. het O3-STEP filter is een nageschakelde techniek en kan dus eenvoudig ingepast worden op een bestaande zuivering. Er moet wel rekening gehouden worden dat er ca. 1% (bij inzet van O3-STEP voor verwijdering van alleen microverontreinigingen) of 10% (bij inzet van O3-STEP voor verwijdering van microverontreinigingen en nutriënten) van de totale aanvoer als vuilspoolwater terug naar de rwzi gaat. De rwzi moet dan ruimte hebben om deze stroom te kunnen behandelen;
4. het O3-STEP filter resulteert ook in verdergaande nutriëntenverwijdering in het licht van de KRW-maatregelen. Het lijkt erop dat enige ammoniumverwijdering optreedt; dit kan in

de full-scale installatie verder onderzocht worden. Dit aspect draagt mogelijk bij aan een nog verdere kwaliteitsverbetering van het rwzi-effluent bij toepassing van O3-STEP en vraagt nader onderzoek;

5. door de EU is een voorstel gedaan voor een revisie van de Richtlijn Stedelijk Afvalwater. Hierin worden verwijderingsrendementen voorgesteld voor organische microverontreinigingen, die enigszins afwijken van de Nederlandse stoffen voor de bijdrageregeling voor demo's en het IPMV. Dit staat verder toegelicht in bijlage VII;
6. in de bovenste centimeters van het 1-STEP filter vindt een grote mate van biofilmvorming plaats rond de GAK-korrels. In dit pilotonderzoek is niet onderzocht wat het effect hiervan is op reactivatie van het GAK; dit is een aandachtspunt voor verdere toepassing.

7

BIBLIOGRAFIE

- [1] STOWA, „Proof of concept en laboratoriumonderzoek verwijdering microverontreinigingen uit rwzi-effluent met het O3-STEP filter,” 2018-67.
- [2] STOWA, „Haalbaarheidsstudie O3-STEP® filter,” 2020-18.
- [3] STOWA, „Pilotonderzoek RWZI Horstermeer 1-STEP® filter als effluentpolishingtechniek,” 2009-34.
- [4] STOWA, „ Monitoring 1-STEP® filter Horstermeer. Technical Report #35.,” 2013-35.
- [5] J.Hoigné en H.Bader, „Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—I: Non-dissociating organic compounds,” *Water Research*, vol. 17, nr. 2, pp. 173-183, 1983.
- [6] J. Hoigné, H. Bader, W. Haag en J. Staehelin, „Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—III. Inorganic compounds and radicals,” *Water Research*, vol. 19, nr. 8, pp. 993-1004, 1985.
- [7] U. v. Gunten, „Ozonation of drinking water: part I. Oxidation kinetics and product formation,” *Water Research*, vol. 37, nr. 7, pp. 1443-1467, 2003.
- [8] STOWA, „Effecten oxidatieproducten rwzi effluent ipmv,” [Online]. Available: <https://www.stowa.nl/onderwerpen/waterkwaliteit/nieuwe-stoffen/effecten-oxidatieproducten-rwzi-effluent-ipmv>.
- [9] C. Smit, „Risicogrenzen voor bromaat in oppervlaktewater. Afleiding volgens de methodiek van de Kaderrichtlijn Water,” RIVM, 2020. [Online]. Available: <https://www.rivm.nl/publicaties/risicogrenzen-voor-bromaat-in-oppervlaktewater-afleiding-volgens-methodiek-van>.
- [10] M.J.Kirisits, V.L.Snoeyink en J. Kruithof, „The reduction of bromate by granular activated carbon,” *Water Research*, vol. 34, nr. 17, pp. 4250-4260, 2000.
- [11] T. Kemp, „A brief 100 year history of carbon,” *Science Progress*, vol. 100, nr. 3, pp. 1-7, 2017.
- [12] I. Zhu, J. Wang en A. Wieland, „Ozone Enhanced Biologically Active Filtration for Wastewater reuse,” *Journal- American Water Work Association.*, vol. 107, nr. 12, pp. 685-692, 2015.
- [13] M. Mulder, „Evaluatie gidsstoffen Ten behoeve van de bijdrageregeling 'Zuivering Medicijnresten' van het Ministerie van IenW en het InnovatieProgramma Microverontreinigingen uit RWZI-afwater van STOWA en het Ministerie van IenW,” STOWA, 9 juli 2021.
- [14] WWTP Neugut, „Switzerland’s first facility for the removal of micropollutants.,” 2015.
- [15] C. Uijterlinde, „IPMV-webinar 'Ozonisatie van rwzi-effluent: de do's and don'ts,” STOWA, 23 june 2021. [Online]. Available: <https://www.stowa.nl/agenda/ipmv-webinar-ozonisatie-van-rwzi-effluent-de-dos-and-donts>. [Geopend 2022].
- [16] STOWA, „Verkenning technologische mogelijkheden voor verwijdering van geneesmiddelen uit afvalwater,” 2017-36.

- [17] R. Gulde, M. Rutsch, B. Clerc, J. E. Schollée, U. von Gunten en C. S. McArdell, „Formation of transformation products during ozonation of secondary wastewater effluent and their fate in post-treatment: From laboratory-to full-scale.,” *Water Research*, vol. 200, pp. 117-200, 2021.
- [18] W. A. M. Hijnen, R. Voogt, H. R. Veenendaal, H. v. d. Jagt en D. v. d. Kooij, „Bromate reduction by denitrifying bacteria,” *Appl Environ Microbiol*, vol. 61, nr. 1, pp. 239-244, 1995.
- [19] W. A. M. Hijnen, R. Jing en D. v. d. Kooij, „Bromate removal in a denitrifying bioreactor used in water treatment,” *Water Research*, vol. 33, nr. 4, pp. 1049-1053, 1999.
- [20] F. Wang, D. v. Halem, L. D. Y. Bai, K. Lekkerkerker-Teunissen en J. P. v. d. Hoek, „Effective removal of bromate in nitrate-reducing anoxic zones during managed aquifer recharge for drinking water treatment: Laboratory-scale simulations,” *Water Research*, vol. 130, pp. e88-97, 2018.
- [21] T. K. Liu, „Organic Micropollutant Treatment by Pre-Ozonation and Activated Carbon,” TU Delft, Delft, 2017.
- [22] STOWA, „1-STEP® filter als effluentpolishingstechniek,” 2009-34.
- [23] STOWA, „Bepaling verwijderingsrendement medicijnresten rwzi-afvalwater - Koepelvoorschrift en onderbouwende eindrapportage,” 2021-15.
- [24] J. Postma, „Handreiking voor het uitvoeren van biologische effectmonitoring bij vergaande zuivering van rwzi-effluenten, eerste versie.,” 2019.
- [25] T. M. d. B. S. v. d. B. R. v. d. O. Pronk, „Achtergronddocument Basis-Set Bioassay Selectie. Achtergronddocument beschikbare kennis bij de sleutelfactor Toxiciteit. Versie 1,” Kennis Impuls Water Kwaliteit, Amersfoort, Nederland, 2021.
- [26] J. Postma, „Handreiking voor het uitvoeren van biologische effectmonitoring bij vergaande zuivering van rwzi-effluenten, Concept eindversie,” 2022 (definitieve tweede versie verwacht begin 2023).
- [27] *ISO9308-3-Water quality - Detection and enumeration of Escherichia coli and coliform bacteria in surface and waste water part 3: miniaturized method by inoculation in a liquid medium.*, 1998.
- [28] *ISO 7899-2 - Water quality-Detection and enumeration of intestinal enterococci part 2: Membrane filtration method.*, 2000.
- [29] T. Spit, „Removal efficiency of antibiotic resistance using the O3-STEP filter.,” <https://repository.tudelft.nl/islandora/object/uuid:66202565-9277-4513-8b97-e070d7551dd8>, 2021.
- [30] STOWA, „ STOWA | Effect van toepassing van vergaande zuiveringstechnieken op de aanwezigheid van antibioticaresistentie,” Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer, 1 Januari 2022. [Online]. Available: <https://www.stowa.nl/onderwerpen/waterkwaliteit/realiseren-van-ecologische-waterkwaliteitsdoelen-krw/effect-van>.
- [31] STOWA, „STOWA 2021-46: PFAS in influent, effluent en zuiveringsslib - resultaten van een meetcampagne op acht rwzi's,” STOWA, Amersfoort, 2021.
- [32] STOWA, „STOWA 2020-06: Verwijdering van organische microverontreinigingen - Handvatten voor de keuze van behandelingstechniek in combinatie met de benodigde hydraulische capaciteit,” 2020.
- [33] M. Mulder, „Model CO2-footprint rwzi micro's 100000, versie 5 d.d. 26-20-2020,” STOWA, 2020.

- [34] R. Van der Oost, G. Sileno, M. Suarez Muñoz, M. Nguyen, H. Besselink en A. Brouwer, „SIMONI (Smart Integrated Monitoring) as a novel bioanalytical strategy for water quality assessment: Part I. model design and effect-based trigger values.,” *Environ. Toxicol.*, 2017.
- [35] R. Van der Oost, G. Sileno, T. Janse, M. Nguyen, H. Besselink en A. Brouwer, „SIMONI (Smart Integrated Monitoring) as a novel bioanalytical strategy for water quality assessment: Part II. Field feasibility survey.,” *Environ. Toxicol. Chem.*, vol. 36, pp. 2400-2416, 2017.
- [36] STOWA, „STOWA rapport 2016-15A - Ecologische Sleutelfactor Toxiciteit. Deel 1: Methode voor het in beeld brengen van de toxiciteit.,” 2016.

BIJLAGE I

EFFECTGERICHTE ANALYSE ECOTOXICOLOGISCHE RISICO'S VAN ORGANISCHE MICROVERONTREINIGINGEN IN DE O3-STEP FILTERPILOT



COLOFON
Opdrachtgever

Sectoren	Afvalwater
Afdeling	Areaalregie
Opdrachtgevers	Cor Verkerk
Contactpersonen	Manon Bechger, Veerle Luimstra, Christa Morgenschweis

Opdrachtnemer

Sector	Techniek, Onderzoek & Projecten
Afdeling	Onderzoek & Advies
Projectleider	Ron van der Oost
Teamleider	Njord Oskam
Kwaliteitsborger	Corine Houtman
Projectnummer	01.0460

Rapport

Rapporteur	Ron van der Oost
Versie	1
Rapportnummer	23.002722
Trefwoorden	O3-Step, Bioassays, Ecotoxicologie

INHOUD VAN BIJLAGE I

	INHOUD	76
	SAMENVATTING	77
1	INLEIDING	81
	1.1 Slimme Integrale Monitoring (SIMONI) & Kennisimpuls Waterkwaliteit (KIWK)	81
	1.2 Ecologische relevantie van effectgerichte monitoring	82
	1.3 Risico's van microverontreinigingen in RWZI-effluenten	83
2	MATERIALEN & METHODEN	84
	2.1 Monsterneming en -behandeling	84
	2.2 Effectmetingen met bioassays	85
	2.3 Risicoanalyse met SIMONI en KIWK benadering	85
3	RESULTATEN & DISCUSSIE	87
	3.1 Effect van 03-STEP op de effecten van de individuele bioassays	88
	3.2 Effect van 03-STEP op de milieurisico's	91
	3.3 Invloed van type bemonstering en extractie op de ecologische risicoanalyse	94
4	CONCLUSIES & AANBEVELING	95
5	LITERATUUR	96
6	BIJLAGE: BIOASSAY RESULTATEN	98
	6.1 Bioassays voor algemene toxiciteit (in vivo)	98
	6.2 Specifieke bioassays (in vitro)	98

SAMENVATTING

De verschillende onderdelen van deze samenvatting zijn opgenomen in het integrale STOWA rapport 'Pilotonderzoek O3-STEP filter'. Meer gedetailleerde informatie over het ecotoxicologische onderzoek is te vinden in de rest van dit rapport, dat als bijlage II is toegevoegd aan het hoofdrapport.

INLEIDING

Naast chemische analyses zijn effectmetingen met bioassays uitgevoerd om de invloed van de ozonisatie en actief koolfiltratie op de ecologische risico's van de effluentlozing van rwzi Horstermeer te analyseren. Deze effectmetingen geven een indicatie van de mogelijk risico's van het hele mengsel van organische stoffen (ook afbraakproducten en onbekende stoffen) in het water, maar niet van de anorganische stoffen, zoals bromaat, zware metalen en ammoniak. Voor de interpretatie van de resultaten van de bioassays is gebruik gemaakt van SIMONI (slimme integrale monitoring). SIMONI is het toxicologie-spoor van de door Waternet en STOWA ontwikkelde Ecologische Sleutelfactor Toxiciteit (ESFT1). Daarnaast zijn de bioassay resultaten getoetst met de in het project Kennisimpuls Waterkwaliteit (KIWK) aangepaste Sleutelfactor Toxiciteit 2.0 (SFT2). Hoewel er nog veel onzekerheden zijn over de vertaling van bioassay resultaten naar ecologische risico's zijn deze twee methoden gebruikt om een indicatie te geven van de mogelijke milieurisico's van organische microverontreinigingen in het rwzi effluent met conventionele zuiveringen en na ozonisatie en 1-STEP® filter.

De watermonsters zijn met vaste-fase kolommen geëxtraheerd (SPE = solid phase extraction), zodat organische microverontreinigingen tot 2000x werden geconcentreerd. Er zijn twee *in vivo* testen uitgevoerd met bacteriën en watervlooiën (BAC en VLO) om de algemene toxiciteit te analyseren. Daarnaast zijn er zes specifieke *in vitro* testen uitgevoerd om effecten op hormoonhuishouding (ER en GR), detoxificatie (PAH en PXR), oxidatieve stress (Nrf2) en genotoxiciteit (p53-) aan te tonen. Deze bioassay selectie is gemaakt op basis van de eerste versie van de Handreiking biologische effectmonitoring rwzi-effluent (Postma, 2019). De bioassay selecties van de SFT2 (Pronk et al., 2021) en de tweede versie van de Handreiking (Postma, 2023) werden opgeleverd na de start van de O3-STEP pilot. Meer informatie over de bioassays is te lezen in de complete ecotoxicologische rapportage (Bijlage II). In dat rapport is een overzicht gegeven van de toxische eindpunten, de bioassays waarmee deze zijn geanalyseerd en de voorbeelden van stofgroepen die een respons kunnen geven in de bioassays. Daarnaast zijn in deze bijlage de SIMONI en SFT2 methoden beschreven waarmee de bioassay metingen zijn geïnterpreteerd.

RESULTATEN & DISCUSSIE

Het uiteindelijke doel van de effectmetingen met bioassays is het in kaart brengen van de ecologische risico's in het ontvangende oppervlaktewater. Hoewel er in Nederland al veel onderzoek is uitgevoerd met effectmetingen in oppervlaktewater zijn er nog een aantal onzekerheden bij de interpretatie om de bioassay data in rwzi-effluent te vertalen naar risico's voor het ecosysteem. In dit onderzoek wordt daarom vooral gekeken naar de afname van de effecten van verschillende bioassays. Er zijn twee *in vivo* testen uitgevoerd met bacteriën en watervlooiën (Microtox en Daphniatox) om de algemene toxiciteit te analyseren. Daarnaast zijn er zes specifieke *in vitro* testen uitgevoerd om effecten op hormoonhuishouding (ER en GR CALUX), detoxificatie & metabolisme (PAH en PXR CALUX), oxidatieve stress (Nrf2 CALUX)

en genotoxiciteit (p53 CALUX) aan te tonen. Deze bioassay selectie is gemaakt voor het opleveren van SFT2 en de nieuwste versie van de Handreiking effectmetingen rwzi-effluent.

Voor de meeste bioassays werd een afname van het effect gevonden na de aanvullende zuiveringsstappen, dus een verlaging van het ecologische risico. In Tabel S.1 is een overzicht gegeven van het rendement van de zuiveringen op de effecten van acht bioassays die bij deze studie werden toegepast. Bij de optimalisatiefase (10 bemonsteringen) en de duurttestfase (2 bemonsteringen) werd in geen van de onderzochte monsters een genotoxisch effect waargenomen met de p53 CALUX. Omdat er geen verwijdering kon worden bepaald is deze bioassay niet in de tabel opgenomen. De TTR CALUX (effecten op schildklierhormonen), die niet is opgenomen in de SIMONI-batterij, werd tijdens de optimalisatiefase uitgevoerd om de risico's van PFAS te analyseren.

Toen echter bleek dat de bioassay ook gevoelig was voor veel andere stoffen zijn de metingen niet meer uitgevoerd bij de laatste bemonsteringen.

De hoogste zuiveringsrendementen voor de ER, PAH, PXR en TTR CALUX en de Microtox assay werden veroorzaakt door ozonisatie (Tabel S.1). Het verwijderingsrendement voor stoffen met glucocorticoïde activiteit (GR CALUX) was voor de beide technieken gelijk. Zoals verwacht werd er na de ozonisatie gemiddeld een toename van de oxidatieve stress (Nrf2 CALUX) waargenomen, wat overigens niet in alle individuele metingen zichtbaar was. Het nageschakelde 1-STEP® filter bleek de oxidatieve stress zeer goed te verwijderen. Voor de totale O3-STEP filterpilot (ozonisatie en 1-STEP®) werd een goede verwijdering (63-86%) waargenomen van stoffen die effecten veroorzaakten in vijf van de acht bioassays (ER, GR, Nrf2, PAH en TTR CALUX) en een redelijke verwijdering (30-41%) van stoffen die het effect van de PXR CALUX en de Microtox bioassay veroorzaakten. In de totale zuivering werd alleen een lichte toename van de toxiciteit voor watervlooiën (8%) gevonden. Het is onduidelijk waarom toxiciteit voor watervlooiën werd verhoogd door de 1-STEP® filtratie.

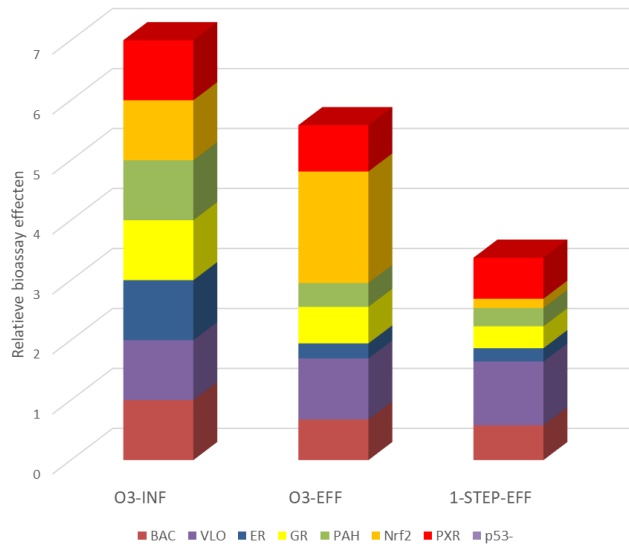
TABEL S.1 GEMIDDELDE AFNAME VAN BIOASSAY EFFECTEN EN SIMONI RISICO INDICATIE DOOR OZONISATIE, 1-STEP® FILTER EN DE GEHELE O3-STEP PILOT

	OZON	1-STEP	O3-STEP
ER CALUX	75%	8%	77%
GR CALUX	39%	38%	63%
Nrf2 CALUX	-86%	92%	85%
PAH CALUX	60%	21%	69%
PXR CALUX	22%	11%	30%
TTR CALUX	75%	43%	86%
Microtox	32%	12%	41%
Daphniatox	19%	-33%	-8%
SRI totaal	8%	34%	46%

In Figuur S.1 zijn de toxiciteitsprofielen weergegeven ten opzichte van de gemiddelde effecten die in het rwzi-effluent (O3-INF) werden gevonden. Hier is te zien dat de afname van de milieutoxiciteit door ozonisatie (O3-EFF) niet groot is omdat een deel van de afname van de effecten in zeven bioassays teniet wordt gedaan door een stijging van de oxidatieve stress (Nrf2), wat logisch is na een ozon behandeling. Omdat dat effect vrijwel verdwenen is na het 1-STEP® filter (1-STEP-EFF) is na die stap wel een sterke afname van het totaal effect zichtbaar. Als we de oxidatieve stress (oranje) buiten beschouwing laten zien we wel een sterke afname van het effect na ozonisatie en een geringere afname na de zuivering over het 1-STEP® filter.

FIGUUR S.1

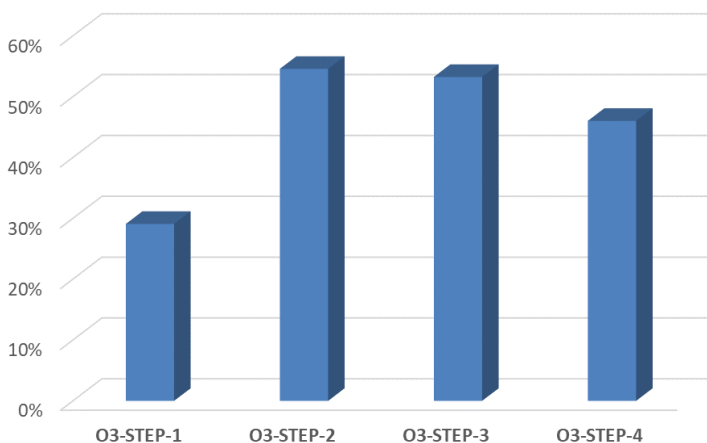
GEMIDDELDE BIOASSAY EFFECTEN VAN 4 BEMONSTERINGEN TEN OPZICHT VAN HET RWZI-EFFLUENT (O3-INF) OM DE INVLOED VAN OZONISATIE (O3-EFF) EN OZONISATIE GECOMBINEERD MET GAK-FILTRATIE IN HET 1-STEP® FILTER (1STEP-EFF) TE BEPALEN OP DE RELATIEVE BIOASSAY EFFECTEN VAN RWZI-EFFLUENT



Omdat de effectsignaalwaarden (ESW) voor bioassays niet zijn gevalideerd voor de methode waarmee de effluënten geconcentreerd zijn (vaste-fase extractie, SPE) is kan geen goede schatting worden gemaakt van de milieurisico's die worden veroorzaakt door de lozing van het rwzi-effluent. Het is echter wel mogelijk om met de SIMONI Risico Indicatie (SRI) een eerste indruk te krijgen over de afname van het potentiële ecologische risico door de aanvullende zuiveringen. Op basis van figuur S.1 is het aannemelijk dat de milieurisico's van het effluent van rwzi Horstermeer afnemen door O3-STEP. Dit wordt ook geïllustreerd in Figuur S.2, waar de totale afname van de SIMONI Risico Indicatie (SRI) bij vier verschillende bemonsteringen is weergegeven. Bij de bemonstering op 24/12 2021 (O3-STEP-1) was het rendement van de O3-STEP zuivering nog vrij laag (29%), maar bij de bemonsteringen van 17/1, 18/3 en 21/4 2022 (respectievelijk O3-STEP-2, 3 en 4) was het rendement beter (46-55%).

FIGUUR S.2

AFNAMEN VAN DE TOXICITEIT VAN RWZI-EFFLUENT BIJ VIER BEMONSTERINGEN VAN DE O3-STEP FILTERPILOT, BEPAALD MET DE SIMONI RISICO INDICATIES (SRI) VAN BIOASSAY EFFECTEN, OP DE GEHELE NAZUIVERING (O3-STEP)



CONCLUSIES & AANBEVELING

- Ozonisatie van het effluent van de RWZI Horstermeer in combinatie met het 1-STEP filter (O3-STEP) zorgt voor een verlaging van het effect in zeven van de acht toegepaste bioassays. Er werd alleen een lichte toename van het effect op de sterfte van watervlooien (daphniatox) waargenomen.
- Ozonering veroorzaakte een sterke afname van de effecten van ER, PAH en TTR CALUX, een minder sterke afname van de effecten van Microtox, daphniatox, GR en PXR CALUX, en een toename van de oxidatieve stress (Nrf2 CALUX).
- De 1-STEP zuivering na de ozonering veroorzaakte een sterke afname van het effect van de Nrf2 CALUX en een minder sterke afname van de overige bioassay effecten. Een uitzondering was de toename van het effect op de daphniatox, waarvoor geen verklaring kon worden gevonden.
- De O3-STEP technologie zorgt voor een verlaging van ca. 50% van de SIMONI Risico Indicatie (SRI), waarmee een eerste indruk van de reductie in overall toxiciteit van het mengsel aan organische microverontreinigingen werd verkregen.
- Omdat de effect-signaalwaarden (ESW) voor de CALUX bioassays zijn ontwikkeld op basis van toxiciteitsgegevens en achtergrondeffecten van water dat is bemonsterd en geëxtraheerd met een ander techniek (passive sampling) kunnen geen harde conclusies over de overall milieurisico's worden getrokken. Dit geldt vooral voor de PXR en Nrf2 CALUX, waarvan de ESW zijn gebaseerd op die achtergrondwaarden. Het wordt daarom sterk aanbevolen om op een aantal locaties met een goede ecologische status onderzoek uit te voeren naar de achtergrondeffecten van de bioassays in groot-volume watermonsters na SPE extractie.

1

INLEIDING

Hoewel het Nederlandse water steeds schoner lijkt te worden, kan de kwaliteit van het oppervlaktewater toch worden bedreigd door bekende en nieuwe chemische microverontreinigingen (STOWA, 2014). De term microverontreinigingen is een verzamelnaam voor een grote groep stoffen met verschillende toepassingen en uiteenlopende chemische eigenschappen. De risico's van deze microverontreinigingen kunnen op twee manieren worden geanalyseerd. De traditionele risicoanalyse wordt uitgevoerd door de resultaten van chemische analyses van doelstoffen te vergelijken met milieukwaliteitsnormen (MKN) of drinkwater kwaliteitsnormen. Omdat er maar voor een beperkte groep van stoffen kwaliteitsnormen beschikbaar zijn terwijl er honderdduizenden stoffen in het water kunnen voorkomen zal deze risicoanalyse nooit volledig zijn. Een alternatieve risicoanalyse wordt uitgevoerd door de effecten van het mengsel van alle extraheerbare stoffen te meten met een batterij biologische effectmetingen (bioassays). Bioassays of bioanalyses zijn biologische proeven met levende dieren en planten (*in vivo*) of weefsels en cellen (*in vitro*), waarmee de biologische activiteit en de toxiciteit van het mengsel aan stoffen kan worden bepaald. Met een goed gekozen batterij bioassays kunnen de mogelijke risico's van het totale mengsel van in het water aanwezige organische stoffen (ook afbraakproducten en onbekende stoffen) worden bepaald.

1.1 SLIMME INTEGRALE MONITORING (SIMONI) & KENNISIMPULS WATERKWALITEIT (KIWK)

Waternet heeft samen met STOWA het SIMONI-model voor de risicoanalyse van microverontreinigingen in oppervlaktewater ontwikkeld (Van der Oost et al., 2017a). Het SIMONI-model is één van de twee sporen die zijn opgenomen in de Ecologische Sleutelfactor Toxiciteit (ESF-TOX). De ESF-TOX is één van de sleutelfactoren die door STOWA zijn ontwikkeld voor het analyseren van nadelige invloeden op de ecologie van het watersysteem (STOWA, 2016a). De monitoring van biologische effecten heeft voordelen ten opzichte van de chemische monitoring van stoffen, omdat daarmee een meer volledig beeld van de risico's voor het watermilieu wordt verkregen. In de fase 1 risicoanalyse (bioanalytische screening) worden de bioassay effecten vergeleken met effect-signaalwaarden (ESW), die indicatief zijn voor milieurisico's. Het is van belang dat de ESW zijn afgeleid voor de milieurisico's in oppervlaktewater en gevalideerd zijn met een andere manier om de microverontreinigingen uit het water te bemonsteren en extraheren. In het SIMONI-model wordt het water bemonsterd met passieve bemonstering, terwijl bij dit onderzoek een vaste-fase extractie van in 24 uur verzamelde watermonsters is toegepast, volgens de Handreiking van Rijkswaterstaat (Postma, 2029). De ESW-toetsing is daarom geen harde maat, maar moet worden beschouwd als een ruwe indicatie van de mogelijke milieurisico's. Op de locaties waar een verhoogd risico wordt gevonden kan een fase 2 onderzoek worden uitgevoerd, waarbij met chemische doelstofanalyses wordt getracht de chemische oorzaak van het risico op te sporen, en waarbij wordt gecontroleerd of er ook *in vivo* effecten met zebra-embryo's worden waargenomen. Als er in fase 2 geen stoffen worden gevonden die de waargenomen effecten verklaren kan er in fase 3 onderzocht worden in hoeverre de bioassay effecten door onbekende stoffen worden veroorzaakt. De identiteit van deze onbekende stoffen kan in deze fase worden bepaald met een effect-

gestuurde analyse (EDA: *effect-directed analysis*), waarin bioassay metingen in fracties van het watermonster worden gecombineerd met chemische screening.

In het project Kennisimpuls Waterkwaliteit (KIWK) is begin 2022 een nieuwe Sleutelfactor Toxiciteit (SFT2) ontwikkeld, als opvolger van de SIMONI-strategie. Op de KIWK-TOX website is een rekentool opgenomen waarmee de risico's voor mens en milieu kunnen worden geschat aan de hand van bioassay resultaten: Bioassay-spoor (kiwk-tox.netlify.app).

1.2 ECOLOGISCHE RELEVANTIE VAN EFFECTGERICHTE MONITORING

Zoals boven besproken heeft de monitoring van biologische effecten duidelijke voordelen ten opzichte van de chemische monitoring van stoffen, omdat daarmee een meer volledig beeld van de risico's voor het watermilieu van zowel bekende als onbekende microverontreinigingen wordt verkregen. Naast bioassays kunnen voor dit doel ook biomarkers en ecosysteemparemeters worden toegepast (Van der Oost et al., 2003). Het effect van de ER CALUX bioassay kan bijvoorbeeld ook met de biomarker vitellogenine (eileg hormoon) in het bloed van vissen worden bepaald met als ecosysteemparemetere het optreden van geslachtsverandering bij vissen. Onderstaand worden de voor- en nadelen van de verschillende technieken vergeleken.

Biomarkers zijn biologische en biochemische reacties op chemische stoffen, gemeten binnen een organisme of in urine, feces, haar, veren, enz., die wijzen op een afwijking van de normale toestand. Vaak zijn deze biochemische reacties veranderingen van bepaalde enzymenactiviteiten die worden ingezet als verdedigingsmechanisme tegen de nadelige effecten van chemicaliën. Met biomarkers in waterorganismen die worden gevangen (of in kooien uitgezet) op onderzoeklocaties worden vergelijkbare effecten gemeten als met de *in vitro* bioassays. Een voordeel van biomarkers is dat de ecologische relevantie hoger is dan in de *in vitro* bioassays omdat rekening wordt gehouden met de toxicokinetiek, dat is de relatie tussen de concentratie in het water en de concentratie in de doelorganen van het organisme (opname, verdeling, omzetting en uitscheiding). De veranderingen van de biomarkers hoeven (net als bioassay effecten) niet altijd te leiden tot nadelige effecten op de ecologie, maar zijn een vroege waarschuwing dat er een risico aanwezig is. Nadelen van biomarkers zijn dat dergelijk onderzoek veel duurder is dan onderzoek met bioassays en dat ze ook door versturende factoren (zoutgehalte, temperatuur etc.) kunnen worden beïnvloed. Ook kan de spreiding in wilde organismen met een verschillende geschiedenis erg groot zijn, waardoor statistische toetsing lastig wordt. Dit laatste nadeel kan worden ondervangen door organismen uit een kweek (of van een schone locatie) in kooien uit te zetten op de onderzoeklocaties.

Met ecosysteemparemeters kan de structuur en het functioneren van ecosystemen worden beschreven. Vaak worden hierbij bio-indicatoren gebruikt. Dat zijn organismen die door hun aan- of afwezigheid of door hun gedrag/morfologie informatie geven over de milieuomstandigheden van hun leefgebied. Bij de huidige ecologische toestand monitoring volgens de kaderrichtlijn water (KRW) worden ecosysteemparemeters bepaald door de populaties van waterplanten, fytoplankton, macro-evertebraten en vissen in kaart te brengen, en deze te vergelijken met specifieke maatlaten. Omdat met deze methodiek een direct effect op het ecosysteem wordt gemeten heeft ze de hoogste ecologische relevantie. Er zitten echter ook nadelen aan. Ten eerste is een onderzoek naar ecosysteemparemeters erg duur. Daarnaast is het niet duidelijk waardoor een verslechtering van de ecologische toestand wordt veroorzaakt. Dat kan zijn door blootstelling aan microverontreinigingen, maar ook de verstoring van andere ecologische sleutelfactoren (lichtregiem, voedingsstoffen, habitat, organische

belasting, etc.) kan een belangrijkere rol spelen. De relatie tussen de chemische en de ecologische toestand is daarom beter te bepalen met bioassays en biomarkers.

Hoewel de ecologische relevantie van biomarkers en ecosysteemparemeters hoger is dan van (*in vitro*) bioassays, lijkt de toepassing van de SIMONI fase 1 screening het meest zinvol voor een eerste inventarisatie van de milieurisico's van microverontreinigingen. Naast de *in vitro* bioassays die vooral indicatief zijn voor effecten op vissen, worden *in vivo* bioassays toegepast die indicatief zijn voor effecten op ongewervelde waterorganismen (bacteriën, plankton en macro-evertebraten). Door de methode te combineren met passieve sampling ontstaat een beter beeld van de toxicokinetiek, omdat de stoffen die in de passieve samplers ophopen ook door waterorganismen kunnen worden opgenomen. Dit is niet van toepassing als wordt gewerkt met groot-volume waterextracten (zoals SPE en XAD). Een groot nadeel van passieve sampling is echter dat het onmogelijk is om een exact volume van het geëxtraheerde water te bepalen. Als met de bioassay screening een verhoogd milieurisico wordt waargenomen kan als vervolg een verdiepend onderzoek (effect-gestuurde chemische analyses) worden uitgevoerd. Bij dit fase-2 onderzoek kunnen ook biomarkers en ecosysteemparemeters worden geanalyseerd.

1.3 RISICO'S VAN MICROVERONTREINIGINGEN IN RWZI-EFFLUENTEN

Het is bekend dat door stoffen in de effluenten van rioolwaterzuiveringsinstallaties (RWZI's) milieurisico's op kunnen treden. Het doel van het huidige onderzoek is om de invloed van nabehandeling met ozonisatie en het 1-step filter met biologisch actieve kool (BAK) van RWZI Horstermeer op de ecologische risico's van de effluentlozing te analyseren. In dit rapport is met bioassays bepaald wat de mogelijke invloed op de milieukwaliteit is, met en zonder de toepassing van de O3-STEP technologie om microverontreinigingen te verwijderen. De resultaten van de effectgerichte SIMONI- en KIWK-risicoanalyses van organische microverontreinigingen worden samengevat en geëvalueerd.

2

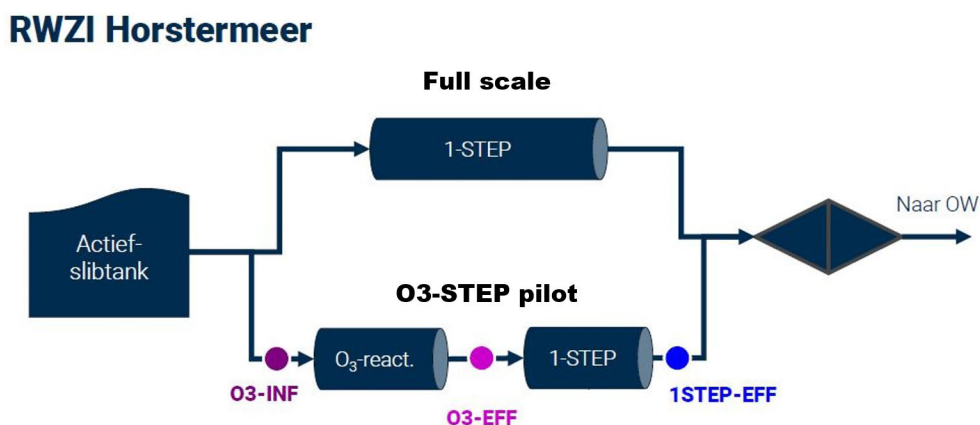
MATERIALEN & METHODEN

In 2021 en 2022 zijn voor het O3-STEP project monsters genomen van i) het effluent van de nabezinktank van RWZI Horstermeer, ii) het effluent na ozonisatie en iii) het effluent na ozonisatie en passage over het 1-STEP filter, die werden onderzocht met biologische effectmetingen (bioassays). De voor het SIMONI-model gebruikte procedures zijn beschreven in STOWA 2016b, en worden in dit hoofdstuk kort samengevat.

2.1 MONSTERNEMING EN -BEHANDELING

Door Waternet zijn bemonsteringscampagnes uitgevoerd op het effluent na de nabezinking van RWZI Horstermeer, van het effluent na ozonering en het effluent van het 1STEP filter (zie Figuur 1). De monsters werden verzameld in de maanden juli - oktober 2021 (optimalisatiefase) en december 2021 – juli 2022 (duurtestfase).

FIGUUR 1 SCHEMATISCHE WEERGAVE VAN PILOT NABEBEHANDLING VAN RWZI HORSTERMEER MET 3 BEMONSTERINGPUNTEN VOOR DE EFFECTMETINGEN: O3-INF = EFFLUENT VAN DE REGULIERE RWZI NA BEZINKING; O3-EFF = EFFLUENT NA OZONERING; 1STEP-EFF = EFFLUENT NA OZONERING EN 1-STEP FILTER



- Bemonstering. Bij elke bemonstering is een 24-uursmonster genomen volgens de STOWA richtlijnen. De monsters zijn opgestuurd voor extractie (Waterproef) en analyses (Waterproef en BDS).
- Monsterbehandeling en concentreren. De 1L monsters van de optimalisatiefase werden met vaste fase extractie (SPE = *solid phase extraction*) geconcentreerd tot 1 ml. De 6L monsters van de duurtestfase werden met de 'multi-SPE' methode geconcentreerd tot 3 ml.
- Een deel van het extract werd ingedampt en opgelost in Dutch standard water (DSW) voor de Microtox en Daphniatox bioassays. De rest van het ingedampte extract werd opgelost in dimethylsulfoxide (DMSO) voor de CALUX bioassays

2.2 EFFECTMETINGEN MET BIOASSAYS

De extracten van de watermonsters zijn op het laboratorium onderzocht met drie algemene bioassays en zeven specifieke bioassays. In Tabel 1 is een overzicht gegeven van de toxische eindpunten, de bioassays waarmee deze geanalyseerd zijn en de voorbeelden van stofgroepen die een respons kunnen geven in de bioassays.

De bioassays voor algemene toxiciteit met bacteriën (30 minuten luminescentieremming met een mariene bacterie) en kreeftachtigen (48 uur immobiliteitstest met de zoetwatervlo) werden uitgevoerd op het laboratorium van Waterproef, Edam. De CALUX-bioassays met genetisch gemodificeerde cellijnen werden uitgevoerd op het laboratorium van BioDetection Systems BV, Amsterdam. Alle methoden zijn beschreven in Van der Oost et al., 2017b.

2.3 RISICOANALYSE MET SIMONI EN KIWK BENADERING

Voor het SIMONI-model voor integrale risicoanalyse volgens de Ecologische Sleutelfactor Toxiciteit (ESFT1) worden de bioassay resultaten omgerekend naar indicatieve waterconcentraties en vergeleken met de effectsignaalwaarden (ESW). Deze ESW zijn voor de verschillende bioassays afgeleid om, aan de hand van toxiciteitsgegevens van de stoffen die een effect in de bioassay veroorzaken, een indicatie van het milieurisico te geven (Van der Oost et al., 2017a&b). Alle relatieve bioassay activiteiten (effect/ESW) worden met gewichtsfactoren vermenigvuldigd en gecombineerd tot een totale risicoanalyse, de SIMONI Risico Indicatie (SRI):

$$\text{SRI} = \Sigma [(\text{effect/ESW}) * \text{gewicht bioassay}] / 50\% \text{ totaalgewicht bioassays}$$

Een totaal SRI hoger dan 1 is een indicatie van verhoogde risico's van microverontreinigingen voor het ecosysteem (STOWA, 2016a; Van der Oost et al., 2017a). Als de SRI tussen 0,5 en 1 ligt is het risico acceptabel en een SRI <0,5 is indicatief voor een laag milieurisico.

In het project Kennisimpuls Waterkwaliteit (KIWK) is begin 2022 een nieuwe Sleutelfactor Toxiciteit (SFT2) ontwikkeld, waarin ook de humane toxiciteit van drinkwater is meegenomen. Op de KIWK-TOX website is een rekentool opgenomen waarmee de risico's voor mens en milieu kunnen worden geschat aan de hand van bioassay resultaten: Bioassay-spoor (kiwk-tox.netlify.app). De voor de risicoanalyse gebruikte ESW zijn vrijwel allemaal overgenomen van het SIMONI-model van de ESFT1, met uitzondering van de ESW van de PAH CALUX die ongeveer 4x lager is bij KIWK. De KIWK-methode gaat uit van 5 risiconiveaus:

- <0,2 x ESW: Blauw (zeer laag risico; nadelig voor < 2,5% van de organismen)
- 0,2-1 x ESW: Groen (laag risico; nadelig voor > 2,5% van de organismen)
- 1-5 x ESW: Geel (licht verhoogd risico; nadelig voor > 5% van de organismen)
- 5-10 x ESW: Oranje (verhoogd risico; nadelig voor > 10% van de organismen)
- >10 x ESW: Rood (sterk verhoogd risico; nadelig voor > 20% van de organismen)

TABEL 1 OVERZICHT VAN DE GEBRUIKTE BIOASSAYS EN STOFGROEPEN DIE DAARMEE KUNNEN WORDEN AANGETOOND

Biologisch eindpunt	Bioassay	Code	Respons op stoffen
Algemene Toxiciteit (<i>in vivo</i>)			
bacteriën	Microtox	BAC	Alle stoffen
zooplankton	Daphniatoxkit	VLO	Alle stoffen
celkweek	Cytotox CALUX	CEL	Alle stoffen
Specifieke Toxiciteit (<i>in vitro</i>)			
Estrogene activiteit	ER CALUX	ER	Natuurlijke en synthetische estrogenen, pseudo-estrogenen, bisfenol A, alkylfenolen, medicijnen, pesticiden
Glucocorticoïde activiteit	GR CALUX	GR	Vershillende medicijnen, corticosteroiden
Omzetting giftige stoffen	PXR CALUX	PXR	Pesticiden, polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK's), alkylfenolen, triazine pesticiden, medicijnen, PCB's
Omzetting giftige stoffen	PAH/AHR CALUX	PAH	Polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK's), gehalogeneerde PAK's, nitro-PAK's
Oxidatieve stress	Nrf2 CALUX	Nrf2	Algemene chemische stress, reactive stoffen, fungiciden, insecticiden, fenolen, medicijnen, estrogenen
Genetische toxiciteit	P53 CALUX	p53	Gechloroerde stoffen, aromatische aminen, PAK's
Invloed op schildklierhormonen	TTR/PFAS CALUX	PFAS	Perfluorverbindingen (PFAS), bisfenolen, DES, PBP, etc.

3

RESULTATEN & DISCUSSIE

Op basis van effectmetingen met 10 bioassays zijn ecologische risicoanalyses uitgevoerd. De bioassay resultaten die in de waterextracten werden gemeten zijn teruggerekend naar waterconcentraties en vergeleken met de effectsignaalwaarden (ESW) voor mogelijke ecologische risico's. In tabel 2 is in een zogenaamde *heat map* een overzicht gegeven van de relatieve resultaten van de bioassays ten opzichte van de ESW. De absolute waarden van de bioassay activiteiten zijn weergegeven in de bijlagen 6.1-6.3.

TABEL 2 OVERZICHT VAN DE RELATIEVE TOXICITEITSPROFIELEN (EFFECT/ESW) VAN DE SIMONI (BOVEN) EN KIWK SFT2 (ONDER) ANALYSES VAN DE 03-STEP PILOT OP RWZI HORSTERMEER: 03-INF = EFFLUENT VAN DE REGULIERE RWZI NA BEZINKING; 03-EFF = EFFLUENT NA OZONERING; 1STEP-EFF = EFFLUENT NA OZONERING EN 1-STEP FILTER; BIOASSAY CODES WORDEN VERKLAARD IN TABEL 1

Code	BAC	VLO	ER	GR	PAH	Nrf2	PXR	p53-	SRI
03-INF 1	3,57	2,40	2,69	2,80	2,07	0,00	33,33	0,00	11,12
03-INF 2	1,74	1,35	1,63	3,00	4,63	0,00	15,00	0,00	6,41
03-INF 3	2,61	0,78	1,92	2,05	2,68	9,50	15,00	0,00	8,43
03-INF 4	2,58	1,17	2,21	2,60	3,78	0,00	20,00	0,00	8,02
03-INF 5	1,10	0,00	1,25	1,20	4,15	19,00	16,33	0,00	9,81
03-EFF 1	1,95	1,77	0,18	1,15	1,22	0,00	23,33	0,00	7,02
03-EFF 2	1,05	1,29	0,09	0,90	1,02	0,00	18,33	0,00	5,27
03-EFF 3	1,56	0,54	0,88	1,85	1,07	13,00	8,50	0,00	6,56
03-EFF 4	1,73	1,04	0,76	1,74	2,20	29,40	12,00	0,00	11,48
03-EFF 5	geen ozonisatie								
1STEP-EFF 1	1,86	2,13	0,13	0,40	0,63	0,00	28,33	0,00	7,89
1STEP-EFF 2	0,60	1,53	0,17	0,55	0,68	0,00	8,17	0,00	2,91
1STEP-EFF 3	1,53	0,93	0,63	1,85	1,83	0,00	9,50	0,00	4,16
1STEP-EFF 4	1,89	1,59	0,78	1,15	1,34	0,00	10,33	0,00	4,57
1STEP-EFF 5	1,00	0,00	0,49	0,40	0,93	4,40	13,00	0,00	4,71
BLANCO	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,40	0,00	0,16

geen effect
effect < ESW
effect > ESW
Effect > 10*ESW
SRI >1.0

effect < 0,2 x ESW
effect 0,2-1 x ESW
effect 1-5 x ESW
effect 5-10 x ESW
effect > 10 x ESW

Code	BAC	VLO	ER	GR	PAH	Nrf2	PXR	p53-	KIWK
03-INF 1	3,57	2,40	2,69	2,80	2,07	0,00	33,33	0,00	
03-INF 2	1,74	1,35	1,63	3,00	4,63	0,00	15,00	0,00	
03-INF 3	2,61	0,78	1,92	2,05	2,68	9,50	15,00	0,00	
03-INF 4	2,58	1,17	2,21	2,60	3,78	0,00	20,00	0,00	
03-INF 5	1,10	0,00	1,25	1,20	4,15	19,00	16,33	0,00	
03-EFF 1	1,95	1,77	0,18	1,15	1,22	0,00	23,33	0,00	
03-EFF 2	1,05	1,29	0,09	0,90	1,02	0,00	18,33	0,00	
03-EFF 3	1,56	0,54	0,88	1,85	1,07	13,00	8,50	0,00	
03-EFF 4	1,73	1,04	0,76	1,74	2,20	29,40	12,00	0,00	
03-EFF 5	geen ozonisatie								
1STEP-EFF 1	1,86	2,13	0,13	0,40	0,63	0,00	28,33	0,00	
1STEP-EFF 2	0,60	1,53	0,17	0,55	0,68	0,00	8,17	0,00	
1STEP-EFF 3	1,53	0,93	0,63	1,85	1,83	0,00	9,50	0,00	
1STEP-EFF 4	1,89	1,59	0,78	1,15	1,34	0,00	10,33	0,00	
1STEP-EFF 5	1,00	0,00	0,49	0,40	0,93	4,40	13,00	0,00	
BLANCO	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,40	0,00	

Bij de relatieve resultaten van de bioassays in de bovenste heatmap van Tabel 2 (SIMONI-analyse met ESFT1) zijn de oranje vakken overschrijdingen van de effectsignaalwaarden (>ESW). Bij sterke overschrijdingen [$>10 \cdot \text{ESW}$] zijn de vlakken paars gekleurd.

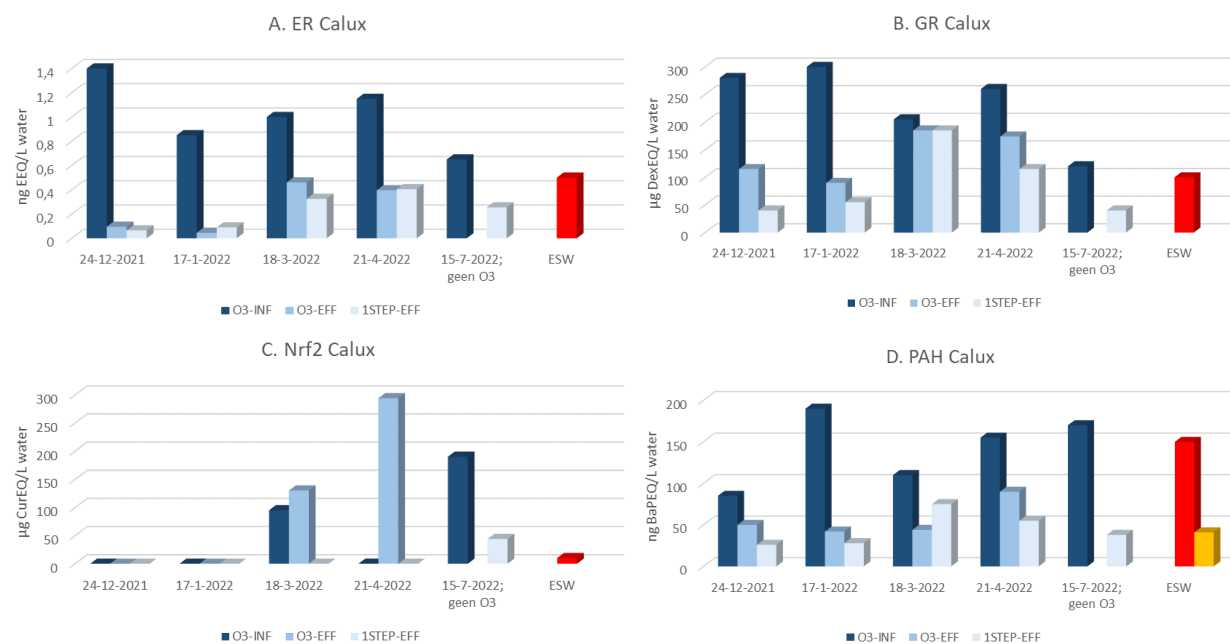
De gele vakken zijn meetbare bioassay resultaten die onder de ESW liggen en bij de groene vlakken werd geen bioassay activiteit gemeten. In de onderste heatmap van Tabel 2 is de beoordeling volgens de classificatie van de in KIWK ontwikkelde SFT2 weergegeven. De vijf kleuren staan voor een zeer laag (blauw), laag (groen), licht verhoogd (geel), verhoogd (oranje) en sterk verhoogd (rood) milieurisico.

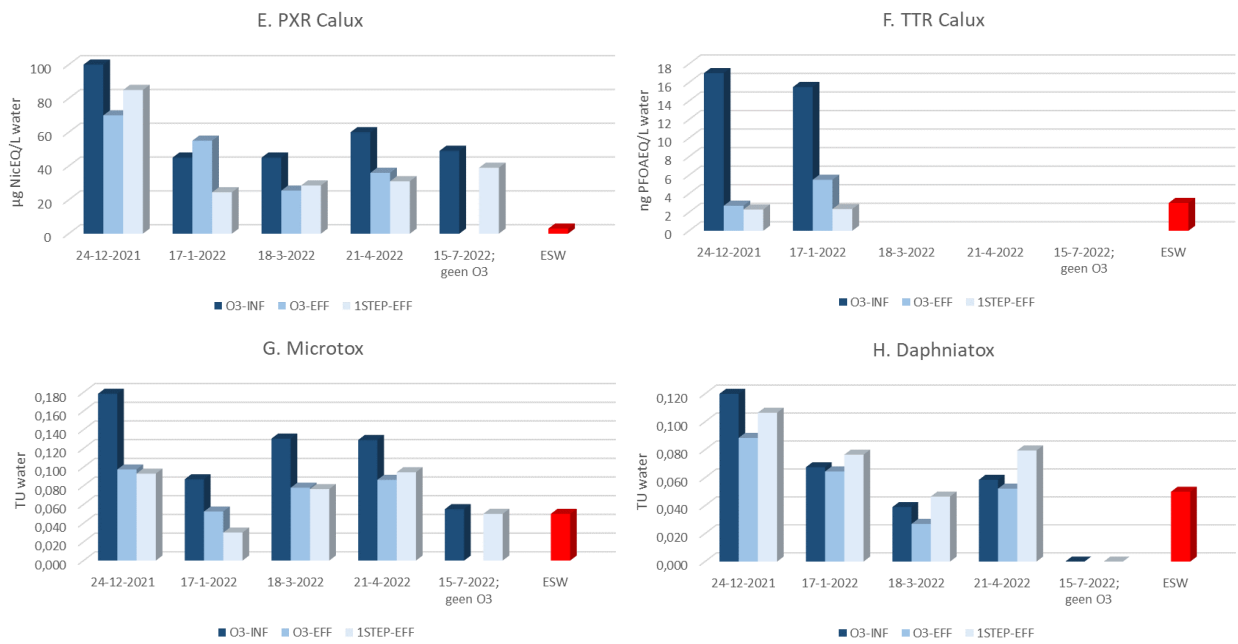
De totaalscore volgende de SIMONI Risico Indicatie wordt bepaald door het gewogen gemiddelde te nemen van alle bioassay-effecten ten opzichte van hun ESW, terwijl de KIWK-methode een kleurcode geeft op basis van de individuele classificaties van de bioassays (zie sectie 2.3). Op grond van de stoplicht-classificatie van SIMONI zijn alle monsters rood, wat betekent dat ze een verhoogd milieurisico veroorzaken in oppervlaktewater. Volgens de KIWK-classificatie is het milieurisico van 1STEP-EFF 2 (januari) laag, terwijl in de overige monsters een licht verhoogd (geel) en een verhoogd risico (oranje) is waargenomen. De indicaties voor de milieurisico's zijn het laagst in het effluent van het 1-STEP filter. Bij de beide analyses is echter nog geen rekening gehouden met de verdunning in het oppervlaktewater. Als het effluent van het 1-STEP filter vijf keer verdund wordt zijn de milieurisico's volgens de SIMONI-methode al acceptabel.

3.1 EFFECT VAN O3-STEP OP DE EFFECTEN VAN DE INDIVIDUELE BIOASSAYS

In Figuur 1 zijn de resultaten van de bioassay-analyses van de drie monsterpunten weergegeven op vijf tijdstippen tijdens de duurtestfase.

FIGUUR 1 INDIVIDUELE BIOASSAY RESPONSEN OP VIJF TIJDSSTIPPEN VAN DE O3-STEP PILOT OP RWZI HORSTERMEER: O3-INF = EFFLUENT VAN DE REGULIERE RWZI NA BEZINKING; O3-EFF = EFFLUENT NA OZONERING; 1STEP-EFF = EFFLUENT NA OZONERING EN 1-STEP FILTER; ESW (ROOD) = EFFECT-SIGNAALWAARDE VOOR ECOLOGISCHE RISICO'S VAN DE BETREFFENDE BIOASSAY; ESW (ORANJE) = ESW VOOR PAH CALUX VOLGENS HET KIWK-MODEL





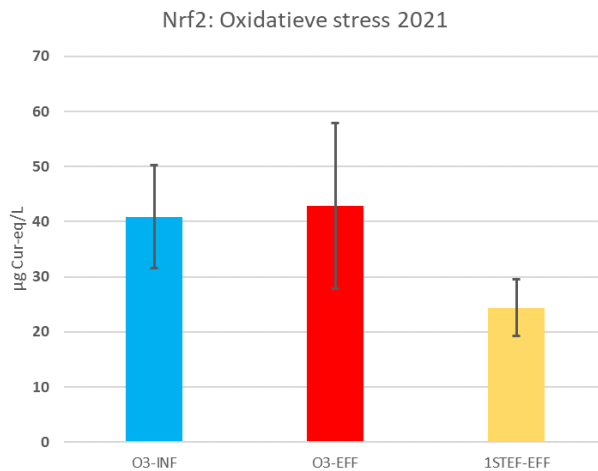
De stoffen met estrogene activiteit (**ER CALUX**, Figuur 1A) werden bij de eerste twee proeven (december en januari) zeer efficiënt (>90%) verwijderd door ozonering, waardoor dit effect ruim onder de ESW kwam. In maart en april was de verwijdering echter minder goed, waardoor het effect dicht bij de ESW lag. Mogelijk had dit te maken met een minder goede werking van de ozonatie in deze periode. Het 1-STEP filter had een geringe invloed op de verwijdering van estrogene stoffen. Tijdens de laatste bemonstering, waarbij geen ozon werd gedoseerd, nam de ER activiteit wel duidelijk af na passage van het 1-STEP filter.

De stoffen met een glucocorticoïde activiteit (**GR CALUX**, Figuur 1B) werden in december en januari goed verwijderd door ozonering (>60%). Door het 1-STEP filter werd het effect verder verlaagd, waardoor het onder de ESW kwam. Ook voor dit effect was het zuiveringsrendement in maart en april minder goed en werden in het gezuiverde effluent nog ESW-overschrijdingen waargenomen. Zonder ozondosering (15-7-2022) nam de GR activiteit duidelijk af na passage van het 1-STEP filter.

Zoals verwacht werd de oxidatieve stress (**Nrf2 CALUX**, Figuur 1C) in de meeste gevallen verhoogd door de behandeling met ozon. Deze verhoging werd in alle gevallen tenietgedaan door het 1-STEP filter. Vreemd was dat het effect tijdens de optimalisatiefase goed meetbaar was bij veel lagere concentraties (Figuur 2), maar dat er bij de duurtstfase een hogere cytotoxiciteit aanwezig was, waardoor het effect vaak onder de detectiegrens lag. Als er wel een effect kon worden gemeten was dat veel hoger dan de eerdere resultaten. Voor deze afwijkingen konden we (met Waterproef en BDS) geen verklaring vinden. Door de hoge detectiegrens kon niet worden beoordeeld of het effect van het gezuiverde effluent onder de ESW lag. De analyses van de oxidatieve stress met de Nrf2 CALUX lijken daarom niet erg betrouwbaar.

FIGUUR 2

GEMIDDELDE EFFECTEN VAN DE NRF2 BIOASSAY VOOR OXIDATIEVE STRESS TIJDENS DE OPTIMALISATIEFASE VAN DE O3-STEP PILOT OP RWZI HORSTERMEER: O3-INF = EFFLUENT VAN DE REGULIERE RWZI NA BEZINKING; O3-EFF = EFFLUENT NA OZONERING; 1STEP-EFF = EFFLUENT NA OZONERING EN 1-STEP FILTER



De stoffen met een werking op de cytochroom P450 detoxificatie, zoals polycyclische aromatische koolwaterstoffen (**PAH CALUX**, Figuur 1D), werden zowel door de ozonering als door het 1-STEP filter redelijk goed verwijderd. In maart werd er na het 1-STEP filter een verhoging van deze activiteit gevonden, die niet goed kan worden verklaard. De effecten van het RWZI-effluent (O3-INF) lagen soms boven de ESW, maar na de aanvullende zuivering lagen alle activiteiten onder de ESW van SIMONI. De KIWK ESW (oranje balk) werd echter in maart en april wel overschreden in 1STEP-EFF. In juli (zonder ozonering) was nog steeds een goede verwijdering te zien van de stoffen die dit effect veroorzaken.

De pregraan-X detoxificatie (**PXR CALUX**, Figuur 1E) kan door zeer veel stoffen (pesticiden, medicijnen, etc.) worden beïnvloed. In de meeste gevallen wordt er een afname van de activiteit waargenomen na ozonering, behalve in februari 2022. In die maand werd echter wel een duidelijke afname na het 1-STEP filter waargenomen, die bij de andere bemonsteringen minder sterk was. Het effect in O3-EFF van februari lijkt daarom een onnauwkeurigheid van de meting. De effecten van alle monsters lagen duidelijk boven de ESW, maar er zijn aanwijzingen dat deze PXR-ESW te laag is als een SPE extractie wordt toegepast.

De bioassay voor verstoring van schildklierhormonen (**TTR CALUX**, Figuur 1F) werd eerst toegepast om de aanwezigheid van perfluoralkaan stoffen (PFAS) te controleren. Omdat echter bleek dat deze bioassay niet specifiek op PFAS reageert, maar gevoeliger is voor zeer veel andere stoffen (zoals bisfenolen) is vanaf maart 2022 gestopt met die analyse. Voor deze bioassay was nog geen ESW ontwikkeld volgens de SIMONI-methodiek, maar Behnisch (2021) stelt een ESW voor van 3 µg PFOAEQ/L. Het hoge effect in het RWZI-effluent nam sterk af tijdens de nazuivering, vooral door ozonering. De voorlopige ESW werd daardoor niet overschreden in het nagezuiverde effluent.

De in vivo bioassays Microtox en Daphniatox zijn uitgevoerd met levende organismen (bacteriën en watervlooiën) en zijn gevoelig voor een breed scala aan microverontreinigingen. Metalen en andere anorganische stoffen worden echter niet meegenomen met de SPE extractie. Het effect van deze bioassays wordt in dit onderzoek dus veroorzaakt door organische stoffen

Het **Microtox** effect nam duidelijk af na de ozonering, maar het effect van het 1-STEP filter was alleen in januari goed aantoonbaar. In die maand nam het effect na de aanvullende zuivering daardoor af tot onder de ESW van oppervlaktewater.

De resultaten van de **Daphniatox** zijn vreemd. Na ozonering wordt een afname van het effect gezien, maar na het 1-STEP filter is in elke meetronde een stijging van de toxiciteit waarneembaar, die in drie van de vier gevallen hoger is dan die van her RWZI-effluent (O3-INF). Hiervoor kon geen verklaring worden gevonden. De ESW van deze bioassay werd alleen in maart niet overschreden. Vreemd genoeg werd tijdens de laatste bemonstering ((zonder ozon) geen meetbaar effect aangetoond met deze bioassay.

Omdat er in tien meetcampagnes (tijdens optimalisatie- en duurttestfase) in geen van de monsters genotoxiciteit werd aangetoond met de p53 CALUX is deze test niet weergegeven in Figuur 1, en in de campagnes vanaf maart 2022 niet meer uitgevoerd.

De gemiddelde afnamen van de acht bioassay effecten door de twee zuiveringsstappen (ozonering en 1-STEP filter) zijn weergegeven in Tabel 3. In twee gevallen (Nrf2 na ozon en Daphniatox na 1-STEP) werd een toename van het gemiddelde effect van de bioassay gemeten.

TABEL 3 GEMIDDELDE AFNAME VAN BIOASSAY EFFECTEN EN SRI DOOR OZONERING, 1-STEP FILTER EN DE TOTALE O3-STEP

	OZON	1-STEP	O3-STEP
ER CALUX	75%	8%	77%
GR CALUX	39%	38%	63%
Nrf2 CALUX	-86%	92%	85%
PAH CALUX	60%	21%	69%
PXR CALUX	22%	11%	30%
TTR CALUX	75%	43%	86%
Microtox	32%	12%	41%
Daphniatox	19%	-33%	-8%
SRI totaal	8%	34%	46%

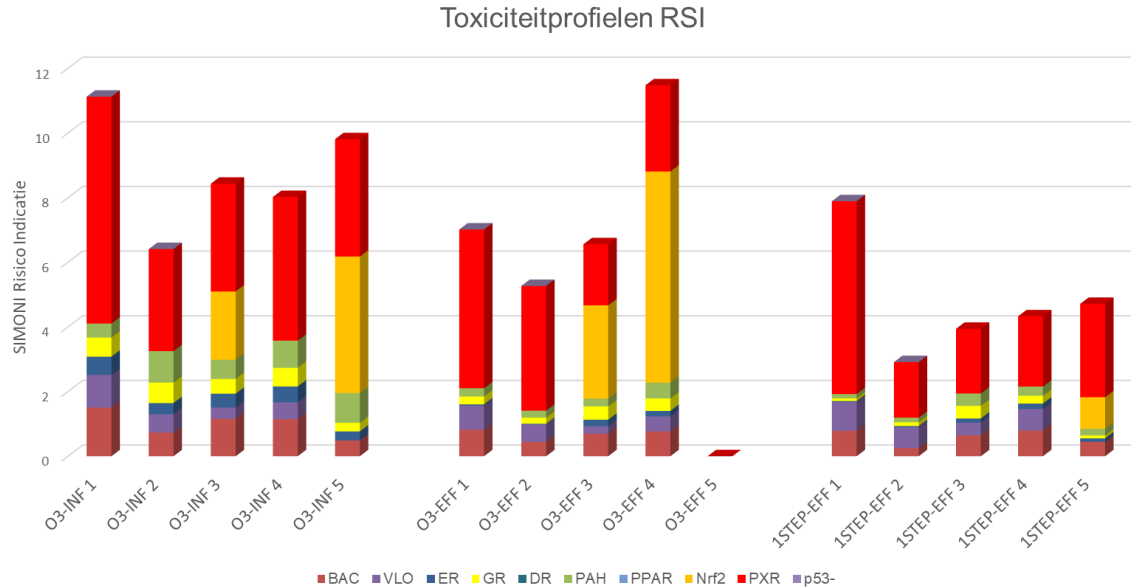
3.2 EFFECT VAN O3-STEP OP DE MILIEURISICO'S

In figuur 3 zijn de toxiciteitsprofielen van de verschillende bemonsteringen van de drie monsterpunten in de O3-STEP pilot weergegeven. De toxiciteitprofielen worden samengesteld door de individuele bioassay effecten te delen door de effect-sigitaalwaarden die zijn ontwikkeld voor de SIMONI-methode (effect/ESW). Op deze manier worden de SIMONI Risico Indicaties (SRI) bepaald als maat voor mogelijke effecten op de ecologie. Omdat de ESW zijn bepaald voor oppervlaktewater en bij sommige bioassays zijn gebaseerd op de achtergrondwaarden van passieve sampling (PS) moeten de SRI bij deze studie alleen als grove indicaties van de milieurisico's worden beschouwd.

De overall SRI zijn voor een belangrijk deel veroorzaakt door de effecten van de PXR CALUX (rood). ER zijn echter aanwijzingen dat dit een overschatting is van het werkelijke milieurisico, doordat de lage ESW is gebaseerd op de achtergrondwaarde van passieve bemonstering met siliconenrubbers die vooral apolaire stoffen concentreren (Rusina et al., 2010). Na de ozonering is bij de 3^e en 4^e bemonstering een duidelijke toename van het risico door oxidatieve stress zichtbaar door het effect in de Nrf2 CALUX (oranje). Ook voor deze bioassay

geldt dat de ESW is gebaseerd op PS-achtergrondwaarden, en dus niet betrouwbaar is. Zoals verwacht worden de laagste SRI waargenomen in het 1-STEP filter effluent.

FIGUUR 3 INDIVIDUELE BIOASSAY RESPONSEN BIJ DE VIJF BEMONSTERINGEN VAN DE O3-STEP PILOT OP RWZI HORSTERMEER: O3-INF = EFFLUENT VAN DE REGULIERE RWZI NA BEZINKING; O3-EFF = EFFLUENT NA OZONERING; 1STEP-EFF = EFFLUENT NA OZONERING EN 1-STEP FILTER

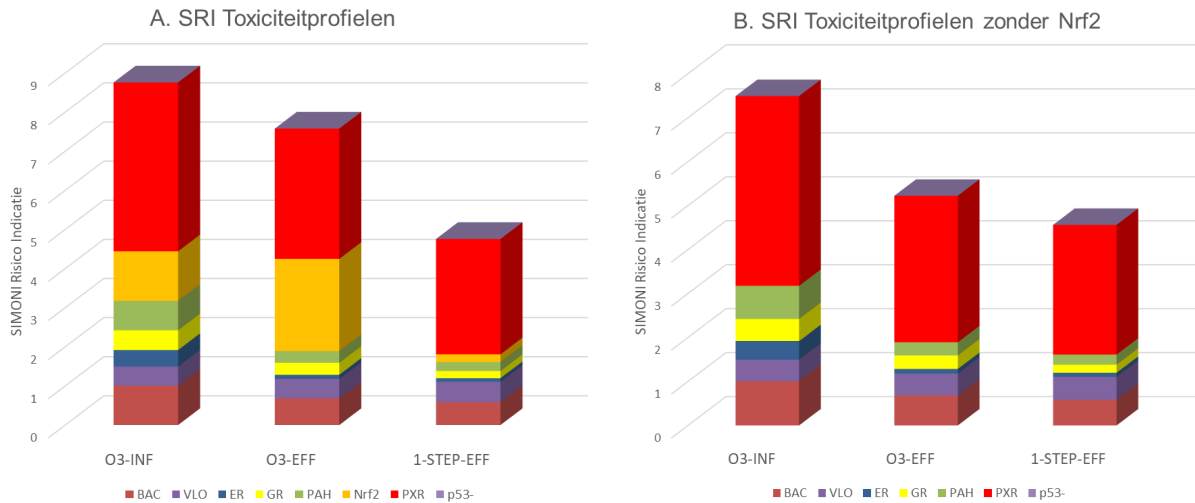


In Figuur 4A zijn de gemiddelden van de individuele profielen uit Figuur 3 weergegeven voor de drie monsterpunten.

Als we de resultaten vergelijken met een onderzoek bij de pilot van AWZI de Groote Lucht in Vlaardingen (STOWA, 2018), is het effect van ozonering op een verlaging van de SRI minder. Bij de Groote Lucht werd door de ozonering een gemiddelde SRI-verlaging van 60% gevonden. Bij dat onderzoek werd echter de volledige SIMONI-batterij gebruikt, terwijl bij Horstermeer een selectie van de meest relevante bioassays volgens de handreiking van Rijkswaterstaat (Jaap Postma, 2019) werd toegepast. ESW-overschrijdingen voor antibiotica (vooral sulfonamiden), de toxiciteit voor watervlooiën (VLO) en de hormoon verstorende effecten (GR en ER CALUX) in het AWZI-effluent van de Groote Lucht waren na de ozonisatie sterk gereduceerd tot onder het ESW-niveau. De antibiotica bioassay is in het Horstermeer onderzoek niet uitgevoerd. Voor de ER en GR CALUX effecten werden bij dit onderzoek ook duidelijke afnamen aangetoond. De grootste verschillen tussen de SRI van Horstermeer en de Groote Lucht na ozonering worden veroorzaakt door de Daphniatox (overleving van watervlooiën) en de effecten van de PXR en Nrf2 CALUX. Van twee van deze bioassays (Daphniatox en Nrf2 CALUX) werden echter vreemde resultaten gevonden die niet konden worden verklaard (zie 3.1). Omdat tijdens de optimalisatie in 2021 veel lagere Nrf2 CALUX activiteiten werden gevonden in zowel het influent als het effluent van de ozonisering (Figuur 2) zijn de hoge SRI waarden van O3-EFF waarschijnlijk een overschatting van de werkelijke risico's. Als de resultaten van de Nrf2 CALUX niet worden meegenomen in de risicoanalyse wordt het gemiddelde milieurisico na ozonering 34% verlaagd (Figuur 4B). Na toepassing van ozonering en het 1-STEP filter (1-STEP-EFF) werd de toxiciteit van het RWZI-effluent (O3-INF) in beide gevallen met ca. 50% gereduceerd.

FIGUUR 4

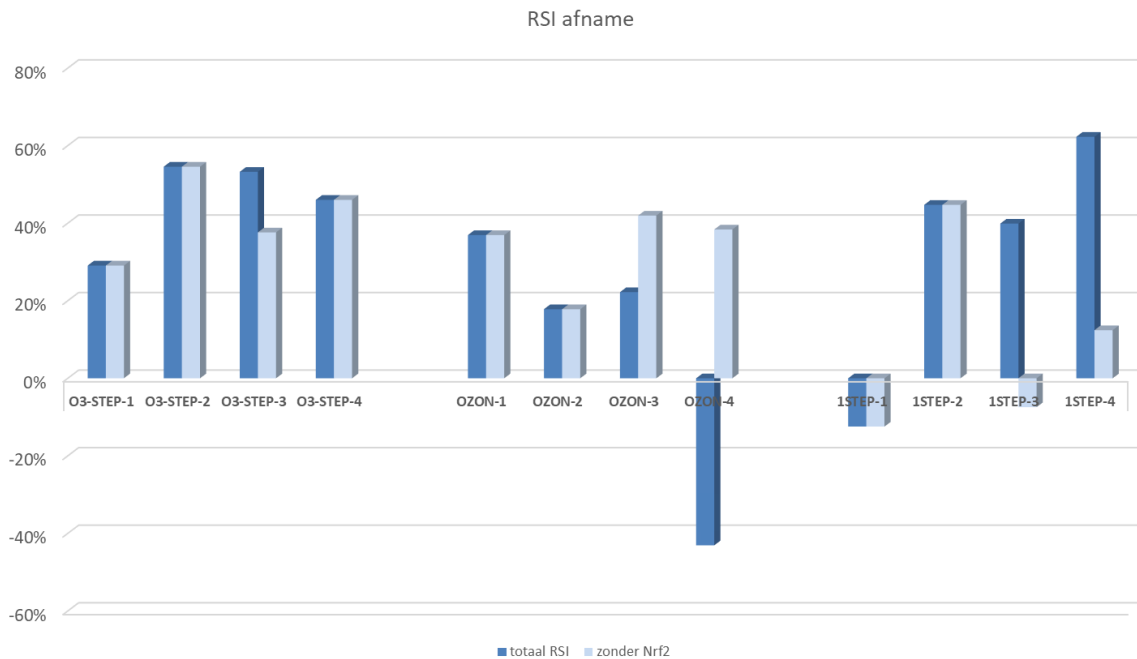
SIMONI RISICO INDICATIES (SRI) VAN GEMIDDELTE BIOASSAY EFFECTEN OM DE INVLOED VAN OZONISATIE (O3-EFF) EN OZONISATIE MET 1-STEP FILTER (1STEP-EFF) TE BEPALEN OP DE MILIEURISICO'S VAN RWZI-EFFLUENT MET (A) EN ZONDER (B) TOEPASSING VAN NRF2 CALUX; O3-INF = EFFLUENT VAN DE REGULIERE RWZI NA BEZINKING; O3-EFF = EFFLUENT NA OZONERING; 1STEP-EFF = EFFLUENT NA OZONERING EN 1-STEP FILTER



In Figuur 5 zijn de zuiveringsrendementen op basis van effectmetingen (afnamen van de SRI) weergegeven bij de vijf bemonsteringen van de Horstermeer O3-STEP pilot voor de gehele nazuivering (O3-STEP) en voor de afzonderlijke stappen ozonisatie (OZON) en 1-STEP filter (1STEP). Voor het gehele proces wordt een afname van het milieurisico waargenomen tussen 29% en 55% (gemiddeld 46%). Hier is de invloed van de oxidatieve stress (Nrf2 CALUX) minder groot dan bij de afzonderlijke zuiveringsstappen. Alleen bij de derde bemonstering is het overall rendement iets lager omdat de reductie van het Nrf2 CALUX effect in het O3-influent na 1-STEP zuivering hierbij niet werd meegenomen.

Bij de individuele zuiveringsstappen is de invloed van de oxidatieve stress goed merkbaar bij de 3^e en de 4^e bemonstering. De oxidatieve stress lag bij de eerste twee bemonsteringen in alle monsters onder de detectiegrens. Door het sterke effect van de Nrf2 CALUX na ozonisatie werd bij de 4^e bemonstering zelfs een 40% toename van het milieurisico waargenomen. Dit oxidatieve effect werd bij die bemonstering echter tenietgedaan door het 1-STEP filter, waardoor een sterke afname van de SRI (60%) werd waargenomen na actief-koolfiltratie. Verder is het opvallend dat bij de 2^e bemonstering het effect van ozonisatie op het rendement van de SRI afname lager was dan bij de andere bemonsteringen. Door een sterker effect van de actief-koolfiltratie was het overall rendement bij deze bemonstering echter goed (55%).

FIGUUR 5 AFNAMEN VAN DE TOXICITEIT VAN RWZI-EFFLUENT BIJ VIER BEMONSTERINGEN VAN DE O3-STEP PILOT, BEPAALD MET DE SIMONI RISICO INDICATIES (SRI) VAN BIOASSAY EFFECTEN, OP DE GEHELE NAZUIVERING (O3-STEP) EN DE INVLOED VAN OZONISATIE (OZON) EN 1-STEP FILTER (1STEP) OP DE MILIEURISICO'S; DE ANALYSE IS UITGEVOERD MET EN ZONDER TOEPASSING VAN NRF2 CALUX



3.3 INVLOED VAN TYPE BEMONSTERING EN EXTRACTIE OP DE ECOLOGISCHE RISICOANALYSE

Om een gevoelige analyse te maken van lange-termijn effecten van microverontreinigingen (chronische toxiciteit) met kortdurende bioassays (acute toxiciteit) is het nodig om de stoffen in het water te concentreren. Het nadeel van elke concentrering is dat er altijd stoffen verloren gaan bij de opwerking. Ten eerste worden de zware metalen niet opgenomen door de in de pilot gebruikte vaste fase extractie (*solid phase extraction*, SPE), dus mengseltoxiciteit van metalen en organische stoffen wordt niet gemeten. Ook veel organische stoffen zullen echter niet voor 100% in het eindextract terecht komen omdat ze minder goed binden aan het SPE-materiaal (OASIS HLB) of uit het extract verdwijnen tijdens het indampen. Elke concentreringstechniek (SPE, XAD-harsen, passieve bemonstering, etc.) heeft zijn voor- en nadelen, maar geen enkele techniek zal een 100% recovery geven van alle stoffen in het complexe milieumengsel. Een goed voorbeeld hiervan zijn de grote verschillen in de resultaten van chemische en biologische analyses na SPE- en XAD-extractie en passieve sampling (Van der Oost en Postma, 2019).

Het SIMONI-model is vooral toegepast op monsters die zijn geconcentreerd met passieve bemonstering (polaire en apolaire PS). Voor het bepalen van de effect-sigitaalwaarden (ESW) zijn toxiciteitsgegevens gebruikt van stoffen die een respons geven in de bioassays en achtergrondwaarden in oppervlaktewater. De achtergrondwaarden van de bioassays zijn vastgesteld met de gemeten effecten op acht locaties met een goede ecologische status. Het is waarschijnlijk dat deze achtergrondwaarden veranderen als er een andere techniek wordt toegepast voor het extraheren van de microverontreinigingen in het water. Dit zal vooral invloed kunnen hebben op de ESW van bioassays die vooral zijn bepaald op basis van de achtergrondwaarden (Nrf2 en PXR CALUX). Voor een betere duiding van de ecologische risico's is het dus nodig om de achtergrondwaarden van de gehele bioassay batterij te bepalen bij toepassing van groot volume waterextracties (zoals SPE), door metingen uit te voeren op een aantal ecologisch goede locaties. Dit is al vaker aangegeven, maar helaas was daarvoor in het KIWK-project geen budget beschikbaar.

4

CONCLUSIES & AANBEVELING

- Ozonisatie van het effluent van de RWZI Horstermeer in combinatie met het 1-STEP filter (O3-STEP) zorgt voor een verlaging van het effect in zeven van de acht toegepaste bioassays. Er werd alleen een lichte toename van het effect op de sterfte van watervlooien (daphniatox) waargenomen.
- Ozonering veroorzaakte een sterke afname van de effecten van ER, PAH en TTR CALUX, een minder sterke afname van de effecten van Microtox, daphniatox, GR en PXR CALUX, en een toename van de oxidatieve stress (Nrf2 CALUX).
- De 1-STEP zuivering na de ozonering veroorzaakte een sterke afname van het effect van de Nrf2 CALUX en een minder sterke afname van de overige bioassay effecten. Een uitzondering was de toename van het effect op de daphniatox, waarvoor geen verklaring kon worden gevonden.
- De O3-STEP technologie zorgt voor een verlaging van ca. 50% van de SIMONI Risico Indicatie (SRI), waarmee een eerste indruk van de reductie in overall toxiciteit van het mengsel aan organische microverontreinigingen werd verkregen.
- Op basis van de SIMONI- en KIWK-analyses zullen de stoffen in het onverdunde effluent na de O3-STEP zuivering nog steeds een verhoogd risico voor het ecosysteem vormen. Als het effluent in het ontvangende oppervlaktewater vijf keer wordt verdund zal het milieurisico acceptabel zijn. Om meer gefundeerde uitspraken te doen over de milieurisico's zullen de ESW van de bioassays echter moeten worden aangepast aan de in de Handreiking beschreven bemonstering/extractie methodiek (zie aanbeveling).
- Op basis van de SRI analyse werden de hoogste risico's gevonden voor stoffen die een effect hebben op de pregnaan-X detoxificatie (PXR CALUX) en, alleen na ozonisatie, de oxidatieve stress (Nrf2 CALUX). Juist voor deze twee bioassays zijn de ESW echter het minst betrouwbaar. Omdat deze bioassays gevoelig zijn voor een breed scala aan organische stoffen is het niet mogelijk om specifieke stofgroepen aan te wijzen die het mogelijk verhoogde milieurisico bepalen.
- Omdat de effect-signaalwaarden (ESW) voor de CALUX bioassays zijn ontwikkeld op basis van toxiciteitsgegevens en achtergrondeffecten van water dat is bemonsterd en geëxtraheerd met een ander techniek (passive sampling) kunnen geen harde conclusies over de overall milieurisico's worden getrokken. Dit geldt vooral voor de PXR en Nrf2 CALUX, waarvan de ESW zijn gebaseerd op die achtergrondwaarden. Het wordt daarom sterk aanbevolen om op een aantal locaties met een goede ecologische status onderzoek uit te voeren naar de achtergrondeffecten van de bioassays in groot-volume watermonsters na SPE extractie.

5

LITERATUUR

Behnisch, PA, 2021. Developing potency factors for thyroid hormone disruption by PFASs using TTRTR β CALUX[®] bioassay and assessment of PFASs mixtures in technical products. *Environment International*. *Environment International*, Volume 157, December 2021. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106791>

De Baat ML, Van der Oost R, Kraak MHS, De Voogt P & Verdonschot PFM, 2017. Smart Monitoring: Application of innovative tools in nationwide water quality assessment. Poster SETAC congress.

Postma, J., 2019. Handreiking voor het uitvoeren van biologische effectmonitoring bij vergaande zuivering van rwzi-effluenten, eerste versie.

Postma, J., 2023. Handreiking voor het uitvoeren van biologische effectmonitoring bij vergaande zuivering van rwzi-effluenten, Concept eindversie 30-11-2022 (definitieve tweede versie verwacht begin 2023).

Pronk, T.E., M.L. de Baat, S.J.P. van den Berg, R. van der Oost, 2021. Achtergronddocument Basis-Set Bioassay Selectie. Achtergronddocument beschikbare kennis bij de sleutelfactor Toxiciteit. Versie 1, 21 december 2021. KIWK-Toxiciteit Notitie. Amersfoort, Nederland. Kennis Impuls Water Kwaliteit.

STOWA, 2014. Microverontreinigingen in het water | een overzicht, Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer, STOWA rapport 2014-45.

STOWA, 2016a. Ecologische Sleutelfactor Toxiciteit. Deel 1: Methode voor het in beeld brengen van de toxiciteit. Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer, STOWA rapport 2016-15A, Link: http://www.stowa.nl/projecten/ecologische_sleutelfactor_8_toxiciteit_ontwikkeling_instrument_voor_ecologische_effectanalyse_toxiciteit_

STOWA, 2016b. Ecologische Sleutelfactor Toxiciteit. Deel 4: SIMONI procedures voor effectgerichte monitoring. Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer, STOWA rapport 2016-15D.

STOWA, 2018. Zoetwaterfabriek AWZI de Groote Lucht: pilotonderzoek ozonisatie en zandfiltratie. STOWA rapport 2018-46.

Van der Oost R, Beyer J, en Vermeulen NPE, 2003. Fish bioaccumulation and biomarkers in environmental risk assessment: a review. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 13: 57-149.

Van der Oost R, Sileno G, Suarez Muños M, Nguyen MT, Besselink H & Brouwer A, 2017a. SIMONI (Smart Integrated Monitoring) as a novel bioanalytical strategy for water quality assessment: Part I. model design and effect-based trigger values. *Environ. Toxicol. Chem.* 36: 2385-2399.

Van der Oost R, Sileno G, Janse T, Nguyen MT, Besselink H, and Brouwer A, 2017b. SIMONI (Smart Integrated Monitoring) as a novel bioanalytical strategy for water quality assessment: Part II. Field feasibility survey. *Environ. Toxicol. Chem.* 36: 2400-2416.

Van der Oost R, Postma J, 2019. Doorontwikkeling van monitoring van biologische effectmetingen in RWZI-effluent. Waternet rapport 19.043784.

6

BIOASSAY RESULTATEN

6.1 BIOASSAYS VOOR ALGEMENE TOXICITEIT (IN VIVO)

Microtox	O3-INF	O3-EFF		1STEP-EFF	Daphniatox	O3-INF	O3-EFF		1STEP-EFF
		TU water					TU water		
24-12-2021	0,179	0,098	0,093		24-12-2021	0,120	0,089	0,107	
17-1-2022	0,087	0,053	0,030		17-1-2022	0,068	0,065	0,077	
18-3-2022	0,131	0,078	0,077		18-3-2022	0,039	0,027	0,047	
21-4-2022	0,129	0,086	0,095		21-4-2022	0,059	0,052	0,080	
15-7-2022; geen O3	0,055		0,050		15-7-2022; geen O3	0,000		0,000	
mean	0,116	0,079	0,069		mean	0,057	0,058	0,062	
verwijdering	41%	32%	12%		verwijdering	-8%	-2%	-6%	
ESW		0,05			ESW		0,05		

6.2 SPECIFIEKE BIOASSAYS (IN VITRO)

ER CALUX	O3-INF	O3-EFF		1STEP-EFF	GR CALUX	O3-INF	O3-EFF		1STEP-EFF
		ng EEQ/L					ng DexEQ/L		
24-12-2021	1,40	0,10	0,07		24-12-2021	280	115	40	
17-1-2022	0,85	0,05	0,09		17-1-2022	300	90	55	
18-3-2022	1,00	0,46	0,33		18-3-2022	205	185	185	
21-4-2022	1,15	0,40	0,41		21-4-2022	260	174	115	
15-7-2022; geen O3	0,65		0,26		15-7-2022; geen O3	120		40	
mean	1,01	0,25	0,23		mean	233	141	87	
verwijdering	77%	75%	8%		verwijdering	63%	39%	38%	
ESW		0,50			ESW		100		

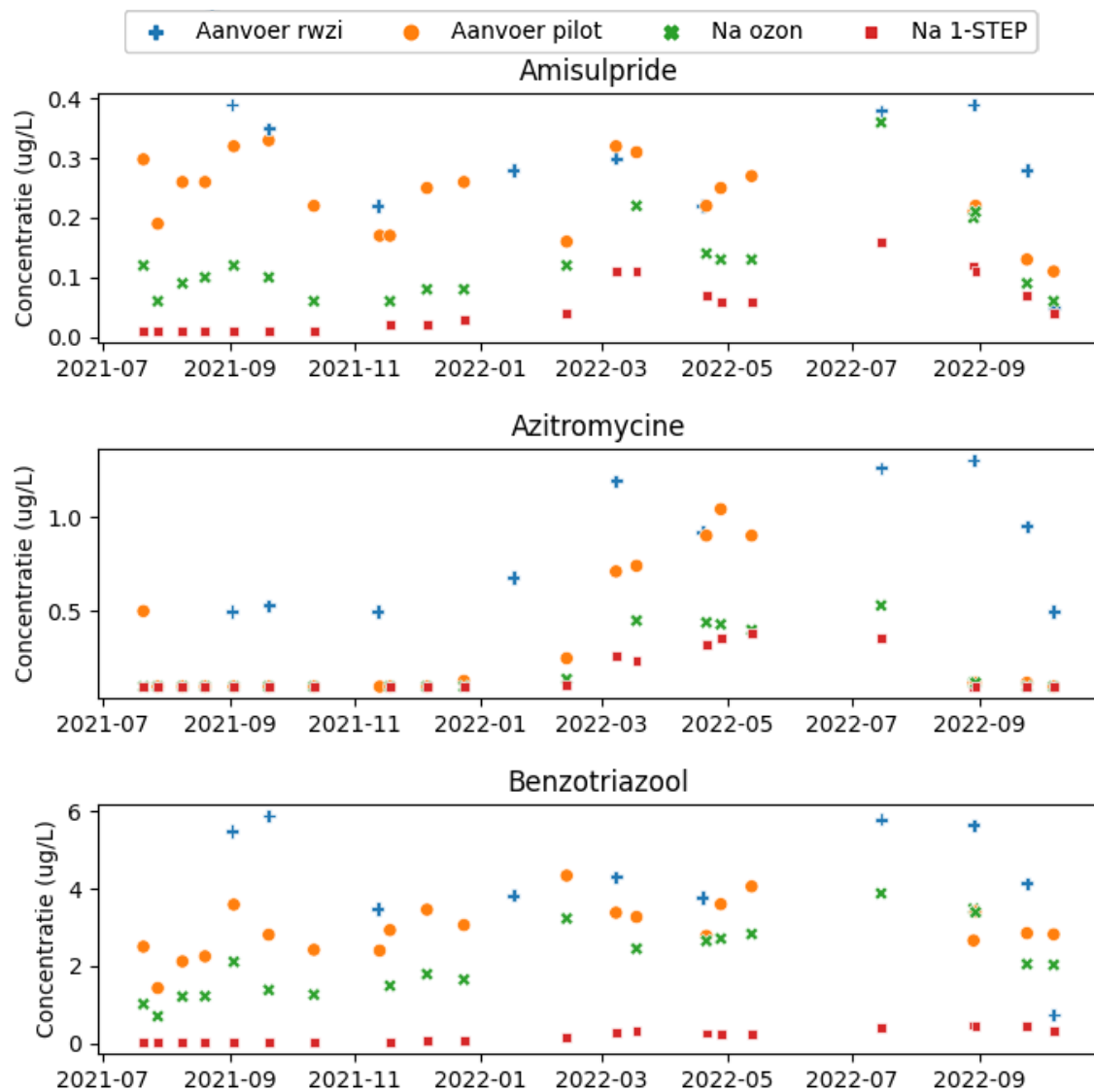
Nrf2 CALUX	O3-INF	O3-EFF		1STEP-EFF	PXR CALUX	O3-INF	O3-EFF		1STEP-EFF
		µg CurEQ/L					µg CurEQ/L		
24-12-2021	0	0	0		24-12-2021	100	70	85	
17-1-2022	0	0	0		17-1-2022	45	55	24,5	
18-3-2022	95	130	0		18-3-2022	45	25,5	28,5	
21-4-2022	0	294	0		21-4-2022	60	36	31	
15-7-2022; geen O3	190		44		15-7-2022; geen O3	49		39	
mean	57	106	9		mean	60	47	42	
verwijdering	85%	-86%	92%		verwijdering	30%	22%	11%	
ESW		10			ESW		3		

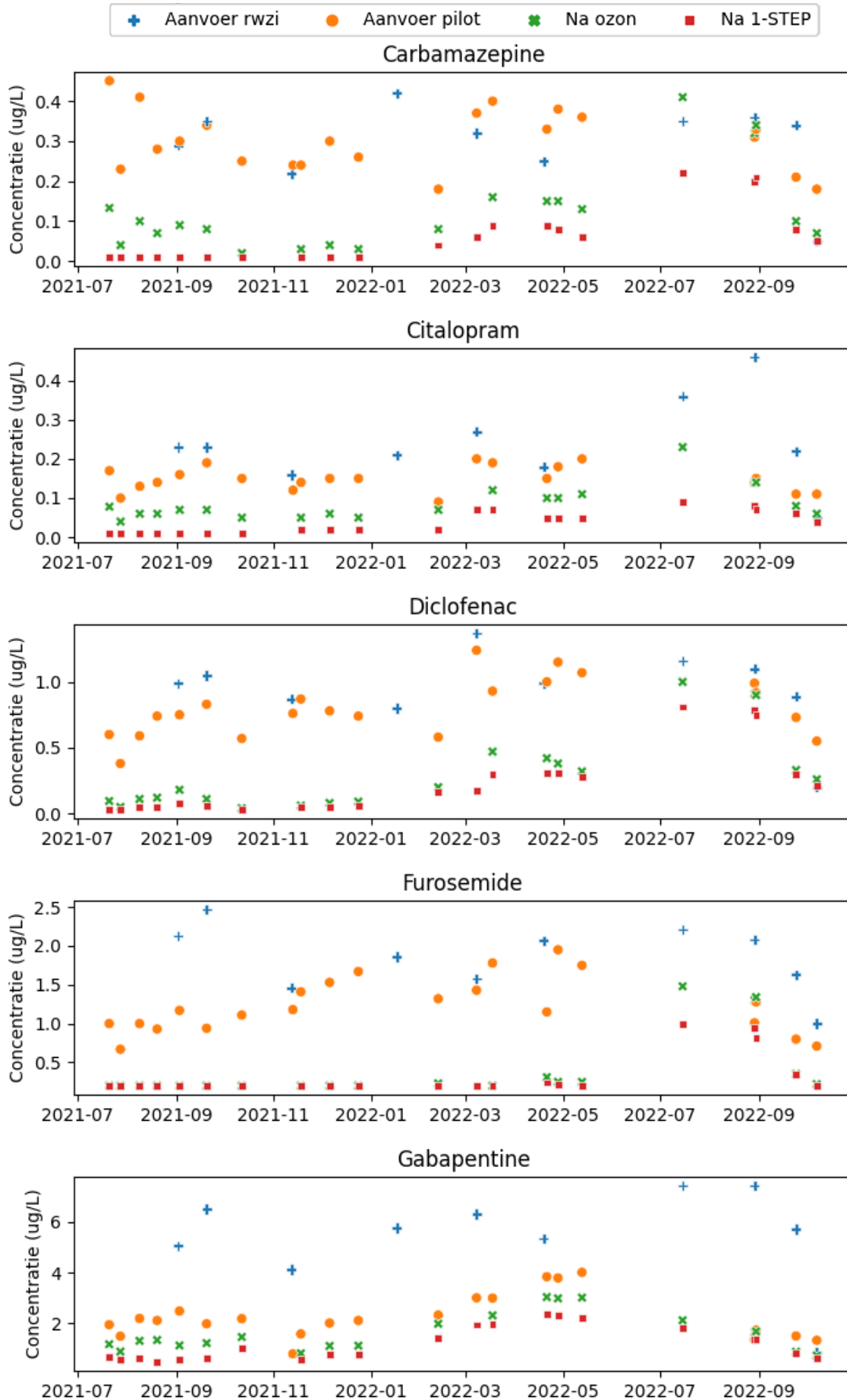
p53 CALUX	O3-INF	O3-EFF		1STEP-EFF	PAH CALUX	O3-INF	O3-EFF		1STEP-EFF
		GTU water					µg BaPEQ/L		
24-12-2021	0	0	0		24-12-2021	85	50	26	
17-1-2022	0	0	0		17-1-2022	190	42	28	
18-3-2022					18-3-2022	110	44	75	
21-4-2022					21-4-2022	155	90	55	
15-7-2022; geen O3					15-7-2022; geen O3	170		38	
mean	0	0	0		mean	142	56	44	
verwijdering	-	-	-		verwijdering	69%	60%	21%	
ESW		0,005			ESW		41		

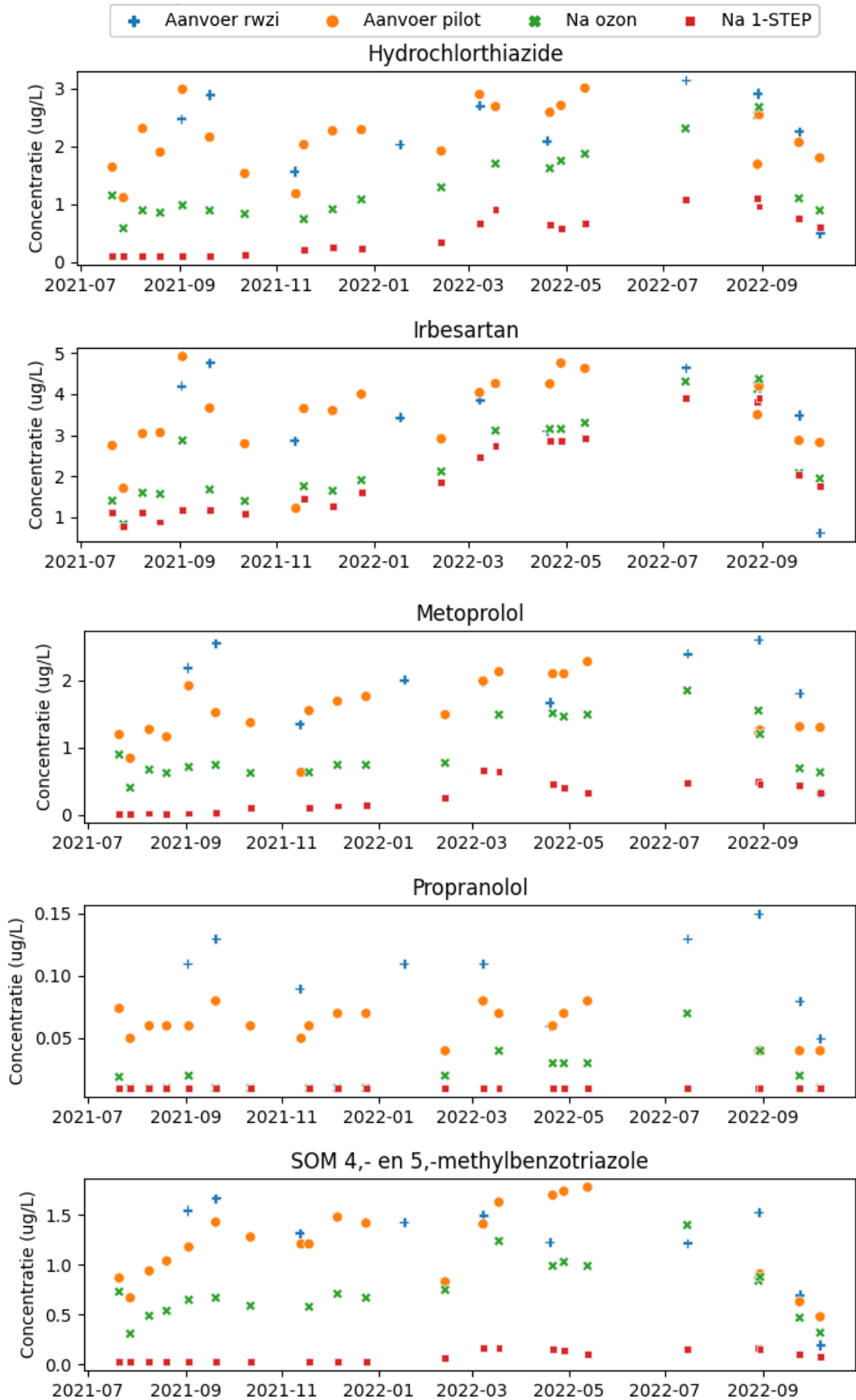
TTR CALUX	O3-INF	O3-EFF	1STEP-EFF
	µg PFOAEQ/L		
24-12-2021	17	2,7	2,3
17-1-2022	15,5	5,5	2,35
18-3-2022			
21-4-2022			
15-7-2022; geen O3			
mean	16	4	2
verwijdering	86%	75%	43%
ESW		3	

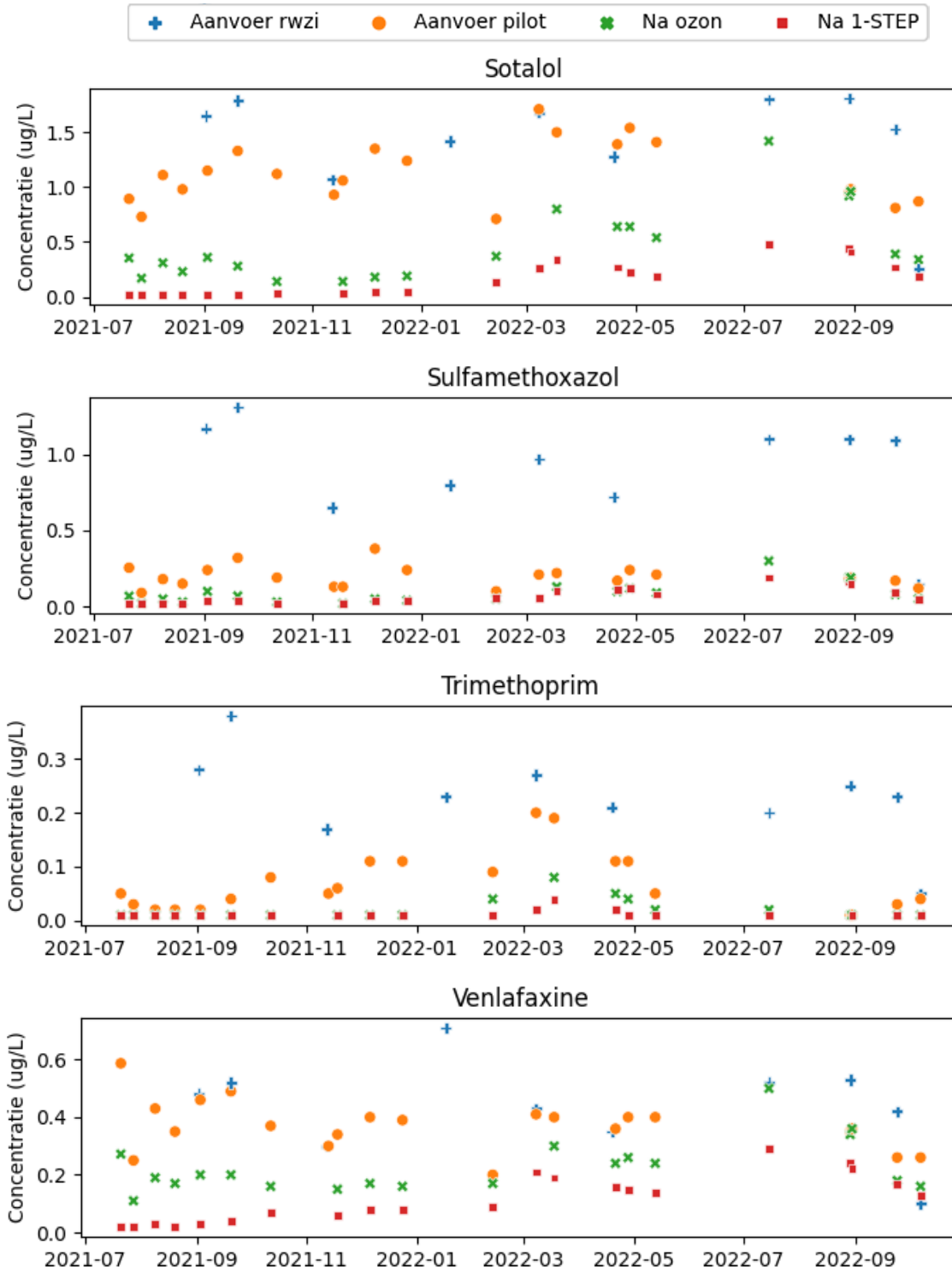
BIJLAGE II

VERWIJDERINGSRENDEMENTEN VAN ALLE GIDSSTOFFEN EN MONITORINGSSTOFFEN TIJDENS DE DUURTESTFASE VAN HET 03-STEP PILOTONDERZOEK



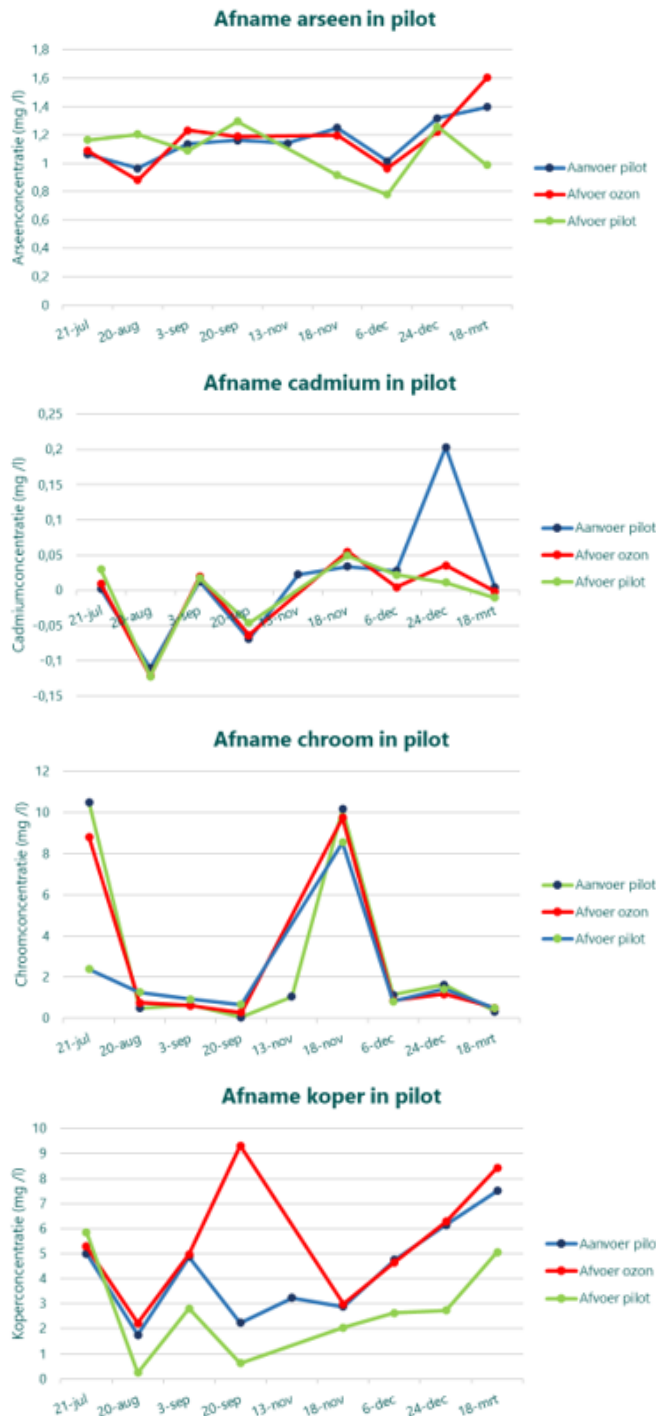




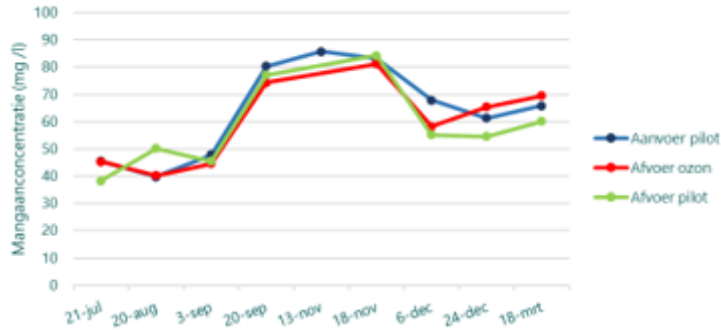


BIJLAGE III

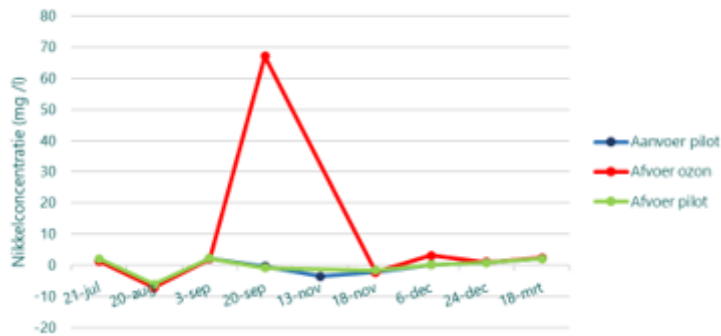
VERWIJDERINGSRENDEMENT ZWARE METALEN TIJDENS DE DUURTESTFASE VAN HET O3-STEP PILOTONDERZOEK



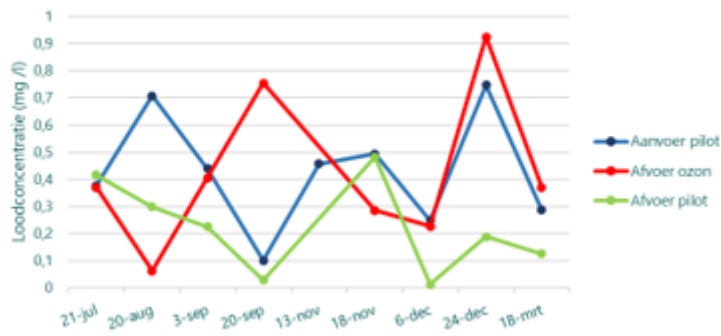
Afname mangaan in pilot



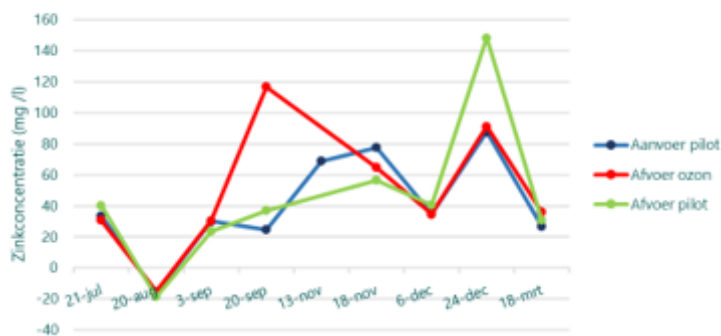
Afname nikkel in pilot



Afname lood in pilot



Afname zink in pilot



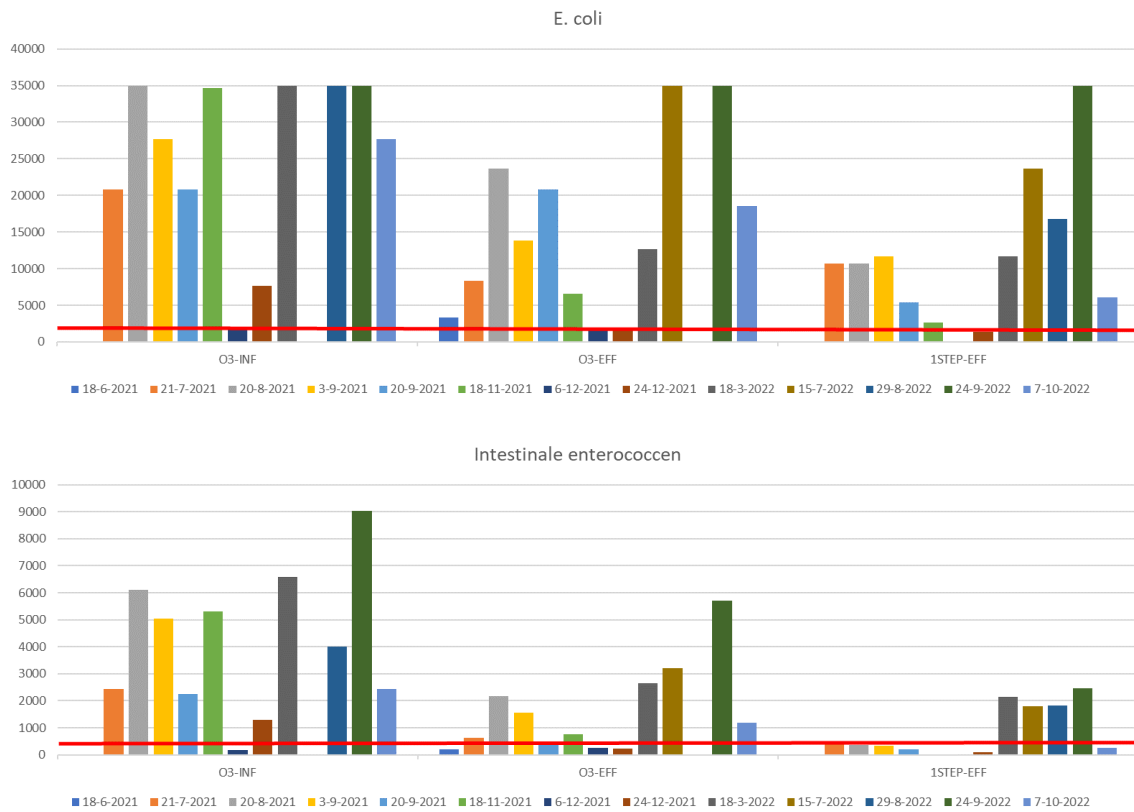
BIJLAGE IV

RESULTATEN ANALYSES MICROBIOLOGIE EN ZWEMWATERKWALITEIT VAN DE 03-STEP FILTERPILOT

TABEL IV.1 GEHALTEN AAN *ESCHERICHIA COLI* EN INTESTINALE ENTEROCOCCEN IN DE 03-STEP FILTERPILOT. RESULTATEN VAN EFFLUENT VAN RWZI HORSTERMEER (03-INF), NA OZONISATIE (03-EFF) EN NA HET 1-STEP FILTER (1STEP-EFF)

	E. coli			Int. Enterococcen		
	03-INF	03-EFF	1STEP-EFF	03-INF	03-EFF	1STEP-EFF
18-6-2021		3306	0		215	0
21-7-2021	20795	8329	10687	2427	621	393
20-8-2021	35000	23671	10687	6119	2182	368
3-9-2021	27726	13864	11636	5035	1567	324
20-9-2021	20795	20795	5352	2249	419	212
18-11-2021	34659	6581	2678	5306	750	15
6-12-2021	2023	1838	77	179	253	0
24-12-2021	7683	1599	1349	1285	234	94
18-3-2022	35000	12687	11636	6581	2639	2140
15-7-2022		35000	23671		3212	1796
29-8-2022	35000		16740	4005		1838
24-9-2022	35000	35000	35000	9043	5712	2469
7-10-2022	27726	18563	6119	2444	1195	253
mean	25582	15103	10433	4061	1583	762
afname		41%	31%		61%	52%
% boven norm	100%	92%	77%	91%	75%	31%

AFBEELDING IV.1 GEHALTEN AAN *ESCHERICHIA COLI* (BOVEN) EN INTESTINALE ENTEROCOCCEN (ONDER) IN DE O3-STEP FILTERPILOT. RESULTATEN VAN EFFLUENT VAN RWZI HORSTERMEER (O3-INF), NA OZONISATIE (O3-EFF) EN NA HET 1-STEP FILTER (1STEP-EFF); RODE LIJNEN ZIJN DE ZWEMWATERNORMEN



BIJLAGE V

INSCHATTING STANDTIJD MET MEERDERE FILTERS NAAST ELKAAR

In een bedrijfsinstallatie worden meerdere filters parallel naast elkaar geplaatst. Zo zijn er altijd filters in bedrijf als er een filter in spoeling staat of als er een filter uit bedrijf is voor onderhoud of voor reactivatie van de kool. De reactivatie van de filters wordt met regelmatige intervallen gepland. Op elk moment zijn er dus filters met verschillende looptijden in bedrijf. Een filter dat net gereactiveerd is zal de microverontreinigingen vergaand verwijderen, terwijl een filter dat veel langer in bedrijf is meer microverontreinigingen zal doorlaten.

Voorbeeld:

Er staan 4 koolfilters parallel. Elk filter wordt gereactiveerd wanneer 20.000 bedvolumes zijn gepasseerd. In dit voorbeeld is dat bij 12 maanden. Elke 3 maanden (5.000 bedvolumes) wordt één koolfilter gereactiveerd. Vlak voordat filter 4 gereactiveerd wordt zijn de looptijden als volgt:

Looptijd filter 1: 3 maanden (5.000 bedvolumes)

Looptijd filter 2: 6 maanden (10.000 bedvolumes)

Looptijd filter 3: 9 maanden (15.000 bedvolumes)

Looptijd filter 4: 12 maanden (20.000 bedvolumes)

Het gemengde koolfiltraat zal op dat moment beter zijn dan die van koolfilter 4 en slechter dan die van koolfilter 1. Vlak na de reactivatie zijn de looptijden als volgt:

Looptijd filter 1: 3 maanden (5.000 bedvolumes)

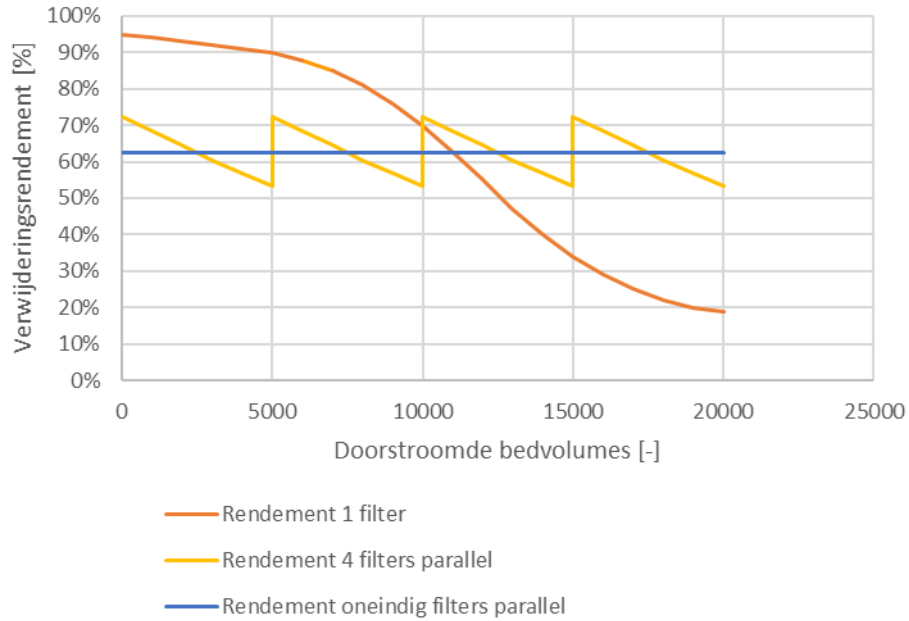
Looptijd filter 2: 6 maanden (10.000 bedvolumes)

Looptijd filter 3: 9 maanden (15.000 bedvolumes)

Looptijd filter 4: 0 maanden (0 bedvolumes)

De effluentkwaliteit van het gemengde koolfiltraat verbetert door de reactivatie. In de tijd wordt een zaagpatroon zichtbaar, als functie van het aantal parallel geschakelde filters, zie afbeelding V.1

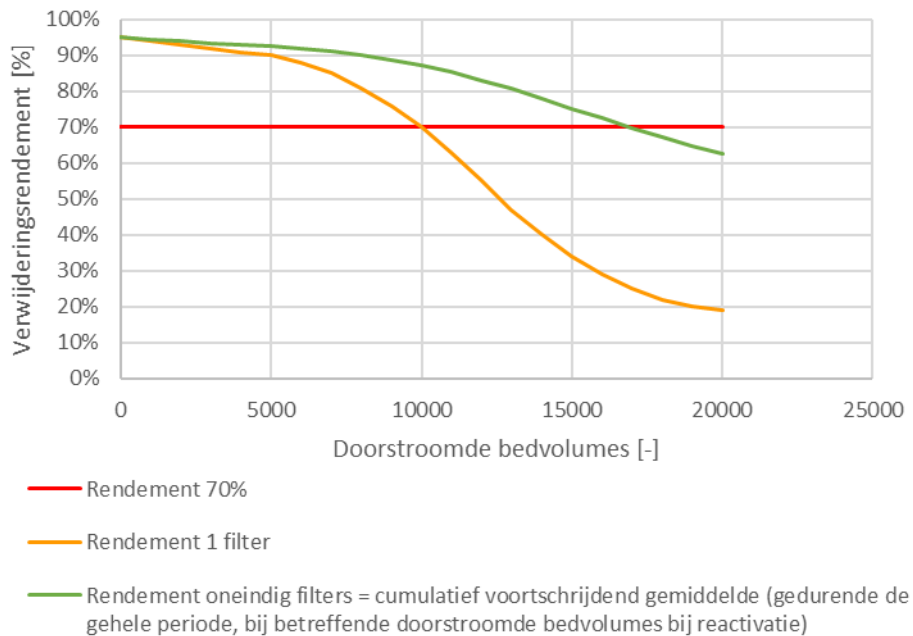
AFBEELDING V.1 ZAAGTANDPATROON GEMENGD EFFLUENT DOOR PARALLEL GESCHAKELDE FILTERS



In het ideale geval schakel je heel veel filters parallel. De kwaliteit van het gemengde effluent wordt dan bij benadering gelijk aan het cumulatief voortschrijdend gemiddelde (CVG), als functie van de looptijd (het aantal doorstroomde bedvolumes):

$$\text{Concentratie gemengd effluent} = \text{CVG}(n+1) = \frac{(\text{Ceff}(n) \cdot \text{BV}(n)) + (\text{Ceff}(n) + \text{Ceff}(n+1)) / 2 \cdot (\text{BV}(n+1) - \text{BV}(n))}{\text{BV}(n+1)}$$

AFBEELDING V.2 DOORBRAAKCURVE 1 KOOLFILTER VS. (ONEINDIG) AANTAL PARALLEL GESCHAKELDE FILTERS, ALS FUNCTIE VAN HET AANTAL DOORSTROOMDE BEDVOLUMES



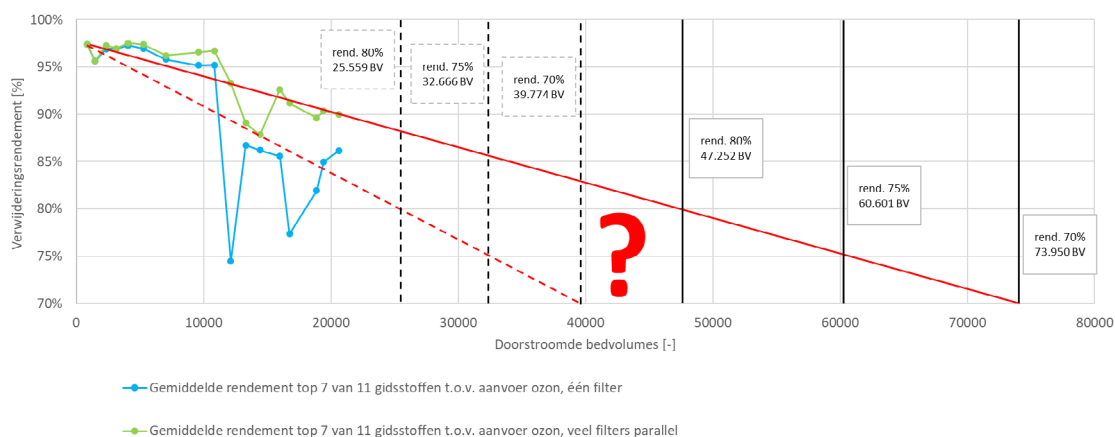
Stel je hebt het koolfilter uit afbeelding V.2. Wanneer je één filter hebt staan en je wilt altijd 70 % verwijderen, dan dien je het filter na 10.000 bedvolumes te reactiveren. Wanneer je een (oneindig) groot aantal filters parallel hebt staan dien je de filters na 17.000 bedvolumes te reactiveren.

In werkelijkheid kun je natuurlijk niet een oneindig groot aantal filters parallel schakelen. Ook zal de influentkwaliteit van dag tot dag variëren en zal ook de prestatie van de verschillende filters enigszins variëren. Aanbevolen wordt daarom om op een gemiddelde verwijdering te sturen, en daarbij een veilige marge aan te houden indien je een minimale verwijdering wilt garanderen. Concreet: als je altijd minimaal 70 % wilt verwijderen kun je sturen op een gemiddelde verwijdering van bijvoorbeeld 75 % of 80 %. Hoe groot de veiligheidsmarge dient te zijn hangt onder andere af van: de variatie in influentconcentratie, de nauwkeurigheid van de analyses, de stabiliteit van de bedrijfsvoering en het aantal parallel geschakelde filters. De grootte van de veiligheidsmarge kan het beste op praktijkschaal worden vastgesteld.

Inschatting standtijd actieve kool

Afbeelding V.3 toont het gemiddelde verwijderingsrendement van de 7 best verwijderde gidsstoffen in de proefinstallatie O3-STEP op rwzi Horstermeer. Welke 7 gidsstoffen het best verwijderd worden kan per meetdag anders zijn.

AFBEELDING V.3 INSCHATTING STANDTIJD ACTIEFKOOL OP BASIS VAN 7 BEST VERWIJDERDE VAN 11 GIDSSTOFFEN

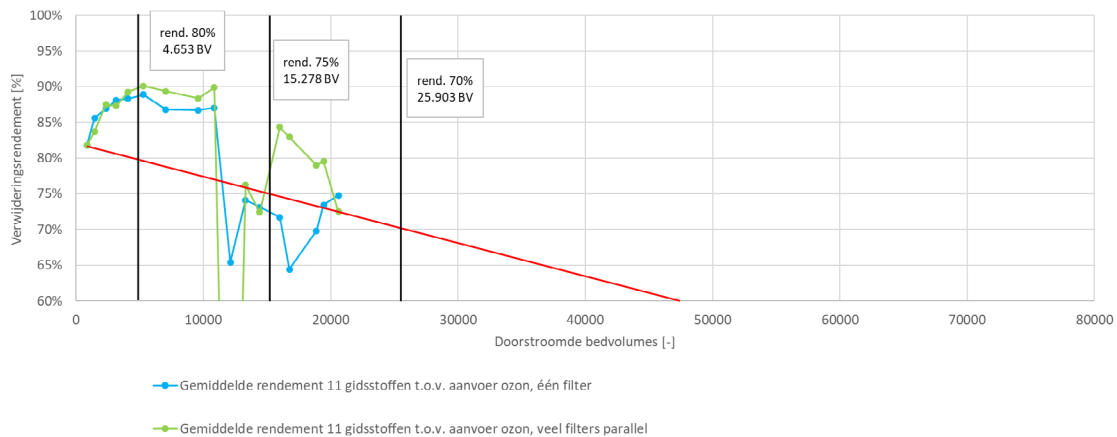


De verwijdering tussen het eerste meetpunt (groene lijn, 853 bedvolumes (BV), 97 %) en het 'slechtste' meetpunt (groene lijn, 14.422 BV, 88 %) is lineair geëxtrapoleerd voor de situatie met een (oneindig) groot aantal filters (rode stippellijn). In werkelijkheid wordt een S-curve verwacht; het verwijderingsrendement neemt mogelijk sneller af. Hierdoor wordt de standtijd mogelijk te gunstig ingeschat. Er wordt gewerkt met het 'slechtste' meetpunt. Met andere woorden: de helling van de (lineaire) extrapolatie is conservatief. Samen wordt dit gezien als de beste inschatting die we op dit moment kunnen maken. Indien gestuurd wordt op een gemiddelde verwijdering van 80 % van de top 7 van 11 gidsstoffen, dienen de koolfilters na 25.559 doorstroomde bedvolumes gereactiveerd te worden. Bij een gemiddelde verwijdering van 75 %, respectievelijk 70 %, is dat na 32.666, respectievelijk 39.774, doorstroomde bedvolumes (BV).

Indien niet het 'slechtste' meetpunt gebruikt wordt voor de extrapolatie, maar het eerste en het laatste meetpunt (best guess, rode lijn) moeten de filters voor een gemiddeld verwijderingsrendement van 80 % na 47.252 BV gereactiveerd worden. Voor een gemiddelde verwijdering van 75 %, respectievelijk 70 %, is dat na ca 60.601, respectievelijk 73.950 BV.

Afbeelding V.4 toont het gemiddelde verwijderingsrendement van alle 11 gidsstoffen in de proefinstallatie O3-STEP op rwzi Horstermeer

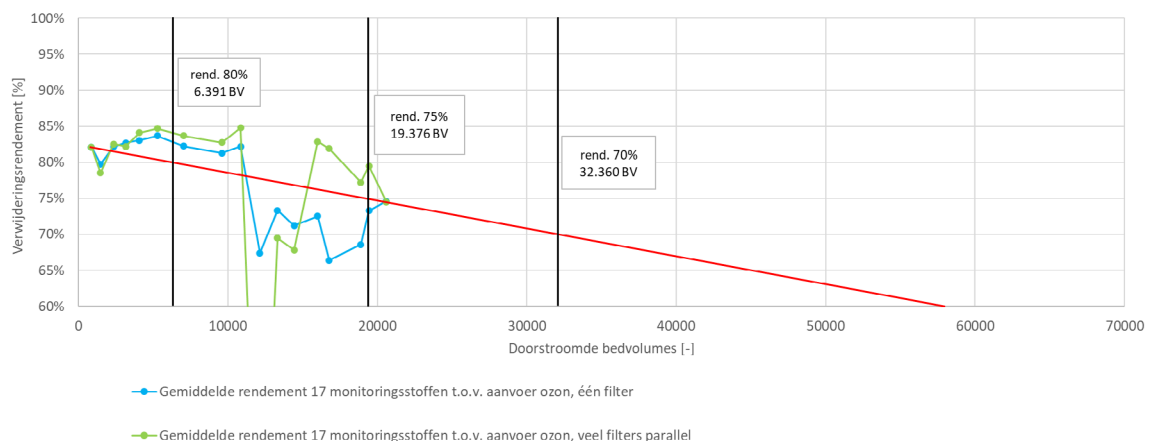
AFBEELDING V.4 INSCHATTING STANDTIJD ACTIEFKOOL OP BASIS VAN ALLE 11 GIDSSTOFFEN



Doordat de influentconcentraties van enkele individuele stoffen enkele keren aanzienlijk lager waren dan de effluentconcentraties worden voor die stoffen soms grote negatieve rendementen berekend (soms kleiner dan -1000 %). Hierdoor zijn enkele sterke uitschieters naar beneden zichtbaar. Deze vallen weg wanneer alleen naar de 7 best verwijderde gidsstoffen gekeken wordt. Dit was ook het geval bij de meetdag op 12.118 BV. Daarom is deze meting voor de bepaling van de standtijd niet meegenomen. Er is lineair geïnterpoleerd tussen/geëxtrapoleerd met de eerste en de laatste meetdag.

Afbeelding V.5 toont het gemiddelde verwijderingsrendement van alle 17 monitoringsstoffen in de proefinstallatie O3-STEP op rwzi Horstermeer

AFBEELDING V.5 INSCHATTING STANDTIJD ACTIEFKOOL OP BASIS VAN ALLE 17 MONITORINGSSTOFFEN



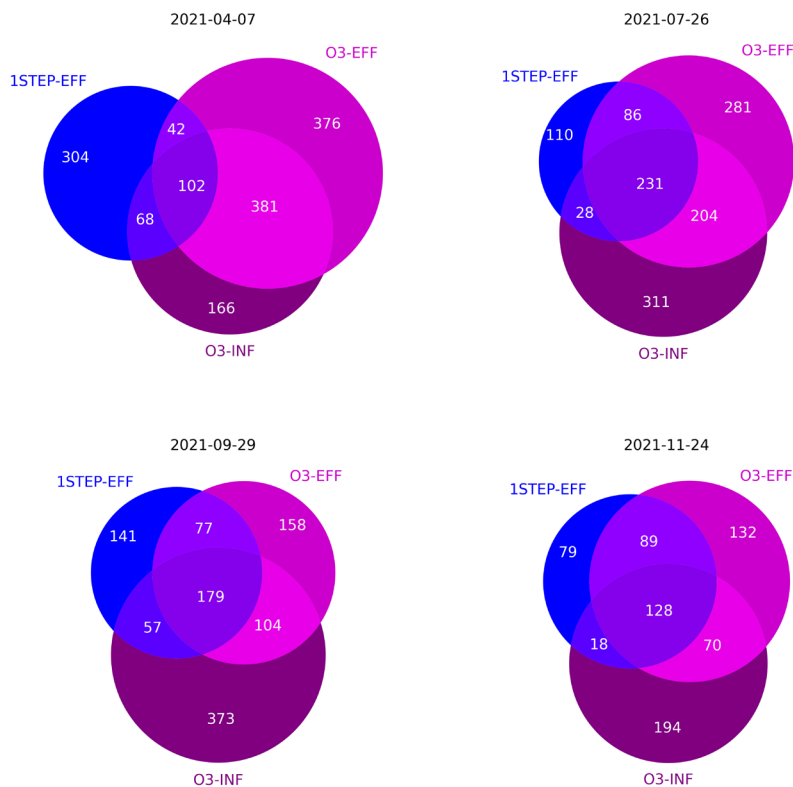
Doordat de influentconcentraties van enkele individuele stoffen enkele keren aanzienlijk lager waren dan de effluentconcentraties worden voor die stoffen soms grote negatieve rendementen berekend (soms kleiner dan -1000 %). Hierdoor zijn enkele sterke uitschieters naar beneden zichtbaar. Deze vallen weg wanneer alleen naar de 7 best verwijderde gidsstoffen gekeken wordt. Dit was ook het geval bij de meetdag op 12.118 BV. Daarom is deze meting voor de bepaling van de standtijd niet meegenomen. Er is lineair geïnterpoleerd tussen/geëxtrapoleerd met de eerste en de laatste meetdag.

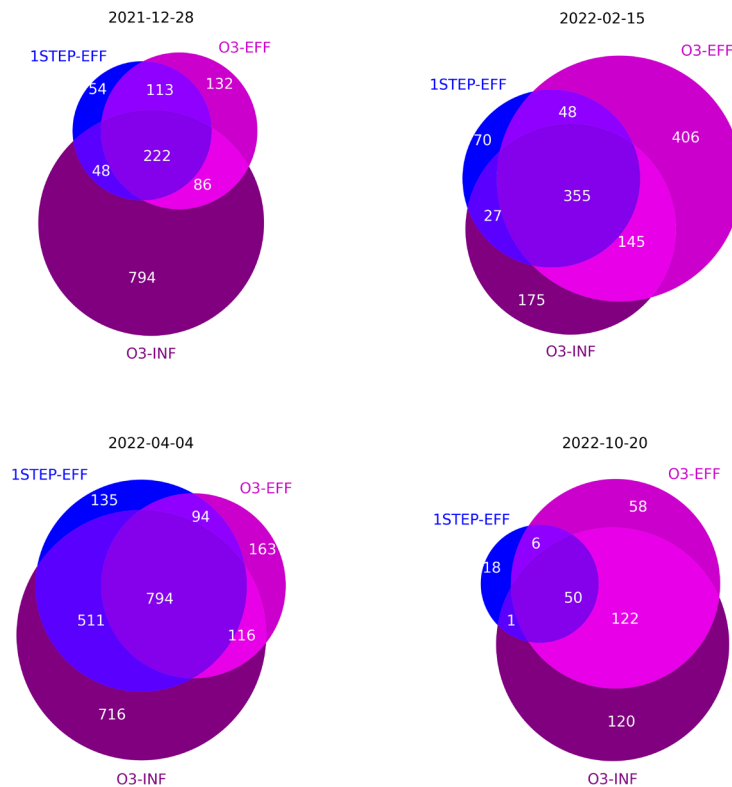
BIJLAGE VI

RESULTATEN VAN DE NON-TARGET SCREENING VAN DE O3-STEP FILTERPILOT

VENN DIAGRAMMEN

In de onderstaande Venn-diagrammen zijn de verschillen en de overeenkomsten in het aantal features (stoffen) tussen de verschillende monsternamenpunten te zien. De getallen in de overlappende delen geven het aantal features weer die in beide verzamelingen voorkomen. Zo is in het allereerste plaatje van onderstaande afbeelding te zien dat er 381 features zijn die zowel in de toevoer O3-STEP (O3-INF) als in de afvoer ozoncontactor (O3-EFF) aanwezig zijn. Daarnaast is er te zien dat er 166 features zijn die alleen in de toevoer O3-STEP (O3-INF) voorkomen. Dit kan betekenen dat er dus 166 features zijn die door de ozonisatie verwijderd worden. In hetzelfde plaatje is verder te zien dat er 102 features zijn die zowel in de toevoer van de pilot (O3-INF), de afvoer van de ozoncontactor (O3-EFF) en in de afvoer van het 1-STEP filter (1STEP-EFF) voorkomen.



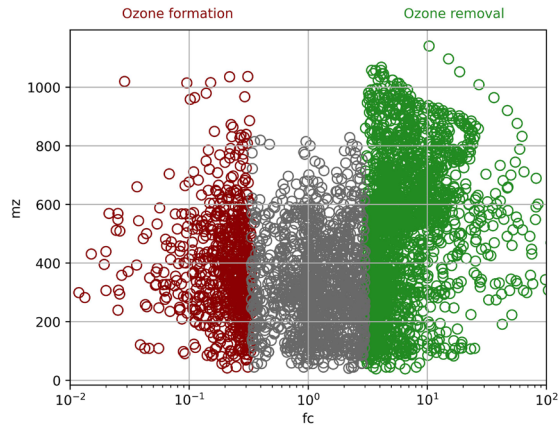


VOLCANO PLOTS

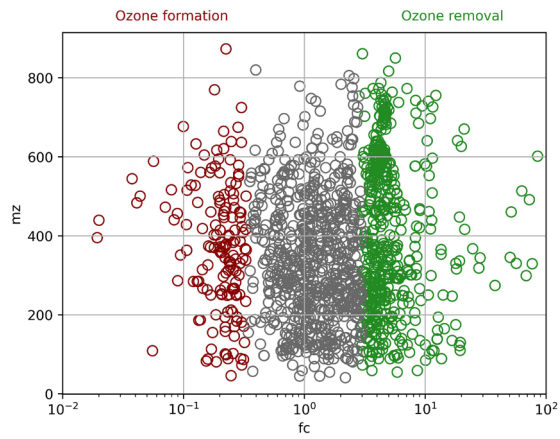
In de onderstaande afbeeldingen zijn een aantal Volcano plots te zien, waarbij de cirkels features (stoffen) zijn. Het getal in de bestandsnaam staat voor het percentage van voorkomen in de monsters. Dus 0.75 betekent dat alleen de features zijn meegenomen die in van 75 % van de ozon-monsters (O3-INF & O3-EFF) voorkomen. Per bemonstering is voor elk feature de verwijdering door de O3-STEP filterpilot uitgerekend door de intensiteit van het feature op de toevoer O3-STEP (O3-INF) te delen door de intensiteit van het feature op afvoer ozoncontactor (O3-EFF). Vervolgens is er een gemiddelde verwijdering per feature berekend door te middelen over alle bemonsteringen. Dit is het getal wat te zien is op de x-as. Op de y-as staat de retentie tijd van het feature (ret) in minuten of de totale massa van het feature in dalton (mz). De groene cirkels zijn de features die met meer dan een factor 3 worden verwijderd (Ozon removal), en de rode cirkels zijn de features waarvoor de intensiteit in O3-EFF meer dan een factor 3 hoger is dan in O3-INF (Ozon formation). De grijze cirkels geven de features weer waarvoor de verwijdering/vorming kleiner is dan een factor 3.

In de grafieken met 0.75 in de bestandsnaam is te zien dat door het toepassen van ozon er relatief meer stoffen worden verwijderd met massa's lager dan 300 dalton. Daarnaast zie je dat er ook stoffen worden gevormd. In de retentietijd grafiek is te zien dat een aantal gevormde stoffen relatief polair zijn (lage retentietijd) door het gebruik van ozon. Deze stoffen kunnen afbraak producten zijn van stoffen die relatief meer apolair zijn (ret > 8 min). Echter, er worden ook een aantal stoffen gevormd met een relatief hoge retentietijd en hoge massa.

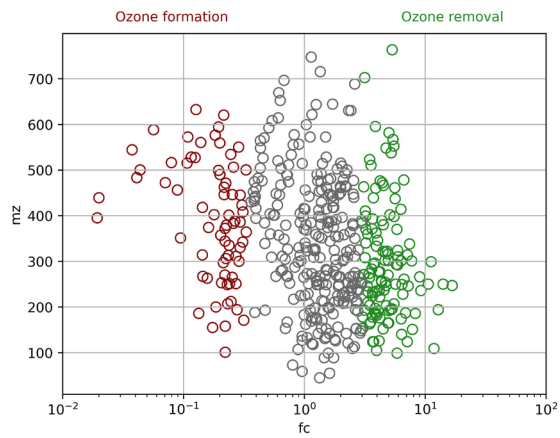
GEM_MZ_0.0



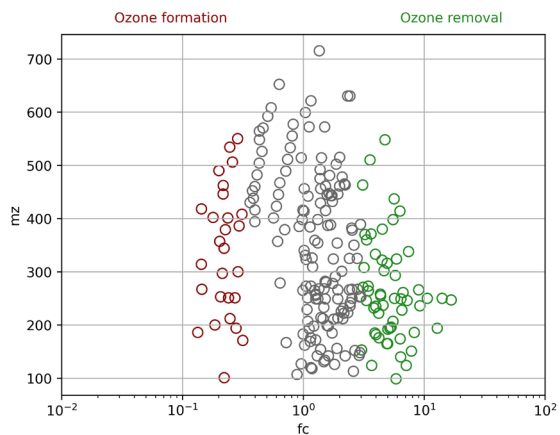
GEM_MZ_0.25



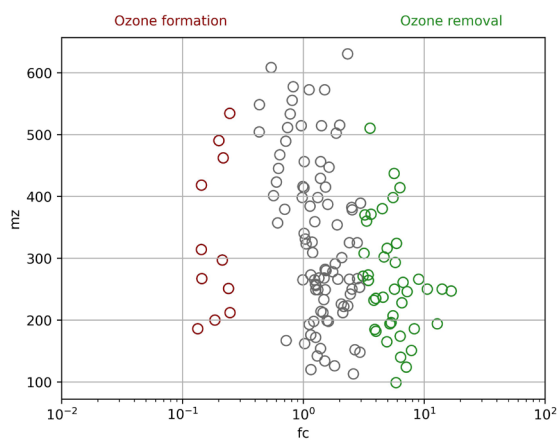
GEM_MZ_0.5



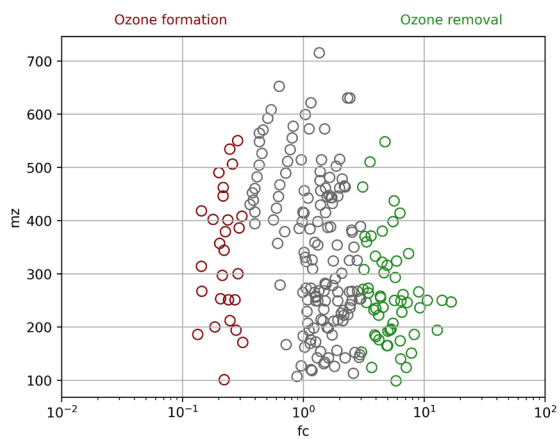
GEM_MZ_0.75



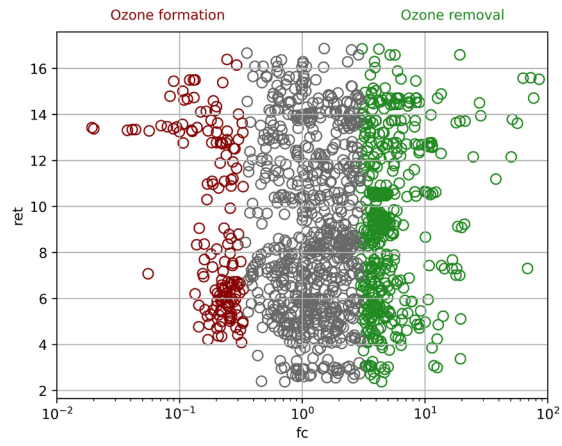
GEM_MZ_1.0



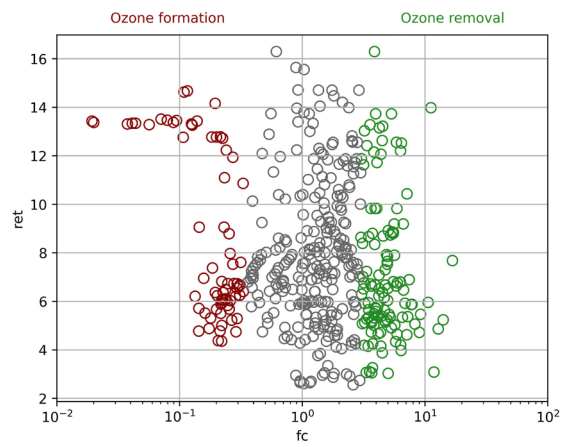
GEM_RET_0.0



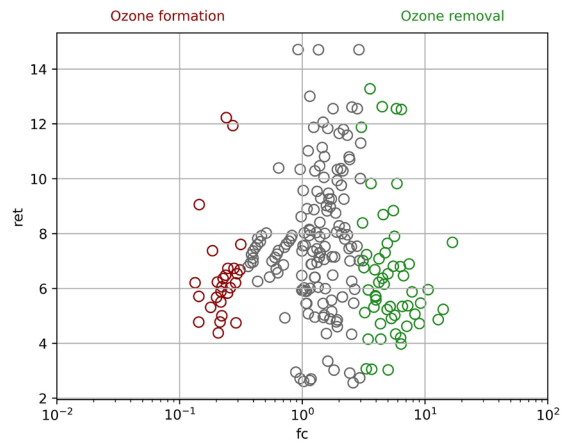
GEM_RET_0.25



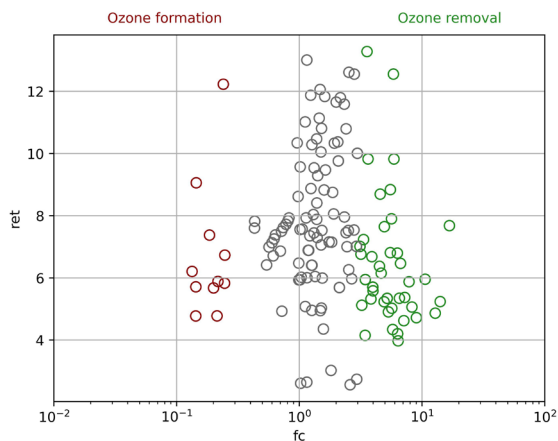
GEM_RET_0.5



GEM_RET_0.75



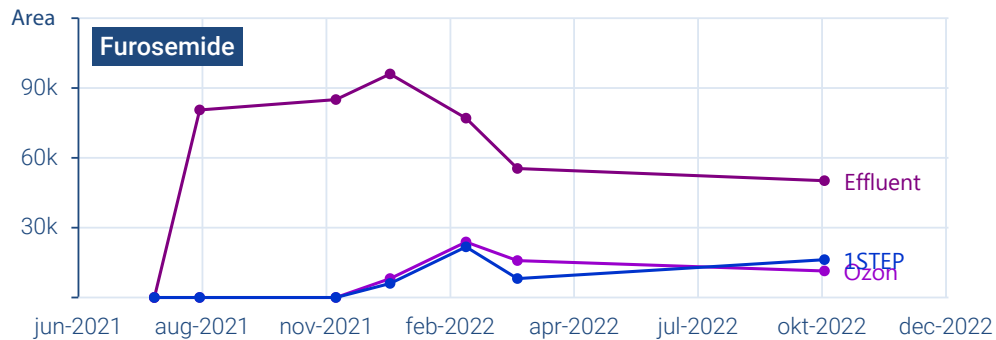
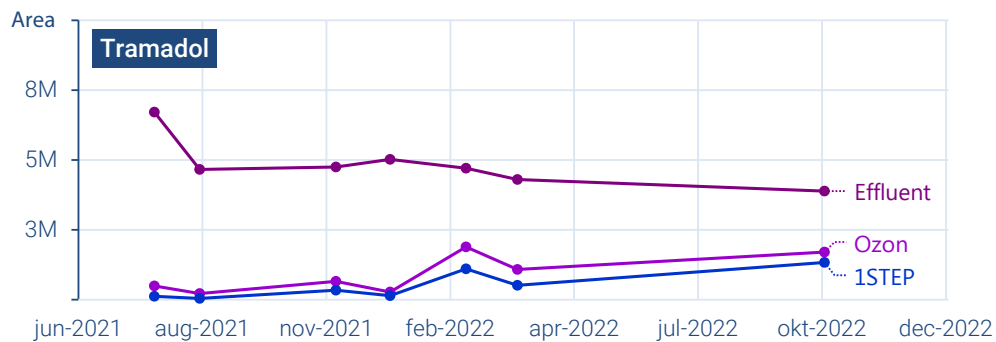
GEM_RET_1.0



INTERESSANTE TRENDS

Stoffen die goed door O3 verwijderd worden (+ lijstje met stoffen met een vergelijkbaar patroon).

Tramadol en furosemide worden goed verwijderd door ozon.

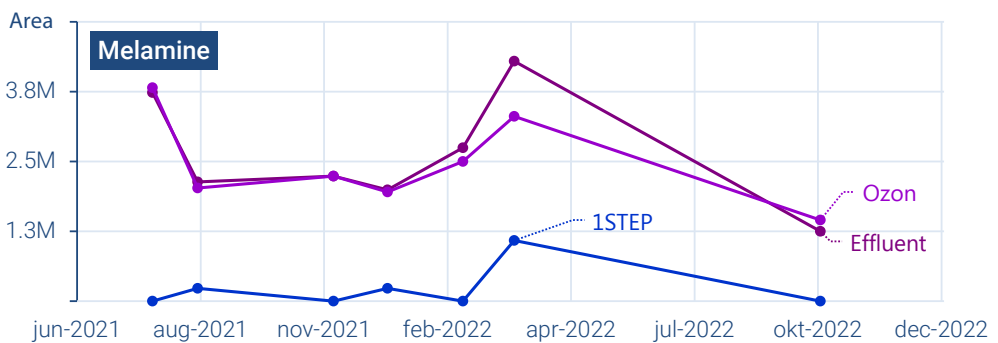
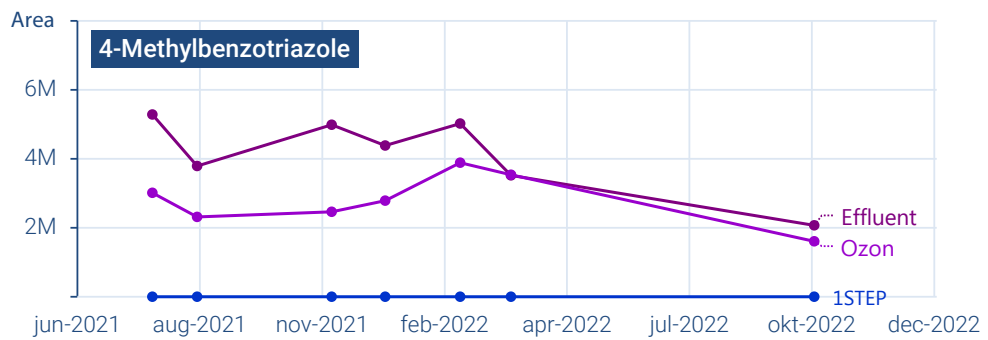
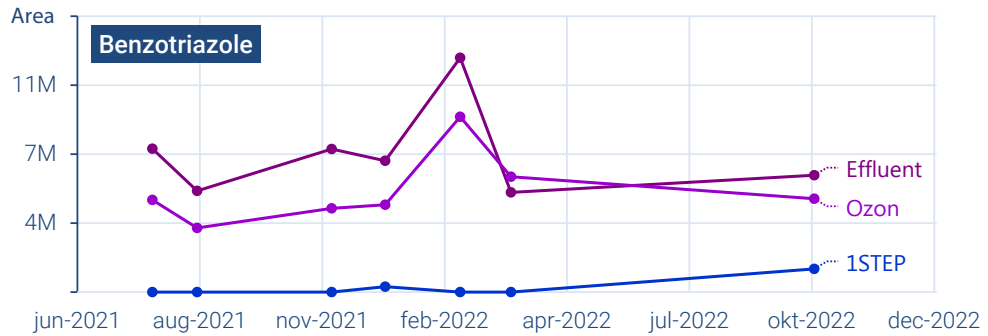


Andere stoffen met een verwijdering van minimaal 50 % door ozon, van hoog naar laag:

TSID	CMPD	data-points	1STEP >> O3?	Ozon Remove AVRG	1STEP Remove AVRG
TS000403	Cimetidine	7	Nee	-94%	-100%
TS001273	Nordiltiazem	6	Nee	-93%	-100%
TS001230	Naproxen	9	Nee	-87%	-7%
TS000838	Furosemide	14	Nee	-87%	-12%
TS001974	Clarithromycin	8	Nee	-85%	+25%
TS000579	Diltiazem	13	Nee	-84%	-35%
TS001819	Tramadol	21	Nee	-82%	-43%
TS001680	Sulfamethoxazole	16	Nee	-80%	+50%
TS001311	O-Desmethyltramadol	19	Nee	-79%	-50%
TS002042	Mebendazole	7	Nee	-76%	-100%
TS000552	Diclofenac	18	Nee	-75%	-37%
TS000505	Deacetyldiltiazem	16	Nee	-74%	-67%
TS001215	N-Acetyl-4-aminoantipyrin	14	Nee	-74%	-35%
TS002016	N,N-diphenylguanidine	9	Nee	-74%	-100%
TS001244	N-Formyl-4-aminoantipyrine	14	Nee	-73%	-38%
TS000905	Imazalil	7	Nee	-71%	-100%
TS001865	Trimethoprim	8	Nee	-70%	-92%
TS001683	Sulfapyridine	18	Nee	-70%	-61%
TS000203	Azithromycin	10	Nee	-70%	-35%
TS001062	MDMA	15	Nee	-69%	-73%
TS000111	Aliskiren	14	Nee	-68%	-78%
TS000332	Carbamazepine	21	Nee	-68%	-59%
TS000630	Diuron	12	Nee	-67%	-69%
TS001648	Sotalol	20	Nee	-67%	-67%
TS000003	10-Hydroxycarbamazepine	8	Nee	-67%	-47%
TS001515	Propamocarb	6	Nee	-66%	-54%
TS000411	Citalopram	14	Nee	-66%	-73%
TS001945	Fludionil	6	Nee	-66%	-100%
TS000438	Clopidogrel	20	Nee	-66%	-52%
TS001734	Terbutryn	14	Nee	-65%	-5%
TS001309	O,N-Didesmethyltramadol	10	Nee	-64%	-43%
TS001838	Triamterene	6	Nee	-62%	-100%
TS000648	Doxylamine	15	Nee	-59%	-58%
TS000204	Azoxystrobin	12	Nee	-58%	-76%
TS001032	Lidocaine	21	Nee	-57%	-49%
TS000355	Celiprolol	17	Nee	-56%	-52%
TS002032	Hydrochlorothiazide	6	Nee	-56%	-100%
TS001113	Methadone	7	Nee	-56%	-74%
TS000418	Climbazole	9	Nee	-55%	-27%
TS001004	Ketamine	15	Nee	-55%	-68%
TS001028	Levocetirizine	21	Nee	-54%	-29%
TS000002	10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbam	18	Nee	-51%	-45%
TS000147	Amisulpride	21	Nee	-51%	-62%

Een grafiek van een stof die goed door GAK verwijderd wordt (+ lijstje met stoffen met een vergelijkbaar patroon).

Benzotriazole, 4-methylbenzotriazole, en melamine worden goed verwijderd door GAK.

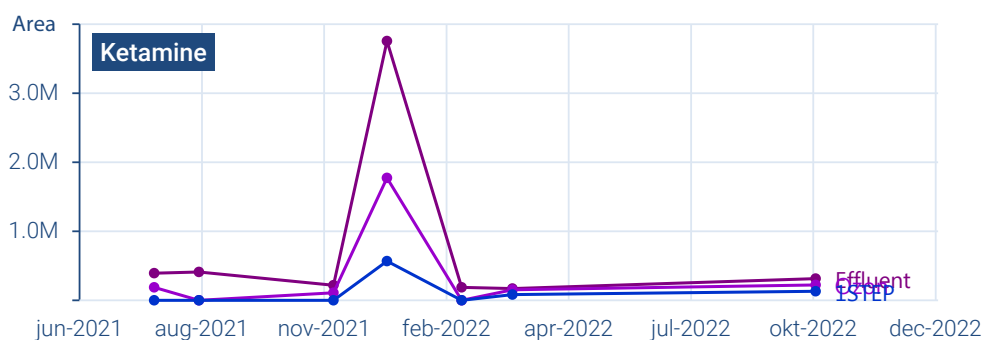
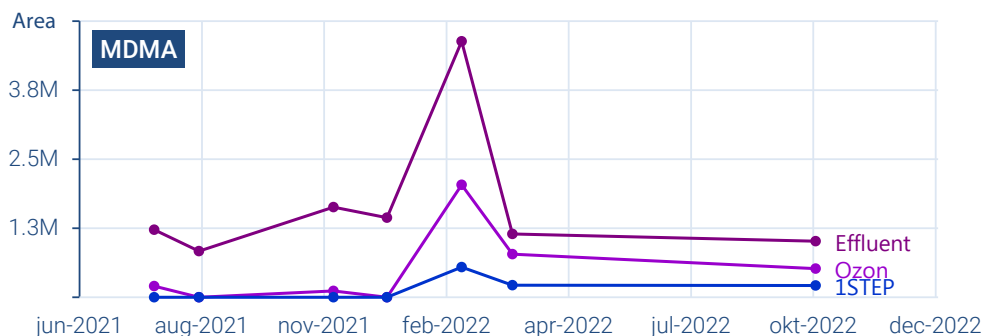


Andere stoffen met een verwijdering van minimaal 60 % door GAK/1STEP, van hoog naar laag:

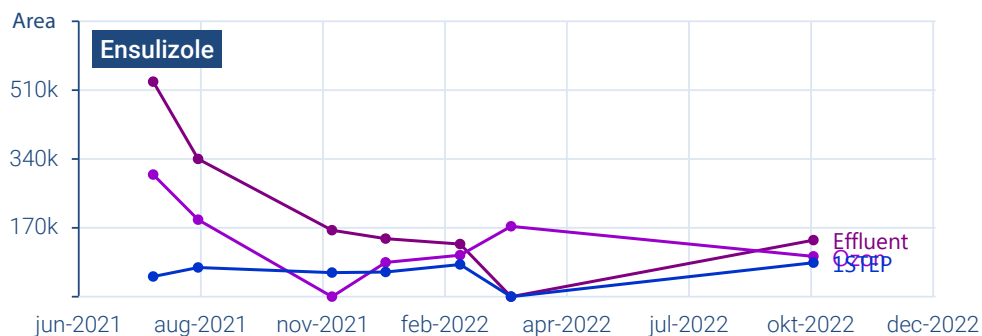
TSID	CMPD	data-points	1STEP >> O3?	Ozon Remove AVRG	1STEP Remove AVRG
TS000403	Cimetidine	7	Nee	-94%	-100%
TS001273	Nordiltiazem	6	Nee	-93%	-100%
TS002042	Mebendazole	7	Nee	-76%	-100%
TS002016	N,N-diphenylguanidine	9	Nee	-74%	-100%
TS000905	Imazalil	7	Nee	-71%	-100%
TS001945	Fludioxonil	6	Nee	-66%	-100%
TS001838	Triamterene	6	Nee	-62%	-100%
TS002032	Hydrochlorothiazide	6	Nee	-56%	-100%
TS000172	Arecoline	6	Nee	-47%	-100%
TS000053	4-Methylbenzotriazole	14	Nee	-33%	-100%
TS000238	Benzotriazole	16	Nee	-27%	-96%
TS001088	Mephedrone	8	Nee	-45%	-93%
TS000912	Imidacloprid	15	Nee	-14%	-92%
TS001865	Trimethoprim	8	Nee	-70%	-92%
TS001080	Melamine	17	Nee	-6%	-91%
TS002022	Fluopyram	12	Nee	-1%	-90%
TS001267	Norcitalopram	8	Nee	+8%	-90%
TS001763	Thiabendazole	16	Nee	-11%	-88%
TS000690	Ethambutol	7	Nee	-23%	-87%
TS000378	Chlormequat	9	Nee	-45%	-84%
TS001694	Sulpiride	17	Nee	-49%	-80%
TS000111	Aliskiren	14	Nee	-68%	-78%
TS001627	Salicylic acid	9	Nee	+206%	-78%
TS000204	Azoxystrobin	12	Nee	-58%	-76%
TS001113	Methadone	7	Nee	-56%	-74%
TS000411	Citalopram	14	Nee	-66%	-73%
TS001062	MDMA	15	Nee	-69%	-73%
TS001160	Metoprolol	21	Nee	-36%	-72%
TS000179	Atenolol	18	Nee	-32%	-72%
TS000013	2,6-dichlorobenzamide (BAM)	18	Nee	-7%	-70%
TS000630	Diuron	12	Nee	-67%	-69%
TS000764	Fipronil	12	Nee	-32%	-69%
TS001018	Lamotrigine	20	Nee	-17%	-68%
TS001004	Ketamine	15	Nee	-55%	-68%
TS000505	Deacetyldiltiazem	16	Nee	-74%	-67%
TS001648	Sotalol	20	Nee	-67%	-67%
TS000318	Caffeine	7	Nee	+56%	-66%
TS001617	Rivaroxaban	18	Nee	-36%	-65%
TS001972	Estrone	17	Nee	-28%	-65%
TS000771	Flecainide	21	Nee	-35%	-63%
TS000098	Adenine	7	Nee	+102%	-62%
TS000147	Amisulpride	21	Nee	-51%	-62%
TS001683	Sulfapyridine	18	Nee	-70%	-61%
TS001425	Phenytoin	20	Nee	-43%	-61%

En een paar grafieken als leuk voorbeeld, van bekende stoffen, zoals drugs, of veel gebruikte/bekende medicijnen.

Ketamine en MDMA zijn allebei harddrugs. Ze worden redelijk constant gevonden, maar pieken op een moment plotseling. MDMA piekt op 12 januari 2022. Ketamine piekt op 24 december 2021.

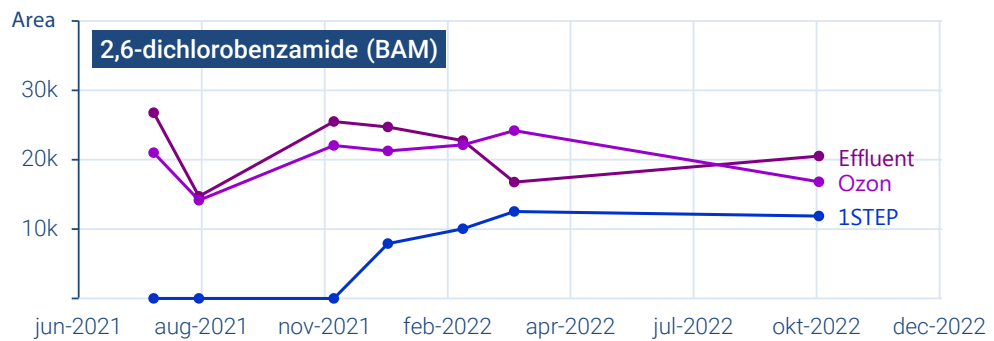
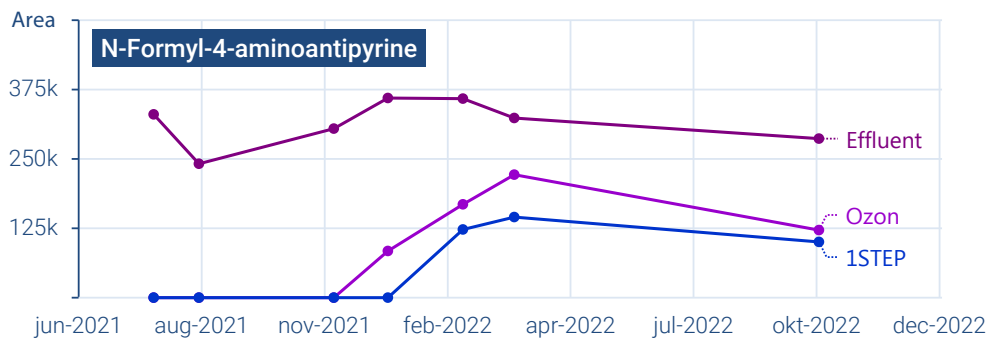
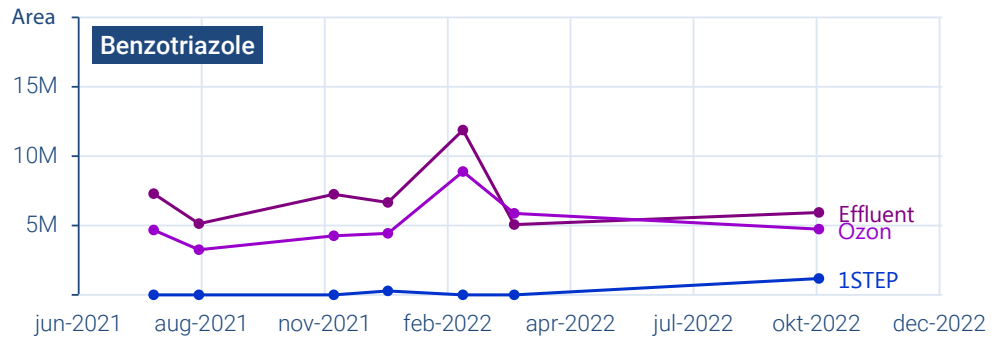


Ensulizole is een middel dat voorkomt in zonnebrand. We zien de stof in hoge mate rondom de zomer, en vervolgens veel minder in de winter. Het is interessant dat we de stof nog steeds aantreffen in december.

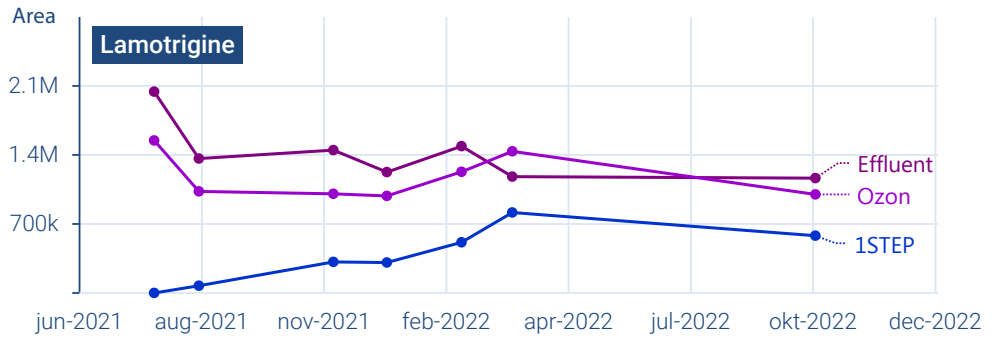
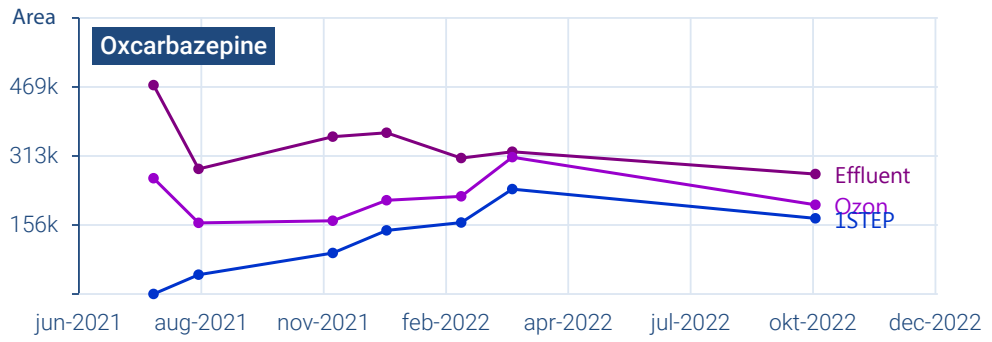


Grafieken van stoffen die een bijzonder patroon vertonen (bijv. snelle/langzame verzadiging van 1-STEP).

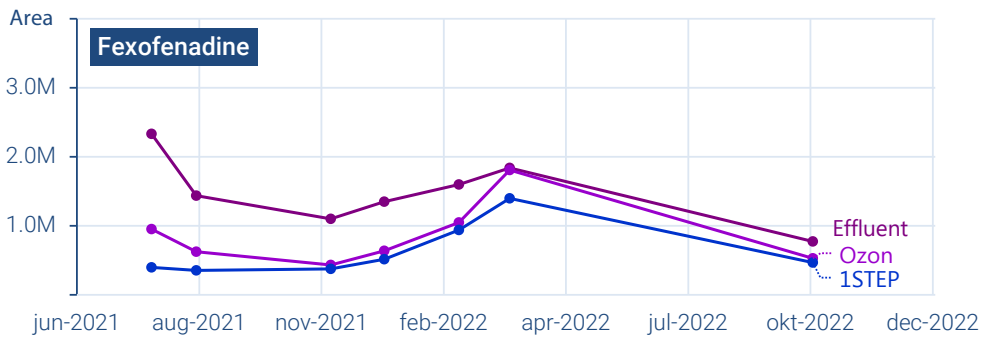
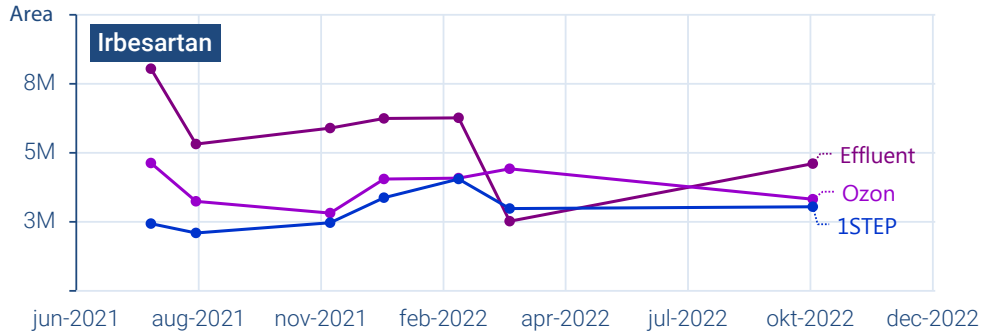
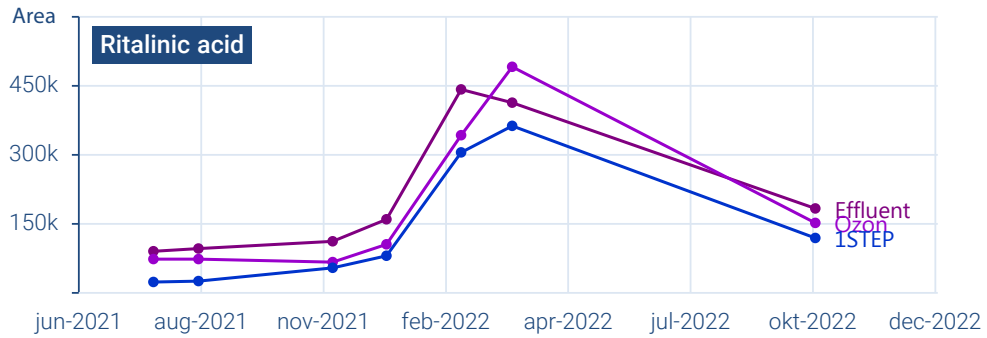
Sommige stoffen worden volledig geabsorbeerd in het begin en breken later pas door.



Er zijn ook stoffen die doorbreken na korte verzadiging (2 maanden).

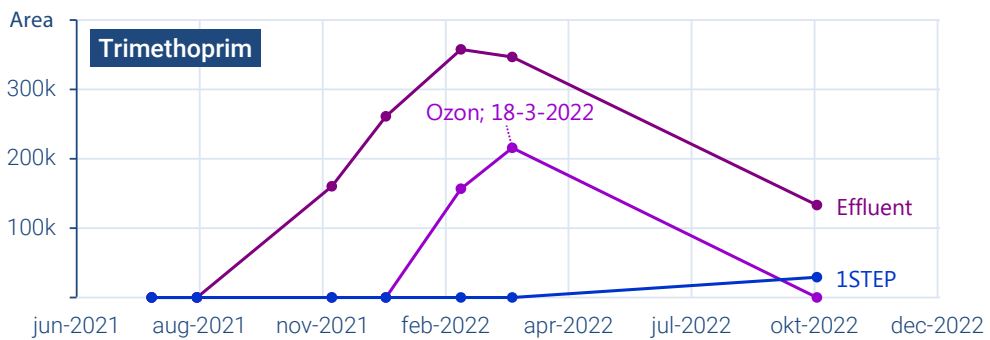


Er zijn stoffen die haast direct doorbreken en niet worden tegengehouden door het kool.

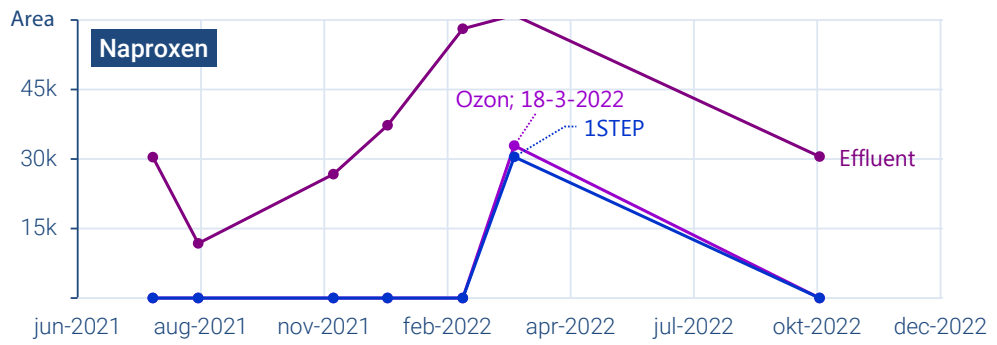


Een stof op x feb 2022 wanneer de ozon het slecht deed.

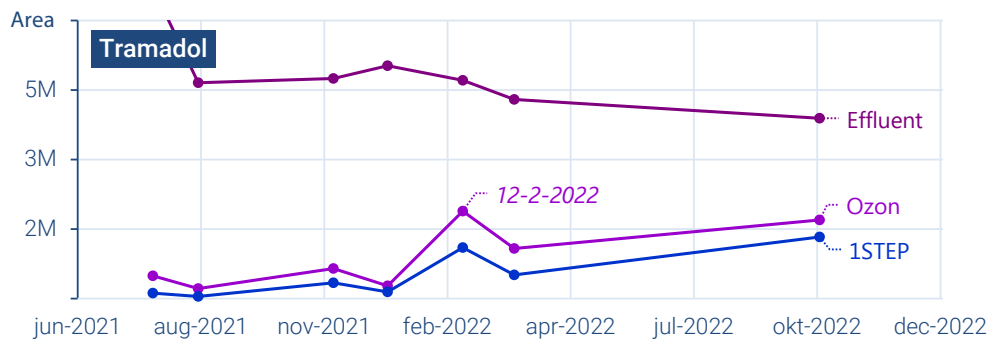
Trimethoprim reageert over het algemeen goed op ozon en wordt in de eerste paar metingen volledig verwijderd, maar in februari 2022 én maart 2022 zien we deze plots op verhoogde concentratie na de ozon. Hiermee lijkt deze stof een geschikte marker voor de prestatie van de ozon.



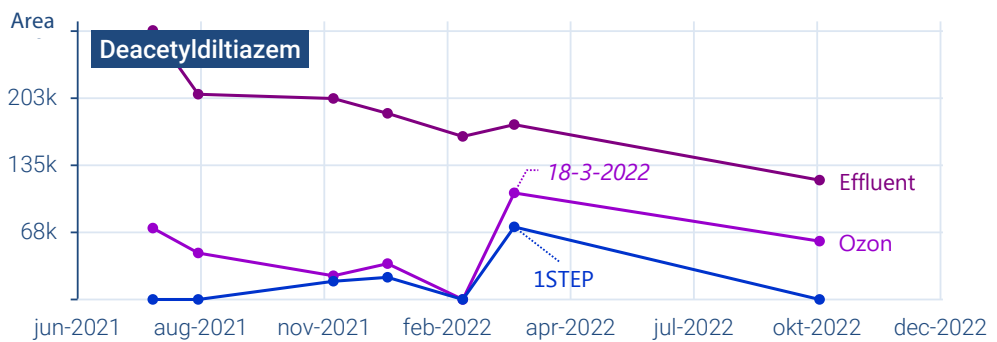
Naproxen is een stof die bijzonder goed wordt verwijderd door ozon.
 We zien deze plots en eenmalig doorbreken in maart 2022.



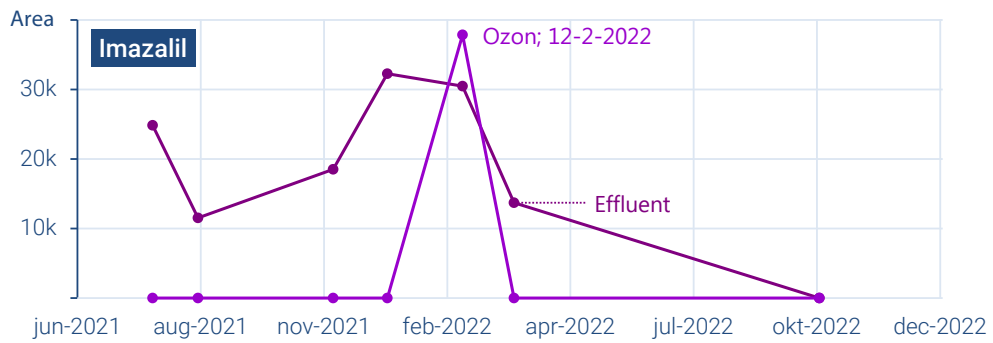
Tramadol is ook een stof die goed reageert op ozon.
 We zien deze plots op hogere concentratie in februari 2022.



Deacetyldiltiazem reageert over het algemeen erg goed op ozon.
 We zien deze plots op hogere concentratie in maart 2022 en volledig verdwenen in februari 2022.



Imazalil reageert goed op ozon en wordt volledig verwijderd in alle proeven, maar in februari 2022 zien we deze plots op verhoogde concentratie na de ozon.



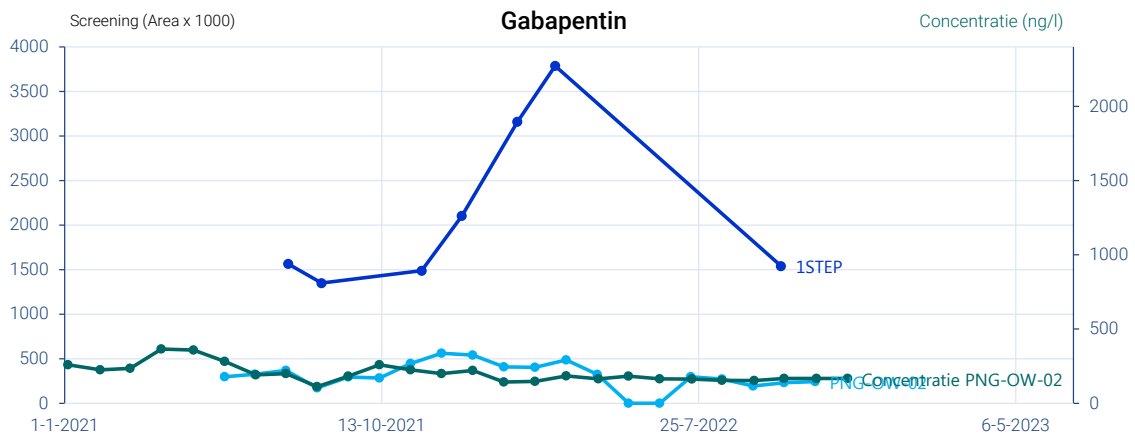
Een tabel met de top-25 stoffen die in de hoogste (geschatte) concentraties voorkomen in het uiteindelijk geloosde effluent (1-STEP-EFF)

Keuze: vergelijking met innamepunt oppervlaktewater Nieuwegein (PNG-OW-02).

Voorbeeld: Gabapentine in OKTOBER 2022

Concentratie Nieuwegein = ~160 ng/l

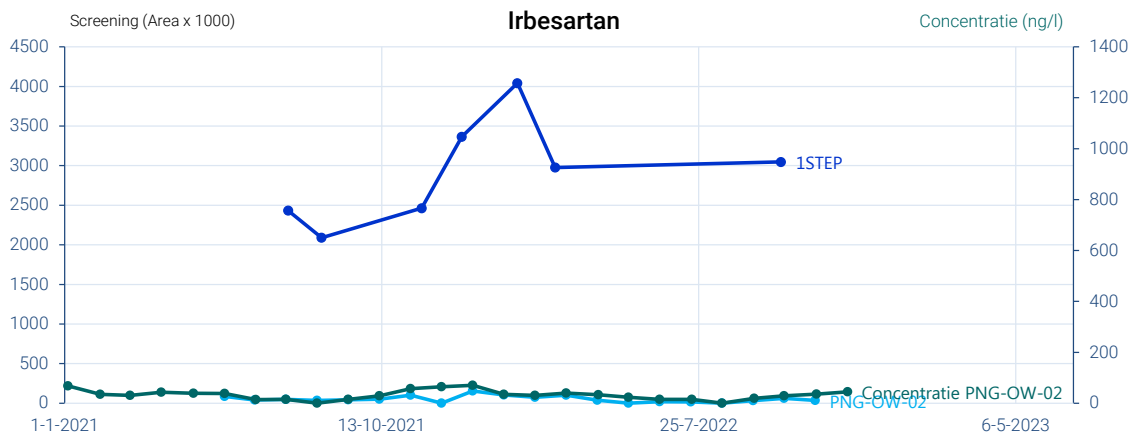
Schatting 1STEP-EFF = 8x zo hoog



Voorbeeld: Irbesartan in OKTOBER 2022

Concentratie Nieuwegein = ~30 ng/l

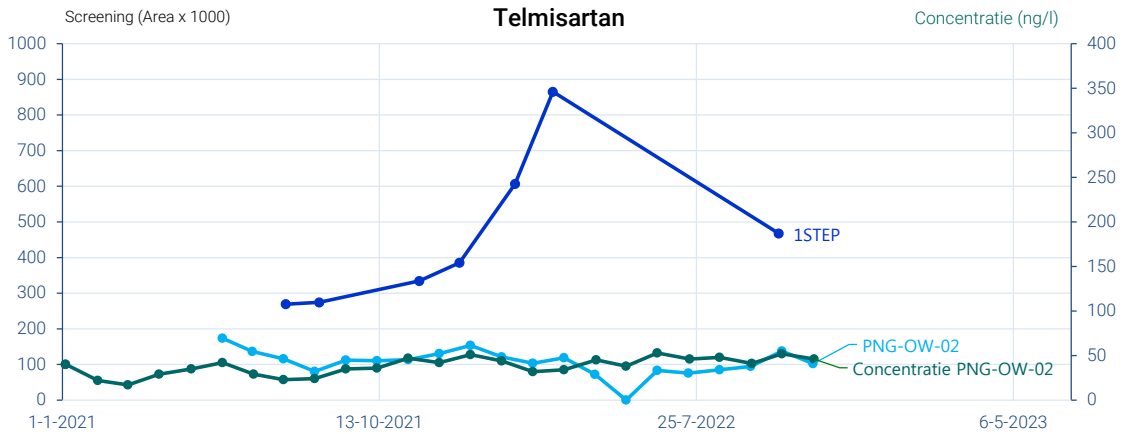
Schatting 1STEP-EFF = 50x zo hoog



Voorbeeld: Telmisartan in OKTOBER 2022

Concentratie Nieuwegein = ~50 ng/l

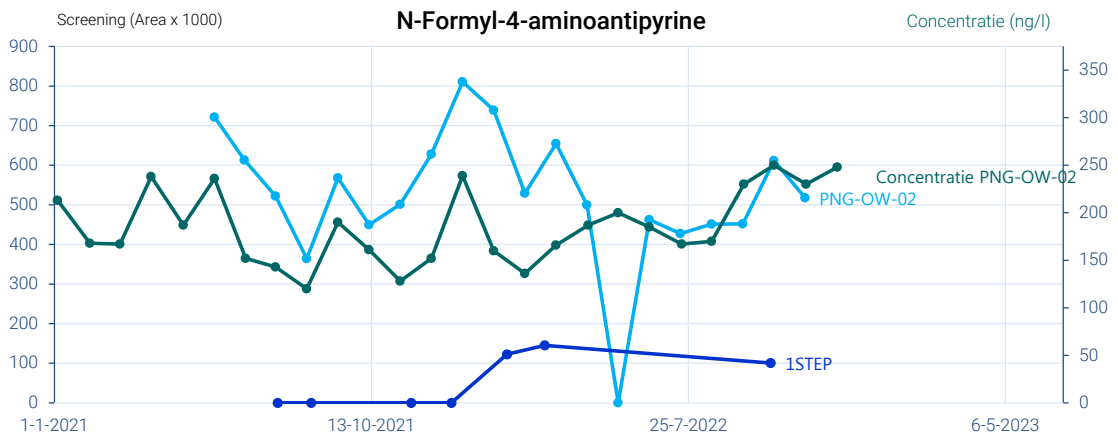
Schatting 1STEP-EFF = 4x zo hoog



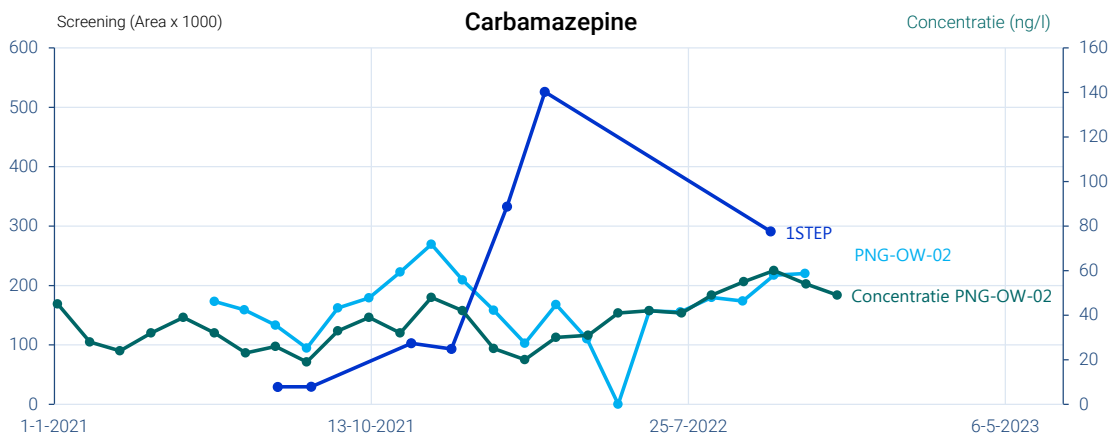
Voorbeeld: N-Formyl-4-aminoantipyrine in OKTOBER 2022

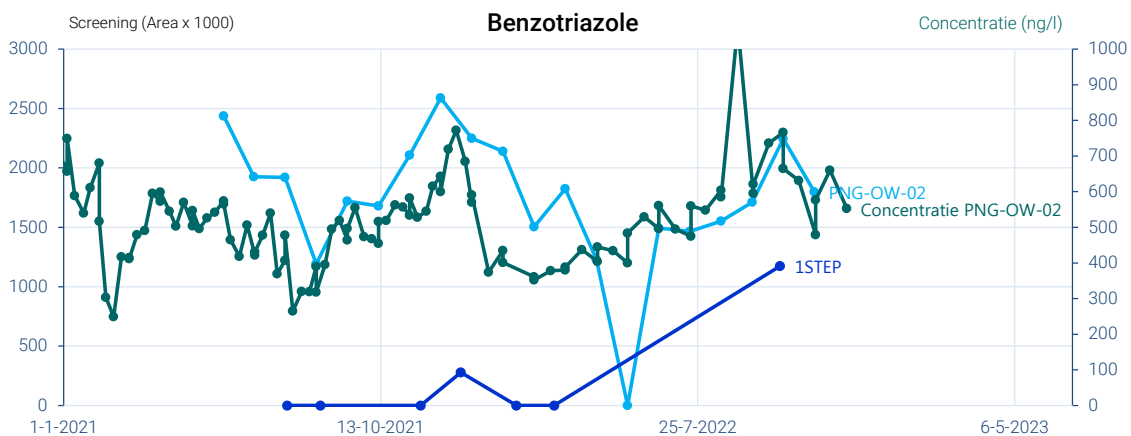
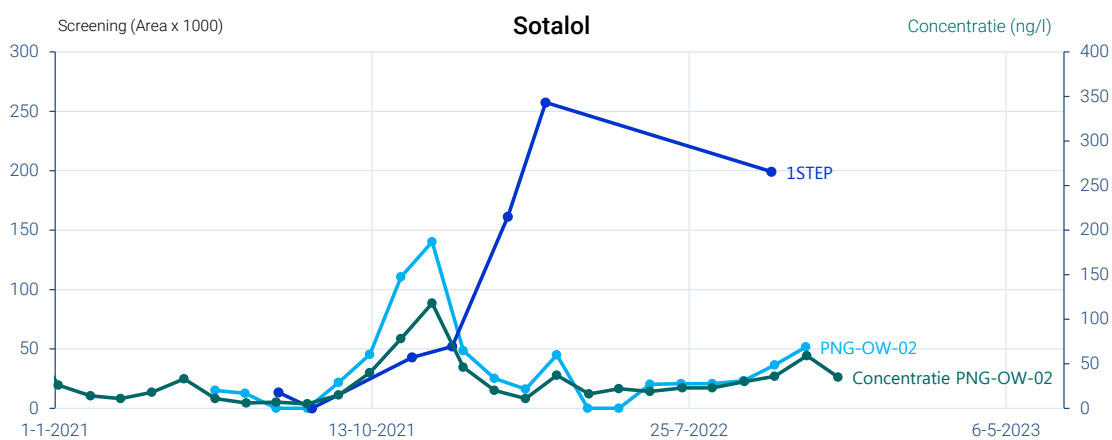
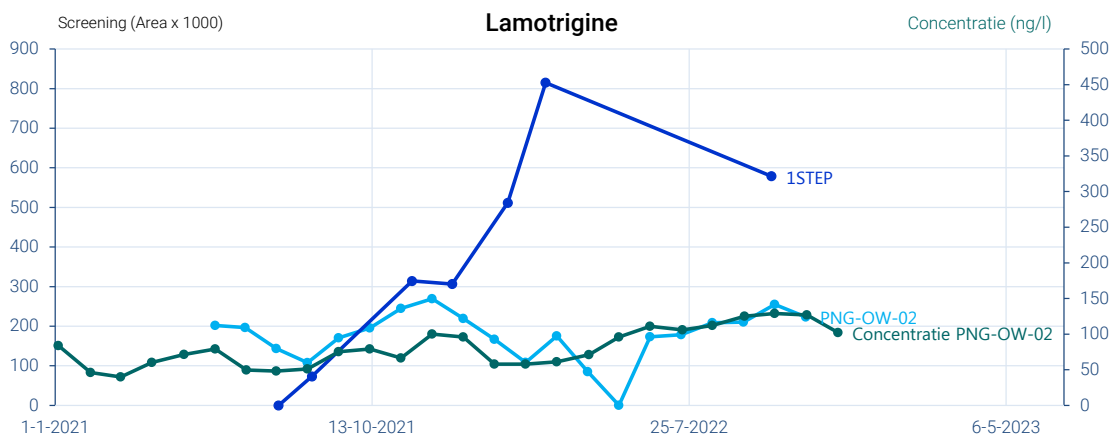
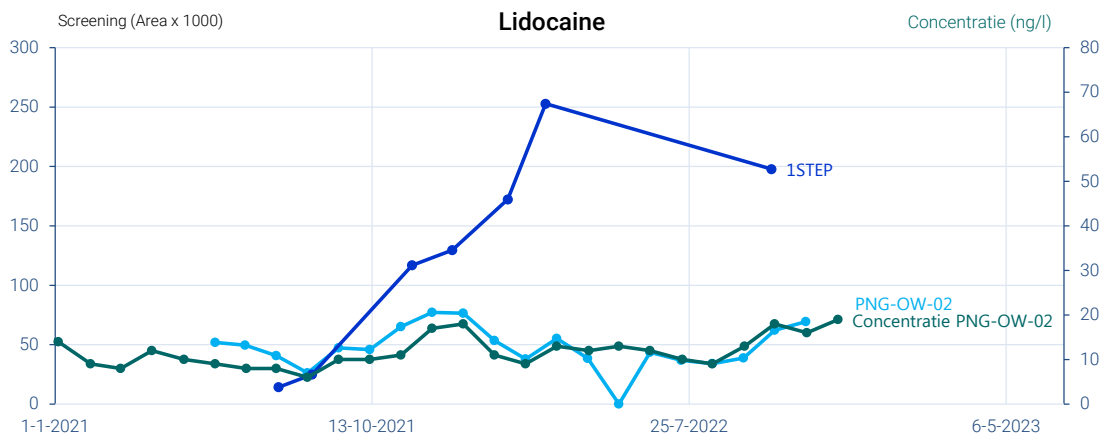
Concentratie Nieuwegein = ~250 ng/l

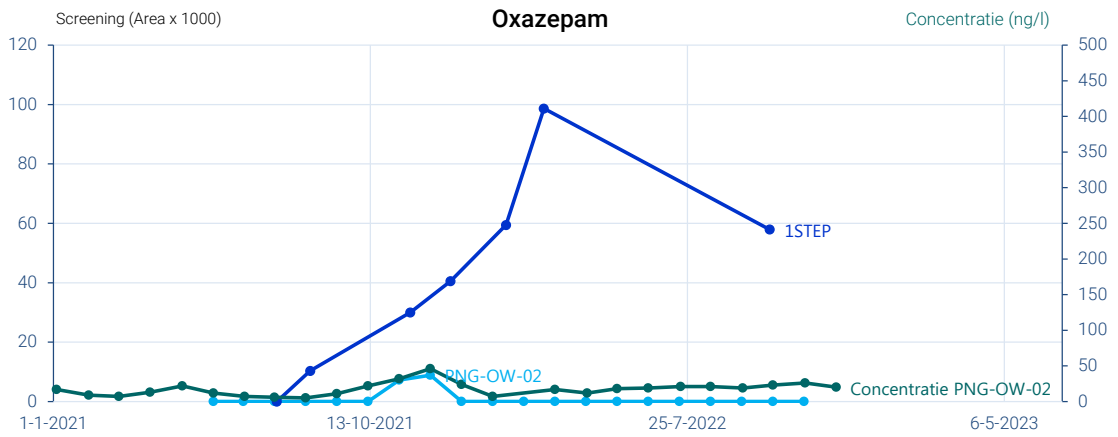
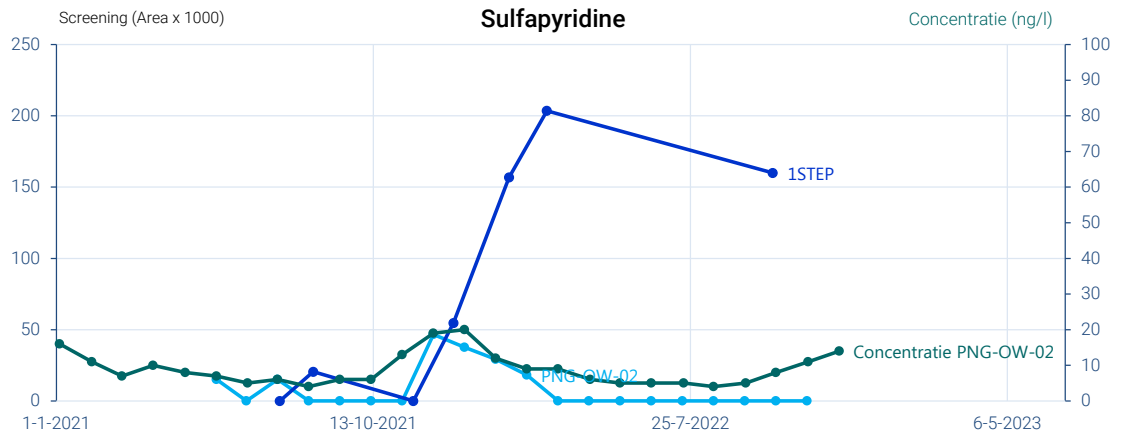
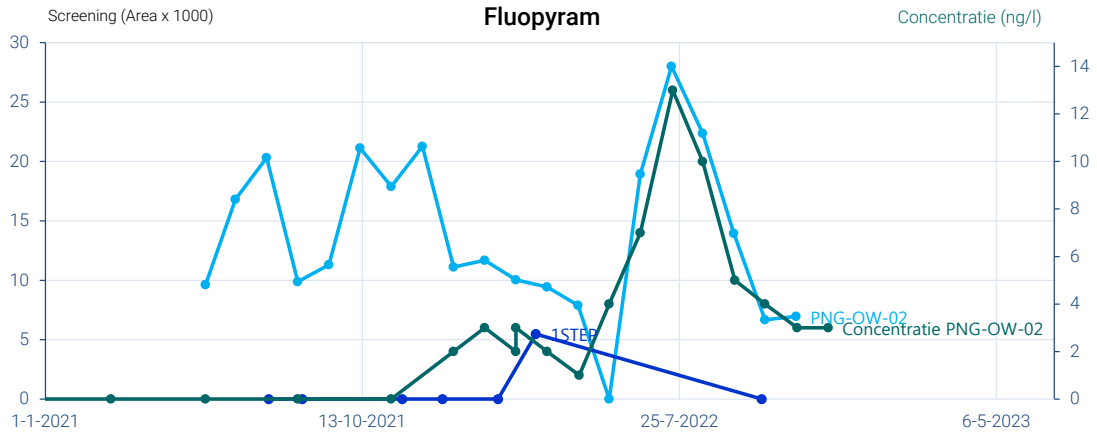
Schatting 1STEP-EFF = 0,16x zo hoog (6x zo laag)



Hieronder nog een paar voorbeelden:







BIJLAGE VII

REVISIE VAN DE RICHTLIJN STEDELIJK AFVALWATER VOOR DE PERIODE 2030-2040

Door de EU is een voorstel gedaan voor een revisie van de Richtlijn Stedelijk Afvalwater¹⁴. Hierin worden verwijderingsrendementen voorgesteld voor organische microverontreinigingen, die enigszins afwijken van de Nederlandse stoffen voor de bijdrageregeling voor demo's en het IPMV. Er is sprake van twee categorieën stoffen, zie tabel VII.1. In de revisie wordt gesteld dat rwzi's groter dan 100.000 i.e. moeten zijn voorzien van een aanvullende verwijdering voor 'micropollutants' en daarnaast kleinere zuiveringen met een capaciteit van 10.000-100.000 i.e. die lozen op gevoelig oppervlaktewater vanwege risico's voor de humane gezondheid of het (water)milieu. E.e.a. dient gerealiseerd te zijn in de periode 2030-2035 voor rwzi's groter dan 100.000 i.e. en uiterlijk in 2040 voor kleinere rwzi's.

TABEL VII.1 DE STOFFENLIJST VAN DE VOORGESTELDE NIEUWE EUROPESE RICHTLIJN STEDELIJK AFVALWATER IN VERGELIJKING MET DE NEDERLANDSE 7 VAN DE 11 GIDSSTOFFEN

Categorie 1 EU	Categorie 2 EU	Gidsstoffen NL
amisulpride	benzotriazool	carbamazepine
carbamazepine	candesartan	diclofenac
citalopram	irbesartan	hydrochloorthiazide
clarithromycine	som 4- en 5-methyl-1H-benzotriazol	metoprolol
diclofenac		venlafaxine
hydrochloorthiazide		1,2,3-benzotriazool
metoprolol		irbesartan
venlafaxine		som 4- en 5-methyl-1H-benzotriazol
		gabapentine
		sotalol
		thrimethoprim

Het verwijderingspercentage moet conform de nieuwe concept Europese Richtlijn Stedelijk Afvalwater berekend worden over tenminste 6 van de 12 stoffen. Hierbij dient de verhouding tussen stoffen uit Categorie 1 en Categorie 2 altijd 2:1 te zijn. Hiermee zijn de volgende combinaties mogelijk:

- 6 stoffen: 4 stoffen uit categorie 1 en 2 stoffen uit categorie 2
- 9 stoffen: 6 stoffen uit categorie 1 en 3 stoffen uit categorie 2
- 12 stoffen: 8 stoffen uit categorie 1 en 4 stoffen uit categorie 2

De verwijdering wordt conform het concept EU-voorstel berekend op basis van de gemiddelde verwijdering van de beschouwde stoffen in elk 24h- of 48h-monster op basis van concentraties. Het verwijderingsrendement dient minimaal 80 % te bedragen. Volgens de Nederlandse richtlijnen van het Ministerie van IenW dient het verwijderingsrendement berekend te worden over 7 van de 11 gidsstoffen. De verwijdering wordt berekend op dezelfde manier. Hierbij geldt een minimaal verwijderingsrendement in elk monster van 70 %.

¹⁴ Proposal for a revised Urban Wastewater Treatment Directive (europa.eu)

Op basis van de concept EU-gidsstoffen is een inschatting gemaakt van de verwijderingsrendementen die te behalen zijn met de referentietechnologieën ozonisatie, PACAS en Granulair Actief Koolfiltratie (GAK-filtratie) voor de standaard rwzi van het IPMV, zie tabel VII.2. Deze zijn gelijk voor de concept EU-gidsstoffen en de Nederlandse gidsstoffen voor de nageschakelde verwijderingsrendementen van ozonisatie en gak-filtratie. Voor de toepassing van PACAS betekent het voldoen aan de 80 % EU-norm dat de PAK-dosering naar verwachting verhoogd moet worden naar 20 mg/l in plaats van 15 mg/l. Voor alle referentie technologieën geldt dat de gekozen gidsstoffen anders zijn voor de EU-methode dan voor de Nederlandse methode.

Het aangenomen actiefslibrendement van de standaard rwzi kan voor de concept EU-gidsstoffen 40 % zijn, net zoals voor de Nederlandse gidsstoffen¹⁵. Dit is echter afhankelijk van in welke mate de concept EU-gidsstoffen daadwerkelijk voorkomen. De concept EU-gidsstoffen Amisulpride, Candesartan en Clarithromycine komen over het algemeen in onvoldoende mate voor in Nederlandse influenten en effluenten van rwzi's. Dit is ook de reden waarom deze niet zijn opgenomen als gidsstof in Nederland. De concept EU-gidsstof Citalopram komt wel voldoende voor, maar is afgefallen als Nederlandse gidsstof vanwege een mogelijk te hoog verwijderingsrendement door het actiefslib (>50 %)¹⁶. Voorgaande betekent niet dat de stoffen Amisulpride, Candesartan en Clarithromycine helemaal niet voorkomen in Nederlandse rwzi influenten en effluenten. Of dit het geval is hangt af van de specifieke rwzi.

De grotere spreiding in actiefslibrendementen op basis van de concept EU-gidsstoffen betekenen ook een grotere spreiding in overall verwijderingsrendementen over de rwzi (effluent rwzi ten opzichte van influent rwzi). Het 'EU actief slib rendement' is afhankelijk van de stoffen die aanwezig zijn in het influent van de rwzi en kan terugzakken naar 25 % in plaats van 40 % indien niet alle EU gidsstoffen aanwezig zijn. In tabel VII.2 is uitgegaan van gidsstoffen die voldoende aanwezig zijn in Nederlandse influenten en effluenten van rwzi's: Citalopram is wel meegenomen, Amisulpride, Candesartan en Clarithromycine niet. Dit betekent dat het actiefslibrendement 25-35 % bedraagt. Bij deze tegenvallende actiefslib rendementen is een nageschakeld rendement van 80 % onvoldoende om het overall rendement van 80% te behalen: het overall rendement zal dan circa 75 % bedragen.

In tabel VII.2 zijn de verwijderingsrendementen weergegeven op basis van de concept EU gidsstoffen en Nederlandse gidsstoffen voor de uitgewerkte standaard rwzi van 100.000 i.e. voor de referentietechnologieën ozonisatie, PACAS en Granulair Actief Kool (GAK) filtratie¹⁷ in vergelijking met de technologie in dit rapport. De informatie in deze tabel is gebaseerd op expert judgement en eerste resultaten van pilotinstallaties en actiefslibinstallaties in Nederland en dient daarom alleen als grove indicatie om het verschil tussen de concept EU-wetgeving en de Nederlandse richtlijnen te duiden en kunnen zeker niet als absolute getallen worden gebruikt.

15 Voor kenmerken van de standaard rwzi in het IPMV wordt verwezen naar Mulder, M., Berekening CO2 footprint en kosten voor vergaande verwijdering van micro's uit rwzi-afvalwater, versie 28 december 2022.

16 Bron: Mulder, M., Evaluatie Gidsstoffen - Ten behoeve van de bijdrageregeling 'Zuivering Medicijnresten' van het Ministerie van IenW en het InnovatieProgramma Microverontreinigingen uit RWZI-afvalwater van STOWA en het Ministerie van IenW, Definitieve versie 2, 9 juli 2021.

17 Op basis van expert judgement Mirabella Mulder – Mirabella Mulder Waste Water Management, 4 augustus 2023.

TABEL VII.2 VERWIJDERINGSRENDEMENTEN, BEREKEND VOLGENS DE VOORGESTELDE REKENREGELS VAN DE NIEUWE EUROPESE RICHTLIJN STEDELIJK AFVALWATER IN VERGELIJKING MET DE NEDERLANDSE SYSTEMATIEK CONFORM DE BIJDRAGEREGELING EN HET IPMV VANUIT HET MINISTERIE VAN IENW VOOR DE 7 VAN DE 11 GIDSSTOFFEN

	Ozonisatie	PACAS	Granulair Actief Kool (GAK)	O3-STEP
Instelling	0,7 g O ₃ /g DOC	15-20 mg PAK/l	EBCT (verblijftijd): 30 min; standtijd 6 maanden	0,4 g O ₃ /g DOC 35.000 bedvolumes EBCT 17 min
Nageschakeld verwijderingsrendement (%)	80-90 %	n.v.t.	80-90 %	>80 %*
Overall verwijderingsrendement (%) volgens rekenregels concept EU Richtlijn Stedelijk Afvalwater dd 26/10/2022 (6 van de 12 onderverdeeld in categorieën)	75-85 %	70-80 %	75-85 %	minimaal 75-80 %*
Gekozen gidsstoffen EU (6 van de 12; verhouding van 2:1 voor aantal stoffen uit categorie 1 ten opzichte van aantal stoffen uit categorie 2)	Benzotriazool, Carbamazepine Diclofenac, Citalopram, - Keuze tussen metoprolol of venlafaxine - Keuze tussen irbesartan of som 4,5-methyl benzotriazol	Benzotriazool, Som 4,5-methyl benzotriazol, Hydrochloor-thiazide, Metoprolol, Venlafaxine, Citalopram	Benzotriazool, Som 4,5-methyl benzotriazol, Hydrochloor-thiazide, Metoprolol, Venlafaxine, Citalopram	Cat. 1 altijd: - Carbamazepine Keuze uit cat. 1: - Metoprolol - Hydrochloor-thiazide - Diclofenac - Citalopram - Venlafaxine - Amisulpride** Cat. 2. Altijd: - Benzotriazol, - Som 4,5-methyl benzotriazol
Overall verwijderingsrendement (%) volgens rekenregels bijdrageregeling Ministerie IenW en IPMV (7 van de 11)	80-85 %	70-80 %	80-85 %	80 %*
Gekozen gidsstoffen NL (7 van de 11)	Carbamazepine, Diclofenac, Hydrochloor-thiazide, Sotalol, Metoprolol, Trimethoprim, Venlafaxine	Benzotriazool, Som 4,5-methyl benzotriazol, Hydrochloor-thiazide, Sotalol, Metoprolol, Trimethoprim, Venlafaxine	Benzotriazool, Som 4,5-methyl benzotriazol, Hydrochloor-thiazide, Sotalol, Metoprolol, Trimethoprim, Venlafaxine	Altijd: - Benzotriazool - Carbamazepine - Som 4,5-methyl benzotriazol - Sotalol Keuze uit: - Diclofenac - Hydrochloor-thiazide - Metoprolol - Trimethoprim - Venlafaxine

* Afhankelijk van regeneratiefrequentie van het GAK en de specifieke ozondosering is een hoger rendement haalbaar, echter veranderen dan ook kosten en CO₂-footprint. In de berekeningen in dit rapport is uitgegaan van een ozondosering van 0,4 g O₃/g DOC en 35.000 bedvolumes.

** Ook zonder de keuze van amisulpride scoort behaalt het O3-STEP filter nog een hoog verwijderingsrendement.