

Casestudy KIWK-Tox vergunningverlening

Kan SFT2 worden ingezet als instrument bij
vergunningverlening?
Kennis impuls waterkwaliteit (KIWK-programma)

1 april 2022



Contactpersonen

LEONARD OSTÉ
Deltares

HANS DE KOK
Aqualysis

ARJAN VERHOEFF
Waterschap Drentse Overijsselse
Delta

MILO DE BAAT
TESSA PRONK
KWR water research instituut

SANNE VAN DEN BERG
Wageningen Environmental
Research

TOON BOONEKAMP
Arcadis Nederland B.V.

T +31611348372
M +31611348372
E toon.boonekamp@arcadis.com

Arcadis Nederland B.V.
Postbus 220
3800 AE Amersfoort
Nederland

Samenvatting

Er is toenemende aandacht vanuit (Europees) waterkwaliteitsbeheer voor stoffen die vanuit (industriële) bedrijfsprocessen naar het oppervlaktewater worden geloosd. Betere monitoring en analysesystemen geven meer inzichten in de aanwezigheid van deze stoffen, maar de interpretatie vraagt meer kennis over de impact van deze en nieuwe (opkomende) stoffen. De inzet van de vernieuwde SleutelFactor Toxiciteit tool (SFT2 tool) kan hier mogelijk een goede bijdrage aan leveren. Deze praktijkcase kent een tweeledig doel:

1. Het in de praktijk uittesten van de beoordelingssystematiek en de webtools die binnen SFT2 zijn ontwikkeld.
2. Het toetsen van de inzet van de SFT2-instrumentarium op praktische bruikbaarheid bij vergunningverlening procedures

De casestudy is uitgevoerd door het effluent van drie bedrijven te bemonsteren en met de SFT2-tools te beoordelen. De deelnemende bedrijven zijn vanuit Waterschap Drentse Overijsselse Delta benaderd met het verzoek om deel te nemen aan dit onderzoek. Het betreft een bedrijf in vervorming- en oppervlaktebehandeling van metalen (Emballagebedrijf), een bedrijf in lijmen en coatings applicatie (Polymeerdispersiebedrijf) en een industriële wasserij; (Wasserij).

In deze casestudie is een aantal stappen gevolgd om tot het eindresultaat te komen:

- Naar de activiteiten van de geselecteerde bedrijven is deskresearch uitgevoerd.
- Op basis van de deskresearch is een diepte-interview met de bedrijven gehouden om in te schatten welke stoffen in het afvalwater zouden kunnen voorkomen.
- Op basis van stap 1 en 2 is een analysepakket vastgesteld en een keuze gemaakt voor de in te zetten bioassays.
- Om dit representatief uit te voeren is er een de bemonsteringsstrategie opgesteld.
- De bemonsteringen en analyses/bioassays zijn uitgevoerd.
- De resultaten zijn gerapporteerd en geïnterpreteerd met de in SFT2 ontwikkelde tools (chemietool en bioassaytool).

Het antwoord op de eerste onderzoeksvraag was dat de Sleutelfactor-2 (SFT2) tools, ontwikkeld in KIWK-TOX, op zichzelf goed bruikbaar waren: transparant, gebruikersvriendelijk. Wel hebben de instrumenten hun beperkingen en moeten resultaten met deskundigheid worden geïnterpreteerd. Verder zijn nog enkele verbeteringen voorgesteld (en deels al gerealiseerd). Hoewel het instrumentarium in de basis geschikt is, vraagt de inzet in vergunningverlening nog wel wat aanvullend werk. Zo is de beoordelingskader (dus hoe de resultaten worden geïnterpreteerd) nog niet geschikt voor de specifieke omstandigheden van indirecte lozingen. Met de huidige methodiek is het mogelijk om de (oorzaak van de) toxiciteit van een (individuele) afvalwaterstroom te duiden. Het is niet mogelijk om hiermee een inschatting te maken van de risico's voor het watersysteem of voor het goed functioneren van het zuiveringsproces van de RWZI.

Het antwoord op de tweede vraag is ingewikkelder: Het vernieuwen van vergunningen is een goed moment om met het bedrijf 'de balans op te maken': welke stoffen worden mogelijk geloosd? Waar zijn reducties mogelijk? Vooral als diagnostisch instrumentarium kan SFT2 een nuttige rol vervullen. Bioassays en chemische screening kunnen een indicatie geven van de toxiciteit en de stoffen in het algemeen. Ze kunnen helpen om te bepalen of het afvalwater toxisch is en welke stoffen dat mogelijk kunnen veroorzaken. De chemietool kan worden ingezet voor metalen (vallen buiten de screeningsmethoden) en voor stoffen die kwantitatief zijn bepaald, onder meer stoffen die in de vergunning worden genoemd (al bleek dat stoffen die door het bedrijven worden gebruikt in de tijd wijzigen).

Het rapport sluit af met een advies voor een zinvolle aanpak op basis van een stroomschema waarin de mate waarin informatie en analysetechnieken beschikbaar zijn, bepaalt welke activiteiten nuttig zijn.

Inhoudsopgave

Samenvatting	3
1 Inleiding	8
1.1 Achtergrond	8
1.2 Doel	8
1.3 Betrokken bedrijven	8
2 Onderzoeksopzet	9
2.1 Deskresearch	10
2.2 Interview	10
2.3 Bemonstering en analyses	10
2.4 Bioassays en stofscreening	12
2.5 Interpretatie SFT2 tools	13
2.5.1 Achtergrond beoordelingskader	13
2.5.2 Beoordelingskader oppervlaktewater	14
2.5.3 Beoordelingskader afvalwater	15
2.6 Rapportage	15
3 Casestudie	16
4 Bedrijfsbezoeken	17
4.1 Interviews	17
4.2 Bemonstering	17
4.3 Monstervoorbehandeling	18
4.3.1 Afzonderlijke monsters	18
4.3.2 Mengmonsters	18
4.4 Analyses	18
4.4.1 Analyses door Aqualysis	18
4.4.2 Analyses door Eurofins Omegam	18
4.4.3 Bio Detection Systems Bioassays	18
4.4.4 Analyses door Waterproef	19
4.4.5 Analyses door Het Waterlaboratorium	19

4.5	Stofscreening analysemethoden	19
4.5.1	Introductie stofscreening (Pieke, 2021)	19
4.5.2	Target screening	20
4.5.3	Non-Target Screening	20
5	Resultaten	21
5.1	Interviews & Bedrijfsbezoeken	21
5.2	Chemie	23
5.2.1	Resultaten analyses	23
5.2.2	Resultaten SFT2-tool chemie	25
5.2.2.1	Individuele monsters	25
5.2.2.2	Overall resultaat per bedrijf	26
5.3	Bioassays	27
5.3.1	Analyses	27
5.3.2	Resultaten SFT2 tool Bioassays	29
5.4	Target en Non-target screening	31
5.4.1	Target screening (TS)	31
5.4.2	Non Target Screening (NTS)	33
5.5	Kosten	33
6	Reflectie & discussie	35
6.1	Inzetbaarheid instrumentarium	35
6.2	Praktijkervaringen met de SFT2-tools	36
6.2.1	Chemietool	36
6.2.2	Bioassay tool	37
6.2.3	Evaluatie uitgevoerde activiteiten	38
7	Conclusies en aanbevelingen	39
7.1	Conclusies	39
7.1.1	Hoofdvragen	39
7.1.2	Conclusies per bedrijf	41
7.2	Aanbevelingen	42
7.2.1	Advies voor een geoptimaliseerde aanpak	42
8	Referenties	44

Bijlage A Overzicht vragen uit interview ronde	45
Bijlage B msPAF resultaten volgens de Chemietool	46
Colofon	47

1 Inleiding

1.1 Achtergrond

Er is toenemende aandacht vanuit (Europees) waterkwaliteitsbeheer voor stoffen die vanuit (industriële) bedrijfsprocessen naar het oppervlaktewater worden geloosd. Betere monitoring en analysesystemen geven meer inzichten in de aanwezigheid van deze stoffen, maar de interpretatie vraagt meer kennis over de impact van deze en nieuwe (opkomende) stoffen. Uit het overleg met diverse waterbeheerders bleek dat slechts een klein deel van de bedrijven direct loost op het oppervlaktewater. De meeste stoffen komen via het riool en de zuiveringsinstallatie naar het oppervlaktewater. Deze indirecte lozing wordt vergund via de Wet Algemene Bepalingen Omgevingswet en vergunningen worden afgegeven door gemeente en/of provincie. In die trajecten zijn de waterkwaliteitsbeheerders adviseur. Diverse waterbeheerders hebben aangegeven dat een eenvoudige tool wenselijk is om de impact van het bedrijfsafvalwater op de doelmatige werking van de zuivering en/of de waterkwaliteit van het oppervlaktewater te bepalen. De inzet van de vernieuwde SleutelFactor Toxiciteit tool (SFT2 tool) kan hier mogelijk een goede bijdrage aan leveren. Het kan ook een middel zijn om met bedrijven in gesprek te komen over de gevolgen van lozingen met toxische stoffen.

1.2 Doel

Deze praktijkcase kent een tweeledig doel:

3. Het in de praktijk uittesten van de beoordelingssystematiek en de webtools die binnen SFT2 zijn ontwikkeld.
4. Het toetsen van de inzet van de SFT2-instrumentarium op praktische bruikbaarheid bij vergunningverlening procedures en meer specifiek:
 - Is het duidelijk en betrouwbaar?
 - Als tool die ondersteuning geeft aan de adviseursrol van de waterbeheerder bij vergunningprocedures bij lozingen op het riool.
 - Als middel om beter inzicht te krijgen in bepaalde typen activiteiten voor wat betreft:
 - o Het prioriteren van risicovolle type bedrijfsactiviteiten om nader te beoordelen.
 - o Het prioriteren van de stoffen die bij zo'n activiteit horen.
 - o De effecten die worden waargenomen in het rioolwater van dergelijke bedrijven.
 - Als middel om in gesprek te komen met bedrijven over hun lozingen.

Tijdens het project ontstonden er aanvullende onderzoeksvragen vanuit de voorbereidende werkzaamheden om de SFT2-tool te kunnen gaan gebruiken. Deze vragen zijn met name gerelateerd aan monsternamen en analysemethoden. De volgende onderzoeksvragen zijn daarmee ook onderdeel geworden van deze studie:

- Kan met behulp van stofscreening meer inzicht worden verkregen in de soort en typering van stoffen die via het rioolwater geloosd worden?
 - o Op welke wijze kan Target Screening (TS) hier invulling aan geven?
 - o Op welke wijze kan Non Target Screening (NTS) hier invulling aan geven?
- Geeft het resultaat van de bioassay een beter passend resultaat als het monster is voorbehandeld met Solid Phase Extraction (SPE), of als er géén voorbehandeling heeft plaats gevonden?
 - o Bioassay reflectie conform de standaard voorbehandeling die toegepast wordt bij oppervlaktewateranalyses (water-extract).
 - o Bioassay reflectie met directe blootstelling aan het afvalwatermonster (water-direct).

1.3 Betrokken bedrijven

De deelnemende bedrijven zijn vanuit Waterschap Drentse Overijsselse Delta benaderd met het verzoek om deel te nemen aan dit onderzoek. De namen van de betrokken bedrijven zijn uit deze rapportage gehouden. Zij kunnen getypeerd worden met de volgende omschrijving:

1. Bedrijf in vervorming- en oppervlaktebehandeling van metalen; Emballagebedrijf (Tr).
2. Lijmen en coatings applicatie; Polymeerdispersie bedrijf (Sy).
3. Industriële wasserij; Wasserij (C1).

In hoofdstuk 3 is nader beschreven hoe deze bedrijven door het waterschap geselecteerd zijn.

2 Onderzoeksoepzet

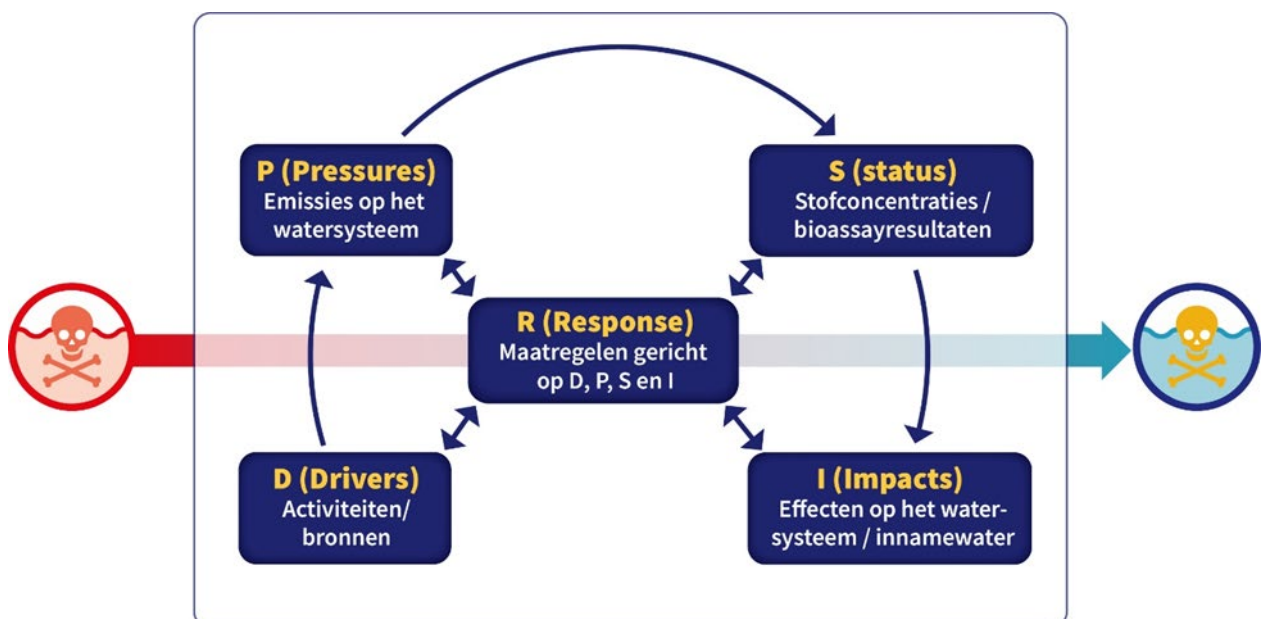
Het KIWK-TOX-project richt zich op het hele DPSIR-model (Drivers, Pressures, State, Impact en Response; Figuur 1), al zijn de belangrijkste tools binnen dit project (chemietool en interpretatie bioassay-basisset) vooral gericht op het vertalen van de Status (chemische of biologische meetdata) naar de Impact. In deze casestudy is echter het hele traject van belang. De metingen vinden plaats bij bedrijven (Drivers), die na zuivering in de RWZI een Pressure worden. De stap naar de Status vraagt specifieke informatie, zoals: welke stoffen er in het afvalwater zitten zodat een nuttig analyse pakket kan worden bepaald, hoe bemonsterd moet worden en welke voorbehandeling nodig is voordat de bioassays worden uitgevoerd.

Vooral voor de bemonstering van het bedrijfsafvalwater bij de deelnemende bedrijven zijn in deze casestudy 'eigen' keuzes gemaakt in vergelijking tot eerdere projectonderzoeken. Deze keuzes sluiten wel aan op de gebruikelijke aanpak van handhavers (NEN6600-1).

Voor het bioassayspoor is er een *standard operating procedure* (SOP) beschikbaar op de website, die ingaat op de verwerking van de ruwe monsters. De normale procedure omvat een extractie met behulp van vaste fase extractie (SPE), aangezien dit de meest gebruikte methode voor monsterextractie is voor zowel de chemische als biologische testmethoden uit de wetenschappelijke literatuur. Tijdens deze casestudy is geëxperimenteerd met het direct gebruiken van (gefiltreerde) afvalwatermonsters. Voordeel is dat je dan niet afhankelijk bent van de mate waarin stoffen aan SPE binden. Nadeel is dat er macroparameters (zouten, nutriënten, sulfide, ammonium) nog in het monster zitten die de bioassay kunnen beïnvloeden.

In deze casestudie is een aantal stappen gevolgd om tot het eindresultaat te komen:

1. Naar de activiteiten van de geselecteerde bedrijven is deskresearch uitgevoerd.
2. Op basis van de deskresearch is een diepte-interview met de bedrijven gehouden om in te schatten welke stoffen in het afvalwater zouden kunnen voorkomen.
3. Op basis van stap 1 en 2 is een analysepakket vastgesteld en een keuze gemaakt voor de in te zetten bioassays.
4. Om dit representatief uit te voeren is er een de bemonsteringsstrategie opgesteld.
5. De bemonsteringen en analyses/bioassays zijn uitgevoerd.
6. De resultaten zijn gerapporteerd en geïnterpreteerd met de in SFT2 ontwikkelde tools (chemietool en bioassaytool).



Figuur 1 Scope KIWK-TOX project; het DPSIR model

2.1 Deskresearch

Voor de geselecteerde bedrijven is via vergunningverlening informatie verzameld over stoffen die gebruikt en geloosd worden. Dat zijn bijvoorbeeld:

- Aanvragen, vergunningen en voorschriften voor de Waterwet, de Wet algemene bepalingen omgevingsrecht en het Activiteitenbesluit.
- Stof informatie zoals benodigd bij een ABM-toetsing (o.a. veiligheidsinformatiebladen).
- Tekeningen en procedures van de inrichting.

De verzamelde informatie geeft een eerste indicatief beeld van de mogelijke samenstelling van het afvalwater en bijbehorende (toxische) druk op het (afval)watersysteem. Om tot een goede analyse van de samenstelling van het afvalwater te komen dient inzicht te zijn in het lozingsprofiel van het bedrijf. Daarnaast kunnen in de tijd hulpstoffen of procedures gewijzigd zijn. Op basis van de deskresearch is een vragenlijst opgesteld voor het afnemen van interviews die de actualiteitstoets oplevert van de te onderzoeken lozing.

2.2 Interview

Uit de deskresearch is een basis vragenlijst ontwikkeld die bij ieder deelnemend bedrijf is ingezet. De vragenlijst is opgenomen in bijlage B. Via deze vragenlijst worden de volgende punten besproken:

1. Bedrijfsvoering:

- Generieke informatie over klanten, werktijden, (productie)processen.
- Onderscheidt tussen routinematige werkzaamheden en incidentele werkzaamheden.
- Stuurparameters voor het afvalwater/proces (o.a. pH, Temperatuur, Flow).
- Welke soort stoffen er in het afvalwater komen (metalen, chemicaliën, nutriënten).
- De eventuele behandel/zuiveringsstap voordat het afvalwater wordt geloosd op het riool.
- De in te zetten hulpstoffen en de actieve ingrediënten. Is de gedeelde lijst compleet en actueel.

2. Logistiek:

- De routes die het afvalwater naar het riool kan maken (aantal lozingspunten en soorten afvalwater op deze lozingspunten).
- Informatie ten behoeve van de meet- en bemonsteringsbezoeken (schakeltijden/bedrijfstijden lozing, representatief monsterpunt, toestemming voor het nemen van foto's, toegankelijkheid monsternamepunt)
- Toelichting over de bemonsteringscampagne.
- Contactpersoon voor de bemonsteringscampagne.

Het doel van de interviews is het verkrijgen van inzicht in het lozingspatroon zodat er een goede representatieve monstername kan plaats vinden. Daarnaast diende het interview informatie te geven over de in te zetten analyses om uiteindelijk de toxische druk van het afvalwater te kunnen bepalen.

2.3 Bemonstering en analyses

De meetdienst van Waterschap Drents Overijsselse Delta (WDODelta) heeft de meting en bemonstering uitgevoerd. De bemonstering sluit waar mogelijk aan bij de reguliere monstername door WDODelta conform NEN6600-1. Dat houdt in dat er bestaande bemonsteringskasten worden gebruikt of voor dit project bemonsteringskasten zijn geplaatst (zie Figuur 2). Bij ieder bedrijf is er een bemonsteringscampagne uitgevoerd van een volledige week (van woensdag tot woensdag). Daarin zijn volume proportionele etmaalmonsters genomen (wo./do., do./vr., ma./di., di./wo.) en een weekendverzamelmonster (vr./ma.). De etmaalverzamelmonsters zijn opgehaald op vrijdag, maandag en woensdag. Op deze dagen is er eveneens een steekmonster genomen voor analyse op vluchtige parameters en/of minerale olie.



Figuur 2 Bemonsteringskast bij een van de bedrijven.

De bemonsteringen zijn uitgevoerd tussen 9 juni en 1 juli 2021. De steekmonsters zijn kort na bemonstering geanalyseerd door Aqualysis. De overige monsters zijn vervolgens verwerkt (voorbehandeld) zodat deze geschikt werden voor de overige analyses in het kader van de input voor de SFT2-tool. De chemische analyses zijn door Aqualysis uitgevoerd, behalve de chemische screening (Het Waterlaboratorium) en de PFAS (Eurofins/OMEGAM). De CALUX-assays zijn door BDS uitgevoerd en overige bioassays door Waterproef. Details over de monsters en de monstervoorbehandeling zijn verder uitgewerkt in hoofdstuk 4.3.

De stoffen die worden geanalyseerd zijn deels voor alle bedrijven gelijk en bekend vanuit reguliere voorschriften voor heffingen en vergunningen. In de verzamelmonsters zijn dat:

- ammonium,
- BZV,
- chloride,
- CZV,
- debiet,
- pH,
- stikstof,
- sulfaat,
- temperatuur
- metalen.

In de steekmonsters zijn dat:

- minerale olie
- vluchtige verbindingen (PAKs, benzenen en gechloreerde/gebromeerde (korte) alkanen).

Daarnaast is er uit de verzamelmonsters een mengmonster gemaakt, dat voor alle bedrijven is geanalyseerd op PFAS. Voor C1 is dit mengmonster bovendien geanalyseerd op gewasbeschermingsmiddelen.

Voor de bioassays is gekozen voor de basisset aan analyses conform de laatste inzichten uit het SFT2 project (i.c. juni 2021). In december 2021 is specifiek voor de beoordeling van afvalwater een set met bioassays beschikbaar gekomen. Deze bestaat uit een basisset al dan niet aan te vullen met bioassays voor extra inzicht / bevestiging en/of bioassays met een meer experimenteel karakter. Hieronder is per gehanteerde bioassay aangegeven in welke categorie deze valt.

- Microtox, (basisset)
- Algengroei inhibitie (72h), (basisset)
- Daphnia immobilisatie (48h), (extra inzicht / bevestiging)
- Cytotox CALUX, (basisset)
- Era CALUX, (basisset)

Onze referentie: D10041533-v10 - Datum: 11 april 2022

- anti-AR CALUX, (extra inzicht / bevestiging)
- anti-PR CALUX, (niet opgenomen, correleert veelal met de anti-AR CALUX)
- Nrf2 CALUX, (basisset)
- PAH CALUX (AhR), (basisset)
- PXR CALUX. (extra inzicht / bevestiging)
- TTR CALUX (experimenteel)

Uit de categorie 'Experimenteel' is de TTR CALUX uitgevoerd. Deze assay geeft een indruk van het effect van PFAS op de schildklierreceptor (humaan toxiciteit). Deze assay is alleen uitgevoerd op het extract en niet op het mengmonster.

Met deze aangevulde basisset is getracht een breed spectrum aan effecten te kunnen detecteren op een zo effectief mogelijke manier (tijd, geld, menskracht). Zie ook hoofdstuk 5.

Twee bioassays die in december 2021 zijn geormerkt als 'extra inzicht/bevestiging' ontbreken, omdat deze in juni 2021 nog niet in beeld waren. Dit betreffen

- GR CALUX
- PPARy CALUX

De hierboven gepresenteerde set dekt een groot spectrum van verwachte stoffen en reacties vanuit biologie. Deze staan beschreven in het achtergronddocument basisset bioassays op de website van de SFT2, die op een later moment toegankelijk zal worden.

2.4 Bioassays en stofscreening

In deze casestudy zijn de bioassays zowel op het mengmonster zelf van ieder bedrijf uitgevoerd, als op een extract van het mengmonster. Dit was daarmee een andere benadering dan bij eerdere projecten (meestal gericht op oppervlaktewater). De wens om twee methoden toe te passen kwam vanuit dit project.

Extractie betekent dat in een monster (of in het veld) een volume water wordt geëxtraheerd met behulp van een sampler. In het veld vaak een passieve sampler, die langzaam stoffen opneemt en iets zegt over de tijd geïntegreerde concentraties. In het lab, zoals hier het geval was, wordt meestal 'Solid Phase Extraction' (SPE) gebruikt als extractiemethode, waarmee (bijna) alle verontreiniging in een watervolume (bijvoorbeeld 1 liter) wordt gebonden aan de sampler. Vervolgens wordt de verontreiniging uit de sampler overgebracht in een standaardoplossing die wordt toegepast op de bioassay. Deze analysemethode is in het rapport aangeduid als 'water-extract'.

In de directe toepassing wordt het mengmonster direct toegepast op de bioassay. Deze analysemethode is in dit rapport aangeduid als 'water-direct'. Hiermee kan het effect van het water op de zuivering inclusief componenten die niet meekomen bij de extractie, zoals metalen, getest worden. Als monsters direct worden gebruikt voor een bioassay moet wel rekening gehouden worden met het feit dat het monster ook componenten (DOC, nutriënten) bevatten, die mogelijk verstorend zouden kunnen zijn voor de bioassays. Daarom zijn alle ruwe monsters gefiltreerd. Het filteren over 0,2 µm waarbij ook bacteriën weg gefilterd zouden kunnen worden bleek in de praktijk niet haalbaar, daarom is er een filter van 0,45 µm gebruikt. De *in vitro* bioassays zijn zowel op de gangbare manier via extractie uitgevoerd als op de gefiltreerde mengmonsters, met uitzondering van de PAH CALUX en de TTR CALUX. Deze laatste zijn alleen na extractie uitgevoerd (zie noot). De *in vivo* bioassays (Microtox, Algengroei inhibitie (72h), Daphnia immobilisatie) zijn alleen uitgevoerd op de gefiltreerde mengmonsters en dus niet via extractie.

NOOT: CALUX bioassays. Na extractie komt een geconcentreerd extract in Dimethylsulfoxide (DMSO) beschikbaar, dat samengevoegd wordt met in water opgelost medium en met de cellijn. Bij het direct toepassen van het afvalwater is geen sprake van concentreren en zou in de bioassay een te grote hoeveelheid water ingebracht moeten worden in vergelijking met het DMSO-concentraat. Dit is bij de CALUX bioassays ondervangen door het medium in gevriesdroogde vorm toe te voegen aan het te onderzoeken water. Voor de meeste CALUX bioassays was dit uitvoerbaar, echter niet voor de PAH CALUX en de TTR CALUX vanwege onder meer een afwijkend medium.

Het project richt zich op het verkrijgen van inzicht in de samenstelling van industrieel afvalwater en de toxische last. Uit de interviews en bedrijfsbezoeken kwam beperkte informatie naar voren waardoor het selecteren van de juiste analyses erg bemoeilijkt werd. Om een beeld te krijgen hoe goed de gekozen analyses aansloten op de daadwerkelijke samenstelling van het afvalwater is er in dit onderzoek ook een samenstellingsanalyse gemaakt met behulp van een brede analytische screeningsmethoden. Deze screeningsanalyses zijn uitgevoerd door Het Waterlaboratorium (Pieke, 2021). Er zijn twee screeningstechnieken toegepast:

- Target screening (TS),
- Non-target screening (NTS).

Met de target screeningsanalyse worden massaspectra en retentietijden vergeleken met een database van eerder gemeten stoffen. De kruisvergelijking tussen de database en actuele screeningsdata levert een lijst op van teruggevonden stoffen in het monster.

Met Non-Target Screening (NTS) worden alle meetbare stofsignalen in het monster opgenomen maar niet geïdentificeerd als dusdanige stoffen. Met NTS wordt er dus een volledig blinde benadering van data op nagehouden: elke signaal dat voldoet aan een aantal basiscriteria wordt opgeslagen onafhankelijk of het signaal geïdentificeerd kan worden als een bekende stof of niet. Door beide screeningsresultaten over elkaar heen te leggen wordt duidelijk hoeveel verschillende stoffen er in het onderzochte monster te vinden zijn en welke van deze stoffen reeds bekend zijn in algemeen toegankelijke stofdatabases. Als beide resultaten (vrijwel) gelijk zijn geeft dat een maat voor de betrouwbaarheid van het uitgevoerde stofonderzoek. Bij grote afwijkingen (veel onbekende stoffen) zal er eventueel verdiepende analyse moeten plaatsvinden om de stoffen en stoffeigenschappen te deduceren om uiteindelijk een uitspraak te kunnen doen over de impact van het water waar het monster van genomen is.

2.5 Interpretatie SFT2 tools

2.5.1 Achtergrond beoordelingskader

De SFT2 tool kent beoordelingskaders voor oppervlaktewater, drinkwater en afvalwater. In deze praktijkcase gaat het om het testen van de bruikbaarheid voor het beoordelen van de risico's van (typen) afvalwater voor het oppervlaktewater (ecologie) en voor de doelmatige werking van de RWZI. Hiervoor zijn zowel het beoordelingskader voor oppervlaktewater als afvalwater ingezet.

De toepassing voor de toxische druk naar oppervlaktewater is hier aan de bronkant ingezet door de potentiële bijdrage van specifieke lozingen op de risico's voor de waterkwaliteit in te schatten. Het is nog niet eerder toegepast als hulpmiddel voor het bepalen van mogelijke effecten op de biologie van de communale afvalwaterzuiveringsinstallaties. Tijdens dit onderzoek is ook bekeken of de resultaten een indicatie geven van mogelijke (negatieve) effecten op de werking van communale zuiveringen op basis van actief slibsystemen.

De beoordeling van de toxiciteit van het afvalwater zelf is tevens nieuw ontwikkeld en nog niet eerder toegepast.

Binnen SFT2 zijn twee sporen ontwikkeld:

1. Het chemiespoor,
2. Het bioassayspoor.

In deze casestudy worden beide sporen uitgevoerd. De resultaten van de chemische analyses worden in het juiste format gezet en vervolgens met de chemietool omgerekend in toxische druk per stof. Deze chemische druk wordt weergegeven in Potentieel Aangetaste Fractie (PAF) en toxische druk van het mengsel (msPAF). Toxische druk kan op twee manier worden berekend:

- Op basis van langdurige blootstelling van (meestal) lagere concentraties. Er wordt dan gekeken naar het niveau waarop net geen effecten optreden. Deze msPAF wordt aangeduid als msPAF_{NOEC} of msPAF_{chronisch}.

Onze referentie: D10041533-v10 - Datum: 11 april 2022

- Op basis van kortdurende blootstelling van (meestal) hogere concentraties. Er wordt dan gekeken naar het niveau waarop 50% van de testorganismen effecten ondervinden (vaak sterfte). Deze msPAF wordt aangeduid als msPAF_{EC50} of msPAF_{acuut}.

2.5.2 Beoordelingskader oppervlaktewater

Chemiespoor

Er is een instructie beschikbaar en een voorbeeld-invoerbestand vanuit de ontwikkelaars van de tool. Via een eigen website (www.sleutelfactortoxiciteit.nl) kan ook de tool worden gedownload. De scores kunnen vertaald worden naar een oordeel; slecht-onvoldoende-matig-goed-zeer goed (zie Figuur 3).

Let wel, zoals eerder aangegeven gelden deze scores voor de beoordeling van de risico's voor oppervlaktewater en niet voor afvalwater. Voor lozingen op het riool geldt dat er nog menging met ander afvalwater, verdunning en zuivering plaatsvindt voordat het wordt geloosd op het oppervlaktewater waar opnieuw verdunning en menging plaatsvindt.

Chemische verontreinigingsklassen	Geen	Gering	Matig	Sterk	Zeer sterk
Grenswaarden toxische druk (msPAF)	msPAF-NOEC < 0,005	msPAF-NOEC < 0,05	msPAF-NOEC > 0,05 msPAF-EC50 < 0,005	0,005 < msPAF-EC50 < 0,1	msPAF-EC50 > 0,1
In woorden	Begin van hinder bij maximaal 1 op de 200 soorten	Begin van hinder bij maximaal 1 op de 20 soorten	Effecten bij maximaal 1 op 200 soorten	Effecten bij maximaal 1 op 10 soorten	Effecten bij meer dan 1 op 10 soorten

Figuur 3: Indeling resultaat categorieën SFT2 -tool chemiespoor

Bioassayspoor

Ook de bioassay-resultaten kunnen worden omgezet in een vijfkleuren-oordeel. Tabel 2-1 toont de categorisering overeenkomstig de chemie-tool. Bij de bioassay categorisering is aangesloten bij de kaderrichtlijn water waterkwaliteitscategorieën. Daarmee sluit deze methoden aan bij de bekende toetsingsmethoden die waterkwaliteit vergunningverleners kennen; KRW, emissie-immissietoets en de stoftoets conform Algemene BeoordelingsMethodiek stoffen (ABM, waar onder meer stoftoetsing op toxiciteit plaats vindt).

De grens tussen KRW-bescherming en KRW-herstel is een effect-sigitaalwaarde (ESW). Deze zijn voor ecologische waterkwaliteit waar mogelijk afgeleid van 'species sensitivity distributions' (SSD). In analogie met de msPAF noemen we dit 'effect methode Potentieel Aangetaste Fractie' (emPAF) waarbij 'fractie' staat voor de fractie soorten organismen en 'aangetast' staat voor nadelige effecten. Deze ESW voor oppervlaktewater is gezet op een waarde van de bioassay waarbij 5% ofwel 1 op de 20 soorten potentieel aangetast wordt (emPAF 5%). Voor bioassays waar dit niet mogelijk was zijn de kleuren vastgesteld op basis van afstand tot de ESW.

Tabel 2-1: Indeling resultaat categorieën SFT2 -tool bioassay-spoor voor bepaling van de oppervlaktewaterkwaliteit.

	KRW-bescherming		KRW-herstel		
Ecologische toestand / (drink) waterkwaliteit	Lage kans op toxiciteit	Geringe kans op toxiciteit	Matige kans op toxiciteit	Verhoogde kans op toxiciteit	Zeer hoge kans op toxiciteit
Technische grenswaarde indien SSD <u>niet</u> beschikbaar was	<0.2x ESW	0.2x ESW – ESW	≥ESW – 5x ESW	5x ESW – 10x ESW	>10x ESW
Technische grenswaarde indien SSD beschikbaar was	emPAF 0.00 – 0.025	emPAF 0.025-0.05	emPAF 0.05-0.10	emPAF 0.10-0.20	emPAF 0.20-1.00
Woordelijke grenswaarde indien SSD beschikbaar was	Begin van hinder bij maximaal 1 op 40 soorten	Begin van hinder bij maximaal 1 op 20 soorten	Begin van hinder bij maximaal 1 op 10 soorten	Begin van hinder bij maximaal 1 op 5 soorten	Begin van hinder bij meer dan 1 op 5 soorten

Voor de basisset bioassays is een interactieve tool ontwikkeld, waarmee aan de hand van de gemeten bioassay responses een bepaling van de chemische waterkwaliteit wordt gemaakt. Hiervoor worden de bioassay responsen gekoppeld aan het vijf-klassensysteem van de chemische waterkwaliteit, zoals ontwikkeld binnen een van de andere onderdelen van de SFT2. De gebruiker kan per locatie de resultaten van de basisset bioassays invoeren. De tool laat vervolgens direct een visuele weergave zien van de huidige chemische waterkwaliteit. De individuele bioassays kennen hun eigen specifieke toxische aangrijpingspunten en worden individueel getoetst. Daarnaast wordt een totaaloordeel bepaald op basis van het gemiddelde van de individuele scores (1-5 van blauw naar rood) waarbij iedere assay even zwaar weegt.

Voordeel van deze wijze van toetsing met bioassays is dat er niet vooraf het gehele chemische palet aan stoffen bekend moet zijn om de toxische druk te bepalen. Als er een impact wordt gesignaleerd dan kan vervolgens tot een oorzaaksanalyse worden overgegaan langs de chemische route. Door in dit project beide routes (bioassay en chemie) te volgen kan er bepaald worden op welke manier de resultaten elkaar aanvullen, waardoor er een bredere basis ontstaat voor de beoordeling van bedrijfsafvalwaterlozingen.

2.5.3 Beoordelingskader afvalwater

Voor afvalwater zijn er op dit moment geen ESW. Hier kan voorlopig worden gewerkt met 'risico-quotiënten', de respons van de bioassay gedeeld door de bijbehorende ESW voor oppervlaktewater. De quotiënten geven aan hoe ver de bioassay respons af ligt van een ESW. Hoe hoger de risico-quotiënten, hoe hoger het risico op toxiciteit van het afvalwater zelf. De risico-quotiënten kunnen worden opgeteld tot een enkele score. Als tussen locaties niet dezelfde hoeveelheid bioassays gedaan zijn, kunnen de risico-quotiënten gemiddeld worden. Het gevaar is wel dat zeer hoge scores de totaal-score beïnvloeden. Ook de juistheid van de ESW wordt hierbij zeer belangrijk. Bioassays met een *te lage* ESW zullen disproportioneel gaan meewegen in een gemiddelde. Beoordeling van de individuele bioassays blijft daardoor belangrijker en inzichtelijker dan een op deze manier geaggregeerde score.

2.6 Rapportage

De voorliggende rapportage is een weergave van alle resultaten uit de onderzoeksstappen. Hoofdstuk 3 beschrijft de context van de casestudie. In Hoofdstuk 4 zijn de ervaringen uit de bedrijfsinterviews en bedrijfsbezoeken beschreven. Daarnaast is in dit hoofdstuk ook een toelichting gegeven op de uitgevoerde analyses. Hoofdstuk 5 geeft de resultaten van alle laboratorium onderzoeken en stofscreening waarna er kort gereflecteerd wordt op de ingezette middelen (kosten). Hoofdstuk 5 sluit af met een korte reflectie op de resultaten en discussie. Tenslotte presenteren we in Hoofdstuk 6 de ervaringen met het toepassen van de SFT2 tool. Het rapport sluit af met een hoofdstuk waarin de conclusies en aanbevelingen staan beschreven.

3 Casestudie

Bij de beoordeling van afvalwaterlozingen op de riolering wordt binnen de vergunningverlening getoetst op risico's voor de doelmatige werking van de RWZI (bescherming zuiveringsproces) én op de effecten voor de oppervlaktewaterkwaliteit. De afdeling Vergunningverlening en Handhaving van WDO Delta hanteert voor het toezicht veelal een risico gestuurde benadering. Daarbij wordt niet alleen gekeken naar type bedrijven maar ook naar type activiteiten of processen. Daarnaast wil het waterschap voor de aanpak van opkomende stoffen de bronaanpak versterken waarbij ook aandacht wordt gegeven aan de inzet van het vergunningeninstrumentarium. Hierbij is de wens om breder te kijken dan naar de bekende en eventueel specifiek vergunde stoffen. Vanuit risicosturing is het wenselijk om hierbij ook te kijken naar toxiciteit door mengsels van (onbekende) stoffen.

Voor deze casestudie is in eerste instantie gezocht naar een drietal activiteiten met lozing op het vuilwaterriool die binnen het Activiteitenbesluit zonder vergunning zijn toegestaan. Daarbij is vooral gezocht naar activiteiten waarbij (vrijwel) zeker meerdere chemische stoffen worden gebruikt die in een relatief constante stroom worden geloosd. Vervolgens diende hier bedrijven bij te worden gezocht waar het mogelijk is om op representatieve wijze de afvalwaterstroom te bemonsteren.

Binnen de activiteiten die onder het Activiteitenbesluit zijn gereguleerd zijn geen situaties gevonden waarin een breed scala aan stoffen verwacht mag worden. Onder de vergunde bedrijven bleek er echter wel sprake van meer risicovolle situaties waarin niet vergunde (onbekende) stoffen een mogelijk toxische bijdrage zouden kunnen leveren. Uit een zevental activiteiten zijn de volgende drie activiteiten met bijbehorende bedrijven geselecteerd:

1. Bedrijf in vervorming- en oppervlaktebehandeling van metalen; Emballagebedrijf.
2. Lijmen en coatings applicatie; Polymeerdispersie bedrijf.
3. Industriële wasserij; Wasserij.

4 Bedrijfsbezoeken

Het contact met de betrokken bedrijven is op twee manieren ingevuld:

1. Interviews. De kennisdrager over de waterstromen en algemeen over vergunningen binnen de betrokkenbedrijven is geïnterviewd. Het interview vond plaats via een digitale bijeenkomst en had tot doel om inzicht te krijgen in de werkwijze, processen en de interactie van deze processen met de toegepaste grond- en hulpstoffen naar het afvalwater toe.
2. Meting, bemonstering en analyse. Vanuit het Waterschap WDODelta bestaat er reeds contact met de betrokken bedrijven. Vanuit deze contacten is er bij ieder bedrijf een zogenaamde meetweek uitgevoerd. Doel van deze meetweek was het verzamelen van data van het geloosde bedrijfsafvalwater. De bemonstering is uitgevoerd op zodanige wijze dat dit zowel de chemische als de biologische analyses ondersteunde. Vanuit het waterschap zijn de bezoeken gecoördineerd en uitgevoerd.

4.1 Interviews

De interviews zijn bij alle drie de bedrijven open en constructief verlopen. Na toelichting over het project is er aan de hand van een standaard interviewopzet het gesprek gevoerd.

Vanuit deze interviews bleek in sommige gevallen dat niet de meest actuele stofinformatie was gedeeld en dat sommigen hulpstoffen waren komen te vervallen of waren vervangen. Daarnaast werd ook duidelijk waar eventuele afvalstoffen vandaan kwamen en in hoeverre het bedrijf daar vanuit haar processen invloed op had. Vanuit deze informatie is de analyselijst samengesteld en zijn de in te zetten chemische analyses en bioassays bepaald.

Resultaten uit deze interviews aangaande inzichten en verschillen in inzichten in stoffen en mogelijke analyses zijn verder uitgewerkt in Hoofdstuk 5.

4.2 Bemonstering

De bemonsteringsinspanning bestaat uit drie stappen:

1. Inventarisatie van de lokale situatie.
2. Opstellen bemonsteringsapparatuur en uitvoeren meetweek.
3. Afbreken bemonsteringsapparatuur en aanleveren monsters aan laboratoria.

De drie deelnemende bedrijven zijn ieder afzonderlijk bezocht voordat bemonstering ging plaats vinden. Doel van dit bezoek is te beoordelen of het beoogde monstername punt geschikt is voor representatieve monstername. Er zijn geen bioassays geplaatst bij de bedrijven. Deze zijn ingezet bij de betrokken laboratoria met de verschillende monsters van de bedrijven.

Bij sommige bedrijven is er een permanente bemonsteringsopstelling reeds aanwezig voor het monitoren en naleven van de vergunning en de heffing. Tijdens het bedrijfsbezoek is deze opstelling gecontroleerd aan de voorwaarde voor het kunnen uitvoeren van goede representatieve monstername. Bij die bedrijven die een eigen opstelling hebben kon deze ook ingezet worden voor dit onderzoek.

Vervolgens heeft de meetploeg van het waterschap bij alle bedrijven de bemonstering geïnstalleerd (als dat er nog niet was) en in werking gezet. Gedurende een week is de bemonstering blijven draaien en zijn er controles op de werking uitgevoerd. In deze periode zijn tevens steekmonsters genomen zodat er ook monsters beschikbaar kwamen die geschikt zijn voor parameters van een meer vluchtige aard. De eventueel instabiele monsters zijn zo snel mogelijk na monstername aan het betreffende laboratorium aangeboden. Nadat de meetweek was afgelopen zijn de installaties afgebroken (voor zover van toepassing) en zijn alle nog te verzenden monsters naar de verschillende laboratoria verstuurd.

4.3 Monstervoorbehandeling

4.3.1 Afzonderlijke monsters

Debiet proportionele monsters (24 uur of weekeinde) zijn zonder voorbehandeling (mengen of filtreren) in analyse genomen. Ook de steekmonsters zijn zonder voorbehandeling (mengen of filtreren) in analyse genomen.

4.3.2 Mengmonsters

Afhankelijk van de analyses zijn monsters gemengd en eventueel gefiltreerd. Wanneer er is gefiltreerd, was dit over een 70 mm glasfiber filter 0,45 µm. Filtratie over 0,22 µm (zoals oorspronkelijk beoogd is bij dit type analyses), is niet haalbaar geacht gegeven de aard van de monsters (afvalwater i.p.v. oppervlaktewater). De filtratie over het fijnere filter wordt toegepast om ook bacteriën te verwijderen. Dit ging niet doordat het eerste filter met groter poriemaat al moeilijk verliep en dus is afgezien van een tweede filtratiestap.

Voor alle drie de locaties zijn 5 monsters gemengd. De mengverhouding is bepaald op basis van het debiet.

Voor een deel van de onderzoeken is ook een blanco meegenomen. Dit betrof een water van demi-wateropstelling met nabehandeling voor HPLC-water kwaliteit. Dit water is ongefilterd of na filtratie verpakt in dezelfde monsterflessen als de monsters. De blanco geeft een indruk van mogelijke contaminatie vanuit materialen en laboratoriumomgeving bij mengen en eventueel filtreren. Contaminatie die geïntroduceerd wordt bij monsterneming of bij het analyserend laboratorium is hierin niet specifiek vervat.

Enkele algemene analyses zijn uitgevoerd, vooral bedoeld als matrix/monster-informatie voor de uit te voeren bioassays. Dit zijn: geleidbaarheid, pH, opgelost zuurstof, ammonium.

De volgende paragrafen lichten de activiteiten per laboratorium toe. Hierin is aangegeven hoeveel monster er is aangeleverd en of dit gefiltreerd of ongefilterd mengmonster betrof. Eventuele monstervoorbehandeling door het uitvoerende laboratorium is vermeld waar dit bekend is.

4.4 Analyses

4.4.1 Analyses door Aqualysis

Geleidbaarheid, pH, opgelost zuurstof, ammonium, metalen, gewasbeschermingsmiddelen, olie en vluchtige organische verbindingen.

De testen zijn uitgevoerd op een mengmonster, gefiltreerd over een filter met poriegrootte 0,45 µm. Monsterflessen per test zijn gekoeld en volledig afgevuuld aangeleverd.

4.4.2 Analyses door Eurofins Omegam

Water direct: PFAS -chemie.

De testen zijn uitgevoerd op een mengmonster, 250 ml, ongefilterd. Monsterfles is specifiek geschikt voor standaard PFAS-analyse in afvalwater.

Tevens is de blanco ongefilterd water geanalyseerd.

Monsterflessen zijn gekoeld en volledig afgevuuld aangeleverd.

4.4.3 Bio Detection Systems Bioassays

Water-direct: Era CALUX; Nrf2 CALUX; anti-AR CALUX; PXR CALUX; anti-PR CALUX; Cytotox CALUX

De testen zijn uitgevoerd op een mengmonster, 10 ml, gefiltreerd over een filter met poriegrootte 0,45 µm. Tevens is de blanco gefiltreerd water geanalyseerd.

Monsterflessen zijn ingevroren en ongeveer voor de helft gevuld aangeleverd.

Water-extract: Era CALUX; Nrf2 CALUX; anti-AR CALUX; PXR CALUX; anti-PR CALUX; Cytotox CALUX.

De testen zijn uitgevoerd op een mengmonster, 500 ml, gefiltreerd over een filter met poriegrootte 0,45 um.

Monstervoorbehandeling BDS: sample Oasis SPE extractions.

Tevens is de blanco gefiltreerd water geanalyseerd.

Monsterflessen zijn ingevroren en ongeveer voor de helft gevuld aangeleverd.

Water-extract: PAH CALUX

De testen zijn uitgevoerd op een mengmonster, 500 ml, gefiltreerd over een filter met poriegrootte 0,45 um. Monstervoorbehandeling BDS: sample Oasis SPE extractions.

Tevens is de blanco gefiltreerd water geanalyseerd.

Monsterflessen zijn ingevroren en ongeveer voor de helft gevuld aangeleverd.

Water-extract: TTR CALUX

De testen zijn uitgevoerd op een mengmonster, 500 ml, ongefiltreerd. Monsterflessen specifiek geschikt voor PFAS -analyse (tweemaal 250 ml) zijn gebruikt, zoals ook bij de chemische analyse van PFAS.

Monstervoorbehandeling BDS: sample Wax SPE extractions.

Tevens is de blanco ongefiltreerd water geanalyseerd.

Monsterflessen zijn gekoeld en volledig afgevuurd aangeleverd.

4.4.4 Analyses door Waterproof

In vivo Bioassays

Niet geëxtraheerd monster ('water direct'): Algen groeiremmingstest in water; Bacterie luminiscieremmingsstest in water en Daphnia immobiliteitstest in water.

De drie testen zijn uitgevoerd op twee duplo mengmonsters, 50-100 ml, gefiltreerd over een filter met poriegrootte 0,45 um.

Monsterflessen zijn ingevroren en ongeveer voor de helft gevuld aangeleverd.

4.4.5 Analyses door Het Waterlaboratorium

Het onderzoek is uitgevoerd op een mengmonster, 100 ml, gefiltreerd.

Tevens is de 'blanco gefiltreerd water' geanalyseerd.

Monsterflessen zijn ingevroren en ongeveer voor de helft gevuld aangeleverd.

4.5 Stofscreening analysemethoden

4.5.1 Introductie stofscreening (Pieke, 2021)

Zoals eerder aangegeven in hoofdstuk 2 is in dit onderzoek getracht om de informatie uit de interviews en bedrijfsbezoeken over de samenstelling van het afvalwater nader aan te vullen met een brede stofscreeningsmethoden. Het betreft hier twee analysemethoden:

1. Targeted screening (TS),
2. Non-Target Screening (NTS) en Identificatie bekende stoffen in NTS data.

De screeningsanalyse is uitgevoerd met vloeistofchromatografie (LC) in combinatie met hoge resolutie massaspectrometrie (HRMS). Voor detectie en bepaling van accurate massa werd gebruik van een Quadropole Time-of-Flight (QTOF) instrument. Voor de vloeistofchromatografie werd gebruik gemaakt van een geoptimaliseerde scheiding voor een breed scala aan stoffen.

Een screening bestaat uit drie delen:

- Eerst worden organische stoffen in een watermonster gescheiden over een kolom door vloeistofchromatografie (UHPLC). Organische stoffen worden hierdoor gescheiden in de tijd: hoe slechter wateroplosbaar een stof is, des te langer deze erover doet om van de kolom af te komen.
- Daarna worden de gescheiden stoffen gemeten met een hoge-resolutie massaspectrometer. Dit is in een feite een zeer nauwkeurige weegschaal die de exacte massa (tot aan 4 tot 6 decimalen) nauwkeurig kan bepalen. Naast dat de massa van de stof wordt bepaald, wordt deze ook in stukken gebroken en alle stukken afzonderlijk gemeten. Doordat de combinatie van retentietijd, exacte massa's, en fragmenten van een stof redelijk uniek is, kan een stof geïdentificeerd worden.
- Uiteindelijk worden alle gegevens verwerkt, onderzocht en bekeken, afhankelijk van het type data verzameld in stap twee. Zo kan bijvoorbeeld de combinaties van massa en retentietijd vergeleken worden met een database. Ook kan het chromatogram onderzocht worden op onbekende pieken of stoffen.

4.5.2 Target screening

De Target screening (TS) is een positieve identificatie van stoffen; dat wil zeggen dat de belangrijkste uitspraak is of een stof wél in een monster is gevonden. De vergelijking met een uitgebreide database staat hier aan de grondslag. Deze screeningsdatabase bevat 2040 chemische stoffen, voornamelijk bestaande uit bestrijdingsmiddelen, geneesmiddelen, hormonen, zoetstoffen en biomoleculen. Dit houdt in dat per screeninganalyse de aan-/afwezigheid van 2040 stoffen simultaan getoetst wordt. TS is daardoor minder geschikt om de afwezigheid van een stof te bevestigen. Door de invloed van een matrix aan stoffen of door het ontbreken van de stof in de database is het niet eenduidig dat afwezigheid in de data gelijk staat aan afwezigheid in het monster.

Met de target screening worden stoffen positief geïdentificeerd en daarbij wordt een piekoppervlakte gegeven. De piekoppervlakte is een maat voor de concentratie en kan voor dezelfde stof vergeleken worden tussen monsterpunten. De absolute waarde van de piekoppervlakte is echter niet geschikt om stoffen onderling te vergelijken. Sommige stoffen reageren namelijk gevoeliger op de detectiemethode, waardoor twee stoffen met dezelfde absolute concentratie zeer verschillende piekoppervlakten geven.

4.5.3 Non-Target Screening

Met Non-Target Screening (NTS) worden alle meetbare stofsignalen in het monster opgenomen maar niet geïdentificeerd als dusdanige stoffen. Met NTS wordt er dus een volledig blinde benadering van data op nagehouden. Elk signaal dat voldoet aan een aantal basiscriteria wordt opgeslagen onafhankelijk of het signaal geïdentificeerd kan worden als een bekende stof of niet. Voor de monsters van de industriële wasserij, het emballage bedrijf en de monsterblanco (MOBL) zijn de analyses succesvol verlopen. Door het hoge gehalte PEG-polymeren kon het monster van het Polymeerdispersie bedrijf niet geanalyseerd worden met non-target screening zonder nadere voorbereiding, wat in de huidige analysegang niet mogelijk was.

Identificatie bekende stoffen in NTS -data.

Ondanks dat het niet mogelijk is om alle signalen in een NTS-analyse te identificeren, is het wel mogelijk om te kijken naar specifieke stoffen. In dat geval wordt de molecuulformule (m.a.w. de samenstelling) als uitgangspunt gebruikt. Hierbij wordt met name gekeken naar de accurate massa van een stof en wordt die exacte massa gezocht in de NTS-data. Voor het onderzoeken van deze monsters is een lijst van stoffen aangeleverd. Deze lijst is samengesteld uit Materiaal Safety Data Sheet (MSDS)-informatie waarop de belangrijkste componenten van de (hulp)stoffen staan vermeld. Dit levert een lijst op van 37 stoffen welke – gezien de complexiteit van NTS-data – geen complete lijst zal zijn van de gebruikte stoffen. Een andere vermelding hierbij is dat veel van de stoffen op MSDS-lijsten mengsels van stoffen of onzuivere stoffen zijn. Een vereiste om naar een stof te zoeken is dat er minimaal een eenduidige molecuulformule beschikbaar is. Uiteindelijk bleek het voor 15 producten mogelijk was om een duidelijke molecuulformule te achterhalen. Voor deze stoffen was het toetsen aan de NTS-data uiteindelijk mogelijk.

5 Resultaten

5.1 Interviews & Bedrijfsbezoeken

Doel van de interviews was tweeledig:

1. Verkrijgen van inzicht van de bedrijfsprocessen en bijbehorende afvalwatersamenstelling.
2. Verificatie van de in te zetten hulpstoffen op de locatie

Uit de interviews is duidelijk naar voren gekomen waar de lozingspunten zich bevinden en waar de representatieve monsternamen het beste kon plaats vinden. Geen van de bedrijven had meerdere lozingspunten voor het bedrijfsafvalwater wat de bemonstering een stuk eenvoudiger maakte. Door de open en transparante houding van de bedrijven is ook duidelijk geworden wat de oorsprong is van het afvalwater en de mogelijke stoffen die met het afvalwater geloosd worden. Bij twee van de drie bedrijven wordt het afvalwater eerst door een eigen afvalwaterzuivering behandeld alvorens het afvalwater geloosd wordt. Op basis van deze informatie kon er zeer goed bepaald worden wat de beste monsternamen locatie is bij ieder bedrijf en hoe de meetapparatuur ingesteld moest worden om een goed representatief monster te kunnen pakken.

Uit de interviews kwam eveneens naar voren dat er wijzigingen hadden plaats gevonden in de gebruikte hulpstoffen. Na de interviews zijn de veiligheidsinformatiebladen met het projectteam gedeeld. Toch bleek het lastig om op basis van deze stofinformatie een voldoende sluitend inzicht te krijgen voor het bepalen van de analysepakketten. De aangeleverde stof informatie gaf niet een 100% sluitende stofbalans. Daardoor was niet altijd zeker welke componenten in de hulpstoffen aanwezig waren. Daarnaast bracht de stofinformatie componenten naar voren waar geen analyseformat voor beschikbaar was. Het zorgde ervoor dat het bepalen van het juiste analysepakket niet eenvoudig was. Uiteindelijk is dan ook gekozen om een brede stofanalyse op de samenstelling van het afvalwater toe te passen. Zodat ook de representativiteit van de labanalyses en ingezette bioassays getoetst kon worden.

Vervolgens hebben de bedrijfsbezoeken plaats gevonden. In eerste instantie om het lozingspunt en meetpunt te inspecteren zodat er een goede meetopstelling geplaatst kon worden (of gebruik van gemaakt kon worden). Daarna stonden de bedrijfsbezoeken in het teken van de monsternamen. Onderstaand zijn de bevindingen per bedrijf kort beschreven:

Emballagebedrijf:

Het interview is gehouden met de QHSE-manager en een vaste adviseur van het bedrijf voor milieu- en veiligheidsthema's. Tijdens het interview zijn eerste de productieprocessen beschreven en tenslotte de afvalwaterzuivering die het bedrijf heeft. Deze voorziening en de afvalwatermonsternamen en analyse worden beheerd en uitgevoerd door IMD (externe partij gespecialiseerd op afvalwater).

Belangrijkste hulpstoffen die worden toegepast zijn dienstbaar aan het verwerken van blik. Daarnaast worden er conserveringsstappen uitgevoerd aan de producten waar ook hulpstoffen bij worden gebruikt. Kenmerkende hulpstoffen in het voorproces zijn oliën en vetten die nodig zijn om de vervormingsprocessen storingsvrij te laten verlopen. Voordat de deelproducten verder verwerkt worden tot het eindproduct vindt er eerst een reinigingsstap plaats. Hierbij worden de smeermiddelen verwijderd. Vervolgens worden bij het assembleren hulpstoffen toegepast ter conservering. Dit zijn coatings en lakken. De toegepaste hulpmiddelen zijn (aard)olie gebaseerde producten en bevatten vluchtige organische stoffen, zuren en alcoholen. Tenslotte worden bij de zuiveringsinstallatie eveneens hulpmiddelen toegepast. De afvalwaterzuivering is op basis van fysisch-chemische behandeling. Daarbij worden coagulanten en flocculanten toegepast. Om deze goed te laten werken dient het afvalwater op de juiste pH-waarde te worden gebracht, daarvoor wordt gebruik gemaakt van een zuur of base. De bindmiddelen zijn op basis van polymeren en/of ijzerzouten

Het bedrijf produceert voornamelijk voor de voedingsmiddelenindustrie. Dat betekent dat grond- en hulpstoffen aan voedselveiligheidsvoorwaarden moeten voldoen. Het wijzigen van een hulpstof of de samenstelling van een hulpstof mag niet zonder voorafgaand certificeringsproces. Pas na het verkrijgen van het certificaat van de klant, mag het worden ingezet.

De bemonstering is perfect verlopen tot aan het laatste etmaal. In dat etmaal was er een storing in het monsternamenapparaat. Bij dit bedrijf is gedurende de week 5 continuumsters verzameld en 3 steekmonsters.

Tijdens de bezoeken is er contact geweest met de beheerder van de aanwezige afvalwaterbehandelingsinstallatie. Daaruit bleek dat gedurende de bemonsteringsperiode een aantal maal buiten de zuiveringsinstallatie om geloosd is. De exacte reden voor deze handelswijze is niet gegeven. Dit gebeurt geregeld bij dit bedrijf en maakt onderdeel uit van de gesprekken met het bedrijf ten aanzien van de naleving van de vergunning. Voor de monsternamen maakt dit geen verschil. Het onbehandelde afvalwater loopt wel via de meetvoorziening en wordt daarmee ook mee bemonsterd. Omdat een dergelijke lozing geregeld plaats vindt is er daarmee ook sprake van een representatieve situatie.

Polymeerdispersiebedrijf:

Het interview is gehouden met de SHE-manager van het bedrijf en de technische dienstmedewerker verantwoordelijk voor de zuivering.

Bij dit bedrijf komen twee afvalwaterstromen vrij. Het afvalwater vanuit het eigen productieproces en het afvalwater dat ingezameld wordt bij de klanten die de producten gebruiken van dit bedrijf. Doel hiervan is zoveel mogelijk van dit type afvalwater centraal te verwerken. Voor het innemen en accepteren van afvalwater van derden heeft het bedrijf een acceptatie- en ontvangstprocedure. Het bedrijf produceert lijmen en coatings op latex basis. Daarnaast is er een productlijn die aansluit bij de trend om meer organische grondstoffen te gebruiken. Deze duurzame producten zijn gebaseerd op fenylacetaat.

Grondstoffen en restanten product komen vrij bij de reinigingsstappen in het productieproces. Al het afvalwater wordt dan ook eerst behandeld in een afvalwaterzuivering. Deze zuivering is gebaseerd op de fysisch – chemische verwijdering van afvalstoffen. Bij deze zuivering worden hulpstoffen toegepast om coagulatie en flocculatie te bevorderen en de juiste pH -waarde van het afvalwater te krijgen. Het gaat hier om ijzerzouten, polymeer en loog.

De bemonstering is ook hier goed verlopen. Tijdens de bemonsteringsperiode bleek wel dat het bedrijf niet dagelijks loost. De afvalwaterstromen op locatie worden allen verzameld in een buffer/egaliserietank waaruit de zuiveringsinstallatie wordt gevoed. Alleen als er voldoende water is om enkele uren achter elkaar te kunnen draaien wordt deze installatie aangezet. Dit is eens bevestigd in het interview maar niet tijdens de meetweek meegedeeld aan de uitvoerders van de metingen. Doordat er in de meetperiode ook geen aanbod was van hemelwater bleef soms lozing uit.

Om toch over voldoende monsters te beschikken is op deze locatie de bemonsteringsinstallatie langer aanwezig geweest.

Industriële wasserij:

Het interview met dit bedrijf is gevoerd met de verantwoordelijke voor milieu en veiligheid en het hoofd technische dienst.

De wasserij verwerkt was vanuit de regio. Met name afkomstig van verzorgingshuizen, verpleeghuizen en voedselindustrie. Het wasproces is een batch-gewijs proces dat 4 fasen doorloopt. Er zijn twee wasstraten. Een voor kleding en een voor platgoed. Daarnaast zijn er voor kwetsbaar wasgoed nog enkele losse wasmachines. De toegepaste hulpstoffen zijn voor alle wasstraten en wasmachines gelijk. Het verschil zit in de samenstelling van deze hulpstoffen per te verwerken wasgoed. De dosering van deze hulpmiddelen gebeurt automatisch op basis van een vooraf ingestelde receptuur. Het water dat wordt ingezet is onthard water. Dit gebeurt bij het bedrijf zelf. De laatste spoelgang wordt hergebruikt als eerste inwek. Het afvalwater wordt niet actief behandeld, maar de restwarmte wordt wel teruggewonnen met behulp van een warmtewisselaar. Voordat het afvalwater wordt geloosd komt het eerst in een buffervat, waarna het overloopt naar het riool. Hierdoor kunnen vaste deeltjes (o.a. zand) bezinken. Vervolgens passeert het afvalwater een soort hark/kam om vezels (pluis) tegen te houden die anders tot storingen (verstoppingen) in het riool kunnen leiden.

De hulpstoffen die in het wasproces worden ingezet zijn zoveel mogelijk biologisch afbreekbare stoffen. Daarnaast wordt continue gezocht naar hulpmiddelen die toegepast kunnen worden bij een lage temperatuur. Beide aandachtspunten zijn een vast onderdeel van het werkpakket van twee medewerkers van de afdeling inkoop.

Bemonstering is perfect verlopen. Geen storing of andere onvoorziene zaken. Alle geplande monsters konden hier worden genomen.

Tijdens de monstername week heeft het proces op een normaal productievolume en snelheid gedraaid. Er is dus sprake geweest van een goede representatieve monsternameweek.

5.2 Chemie

5.2.1 Resultaten analyses

Aangezien een aantal verzamelmonsters is genomen geeft dit voor de basisparameter enig inzicht in de variatie. Tabel 5-1 geeft de range weer. De pH van de effluënten ligt meestal binnen de randvoorwaarden van de KRW. Het polymeerdispersiebedrijf zit wat aan de hoge kant. Voor BZV, CZV en Kjeldal-N zijn de onderlinge verschillen niet al te groot. Het effluent van de RWZI moet ongeveer een factor 10-30 lager liggen. Verder blijkt dat het polymeerdispersie bedrijf de hoogste zoutconcentraties loost. Tenslotte is zowel totaal zwavel als sulfaat gemeten.

Tabel 5-1 Resultaten chemie analyse organische stoffen

Parameter	Wasserij (C1)	Polymeerbedr. (Sy)	Emballagebedr. (Tr)	KRW-norm
pH	8,3 - 8,7	8,2 – 10,2	7,6 – 8,2	≈5 - 9
BZV (mg/l)	570-760	120-470	250-500	20 (eis RWZI effluent)
CZV (mg/l)	1170 - 1450	610 - 3330	1600 - 3110	125 (eis RWZI effluent)
Chloride (mg/l)	35 - 510	2400 - 3800	120 - 540	≤100
Sulfaat (mg S/l)	4 - 9	47 - 83	<0,3 – 1,1	
Totaal S (mg S/l)	9,3 -14	64 - 95	<1 – 3,2	
Kjeldahl-N (mg/l)	19,7 - 22,9	25 - 66	55 - 87	≤2,3 (N-tot)

Een soortgelijke tabel is te maken voor metalen (in µg/l). De bedrijven lozen verschillende metalen en vooral de waarden van het Emballagebedrijf variëren sterk in de verschillende etmaalmonsters. Om enig gevoel te krijgen voor hoge en lage concentraties zijn de KRW-normen vermeld. Hoge en normoverschrijdende waarden zijn rood gemarkeerd in Tabel 5-2, alleen verhoogde gehalten – maar onder de norm- zijn blauw gemarkeerd.

Afhankelijk van het bedrijf is voor kobalt, koper, nikkel, tin en zink wel verdunning/zuivering nodig om uiteindelijk tot RWZI-effluent te komen dat aan de KRW-norm voldoet. Aangezien kobalt en zink in veel Nederlandse wateren normoverschrijdend zijn, is sturen op deze stoffen wel zinvol voor het halen van de doelen.

Verder vallen de strontiumconcentraties op. RWS-RIZA heeft ooit een indicatieve norm van 166 µg/l afgeleid¹ (Achtergrondconcentratie= 110 + adhoc MTT²=56). Daar zitten de concentraties maximaal een factor 4 boven.

¹ <https://rvs.rivm.nl/sites/default/files/2022-01/Pdf%20normen%20Waterdienst%20final%2005-01-2022.pdf>

² MTT staat voor de maximale toelaatbare toevoeging. Dat is de extra toevoeging boven op de natuurlijk aanwezige concentratie in oppervlaktewater (achtergrondconcentratie).

Onze referentie: D10041533-v10 - Datum: 11 april 2022

Tabel 5-2 Resultaten chemie analyses metalen in µg/l (blauw=verhoogd, maar (grotendeels) onder de KRW-norm, rood = verhoogd en boven de KRW-norm).

Parameter	Wasserij	Polymeerbedr.	Emballagebedr.	KRW-norm (JG-MKN)
Aluminium	370-750	660-3000	980-1600	-
Antimoon	3,2 – 6,1	<1	<1	5,6
Arseen	<1-1.2	<1	<1	1,0
Barium	24-130	2,9-6,3	<2-5,4	93
Beryllium	<0,1	<0,1	<0,1	0,1
Cadmium	<0,1	<0,1-0,21	<0,1-0,27	0,08
Calcium	5600-96000	110000-360000	<500-1800	-
Chroom	13-22	5,4-18	<2-73	3,6
Ijzer	660-3400	4400-8500	<50-560	-
Kalium	5300-7400	81000-230000	<500-1000	-
Kobalt	<0,1	23-33	<1	0,2
Koper	34-71	<1-13	3,9-11	2,4
Kwik	<0,05	<0,05	<0,05	0,00007
Lood	1,5-3,6	1,3-3,4	<1	1,2
Magnesium	880-10000	2700-5400	<100-310	-
Mangaan	12-180	210-300	<10	-
Molybdeen	<2	14-28	<2	136
Natrium	180000-350000	1400000-1800000	69000-290000	-
Nikkel	7-11	100-150	<1-8,7	4,0
Strontium	23-490	250-620	1,1-12	-
Telluur	<1	<1	<1	100
Thallium	<1	<1	<1	0,05
Tin	3,4-7,4	<1	82-3200	0,6
Uranium	0,06-0,15	0,21-0,95	<0,05	0,97
Vanadium	<1-1,6	<1	<1-1,2	4,3
Wolfram	1,1-2,1	<1-1,9	<1	-
Zilver	<2-8	<2	<2	0,01
Zink	260-430	1100-2600	<5-70	7,8

Voor de vluchtige stoffen in de steekmonsters wordt een klein aantal stoffen boven de rapportagegrens aangetroffen:

- Bij de industriële waterrij betreft dat alleen:
 - o trichloormethaan (chloroform): meetwaarden 2,9-3,7 µg/l. KRW-norm (prior.stof) 2,5 µg/l.
- Bij het Polymeerdispersie bedrijf betreft dat:
 - o methyl-tertiar-butylether (MTBE) meetwaarden 0,1-0,3 µg/l. Geen KRW-norm.
 - o 1,2,4-trimethylbenzeen in 1 monster. Geen KRW-norm.
 - o styreen (0,2-1.9 µg/l). Geen KRW-norm.
 - o 1,2- 1,3- en 1,4-xyleen: samen 0,6-0,7 µg/l. KRW-norm voor som xyleen: 17 µg/l
- Bij het Emballage bedrijf worden naast minerale olie ook de meeste vluchtige stoffen gemeten:
 - o minerale olie: 170-480 µg/l. Geen KRW-norm.
 - o toluen: meetwaarden 7-23 µg/l.
 - o ethylbenzeen (5,9-14 µg/l), KRW-norm: 65 µg/l
 - o 1,2- 1,3- en 1,4-xyleen: samen 22-51 µg/l. KRW-norm voor som xyleen: 17 µg/l
 - o cumeen (0,1-0,2 µg/l). Geen KRW-norm.
 - o 1,2,4-trimethylbenzeen (0,2-0,4 µg/l). Geen KRW-norm.

Bovenstaande stoffen lijken niet in zorgwekkende concentraties aanwezig, hoewel niet voor alle stoffen een norm bestaat.

Verder zijn in alle monsters PFAS gemeten. Tabel 5-3 toont de stoffen die boven de rapportagegrens zijn aangetoond. Vooral het monster van het Polymeerdispersie bedrijf bevatte een zestal PFAS boven de rapportagegrens. De concentraties liggen flink boven de concentraties, die in Rijnwater worden gemeten: 6:2FTS/PFHpA/PFOA $\approx 0,001-0,002 \mu\text{g/l}$, PFBA/PFPA/PFOS $\approx 0,003-0,005 \mu\text{g/l}$. De meeste PFAS hebben geen normen, behalve PFOS en PFOA. PFOA overschrijdt licht de norm. PFOS ligt in deze monsters onder $0,02 \mu\text{g/l}$ (20 ng/l), maar de norm is $0,65 \text{ ng/l}$.

Tabel 5-3 PFAS-verbindingen die boven de rapportagegrens zijn gedetecteerd.

Stof	Afkorting	Bedrijf	Waarde ($\mu\text{g/l}$)	Norm ($\mu\text{g/l}$)
Perfluorbutaanzuur (0,03 in blanco)	PFBA	C1	0,3	
		Sy	0,69	
Perfluorpentaanzuur	PBPA	Sy	0,11	
Perfluorheptaanzuur	PFHpA	Sy	0,08	
Perfluoroctaanzuur	PFOA	Sy	0,06	0,048
Perfluor-1-butaansulfonaat (lin.)	L PFBS	Sy	0,06	
2-(perfluorhexyl)ethaan-1-sulfonzuur	6:2 FTS	Sy	0,14	

Tenslotte zijn bij de Industriële wasserij gewasbeschermingsmiddelen (en metabolieten) gemeten. De meeste middelen werden niet boven de rapportagegrens aangetroffen, behalve:

- diazinon: $0,084 \mu\text{g/l}$; KRW-norm: $0,037 \mu\text{g/l}$. Dit is onder anderen ook een vloeimiddel.
- N,N-diethyl-3-methylbenzamide (synoniem: N,N-diethyl-m-toluamide / DEET): $2,6 \mu\text{g/l}$; Indicatief MTR: $0,11 \mu\text{g/l}$. Dit is een biocide dat als insectenwerend middel onder anderen (in het buitenland) gebruikt wordt voor impregneren van kleding.
- permethrin: $0,72 \mu\text{g/l}$; MTR: $0,0002 \mu\text{g/l}$. Dit is een biocide dat bijvoorbeeld ook als anti-insectenspray wordt gebruikt.
- ftalimide³: $0,2 \mu\text{g/l}$. Indicatief MTR (opgelost): $16,5 \mu\text{g/l}$. De moederstof folpet wordt tevens als biocide gebruikt.

Vooral permethrin, en in mindere mate DEET, ligt boven het MTR. MTR staat voor 'maximum tolerable risk' (Maximaal aanvaardbaar risico), dit is een ecotoxicologische standaard.

Opvallend bij het emballage bedrijf is vooral dat een relatief hoge piek van Phenazopyridine, een medicijn urineweginfectie. Dit is vermoedelijk een gevolg van afvoer van het toilet.

5.2.2 Resultaten SFT2-tool chemie

5.2.2.1 Individuele monsters

Er zijn in totaal 20 monsters geanalyseerd. In eerste instantie worden de resultaten van alle individuele steekmonsters gerapporteerd. Tabel 5-4 geeft een overzicht; de gedetailleerde resultaten zijn weergegeven in Bijlage B. De verschillen zijn deels te wijten aan verschil in analyses, daarom zijn de geanalyseerde stofgroepen ook vermeld. Verder is niet voor alle stoffen een betrouwbare SSD-curve⁴ beschikbaar. Daardoor zijn alle PFAS-verbindingen, een aantal minder bekende metalen (Ag, Al, Ba, Fe, Mn, Sb, Sr, W) en een enkel bestrijdingsmiddel (dichloorbroommethaan, DEET, ftalimide) niet meegenomen in de berekening van de msPAF.

Alle monsters zijn beoordeeld op basis van oppervlaktewatercriteria. Dat is voor de gemeten stoffen een strenge beoordeling, omdat effluenten van deze bedrijven eerst naar de waterzuivering toegaan, waar menging en zuivering plaatsvindt. Vooralsnog is er geen beoordeling voor afvalwater beschikbaar. De effluenten van het emballagebedrijf krijgen het beste oordeel: 4 keer goed⁵, 1x matig, 1x ontoereikend.

³ Ftalimide is een metaboliet van gewasbeschermingsmiddel folpet, maar wordt ook gebruikt als intermediair in de chemische industrie en in laboratoria.

⁴ Een SSD-curve is een grafiek die de mate van toxische druk (eenheid: PAF) aangeeft op basis van de gemeten concentratie. Per stof wordt een SSD-curve opgesteld, maar deze is nog niet voor alle stoffen betrouwbaar. Vervolgens worden de individuele stoffen opgeteld tot een meer-stoffen PAF, ofwel: msPAF

⁵ De tool geeft voor 2 monsters geen oordeel, omdat er geen msPAF acuut wordt berekend. De msPAF chronisch is echter zeer laag, daarom worden de monsters meegenomen als 'goed'

De monsters van het polymeerbedrijf zijn in alle gevallen ontoereikend en de wasserij varieert van matig tot slecht. De slechte beoordeling wordt veroorzaakt door het monster waarin ook bestrijdingsmiddelen zijn gemeten.

De grootste bijdrage wordt gevormd door permethrin en een kleine bijdrage van diazinon. De toxiciteit in overige monsters wordt vooral bepaald door kobalt, nikkel en zink.

Tabel 5-4 msPAF chonisch, msPAF acuut en eindoordelen (cf. Figuur 3) chemie per monster

bedrijf	datum	Gemeten stoffen	Chronic.All	Acute.All	Class.All
emballagebedrijf	9-Jun-21	Metalen	0,061	0,003	3 (Matig)
emballagebedrijf	10-Jun-21	Metalen	0,115	0,008	4 (Ontoereikend)
emballagebedrijf	13-Jun-21	metalen	0,037	0,001	2 (Goed)
emballagebedrijf	14-Jun-21	metalen	0,002		
emballagebedrijf	15-Jun-21		0,001		
emballagebedrijf	16-Jun-21	metalen	0,033	0,002	2 (Goed)
Polymeerbedrijf*	9-Jun-21	Metalen	0,427	0,042	4 (Ontoereikend)
polymeerbedrijf	14-Jun-21	Metalen	0,420	0,043	4 (Ontoereikend)
polymeerbedrijf	15-Jun-21	Metalen	0,490	0,049	4 (Ontoereikend)
polymeerbedrijf	22-Jun-21	Metalen	0,554	0,063	4 (Ontoereikend)
polymeerbedrijf	29-Jun-21	metalen	0,636	0,088	4 (Ontoereikend)
polymeerbedrijf	30-Jun-21	metalen	0,456	0,044	4 (Ontoereikend)
wasserij	9-Jun-21	Metalen	0,628	0,079	4 (Ontoereikend)
wasserij	10-Jun-21	Metalen	0,086	0,004	3 (Matig)
wasserij	13-Jun-21	Metalen	0,500	0,046	4 (Ontoereikend)
wasserij	14-Jun-21	metalen	0,110	0,005	4 (Ontoereikend)
wasserij	15-Jun-21	metalen	0,114	0,005	3 (Matig)
wasserij	6-Jul-21	Gbm	0,609	0,180	5 (Slecht)

*bij het polymeerbedrijf zijn ook PFAS aangetoond, maar voor deze stoffen is geen betrouwbare PAF-curve beschikbaar. Ze worden dus niet meegenomen in de msPAF.

In de bijlagen zijn de verschillende invoergegevens weergegeven en foutmeldingen die tijdens het gebruik van de tool naar voren kwamen.

5.2.2.2 Overall resultaat per bedrijf

Er is geen enkel monster waarin alle stoffen geanalyseerd zijn. Metalen zijn bijvoorbeeld in de steekmonsters genomen, terwijl PFAS in een mengmonster zijn geanalyseerd. Om toch een integraal beeld te krijgen is het nodig om individuele monsters samen te nemen tot 'één totaalmonster' per bedrijf. Dat kan op meerdere manieren, waaronder: 1. Worst case: alle maximale concentraties worden verzameld in het 'totaalmonster'. En 2. Gemiddeld: als stoffen vaker zijn gemeten wordt het gemiddelde bepaald. In deze pilot is alleen de worst case benadering doorgerekend, omdat de data zonder rapportagegrens in een eerder stadium verwijderd waren en niet makkelijk teruggezet konden worden.

Tabel 5-5: msPAF chonisch, msPAF acuut en eindoordelen (cf. Figuur 3) chemie op basis van de maximale waarden van alle stoffen in alle monsters. Dit is een worst case benadering.

bedrijf	Chronic.All	Acute.All	Class.All
Emballagebedrijf (Tr)	0.167	0.014	4 (Ontoereikend)
Polymeerbedrijf (Sy)	0.689	0.108	5 (Slecht)
Wasserij (C1)	0.858	0.246	5 (Slecht)

Op basis van de gemeten stoffen waarvoor een SSD (toxiciteitscurve) beschikbaar is, krijgt het emballagebedrijf het oordeel ontoereikend en de andere twee bedrijven het oordeel slecht (Tabel 5-5). Dit indiceert dat het zinvol is om ook een interpretatiegrondslag en -schaal voor afvalwater te ontwikkelen die meer recht doet aan het feit dat afvalwater geen oppervlaktewater is.

5.3 Bioassays

5.3.1 Analyses

In Tabel 5-6 tot en met Tabel 5-9 staan de resultaten van de bioassay metingen weergegeven. In de laatste kolom van iedere tabel is de maatvoering voor toxiciteit aangegeven. Deze maatvoering is gebaseerd op het vergelijkbare effect dat het afvalwater heeft op de betreffende bioassay als de maatgevende stof. Door de resultaten van de bedrijven te vergelijken met de blanco kunnen er uitspraken worden gedaan over de hoogte van de verkregen waarden. TU staat voor 1/REF ('relative enrichment factor', de concentrering waarbij 50% van het effect te zien is, behalve bij Cytotox daar is dit effect bij 20% concentrering (persoonlijke communicatie, BDS). Een TU van 1 betekent dat er geen concentrering nodig was om het beoogde effect-niveau te zien. Een TU hoger dan 1 betekent dat er verdund moest worden om het beoogde effect-niveau te zien.

Tabel 5-6 Resultaten Water-direct, bioassay analyses. Waarden tussen haakjes zijn onder de detectiegrens gemeten.

Matrix	Technic	Parameter	Blanco-2124809	Tr-2124800	C1-2124803	Sy-2121806	Unit μg [Stof]/l
Water-direct	PXR CALUX	Xenobiotic sensing	(<94)	4600	1100	660	Nicardipine eq
Water-direct	Cytotox CALUX	Celldeath	(<1.52)	(<1.52)	1.52	(<1.52)	Toxic Unit
Water-direct	Nrf2 CALUX	Nrf2	(<1900)	7500	(<5700)	7200	Curcumine eq.
Water-direct	PR CALUX	Anti-progesterons	(<0.018)	0.45	0.49	0.062	Ru486 eq
Water-direct	Era CALUX	Estrogens	(<0.69)	(<0.69)	(<1.7)	3.5	17b Estradiol ng / l eq
Water-direct	Anti-AR CALUX	Anti-androgens	(<76)	1700	500	150	Flutamide eq

Tabel 5-7 Resultaten Water-extractie, bioassays analyses. Waarden tussen haakjes zijn onder de detectiegrens gemeten.

Matrix	Technic	Parameter	Blanco-2124809	Tr-2124800	C1-2124803	Sy-2121806	Unit μg [Stof]/l
Water-extract	PXR CALUX	Xenobiotic sensing	(<5.0)	3200	1700	3100	Nicardipine eq
Water-extract	Cytotox CALUX	Celldeath	(<0.0095)	0.59	0.94	0.58	Toxic Unit
Water-extract	Nrf2 CALUX	Nrf2	(<160)	7400	(<5200)	2800	Curcumine eq
Water-extract	PR CALUX	Anti-progesterons	(<0.00071)	0.26	0.79	0.38	Ru486 eq
Water-extract	Era CALUX	Estrogens	(<0.020)	8	(<0.97)	2.5	17b Estradiol ng / l eq
Water-extract	Anti-AR CALUX	Anti-androgens	(<2.4)	740	1100	100	Flutamide eq
Water-extract	PAH CALUX	Polycyclic aromatic hydrocarbons	42	110	(<120)	30000	Benzo[a]pyrene ng / l eq

Tabel 5-8 Resultaten Water-extractie bioassays analyse. Waarden tussen haakjes zijn onder de detectiegrens gemeten.

Matrix	Technic	Parameter	Blanco-2124811	Tr-2124802	C1-2124805	Sy-2121808	Unit μg [Stof]/l
Water-extract	TTR CALUX	Transthyretin binding	(<0.13)	7.4	80	4.4	PFOA eq

Tabel 5-9 Resultaten water-direct, niet geëxtraheerd, Water in vivo bioassays.

Matrix	Technic	Parameter	Blanco	Tr- 2124800- 2124801	C1- 2124803- 2124804	Sy- 2124806- 2124807	Unit
Water-direct	Algen in vivo	Algen groeiremmingstest in water	-	2.05	6.7	3.5	Toxic Unit
Water-direct	Microtox	Bacterie luminicentieremmingstest in water	-	19.5	11.5	85.5	Toxic Unit
Water-direct	Daphnia in vivo	Daphnia immobiliteitstest in water	-	1.8	18	19	Toxic Unit

Tabel 5-10 Controleparameters voor de bioassay-mengmonsters

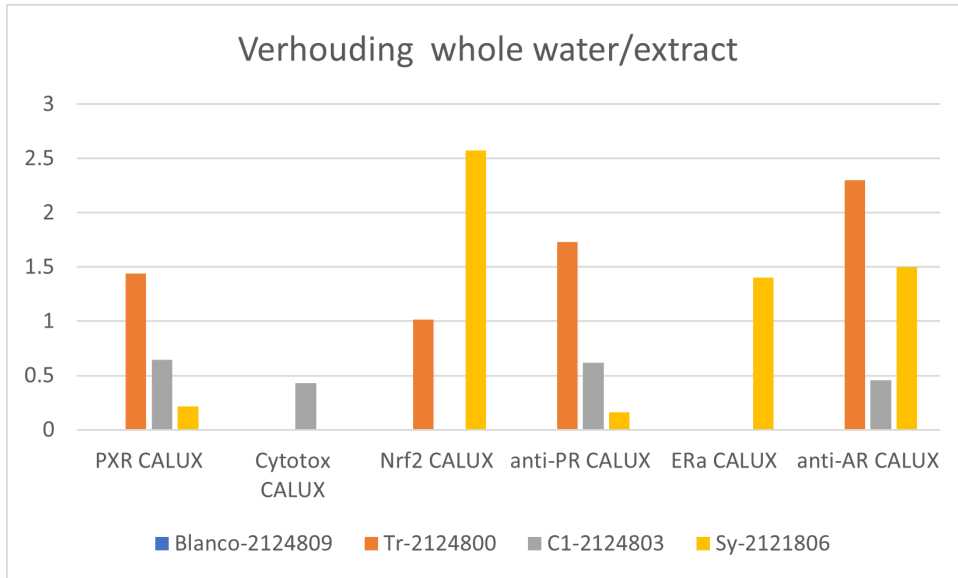
	Omschrijving	Tr	C1	Sy
Zuurstof	%	106.6	111.6	111.7
Zuurgraad	-	8.1	8	8.8
Temperatuur	°C	6	6.8	8
Elektrisch geleidingsvermogen (EGV)	mS/m	139	169	1045
Ammonium (als N)	mg/l	10	3.3	34.8

Bij locatie Sy zijn zeer hoge zoutgehaltenes in het afvalwater gemeten. Ook Ammonium is bijzonder hoog. Dit kan toxiciteit veroorzaken in water-direct.

Wat opvalt in de tabellen is dat de grens waarbij een bioassay responswaarde met zekerheid kan worden gemeten bij sommige monsters hoog ligt. Dit zijn de waarden tussen haakjes en aangegeven met '<'. In veel gevallen ligt deze grens boven de waarde die de SFT2 bioassay interpretatie tool hanteert voor de kleurengrenzen. Dit betekent dat zelfs de laagst te meten concentratie in deze afvalwatermonsters al 'rood' zal kleuren. Als voorbeeld, de grens van oranje naar rood voor de Nrf2 CALUX is 100 µg/l Curcumine equivalenten. Zowel de blanco als de C1 monsters liggen daar boven (Tabel 5-7) en kunnen daardoor niet beneden een categorie 'rood' gekwantificeerd worden. In de water-direct monsters zijn de detectiegrenzen hoger dan in de water-extract monsters. Dit betekent dat de interpretatie voor water-direct monsters in meer gevallen niet goed gedaan kan worden. De hoge LOQ komt enerzijds door de cytotoxiciteit, waardoor de laagste verdunningen niet geïnterpreteerd kunnen worden. Anderzijds is de LOQ hoog doordat er, achteraf, met te weinig volume is gewerkt. Werken met 1 of zelfs 2 liter verlaagd de LOQ aanzienlijk en dit is dan ook aan te bevelen als men de LOQ lager dan de effect-siginaalwaarde (ESW) wil hebben.

Figuur 4 laat zien hoe de twee monstervoorbehandelingen zich tot elkaar verhouden per bioassay. Het feit dat bij sommige locaties 'extract' hoger is dan 'direct', is lastig te verklaren. Bij extractie wordt de bioassay blootgesteld aan minder stoffen. Mogelijk is de biobeschikbaarheid van sommige chemicaliën in 'direct' lager door complexvorming met bijvoorbeeld organisch materiaal. Het is daarom ook van belang om bij bovenstaande resultaten, de resultaten van de controle parameters te vermelden. Deze controle parameters zijn: geleidbaarheid, pH, zuurstof, en ammonium. Door deze waarden te kennen, kan mogelijk een verklaring worden gegeven van de verschillen tussen 'extract' en 'direct'. 'Direct' kan meer toxiciteit ervaren door deze parameters, en eventuele andere niet-organische stoffen zoals metalen.

Er is locatieafhankelijke variatie in het effect van extractie vs direct op de bioassay respons. Dat betekent dat de bioassays gehinderd worden in hun respons door iets dat in Water-direct zit bij C1. In Tabel 5-1 is te zien dat BZV (mg/l) op deze locatie relatief hoog is. Voor Tr is de logische verklaring dat, omdat er geen extractie is, in Water-direct een of meerdere elementen extra zit dat een extra respons veroorzaakt. Voor locatie Sy, waarbij soms 'water direct' hoger is en soms 'water extract', is er niet direct een verklaring, behalve dat andere onbekende effecten daar mogelijk een rol spelen.

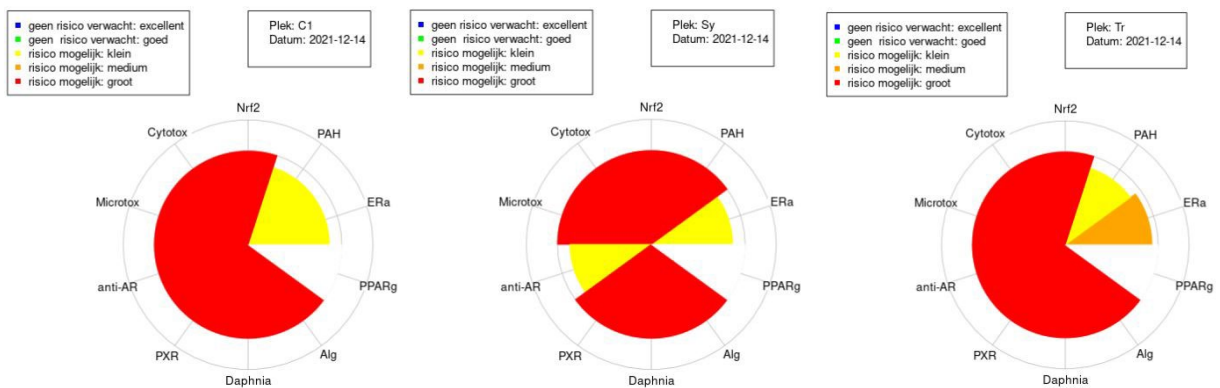


Figuur 4 Verhouding tussen bioassay responsen blootgesteld aan water-direct en water-extract. Alleen waarden beiden boven de 'limit of quantification' zijn meegenomen.

Voor de PAH CALUX valt op dat de blanco een hoge waarde aangeeft, deze zou in de kleuren classificatie uitkomen op 'geel'. Dit is niet de verwachting voor een blanco monster. Mogelijk is hier contaminatie opgetreden.

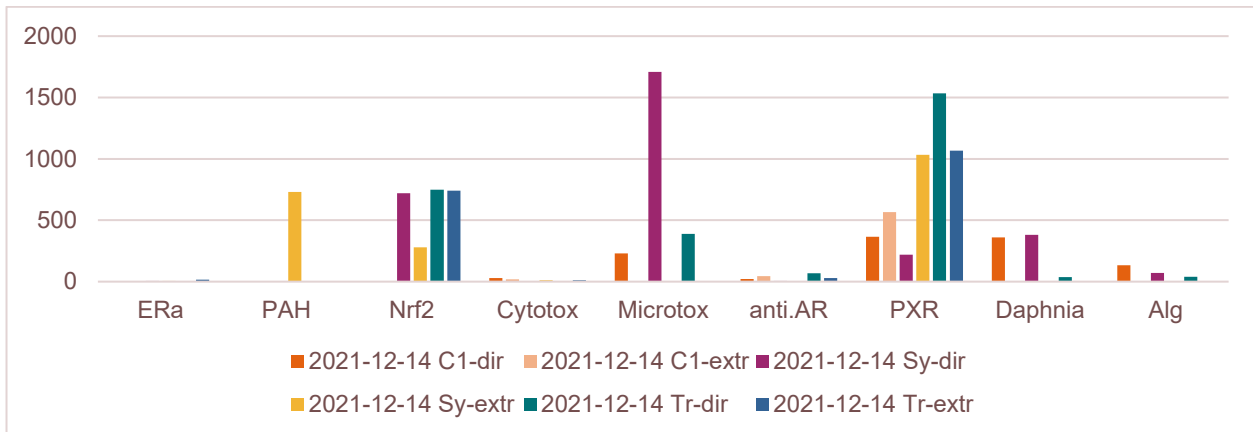
5.3.2 Resultaten SFT2 tool Bioassays

Het toepassen van de SFT2 tool voor het analyseren van de resultaten van de bioassays op afvalwater is nog niet eerder gedaan. Figuur 5 toont de resultaten uit de SFT2 bioassay interpretatie tool.



Figuur 5 Resultaten bioassay SFT2-tool

Voor Figuur 5 zijn in deze tool de resultaten ingevoerd van de water-extract *in vitro* bioassays in de basisset (zie hoofdstuk 2) en de water-direct *in vivo* bioassays. De meeste bioassays komen in categorie 'rood'. Voor afvalwater wordt in SFT2 dan ook aanbevolen om te werken met risico-quotiënten. Deze zijn weergegeven in Figuur 6.



Figuur 6 Risiko quotiënten (Quotiënt = 'Meting' / 'ESW') voor afvalwater. De quotiënten zijn te downloaden via het SFT2 interpretatietool spreadsheet tabblad. De gebruikte ESW is die voor oppervlaktewater. Waarden beneden de 'limit of quantification (LOQ)' zijn niet weergegeven.

Uit de risico-quotiënten kan afgeleid worden hoe hoog de overschrijdingen ten opzichte van 'rood' zijn. Alle risico quotiënten liggen boven de 1, wat betekent dat in alle gevallen de ESW overschreden is.

- Bij het bekijken van de resultaten van de *in vivo* testen, valt op dat het risico-quotiënt van de bacterie luminescentietest ('Microtox') bij locatie Sy heel hoog is. Het is de vraag of dit door een bepaalde stofgroep wordt veroorzaakt. Blijkbaar leiden de stoffen die de hoge Microtox assay respons veroorzaken niet tot een hoge Daphnia immobiliteit of algen groeiemming in deze metingen. Dit wijst erop dat de stoffen waarop de bacterie luminescentietest in dit geval heeft gereageerd, specifiek toxisch zouden kunnen zijn voor bacteriën. Bij locatie Sy is het risico-quotiënt van de PAH CALUX respons ook opvallend hoog (zie ook Tabel 5-7). Door het beperkt aantal monsters is hier helaas geen statistische causaliteit vast te stellen. Bij locatie Sy waren ook het zoutgehalte en Ammonium hoog. Mogelijk veroorzaakt dat de respons. Ook bij deze test is daarom van belang om de controle parameters mee te nemen in de vergelijking. Een laatste verklaring is dat dit een uitschieter is door een slecht te fitten respons curve, of een stress-reactie van algen vlak voor zij doodgaan. In deze gevallen zou de meting buiten beschouwing gelaten moeten worden.

Gezien het feit dat een TU van 1 betekent dat de helft van het effect zonder concentreren al wordt waargenomen, zijn waarden waarbij het monster zelfs moet worden verdund om 50% effect te zien (TU hoger dan 1) zeer hoog. Mogelijk kan dit effect door worden vertaald naar de impact op de biologie van de rioolwaterzuivering, alhoewel in de praktijk door verdunning met ander afvalwater (en grond- en hemelwater) de effecten ook zullen worden verdund. De SFT2 tool kent geen effect-siginaalwaarden die vastgesteld zijn voor afvalwater waardoor er voor de interpretatie van deze resultaten geen instructie beschikbaar is. De kleurcategorie zou in alle gevallen voor *in vivo* assays 'rood' zijn, maar dat is geen verrassing bij afvalwater.

Voor de *in vitro* bioassays is te zien dat de stoffen die effecten veroorzaken via PAH, anti-AR en Era over het algemeen niet zeer hoog aanwezig zijn in dit afvalwater op deze locaties. Een uitzondering is PAH op locatie Sy (gele staaf links in Figuur 6). PXR geeft een hoog effect aan op locatie Tr (Figuur 6) en deze locatie heeft weer relatief lage resultaten voor de Daphnia en algen test. De andere bioassays hebben hoge overschrijdingen van de ESW. Behalve de opvallende PAH CALUX en Microtox resultaten kan op basis van deze risico-quotiënten geen duidelijke uitspraak gedaan worden of de effecten van het afvalwater tussen de bedrijven verschilt. Als een gemiddelde risicoquotiënt wordt gehanteerd waarin alleen effecten boven LOQ worden meegenomen voor de bioassays in de basisset en aanvullende set, en alleen de *in-vitro* 'water-extract' resultaten en *in vivo* 'water-direct', is de volgorde van bedrijven:

- Sy (469) > Tr (259) > C1 (226)

De hoge waarde bij Sy is met name veroorzaakt door een hoge PAH waarde en een hoge Microtox waarde. Als voor *in-vitro* bioassays in plaats van 'water-extract' 'water-direct' genomen zou worden, zouden Tr en Sy ongeveer gelijk als hoogste uitkomsten en dit komt met name door een verschil in PXR waarde tussen de twee voorbehandelingen bij de bedrijven. De volgorde is omgekeerd aan die zoals berekend met het Chemie-spoor (msPAF) in Tabel 5-5. Hier had locatie C1 de slechtste score. Mogelijk zijn niet alle relevante chemicaliën gemeten in het chemiespoor en dit zouden volgens de bioassay resultaten vooral PAH's moeten zijn.

Onze referentie: D10041533-v10 - Datum: 11 april 2022

Het is niet mogelijk om aan te geven of bioassay responsen in het afvalwater bepaalde kritieke grenzen overschrijden, vanwege het ontbreken van ESW voor afvalwater. Door de uiteenlopende resultaten van deze bioassay analyses is er geen uniform referentiekader op te stellen. Daarvoor is het aantal geanalyseerde monsters te beperkt.

In Tabel 5-8 staan resultaten van de TTR CALUX. Deze bioassay is niet verwerkt in de interpretatie-tool van het Bioassay-Spoor omdat deze niet tot de basisset behoort. Voor de TTR CALUX is een ESW van 3.0 µg/l genoemd (Behnisch et al., 2021) voor oppervlaktewater. In Tabel 5-8 is te zien dat locatie Sy een opvallend hoog effect meet ten opzichte van deze ESW. Dit zou naast de hoge PAH-effecten ook de hoge Microtox effecten op deze locatie kunnen verklaren.

5.4 Target en Non-target screening

5.4.1 Target screening (TS)

Deze paragraaf is gebaseerd op Pieke (2021). In dit project ontbreekt in de basis een referentiekader omdat er naar enkele monsters wordt gekeken die onderling sterk kunnen verschillen. Om de resultaten beter te duiden, heeft Het Waterlaboratorium voor dit rapport uitgewerkte gegevens van de rivier Maas in 2021 beschikbaar gesteld. Omdat oppervlaktewater een zeer brede matrix is met veel verschillende emissies, is de kans relatief groot dat een (industriële) stof ooit in de Maas wordt aangetroffen door lozingen of andere redenen. Hierdoor ontstaat een basis-referentiekader voor veel stoffen. Als referentie zijn de gemiddelde piekoppervlakten van alle gevonden stoffen in de Maas in 2021 gebruikt.

De hoeveelheid stoffen die per monster wordt aangetroffen in de Target Screening zegt iets over de mate van verontreiniging met stoffen. Uit de analyse bleek een groot verschil tussen de hoeveelheid stoffen per monster. De aantallen gevonden stoffen per monster zijn als volgt:

- De blanco, Polymeerdispersiebedrijf en Emballagebedrijf bevatten ongeveer dezelfde hoeveelheid stoffen (~15 stoffen)
- De Industriële waterrij bevat significant meer stoffen (~70 stoffen) in ordegrootte gelijk aan de hoeveel stoffen die gemiddeld in de Maas worden gevonden.

Belangrijk voor de interpretatie is welke stoffen zijn gevonden. De monsters hebben allen namelijk een uniek stofprofiel ondanks een gelijk aantal stoffen. Zo zijn bijvoorbeeld de 16 stoffen in het Polymeerdispersiebedrijf -monster allen verschillend van de 14 stoffen gevonden in de monsterblanco.

In onderstaand Tabel 5-11 valt op dat de verschillen tussen de monsters onderling groot zijn. Voor veel individuele componenten is de concentratie in het monster ruim 10 tot 1000 keer hoger dan in het Maasgemiddelde. Het is helaas niet mogelijk om aan te geven om welke concentraties dit in de praktijk gaat, ook niet op basis van de Maas waar de concentraties veelal tussen de 0,01 en 10 µg/l liggen, omdat de responsfactor afneemt bij toenemende concentraties. Daarnaast zijn er enkele stoffen die overheersen in de blanco, maar niet voorkomen in andere monsters. Het is niet bekend waardoor dit het geval is.

Tabel 5-11: Screeningresultaten target screening voor de top 20 componenten. De gemeten oppervlakte is per stof in elk monsterpunt gegeven (gedeeld door 10 000). PMD=Polymeerdispersiebedrijf, WASR=Wasserij, EB=Emballagebedrijf, MAAS=Maasgemiddelde 2021.

Naam	PMD	WASR	EB	MAAS	Blanco
Diglyme	8222	826	984	3	113
Phenazopyridine	0	0	6272	0	0
Tetraglyme	0	95	6134	49	0
Paracetamol	8	4778	0	17	12
Metformin	0	3291	0	122	0
DEET	0	1868	0	13	0
N,N-diphenylguanidine	1480	42	66	11	0
Benzododecinium	0	1393	0	2	0
Triglyme	1355	165	489	3	0
Triphenylphosphine Oxide	0	21	363	2	5
Caffeine	200	359	0	22	0
Nicotinamide	0	333	0	0	0
Cotinine	0	327	0	13	7
Apophedrin	0	0	0	73	285
Adenine	226	0	0	5	14
Carbamazepine	0	178	0	15	0
Levetiracetam	0	161	0	1	0
Pyridoxine	156	0	0	0	0
Estrone	0	84	151	1	0

Uit de TS-analyse volgt een positief-gevonden stoffenlijst en piekoppervlakten. Van de meeste stoffen is bekend wat de voornaamste toepassing is, en dat geeft zodoende inzicht in de chemische samenstelling van de afvalwatermonsters. In onderstaande Tabel 5-12 is het aantal van elk type stof per monsterlocatie weergegeven. Let erop dat een monster hetzelfde aantal stoffen kan hebben, maar de stoffen zelf kunnen verschillen. Een belangrijke opmerking is nog dat de TS-database voornamelijk bestaat uit medicijnen en bestrijdingsmiddelen en bevat minder industriële stoffen. Industriële stoffen worden daarom vaak minder snel gevonden.

Tabel 5-12 Aantal gevonden stoftype per bedrijf

Type	Wasserij	Polymeerdispersie	Emballage
Bestrijdingsmiddel	9	1	2
Bestrijd. metaboliet	-	-	1
Drug	5	-	-
Hormoon	1	-	1
Industrieel	2	3	4
Ongeclassificeerd	1	-	-
Pharm. metaboliet	4	-	-
Pharmaceutisch	39	8	1

5.4.2 Non Target Screening (NTS)

Uit de non-target screening bleek dat er mogelijk vele duizenden stoffen in de monsters aanwezig zijn. De monsterprofielen werden gekarakteriseerd door een groot aantal aanwezige polymeren. Dit bleek voor het Polymeerdispersiebedrijf-monster ook meteen een beperking: de op voorhand onbekende concentraties van Polyethyleenglycol (PEG) verstoorden de analysegang van dit monster waardoor deze niet is meegenomen in de NTS. Na aftrek van de polymeren bleven er enkele duizenden mogelijke stoffen over, waarvan er veel in het 'gebied' van kleine moleculen zaten.

Identificatie van deze stoffen had weinig meerwaarde doordat er zoveel onbekend is over de samenstelling van de monsters. Er bleken veel wateroplosbare stoffen aanwezig te zijn in de monsters. Veel van deze stoffen hadden een moleculaire massa die overeenkomen met kleine antropogene stoffen zoals medicijnresten en bestrijdingsmiddelen. Het is echter niet bekend welke exacte stoffen in dit gebied werden aangetroffen doordat identificatie niet haalbaar was.

Identificatie bekende stoffen in NTS-data

Van 15 producten met een duidelijke molecuulformule is getracht te achterhalen of deze in de monsters aanwezig waren. Deze zijn met wisselend succes gevonden, mede omdat er alleen naar de accurate massa is gekeken. De volgende producten zijn aangetroffen in de verschillende monsters:

- 1,1'-iminodipropan-2-ol / amines, C12-14-tert-alkyl / N,N'-methylenebismorpholine / 2-(2-butoxyethoxy)ethanol / 2-butoxyethanol / dodecylbenzeensulfonaat monoethanolaminezout / geraniol / methylisothiazolinone.

Opvallend was dat de stoffen niet altijd bij de partij werd aangetroffen die het MDSS had aangereikt met een van deze stoffen als stofcomponent.

5.5 Kosten

Tabel 5-13 en Tabel 5-14 geven de kosten van de analyses weer en een grove raming van de uren die aan deze pilot zijn besteed. De kosten zijn deels betaald uit het KIWK-budget (uren ARCADIS, Deltares, KWR en basispakket BDS). De overige kosten zijn betaald door WDO Delta. Een deel van de uren is besteed aan 'het uitvinden van het wiel', maar vanwege de verscheidenheid in activiteiten (bedrijfskennis, bemonstering, specialistische analyses en interpretatie) vraagt deze aanpak ook in volgende gevallen wel inspanning.

Tabel 5-13 Overzicht materiele kosten case studie

Kosten analyses/bioassays	aantal	eenheid	Kosten (excl.BTW)
	-	uren	
basisbehandeling en transport monsters	3	bedrijven	800
BIOASSAYS			
Basispakket BDS (5 CALUX assays)	1	totaalprijs	9445
pakket van 3 in vivo bioassays door Waterproef	6	pakketten	4624
CHEMISCHE ANALYSES			
Basisanalyses (alg.parameters/metalen/vluchtige organische componenten)	1	totaalprijs	6772
Bestrijdingsmiddelenanalyses waterrij	1	bedrijven	860
analyses PFAS	4	analyses	1204
suspect screening Het Waterlaboratorium	3	analyses	4350
Totaal			28055

Tabel 5-14 Overzicht tijd van de verschillende organisaties

Schatting Inzet uren	aantal uren
Inzet ARCADIS	80
Deltares	60
KWR	20
WDODelta beleid	60
WDODelta VV&HH (uitvoering bemonstering)	100
Aqualysis	60
Totaal	380

6 Reflectie & discussie

6.1 Inzetbaarheid instrumentarium

In deze paragraaf starten we met de vraag in welke situaties deze methodiek nuttig zou kunnen zijn. Deze vraag is uitgebreid aan bod geweest tijdens een bijeenkomst met waterbeheerders op 7 februari 2022. De conclusie was dat er in een aantal gevallen zeker meerwaarde is voor deze instrumenten.

Bij het ontwerpen van deze casestudy bleek dat waterschappen doorgaans maar enkele directe lozingen (lozingen direct naar oppervlaktewater) hebben in hun gebied. Daarom is besloten dat we deze pilot zouden richten op vergunde bedrijfslozingen op het riool (zgn. indirecte lozingen). Het gebruik van instrumenten wordt niet zo zeer nuttig geacht in de (juridische) handhaving, maar voor al in het vergunningverleningstraject (nieuwe vergunning of actualiseren vergunning). Zeker kleinere bedrijven hebben vaak onvoldoende kennis over de stoffen die ze gebruiken, zeker als ze chemische producten afnemen bij leveranciers, die niet primair hun productieproces betreffen, bijvoorbeeld reinigingsmiddelen, biociden of andere bijproducten.

Verder werd voorgesteld om deze aanpak onderdeel te maken van Zeer Zorgwekkende Stoffen (ZZS)-beleid. ZZS zijn stoffen die gevaarlijk zijn voor mens en milieu omdat ze bijvoorbeeld de voortplanting belemmeren, kankerverwekkend zijn of zich in de voedselketen ophopen. De Nederlandse overheid pakt ZZS met voorrang aan door:

- Bronaanpak: voorkomen dat ZZS in het milieu terecht komen. Dit kan door ze te vervangen door minder schadelijke stoffen, en/of door het aanpassen van processen.
- Minimalisatie: als emissies van ZZS niet zijn te voorkomen, worden deze geminimaliseerd.
- Continu verbeteren: elke vijf jaar dienen bedrijven te onderzoeken of ze via de bronaanpak of via de minimalisatie de emissies verder kunnen verminderen.
- Stimuleren van innovatie en substitutie: vervanging van ZZS door minder gevaarlijke stoffen of vervanging van processen waardoor ZZS niet meer nodig zijn en/of niet meer vrijkomen.

De meerwaarde van dit instrumentarium zit vooral in het beoordelen van algemene toxiciteit (bioassays) en op het screenen van stoffen (m.n. targetscreening) als er geen goed zicht is op de gebruikte stoffen. Daarnaast is het analyseren van een beperkt pakket bekende stoffen zinvol: algemene parameters zoals zuurstof, ammonium, pH, etc. en metalen, omdat die niet in screening worden meegenomen en wel vaak tot toxiciteit leiden. Het meten van reguliere stoffen (metalen, ondersteunende parameters) is om meerdere redenen nuttig. Metalen blijken in alle effluënten wel voor te komen en dragen substantieel bij aan de toxiciteit en metalen worden niet meegenomen in screening (dat gaat alleen over organische verontreinigingen). Ook parameters als pH en zoutconcentraties kunnen inzicht geven in sterke afwijkingen van het afvalwater ten opzichte van oppervlaktewater.

Belangrijkste wensen van de waterbeheerders die uit deze pilot voortkwamen, waren:

- De ontwikkeling van een beoordelingsmethodiek voor de bioassays specifiek gericht op afvalwater dat nog gezuiverd wordt. Hier treed verdunning op en zuivering. Dat zou mee moeten wegen in de beoordeling.
- De ontwikkeling van een beoordelingsmethodiek die sterk gericht is op het functioneren van de zuivering. Een eerste gedachte hierover is dat sommige bioassays kunnen worden gebruikt als indicator voor een verminderde werking van de RWZI en dat elk bedrijf een gelimiteerde bijdrage mag leveren. Je zou dan een ESW per bedrijf kunnen bepalen op basis van de bijdrage aan het rioolwater.
- Het aanvullen van de database voor targetscreening (TS) voor industriële stoffen. Nu kun je vooral checken of er gewasbeschermingsmiddelen en geneesmiddelen in het monster zitten, maar dat is vrij eenvoudig uit te breiden naar industriële stoffen.

Verder heeft deze pilot nog een aantal andere leerervaringen opgeleverd:

- Bij aanvang van de pilot is gezocht naar een aantal specifieke bedrijfsprocessen dat vaker voorkomt. Het waterschap adviseert dan de gemeente/uitvoeringsdienst ten aanzien van de indirecte lozingen. Het idee was dat we met een paar bedrijven uit verschillende sectoren een breder beeld konden schetsen van een bedrijfslozing. Dit bleek toch lastig. Elk bedrijf is zodanig uniek dat als een toxisch effect zou worden geconstateerd bij bedrijf A niet automatisch bedrijf B uit dezelfde sector hetzelfde probleem zou hebben. Soms gebruiken ze andere stoffen, soms is het een activiteit die ze af en toe uitvoeren, sommige bedrijven hebben regenwater en

proceswater apart, andere niet. Dat betekent dat dit instrumentarium per bedrijf moet worden ingezet.

- Het opvragen van vergunningsdocumenten is zeker nuttig, maar geeft vaak geen volledig beeld. Bovendien bleek er na de vergunningverlening vaak dat er zaken waren gewijzigd. Het aanvullen met een interview werkte meestal zeer verhelderend.
- Het inzetten van SFT2 in de vergunningverlening/handhaving vraagt verschillende expertise: het gaat om kennis over bedrijven/bedrijfsprocessen, monsternamestrategieën, (screening) analyses, bioassays en de SFT2 voor interpretatie. Dat heeft er toe geleid dat we regelmatig overleg hebben gehad met:
 - Vergunningverleners
 - Laboratorium
 - Beleidsmedewerker waterschap
 - Stoffendeskundigen (gericht op stoffen die gebruikt worden binnen bedrijven en gericht op milieueffecten van stoffen)
 - Deskundige bioassays
- Dat kan de volgende keer wel wat minder, ook omdat de interpretatietools nu af zijn, maar er ligt na deze pilot geen kant en klaar protocol voor de beoordeling van afvalwater. Het belangrijkste punt is dat elk bedrijf anders is: andere stoffen, andere lozingspatronen (onder meer afhankelijk van productietijden en variatie in activiteiten).
- De inzet van Chemietool van SFT2 is tot op zekere hoogte nuttig. Voor de stoffen die worden aangetoond en waarvoor een toxiciteits(SSD)-curve beschikbaar is, kan de bijdrage van stoffen aan de toxische druk eenvoudig worden berekend. Zo kwam permethrin naar voren als bepalende stof voor de msPAF. De beperking zit 'm vooral in het aantal stoffen dat geanalyseerd wordt en waarvoor een toxiciteitscurve beschikbaar is. Het starten met een target screening kan wel helpen om te bepalen voor welke stoffen of stofgroepen een doelstofanalyse nodig is.
- De in-vitro bioassays (alle CALUX-assays) zijn uitgevoerd met de standaard voorbehandeling (extractie), alsook in het totale monster (water-direct). De bepalingsgrens is voor Water-direct 10-35 keer hoger dan voor Water-extract. Dat betekent dat risico minder goed gesignaleerd kan worden in het geval van lage responsen bij Water-direct.

6.2 Praktijkervaringen met de SFT2-tools

6.2.1 Chemietool

De tool is uitgetest op gebruiksgemak en interpretatie. Bij navraag bij de beheerder van de tool (het RIVM) blijkt dat de tool mogelijk nog wordt doorontwikkeld in 2022.

De volgende bevindingen zijn opgedaan bij het uittesten:

- Als invoer dient een csv-bestand te worden gebruikt. Het is van belang dat deze juist is opgemaakt; dat wil zeggen puntkomma's als kolomscheidingstekens en komma's als decimaalscheidingstekens. Dit staat ook vermeld in de handleiding. Het is aan te bevelen dit direct in het invoerscherm erbij te zetten. Het dient verder als UTF-8 formaat opgeslagen te zijn, het is aan te bevelen om dit ook in de handleiding te zetten.
- De kolom 'Parameter.code' dient bij navraag de Aquocode te moeten zijn, dit is niet automatisch duidelijk. In principe zoekt de tool eerst op CAS-nummer, wanneer deze niet gevonden wordt kijkt de tool naar de Aquocode.
- De output bevat overzichtelijke tabellen met PAF-waarden, echter deze hebben geen kleurcodering zoals in paragraaf 2.5. Dit zou voor een snel overzicht wel wenselijk zijn. Bij navraag is vermeld dat dit mogelijk nog wordt toegevoegd in de toekomst⁶.
- De msPAF-waarden worden nu weergegeven met zeer veel cijfers achter de komma. Dit is lastig leesbaar en ook niet logisch aangezien analyseresultaten doorgaans in slechts 2 significante cijfers worden weergegeven.
- Wanneer sprake is van een limietsymbool "<" of ">", ofwel de waarde van een parameter is kleiner dan of groter dan de rapportagegrens, wordt deze automatisch eruit gefilterd en niet meegenomen in

⁶ Inmiddels is dit gerealiseerd (December 2021)

Onze referentie: D10041533-v10 - Datum: 11 april 2022

berekening van de msPAF-waarden. Hierdoor zijn veel msPAF-waarden niet ingevuld wat verwarrend kan zijn. De betreffende analyses zijn immers wel uitgevoerd.

- Bij het “<”-symbool zal meestal de concentratie te laag zijn om van invloed te zijn op de msPAF-waarde. Het zou praktisch zijn wanneer bijvoorbeeld ook een msPAF-waarden met een “<”-symbool in de output zou kunnen komen. Daarnaast zou het logisch zijn om ook te kijken naar de gehanteerde rapportagegrens. Wanneer deze hoger is dan gebruikelijk bijvoorbeeld door verdunning van een monster is het mogelijk dat de concentratie van de betreffende stof weldegelijk invloed heeft op de msPAF-waarde.
- Bij een “>”-symbool is het zeker onwenselijk om deze resultaten eruit te filteren. Het komt bijna nooit voor dat analyseresultaten boven een rapportagegrens zijn, maar als het zo is, is het uiteraard onwenselijk deze niet mee te nemen aangezien juist dan zeker is dat er sprake is van een hoge concentratie die mogelijk een aanzienlijke invloed heeft op de msPAF-waarde.
- Bij enkele PFAS, waaronder PFOS en PFOA, geldt dat de tool enkel de lineaire isomeren kent. Weliswaar waren de vertakte isomeren niet gedetecteerd, echter bij een test met fictieve waarden hiervoor bleek de tool deze niet te herkennen. Gezien de toxiciteit van PFAS is dit onwenselijk.
- Voor een aantal metalen is er ten onrechte geen Kd opgenomen in de tool voor een correctie voor zwevend stof. Dit is geen probleem als na filtratie wordt gemeten (gangbaar in oppervlaktewater), maar omdat in deze casestudy totale concentraties zijn gemeten, kan er geen biobeschikbare concentratie worden berekend en dus ook geen PAF.
- De chemietool geeft alleen een eindoordeel indien zowel een $msPAF_{EC50}$ als een $msPAF_{chronisch}$ is berekend. Dit is onjuist. Als de $msPAF_{EC50}$ niet wordt berekend omdat de PAF-waarden allemaal te laag zijn moet deze worden beschouwd als $msPAF_{EC50} < 0,05$, waarbij het eindoordeel op basis van de $msPAF_{NOEC}$ kan worden vastgesteld op ‘geen’, ‘geringe’ of ‘matige’ effecten (zie Figuur 3).

6.2.2 Bioassay tool

Voor het uitvoeren van een bioassay analyse dient er voldoende kennis te zijn over de inzet en waarde die een bioassay oplevert. De website geeft op zich goede achtergrondinformatie en ook de voorbeeldbestanden zijn goed te begrijpen. Essentieel is wel dat de aangeleverde resultaten passen bij de eenheid die ingevoerd moet worden. Het omrekenen of omzetten van andere dan deze gestandaardiseerde waarde vraagt specialistische kennis en hele specifieke stofinformatie.

De tool is uitgetest op gebruiksgemak en interpretatie. De volgende bevindingen zijn opgedaan bij het uittesten:

- Er is online geen gebruiksaanwijzing te vinden. Dit zou behulpzaam kunnen zijn.
- Het directe invoerscherm werkt gemakkelijk en is gebruiksvriendelijk. Echter dit handmatige invoeren is uiteraard alleen praktisch bij een geringe hoeveelheid data.
- Het invoeren van grotere hoeveelheden data middels een spreadsheet werkt gemakkelijk. De lay-out van de output wijkt af van wanneer je het directe invoerscherm gebruikt; in het eerste geval wordt een taartdiagram gegenereerd, in het tweede geval een plot in tabelvorm. Verder wordt bij gebruikmaken van de Excelsheet invoer in de gegenereerde plot slechts een kleur gegeven per assay, zonder legenda. Dit behoeft nog wat verbetering.
- Wanneer er bij de invoer iets misgaat, wordt slechts een error-melding gegeven zonder specificatie wat er misgaat. Het zou wenselijk zijn dit voor zover mogelijk wel weer te geven.
- Een resultaat met een “<” teken is niet mogelijk om in te voeren. De spreadsheet bevat ook geen kolom waarin dit ingevuld kan worden zoals bij de chemietool wel het geval is.
- Nog niet alle bioassays waarvoor ESW-waarden zijn bepaald zijn opgenomen in de tool. Het zou wenselijk zijn de tool verder compleet te maken hiermee.

6.2.3 Evaluatie uitgevoerde activiteiten



Tabel 6-1 toont de uitgevoerde activiteiten en in hoeverre de activiteit wordt aanbevolen, als een waterbeheerder in de toekomst overweegt een uitgebreider onderzoek te doen naar de kwaliteit van bedrijfsafvalwater.

Tabel 6-1 Overzicht activiteiten pilot en hun score op relevantie voor de aanpak en voor de pilot.

Activiteit	Aanbevolen?
Opvragen vergunningsdocumenten	+
Bedrijfsbezoek (interview)	++
Bemonstering gedurende 1 week	+ (bij wisselende activiteiten niet lang genoeg)
- 24uursmonsters	++
- Weekendmonster	+ (hangt van bedrijf af)
- steekmonsters	+/- (hangt van bedrijf af)
Standaardanalyses	
- alg. parameters	+
- metalen	++
- vluchtige parameters	- (mogelijk relevant voor functioneren zuivering)
Specifieke analyses:	
- Gewasbeschermingsmiddelen	+/- (hangt van bedrijf af)
- PFAS	+ (lijkt algemeen verstandig)
Bioassays	
- Basisset	++
- CALUX (PFAS)	+ (hangt van bedrijf af)
Screening	
- Target	++
- Non-target	-

Toelichting op de score:

++ : Zeer relevant. Zonder deze activiteit wordt cruciale informatie gemist.

+ : Positief. De bijdrage is significant.

+/- : De bijdrage van deze activiteit is interessant. Per situatie bekijken of inzet nodig is.

- : De activiteit heeft geen of nagenoeg geen bijdragen aan het resultaat.

7 Conclusies en aanbevelingen

De algemene conclusies zijn geformuleerd aan de hand van de doelen in hoofdstuk 1.

7.1 Conclusies

7.1.1 Hoofdvragen

Doorstaan de webtools die binnen SFT2 zijn ontwikkeld de praktijktest?

De Sleutelfactor-2 (SFT2) tools ontwikkeld in KIWK-TOX waren op zichzelf goed bruikbaar. Uit de pilot kwamen de volgende ervaringen:

- De chemietool is transparant. De eindscore (5 categorieën van 'slecht' tot 'uitstekend') zijn direct herleidbaar uit de msPAF-waarden, die weer terug te voeren zijn naar de PAF-waarden, die gerelateerd zijn aan concentraties. Beperkingen zijn:
 - o Niet voor elke stof is een betrouwbare toxiciteitscurve waarmee de PAF wordt berekend. Zit de beperking dan in de betrouwbaarheid of in het ontbreken van een resultaat?
 - o De uitkomsten van de chemietool gelden voor de stoffen die zijn ingevoerd. Voor die stoffen geeft de chemie dus zinvolle informatie, maar de gebruiker moet zich bewust zijn van het feit dat andere (niet gemeten) stoffen ook kunnen bijdragen aan de toxiciteit.
- Het directe invoerscherm van de bioassaytool werkt gemakkelijk en is gebruiksvriendelijk. Het invoeren van grotere hoeveelheden data middels een spreadsheet werkt gemakkelijk.
- Het oordeel was vaak 'rood', omdat de beoordelingsmethodiek primair bedoeld is voor het beoordelen van de oppervlaktewaterkwaliteit. Er wordt geen rekening gehouden met zuivering en verdunning. Anderzijds wordt er ook geen rekening mee gehouden dat andere aanvoer naar de RWZI ook (toxische) afvalstoffen bevat.
- De keuze van een analysepakket blijkt niet eenvoudig (zie aanbevelingen). Het analyseren van algemene parameters, zoals EGV, zuurstof en pH is nuttig, omdat deze parameters effect kunnen hebben op chemische analyses en bioassays. Het uitvoeren metaanalyses raden we standaard aan, omdat er in alle effluenten metalen konden worden gemeten en regelmatig in vrij hoge concentraties. Bovendien worden metalen niet geïdentificeerd in (non) target screening.

Technische ervaringen met de tools:

- Het maken van een invoer-csv-bestand dat goed verwerkt kan worden door de tool vraagt nog een aantal extra instructies, bijvoorbeeld hoe je een bestand met puntkomma's als scheidingsteken maakt als je instellingen op Engels staan. Ook wat uitleg over 'de warnings' en de oplossingen daarvoor zou kunnen helpen.
- Een aantal zaken in de berekeningen en de output moet worden verbeterd:
 - o Metalen kunnen niet als totale concentratie worden ingevoerd, omdat de Kd-waarden ontbreken.
 - o ">"-waarden worden net als "<"-waarden verwijderd. Bij ">"-waarden lijkt het logischer om de getalsmatige waarde te nemen.
 - o De chemietool geeft alleen een eindoordeel indien zowel een msPAFEC50 als een msPAFchronisch is berekend.
- De hoeveelheid monster die wordt gebruikt voor bioassays en de voorbehandelingsmethoden kunnen worden geoptimaliseerd.
- Welke rol speelt een verschil in lozingsdebiet in de interpretatie? Zoals de tool nu ingericht is kijkt het puur naar concentraties en niet naar vrachten. Hierdoor kan het zijn dat een lage concentratie in een groot volume gemist wordt als toxische druk.

Is het instrumentarium voldoende duidelijk en betrouwbaar?

Er is aangesloten bij de gebruikelijke protocollen voor bemonstering van afvalwater. Dit lijkt prima te voldoen, stofconcentraties hoog genoeg bleken om effecten te veroorzaken in de bioassays. Uitgangspunt is dat menging en zuivering nog tot aanzienlijk lagere concentraties en mengselvorming zullen leiden voordat het aan de oppervlaktewaternorm wordt getoetst. De gebruikte bemonsteringsopzet van een week met 4 etmaalmonsters, 1 weekend- en een aantal steekmonsters lijkt te voldoen. Dat betekent wel dat de bedrijfsactiviteiten min of meer gelijk moeten zijn ten opzichte van andere weken in het jaar. De betrouwbaarheid van de instrumenten hebben we in deze pilot nauwelijks kunnen toetsen.

De basisparameters (chemie) zijn wel in diverse monsters van één bedrijf gemeten, maar de overige stoffen niet. Ook de screeningsanalyses en de bioassays zijn in enkelvoud uitgevoerd.

Behalve de betrouwbaarheid/reproduceerbaarheid vraagt de interpretatie van de bioassays vaak nader onderzoek, omdat deze slechts aangeven dat een effect wordt waargenomen. Dat geeft niet meteen een oorzaak. Het leidt wel tot een hypothese rond aanwezigheid van kandidaat-stoffen met het betreffende mechanisme, die verder getoetst kan worden met screening (NTS of TS). TS en NTS zijn niet kwantitatief, maar zeker TS geeft wel betrouwbaar weer welke stoffen worden aangetoond. Doelstofanalyses zijn in deze pilot alleen uitgevoerd voor reguliere stoffen (metalen, PFAS, gewasbeschermingsmiddelen). Deze analyses zijn ook kwantitatief betrouwbaar.

Zijn de SFT2-tools bruikbaar bij vergunningverlening procedures als tool die ondersteuning geeft aan de adviseursrol van de waterbeheerder bij vergunningprocedures bij lozingen op het riool?

Het vernieuwen van vergunningen is een goed moment om met het bedrijf 'de balans op te maken': welke stoffen worden mogelijk geloosd? Waar zijn reducties mogelijk? Vooral als diagnostisch instrumentarium kan SFT2 een nuttige rol vervullen. Vooral bioassays en chemische screening kunnen een indicatie geven van de toxiciteit en de stoffen in het algemeen. Ze kunnen helpen om te bepalen of het afvalwater toxisch is en welke stoffen dat mogelijk kunnen veroorzaken. De chemietool kan worden ingezet voor metalen (vallen buiten de screeningsmethoden) en voor stoffen die kwantitatief zijn bepaald, onder meer stoffen die in de vergunning worden genoemd (al bleek dat stoffen die door het bedrijven worden gebruikt in de tijd wijzigen).

Hoewel het instrumentarium in de basis geschikt is, vraag de inzet in vergunningverlening nog wel wat aanvullend werk. Zo is de beoordelingskader (dus hoe de resultaten worden geïnterpreteerd) nog niet geschikt voor de specifieke omstandigheden van indirecte lozingen. Met de huidige methodiek is het mogelijk om de (oorzaak van de) toxiciteit van een (individuele) afvalwaterstroom te duiden. Het is niet mogelijk om hiermee een inschatting te maken van de risico's voor het watersysteem of voor het goed functioneren van het zuiveringsproces van de RWZI.

Verder vraagt de inzet van dit instrumentarium relatief veel kennis over de inzet van verschillende methoden en de interpretatie is vaak niet eenvoudig, omdat de resultaten van verschillende methoden elkaar niet altijd één op één ondersteunen. Voor de bruikbaarheid voor de uitvoeringspraktijk spelen ook kostenoverwegingen een rol. Hier wordt verderop op ingegaan.

Zijn de SFT2-tools bruikbaar als middel om in gesprek te komen met bedrijven over hun lozingen?

Zeker. Dit start al met het als nuttig ervaren verzamelen van vergunningsdocumenten en het houden van een interview. In de pilot komen voor alle bedrijven enkele stoffen uit de analyses die meteen de vraag oproepen hoe deze stoffen in het afvalwater terecht komen. Ook de uitslagen van de bioassays gaven duidelijk aan dat er effecten worden gemeten in het afvalwater, maar het is lastiger om die te relateren aan het gebruik en lozen van bepaalde stoffen. Het bespreken van de resultaten met bedrijven zou de volgende stap zijn. Dan kan ook bepaald worden of aanvullende metingen zin hebben.

Zijn er bedrijven die voldoende representatief zijn voor een branche/bedrijfsproces of dienen bedrijfslozingen altijd individueel onderzocht te worden?

Het lijkt niet realistisch om één of enkele bedrijven te selecteren die als indicatie dienen voor een sector. Elk bedrijf heeft specifieke eigenschappen die de samenstelling bepalen. Bij wasserijen hangt het bijvoorbeeld van hun klanten af. Daarmee is het ook lastig om typen bedrijfsactiviteiten te prioriteren. Soms is één stof verantwoordelijk voor het totale effect.

Kan met behulp van Target Screening (TS) meer inzicht worden verkregen in de soort en typering van stoffen die via het rioolwater geloosd worden?

Zeker. Het uitvoeren van een target screening is nuttig als de achterliggende database voldoende relevante stoffen bevat. De in deze studie gebruikte database bevat vooral geneesmiddelen en gewasbeschermingsmiddelen. Bij verschillende bedrijven is dit een relevante stofgroep, die met doelanalyses kwantitatief kunnen worden geanalyseerd. TS zou verder verbreed moeten worden met industriële stoffen zowel weekmakers en vlamvertragers; dit gaat ook zeker gebeuren.

De target screening geeft aanleiding om voor een aantal stoffen de eigenschappen en toxiciteit nader te bekijken (met name di-, tri- en tetraglyme). Als de toxiciteit van deze stoffen aanleiding geeft tot zorg, kan met de bedrijven worden besproken of zij weten waarom deze stoffen in het afvalwater zitten.

Kan met behulp van Non Target Screening (NTS) meer inzicht worden verkregen in de soort en typering van stoffen die via het rioolwater geloosd worden?

Non-target screening geeft vooral een beeld van hoeveel chemische stoffen in het afvalwater zitten en wat voor type stoffen dat zijn. Dit bleken vooral polymeren te zijn. Bij het polymeerdispersiebedrijf verstoorden deze het monster zodanig dat het niet is meegenomen voor NTS. Verder bleken er veel 'kleine moleculen' in het water te zitten. Uiteindelijk konden 8 stoffen geïdentificeerd worden. Dat zegt nog niets over concentraties, maar zou wel een start kunnen zijn voor nader onderzoek. Dit lijkt vooral een optie indien er een groot waterkwaliteitsprobleem (of zuiveringsprobleem) is, waar je perse de oorzaak van wil achterhalen.

Geeft het resultaat van de bioassay een beter passend resultaat als het monster is voorbehandeld met Solid Phase Extraction (SPE), of als er géén voorbehandeling heeft plaats gevonden?

Met extractie geven *in-vitro* bioassays een duidelijker beeld van het type organische microverontreiniging dat het effect veroorzaakt, zonder matrix-effecten. Ook is de LOQ lager. Voor *in-vivo* bioassays ligt het effect zonder extractie dichter bij een daadwerkelijk effect van het water op bijvoorbeeld organismen in een afvalwaterzuivering.

Kosten

Deze aanpak kost behoorlijk wat tijd en geld om twee redenen: het vraagt een brede expertise om tot goede keuzes te komen en het vraagt niet-alledaagse analyses. Deze pilot voor 3 bedrijven heeft bijna €30.000 gekost aan analyses en bijna 400 uur aan menskracht. Deze inspanning kan lager, omdat dat een deel van de kosten te maken hadden met 'de eerste toepassing', maar er blijven aanzienlijke kosten over.

7.1.2 Conclusies per bedrijf

De industriële wasserij:

- BZV/CZV boven de RWZI-eis en stikstof boven KRW-norm
- Hoge koper- en zinkconcentraties (ver boven KRW-norm) en verhoogde concentraties van Sb, Ba, Sr en Ag. Chloroform wordt net boven de norm aangetroffen. PFAS-concentraties zijn laag.
- Diverse gewasbeschermingsmiddelen (en metabolieten) aangetoond met vooral permethrin boven de norm. Dit is tevens de reden dat de msPAF het oordeel 'slecht' krijgt.
- In de targetscreening valt op dat veel (48) geneesmiddelen worden aangetroffen. De pieken zijn veel hoger dan in het Maaswater, waarmee is vergeleken, maar kwantitatieve vergelijking vraagt voorzichtigheid. In de targetscreening wordt ook de gewasbeschermingsmiddelen gedetecteerd.
- De msPAFscore-acuut is het hoogst van de drie bedrijven: 0,25 maar dit komt vooral door permethrin. Zonder permethrin is de score maximaal 0,08.
- Zeven van de negen bioassays score slecht; alleen PAH en ERa scoren 'matig'

Het polymeerbedrijf:

- BZV/CZV boven de RWZI-eis en stikstof boven KRW-norm. Verder hoge chlorideconcentraties
- Kobalt, nikkel- en zinkconcentraties ver boven KRW-norm en verhoogde concentraties Mo en Sr
- Een zestal PFAS wordt aangetoond (niet PFOS). Gebruik aan criteria om te toetsen (zowel m.b.t. normtoetsing als PAF). De aanwezigheid van PFAS wordt niet bevestigd door het TTR-bioassay (indicatief voor PFAS), dat juist een hoge score geeft die voor de wasserij.
- In de targetscreening wordt een aantal industriële stoffen in relatief hoge pieken aangetoond: diglyme en triglyme (oplosmiddelen bij organische reacties), N,N-diphenylguanidine (o.m. katalysator bij de vulkanisatie van rubber)
- De msPAFscore-acuut is 0,11 en valt net als voor de wasserij in de categorie slecht.
- Zeven van de negen bioassays score slecht; alleen anti-AR en ERa scoren 'matig'

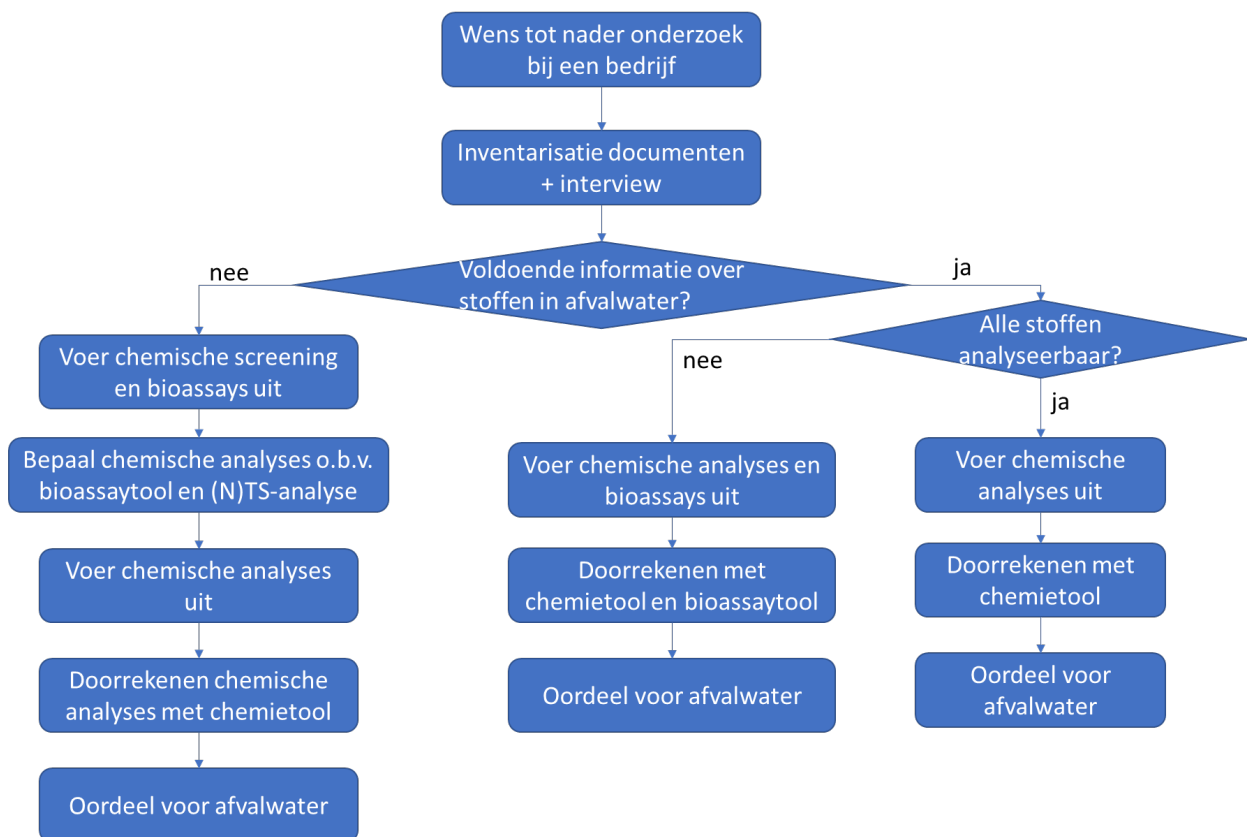
Het emballagebedrijf:

- BZV/CZV boven de RWZI-eis en stikstof boven KRW-norm
- Tin concentraties ver boven KRW-norm.
- De msPAF-accuut is 0,01 en dat leidt tot de categorie 'ontoereikend'
- In de targetscreening worden di-, tri en tetraglyme aangetroffen (oplosmiddelen bij organische reacties). Daarnaast ook triphenylphosphine oxide (een katalysator). Opvallend is vooral dat een relatief hoge piek van Phenazopyridine, een medicijn urineweginfectie. Dit is vermoedelijk een gevolg van afvoer van het toilet.
- Zeven van de negen bioassays score slecht; ERA scoort 'onvoldoende' en PAH 'matig'.

7.2 Aanbevelingen

7.2.1 Advies voor een geoptimaliseerde aanpak

Op basis van de ervaringen in deze pilot is een schema opgesteld waarin de aanpak is geoptimaliseerd. Dit heeft geresulteerd in Figuur 7.



Figuur 7 Stroomschema voor de geadviseerde uitvoering van een onderzoek naar afvalwatertoxiciteit.

Het traject start in alle gevallen met de keuze van de waterbeheerder om een bepaald bedrijf nader te onderzoeken. We adviseren om dat te doen aan de hand van de vergunningsdocumenten en een interview. De belangrijkste vraag die aan het einde van dat traject moet worden beantwoord is of er voldoende zicht is op de stoffen die worden gebruikt en mogelijk geloosd. De ervaring leert dat in de meeste gevallen onvoldoende informatie beschikbaar zal zijn.

Onvoldoende informatie beschikbaar?

Start dan met de basisset bioassays en een target screening, waarbij het aandachtspunt voor TS is dat de database moet worden uitgebreid met meer industriële stoffen). Afhankelijk van de beleidsmatige relevantie kan de TTR als extra bioassays worden meegenomen voor het detecteren van PFAS-activiteit.

Bepaal o.b.v. de resultaten van de bioassays en TS welke chemische analyses worden uitgevoerd. Indien de oordelen voor de bioassays goed of uitstekend zijn en uit de TS geen stoffen met relatief hoge pieken komen, is geen verdere analyse nodig. Indien er wel reden is tot vervolganalyse, dan is de basis: algemene parameters (zoals pH, EC en CZV) en metalen. Het basispakket wordt aangevuld met de indicaties uit de bioassays en TS.

Voldoende informatie over de geloosde stoffen beschikbaar.

In dat geval is het van belang of de stoffen die mogelijk geloosd worden ook geanalyseerd kunnen worden. In dat geval lijkt het zinvoller en goedkoper om alleen het chemiespoor uit te voeren. Indien voor een aantal stoffen geen analysemethoden beschikbaar zijn, is te overwegen om voor die stoffen algemene dan wel specifieke bioassays uit te voeren. Hierbij kan gebruik gemaakt worden van de basisset, maar als stoffen bekend zijn, kan specifieker worden gekeken met behulp van de Bioassay Selectie Tool. Het is aan te raden basisparameters zoals zouten, pH, et cetera te meten en te beoordelen in hoeverre deze een versturende werking kunnen hebben op analyses en bioassays.

De beoordelingsmethode zou specifiek uitgewerkt moeten worden voor afvalwater, waarin rekening wordt gehouden met menging en zuivering. Dit zou afhankelijk kunnen zijn van de bijdrage van een bedrijf aan de RWZI en afhankelijk van de mate waarin stoffen in de RWZI gezuiverd worden. Nu geven zowel de chemietool als bioassaytool relatief slechte scores.

8 Referenties



Behnisch, P.A., 2021. Developing potency factors for thyroid hormone disruption by PFASs using TTR-TR β CALUX $\text{\textcircled{R}}$ 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>

Pieke, E.N., 2021. KIWK Afvalwater Screening. Het Waterlaboratorium publicatie 202105.

Bijlage A Overzicht vragen uit interview ronde

1. Kunt u een nadere toelichting geven over de bedrijfsvoering?
 - Wat zijn de bedrijfstijden?
 - Is er een beeld van hoeveel water er gebruikt wordt?
 - Welke fase wordt water gebruikt en op welke manier in relatie tot lozingspatroon?
 - Worden er stromen apart opgevangen en afgevoerd?
2. Is er een overzicht met routine werk en incidenteel werk?
 - Zijn er periodes waarin lijnen stilliggen, andere werkzaamheden plaatsvinden. Ten behoeve van samplecampagne.
3. Wordt er in uw waterketen op pH gestuurd?
4. Komen er chemicaliën en/of metalen vrij in het water tijdens het productieproces?
 - Bij het Polymeerdispersie bedrijf: Wat is de verhouding inname afvalstoffen en producten?
 - Intern: Kunnen we controleren of de metingen in de juiste orde grootte zijn met een potentieel te berekenen waarde?
5. Wordt het afvalwater behandeld alvorens het wordt geloosd op het gemeentelijk riool?
6. Is er een complete lijst met hulpstoffen en de actieve ingrediënten beschikbaar?
 - Wordt het verbruik bijgehouden?
 - Op welke wijze?
 - Worden de veiligheidsinformatiebladen actueel gehouden?
7. Wordt het proces op een bepaalde temperatuur gedraaid?
8. Komen er chemicaliën/metalen vrij in het productieproces? (Inschatting compositie afvalwater)
 - Emballagebedrijf: Metaalverwerking
 - Lijst met metalen
 - Lijst van coatings die gebruikt worden, polymeren.
 - Polymeerdispersie bedrijf: Toepassen van (latex) lijmen en coatings en verwerken van afvalwater van klanten.
 - Verhouding: producent t.o.v. afvalstoffen verwerken
 - Wasserij: Industriële wasserij
 - Lijst met klanten – vast patroon of willekeurig (voor sample campagne)
9. Hoeveel lozingspunten heeft uw bedrijf?
 - Bij welke lozingspunten is er sprake van bedrijfsafvalwater?
 - Wat is de verhouding van afgevoerd (bedrijfs)afvalwater over de verschillende lozingspunten?
10. Is het lozingspunt toegankelijk ten behoeve van het opstellen van de meet- en bemonsteringsopstelling?
11. Is er een contactpersoon bij het bedrijf die we kunnen contacten en ons mee kan nemen in het proces (sample dagen, mensen op het terrein laten etc.)

Bijlage B msPAF resultaten volgens de Chemietool

msPAF chronic

SampleID	Chronic. All	Chronic. bestrijdingsmiddel	Chronic. Metalen	Chronic. OverigOrg
o7418bg7kiwk:10/6/2021	0.11472794		0.10679313	0.00888351
o7418bg7kiwk:13-6-2021	0.03706947		0.03352614	0.00366624
o7418bg7kiwk:14-6-2021	0.00236947		0.00236947	
o7418bg7kiwk:15-6-2021	0.00124032			0.00124032
o7418bg7kiwk:16-6-2021	0.03263923		0.03263923	
o7418bg7kiwk:9/6/2021	0.0610321		0.0610321	
o8061rw16kiwk:14-6-2021	0.42038414		0.42038414	
o8061rw16kiwk:15-6-2021	0.48989625		0.48989625	
o8061rw16kiwk:22-6-2021	0.55398087		0.55398087	
o8061rw16kiwk:29-6-2021	0.63564017		0.63564017	
o8061rw16kiwk:30-6-2021	0.45638377		0.45638377	
o8061rw16kiwk:9/6/2021	0.42672363		0.42672363	
o8102hh3kiwk:10/6/2021	0.08596654		0.08596654	
o8102hh3kiwk:13-6-2021	0.49954147		0.49954147	
o8102hh3kiwk:14-6-2021	0.11010132		0.11010132	
o8102hh3kiwk:15-6-2021	0.11361291		0.11361291	
o8102hh3kiwk:6/7/2021	0.60940604	0.60940604		
o8102hh3kiwk:9/6/2021	0.62843632		0.62843632	

msPAF acute

SampleID	Acute.All	Acute.bestrijdingsmiddel	Acute.Metalen
o7418bg7kiwk:10/6/2021	0.00829628		0.00829628
o7418bg7kiwk:13-6-2021	0.00109555		0.00109555
o7418bg7kiwk:16-6-2021	0.0016228		0.0016228
o7418bg7kiwk:9/6/2021	0.00346699		0.00346699
o8061rw16kiwk:14-6-2021	0.04289883		0.04289883
o8061rw16kiwk:15-6-2021	0.04883329		0.04883329
o8061rw16kiwk:22-6-2021	0.06269749		0.06269749
o8061rw16kiwk:29-6-2021	0.08814186		0.08814186
o8061rw16kiwk:30-6-2021	0.0444548		0.0444548
o8061rw16kiwk:9/6/2021	0.04242777		0.04242777
o8102hh3kiwk:10/6/2021	0.00366324		0.00366324
o8102hh3kiwk:13-6-2021	0.04612418		0.04612418
o8102hh3kiwk:14-6-2021	0.00527801		0.00527801
o8102hh3kiwk:15-6-2021	0.00456749		0.00456749
o8102hh3kiwk:6/7/2021	0.18007801	0.18007801	
o8102hh3kiwk:9/6/2021	0.07881158		0.07881158

Colofon

CASESTUDY KIWK-TOX VERGUNNINGVERLENING
KAN SFT2 WORDEN INGEZET ALS INSTRUMENT BIJ VERGUNNINGVERLENING?

KLANT

Kennis impuls waterkwaliteit (KIWK-programma)

AUTEUR

Toon Boonekamp

PROJECTNUMMER

30088446

ONZE REFERENTIE

D10041533-v10

DATUM

11 april 2022

STATUS

Definitief

GECONTROLEERD DOOR

Marco Piët
Hoofd afdeling Watertechnologie

VRIJGEGEVEN DOOR

Marco Piët
Hoofd afdeling Watertechnologie

Over Arcadis

Arcadis is een toonaangevend wereldwijd ontwerp- en consultancybureau voor de natuurlijke en gebouwde omgeving. Wij maken het verschil voor onze klanten en de maatschappij met doeltreffende, duurzame en digitale oplossingen. Met 27.000 mensen in meer dan 70 landen genereerden we in 2020 een omzet van €3,3 miljard. Wij ondersteunen UN-Habitat met kennis en expertise om leefomstandigheden te verbeteren in gebieden getroffen door de gevolgen van de klimaatverandering.

www.arcadis.com

Arcadis Nederland B.V.

Postbus 220
3800 AE Amersfoort
Nederland

T +31 (0)88 4261261

Arcadis. Improving quality of life

Volg ons op



[arcadis-nederland](https://www.arcadis-nederland.nl)



[arcadis_nl](https://twitter.com/arcadis_nl)



[ArcadisNetherlands](https://www.facebook.com/ArcadisNetherlands)