

Toepassing van een continue respiratiemeter bij toxiciteitstesten voor actief slib

Waarom toxiciteitstesten voor actief slib?

De primaire functie van het actief-slibproces, het tot aanvaardbare proporties terugbrengen van de hoeveelheid voor oppervlaktewater schadelijke stoffen, wordt onder andere verstoord door overbelasting, drijfslibvorming, regenwateraanvoer en mechanische problemen [Berthouex, 1986]. Ook is er kans op vergiftiging van het zuiveringsproces in geval een industriële afvalwaterstroom in de actief-slibinstallatie moet worden verwerkt.



H. TEMMINK
Vakgroep Milieutechnologie
Landbouwniversiteit
Wageningen



H. SPANJERS
Vakgroep Milieutechnologie
Landbouwniversiteit
Wageningen



A. KLAPWIJK
Vakgroep Milieutechnologie
Landbouwniversiteit
Wageningen

Er bestaat dus een toenemende behoefte aan laboratorium en in-proces toxiciteitstesten. In het laboratorium uitgevoerde toxiciteitstesten geven informatie over de potentie van een individuele stof om het actief-slibproces te verstoren. In-proces toxiciteitstesten hebben als taak tijdig een alarm in werking te stellen in het geval van een voor het actief-slibproces toxische lozing, zodat er maatregelen genomen kunnen worden ter bescherming van het actief-slibproces.

Factoren die een rol spelen bij het ontwerp van toxiciteitstesten

Om bruikbare toxiciteitstesten voor actief slib te kunnen ontwerpen is kennis nodig over de werking van toxische stoffen. In het onderstaande wordt een conventionele actief-slibinstallatie beschouwd waarin actief slib afkomstig uit een nabezinktank en te zuiveren afvalwater samenkomen in een aëratietank (afb. 1).

Een toxisch effect begint met de blootstelling van het actief slib aan een met het afvalwater aangevoerde toxische stof. De mate van blootstelling wordt bepaald door:

Samenvatting

Actief-slibinstallaties worden steeds meer ingezet voor de zuivering van afvalwater van industriële oorsprong. Hiermee stijgt de kans op vergiftiging van het actief slib. Er bestaat dus een groeiende behoefte aan zowel laboratorium- als in-procestesten die dergelijke toxische effecten kunnen voorspellen. Een belangrijke parameter die de vitaliteit van het actief slib weergeeft is de respiratiesnelheid, dat is de snelheid waarmee het actief slib zuurstof verbruikt. Wij beschrijven een meter waarmee continu de respiratiesnelheid van actief slib kan worden gemeten en geven aan hoe de meter ingezet kan worden bij zowel laboratorium toxiciteitstesten als in-proces toxiciteitstesten ter bescherming van het zuiveringsproces.

- de concentratie van de stof in het influent;
- de tijd gedurende welke lozing van de stof plaatsvindt;
- de mate van verdunning en het menggedrag van de aëratietank: in homogeen gemengde reactoren zal de concentratie toxische stof sneller uitvlakken dan in reactoren die een ander menggedrag vertonen, zoals bijvoorbeeld propstromers;
- het tempo waarmee de toxische stof kan worden afgebroken: men onderscheidt recalcitrante en biodegradeerbare stoffen. Recalcitrante stoffen worden onder geen enkele conditie afgebroken. Biodegradeerbare stoffen worden al naar gelang de heersende omstandigheden wel of niet afgebroken. In het laatste geval spreekt men van persistente stoffen [Grady, 1986];
- het optreden van abiotische processen als sorptie, strippen en chemische complexatie.

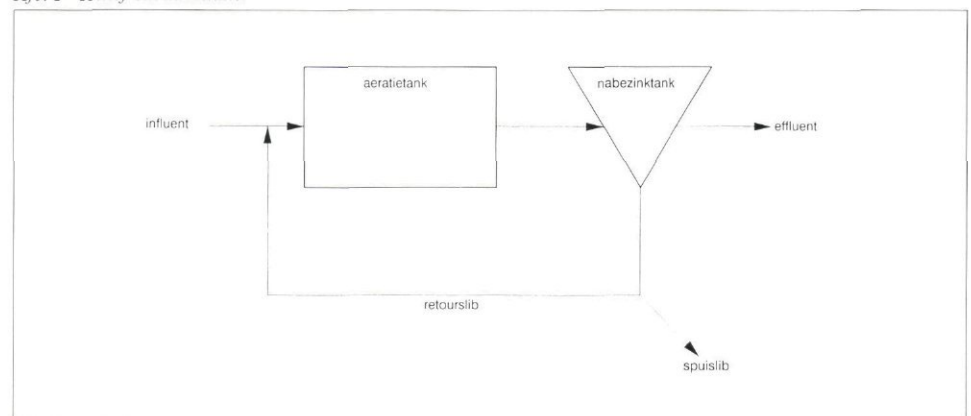
Na een bepaalde latentietijd vanaf het moment van blootstelling treedt een functiestoornis op. Het uiteindelijke toxische effect wordt bepaald door processen als distributie, biotransformatie en excretie. In het actief-slibproces hebben functiestoornissen als gevolg van toxiciteit betrekking op:

- de basisademhaling;
- de omzetting door heterotrofe bacteriën van organische stoffen in de oxydatieproducten H_2O en CO_2 (organisch-

- substraatoxydatie);
- de omzetting door autotrofe nitrificerende bacteriën van ammonium in nitraat (nitrificatie).

Onderscheid moet worden gemaakt tussen acuut-toxische effecten en chronisch-toxische effecten. Actuele effecten treden op als gevolg van kortstondige blootstelling aan relatief hoge concentraties van een toxische stof terwijl chronische effecten optreden als gevolg van langdurige blootstelling aan relatief lage concentraties. Bij chronische toxiciteit zal evenwicht bestaan tussen ontgiftiging (biodegradatie, biotransformatie, etc.) en aanvoer van de toxische stof. Als dit evenwicht ligt bij een acuut-toxische concentratie, zal verstoring van het actief-slibproces optreden [Blok, 1975]. Men spreekt van adaptie of acclimatisatie als het actief slib zich instelt op een toxische stof door hiervoor een hogere ontgiftigingssnelheid te ontwikkelen. De mate van adaptie wordt in grote mate bepaald door de discontinuïteit waarmee de lozing van de desbetreffende stof plaatsvindt [Blok, 1978]. Als slib tegelijkertijd aan meerdere toxische stoffen wordt blootgesteld spelen additie, potentiëring en depotentiëring een rol. Het totale effect is respectievelijk de som van wat op basis van de afzonderlijke effecten verwacht zou worden (additie), sterker dan die som (potentiëring) of

Afb. 1 - Actief-slibinstallatie.



zwakker dan die som (depotentiëring). Om te kunnen voorspellen wat in de actief-slibinstallatie zal gebeuren, moeten in een toxiciteitstest zowel de testpopulatie als de testcondities zoveel mogelijk in overeenstemming zijn met de werkelijkheid. Voor de testpopulatie is dit relatief eenvoudig uitvoerbaar door actief slib uit de beschouwde of uit een soortgelijke actief-slibinstallatie te bemonsteren.

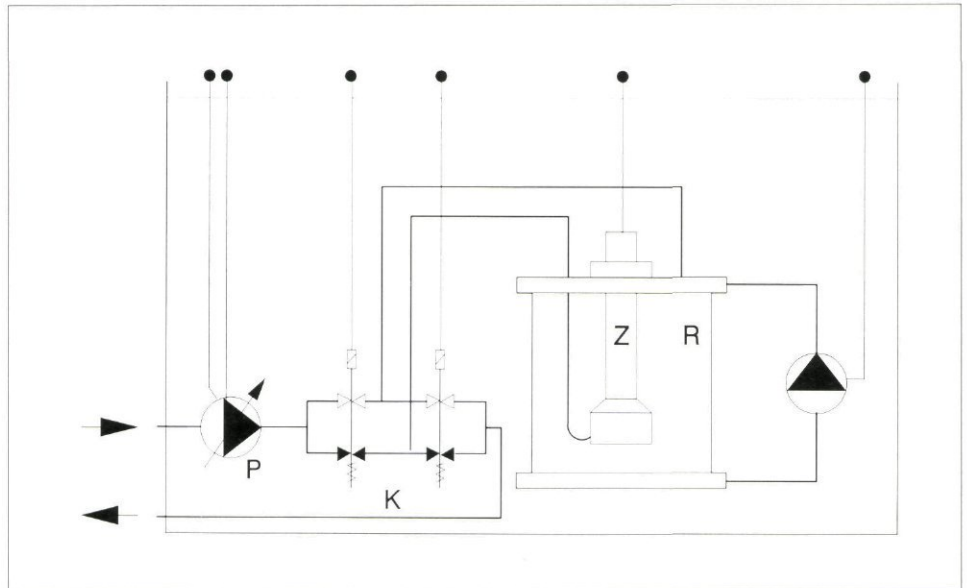
De testcondities zijn minder eenvoudig in overeenstemming te brengen met de werkelijkheid. Om het voorspellende karakter te behouden wordt over het algemeen gekozen voor snelle en eenvoudige testen die slechts de acute toxiciteit bepalen. Factoren als adaptie en biodegradatie blijven hierbij buiten beschouwing. Wel is het, in sommige gevallen, mogelijk omgevingsparameters als slibconcentratie, pH en temperatuur naar wens in te stellen.

Respiratiesnelheid als indicatie voor een toxisch effect

Om de toxiciteit voor actief slib te kunnen bepalen, moet een toetsingsgrootte worden gemeten die de vitaliteit van dat slib weergeeft. De waarde van de toetsingsgrootte ten opzichte van een referentiewaarde is dan een maat voor het toxisch effect. De toetsingsgrootte moet aan een aantal eisen voldoen:

- er moet een duidelijke relatie bestaan tussen de gemeten waarde en het toxisch effect op het actief slib;
- de toetsingsgrootte moet gericht zijn op de meest kritische deelprocessen van het actief-slibproces;
- de toetsingsgrootte moet gevoelig zijn, dat wil zeggen ook kleine veranderingen in de vitaliteit van het slib zijn aantoonbaar;
- de toetsingsgrootte moet snel, nauwkeurig, met hoge frequentie, automatisch en eenvoudig te meten zijn.

Uit de literatuur bekende toetsingsgrootten zijn de afnamesnelheden van de chemische parameters COD, TOC, en ammonium, de [¹⁴C]glucose opnamesnelheid, de TTC-dehydrogenase-activiteit en de respiratiesnelheid. Meting van de afnamesnelheid van de chemische parameters COD, TOC en ammonium geeft directe informatie over de primaire functie van het actief-slibproces. Echter, door de tijd die nodig is om de analyses uit te voeren, is de benodigde informatie niet voldoende snel beschikbaar en zal de monsterfrequentie afnemen. Maar het grootste bezwaar is dat behalve een toxisch effect tevens de door dat toxisch effect afgestorven bacteriën worden gemeten [Vandenbroek, 1987]. De meting



Afb. 2 - Continue respirometer.

van de [¹⁴C]glucose opnamesnelheid is niet geschikt voor automatisering en de resultaten zijn moeilijk te interpreteren. Dit geldt ook voor de meting van de TTC-dehydrogenase activiteit. De respiratiesnelheid, dat is de snelheid waarmee actief slib zuurstof verbruikt (uitgedrukt in mg O₂ per l actief-slib-suspensie per h), is een belangrijke toetsingsgrootte voor actief slib omdat hij aangeeft met welk tempo het actief slib de basisademhaling, de organisch-substratoxydatie en de nitrificatie uitvoert. Een afname van de respiratiesnelheid ten opzichte van een referentiewaarde indiceert een toxisch effect. Tot voor kort ontbrak het aan methoden om de respiratiesnelheid nauwkeurig en continu te meten. In het navolgende beschrijven wij een meetmethode die wel aan deze voorwaarden voldoet. Tevens wordt aangegeven hoe deze methode kan worden toegepast bij zowel laboratorium als in-proces toxiciteitstesten.

Beschrijving van de continue respirometer

De respirometer die hier wordt beschreven is ontwikkeld aan de Vakgroep Milieutechnologie (voorheen Waterzuivering) van de Landbouwuniversiteit Wageningen onder de naam WAZU-respirometer. Tegenwoordig is hij verkrijgbaar in een commerciële uitvoering onder de naam RA-1000¹. De meter (afb. 2) bestaat uit een nat gedeelte en een besturingsgedeelte die, afgezien van een aantal elektrische kabels,

volledig van elkaar zijn gescheiden. Het actief slib wordt continu met behulp van een slangenpomp, P, door het gesloten en volledig gemengde respirovas, R (volume 0,75 liter), gepompt. Door middel van het kleppensysteem, K, wordt elke 30 seconden de stromingsrichting door het respirovas omgekeerd. Daardoor wordt met zuurstofsensor, Z, afwisselend de zuurstofconcentratie van de in- en uitgaande stroom van het respirovas gemeten. Het besturingsstelsel berekent elke minuut, op basis van de massabalans voor zuurstof over het respirovas, de respiratiesnelheid. Deze wordt aangeboden in de vorm van een RS-232 signaal of, indien gewenst, een 4-20 mA signaal. Voor meer informatie over de theoretische achtergrond van de meting wordt naar elders verwezen [Spanjers, 1990]. Wij zullen ons concentreren op toepassing van de meter bij toxiciteitstesten voor actief slib.

Laboratorium toxiciteitstesten

In het kader van toxiciteitsonderzoek worden laboratoriumtesten uitgevoerd om:

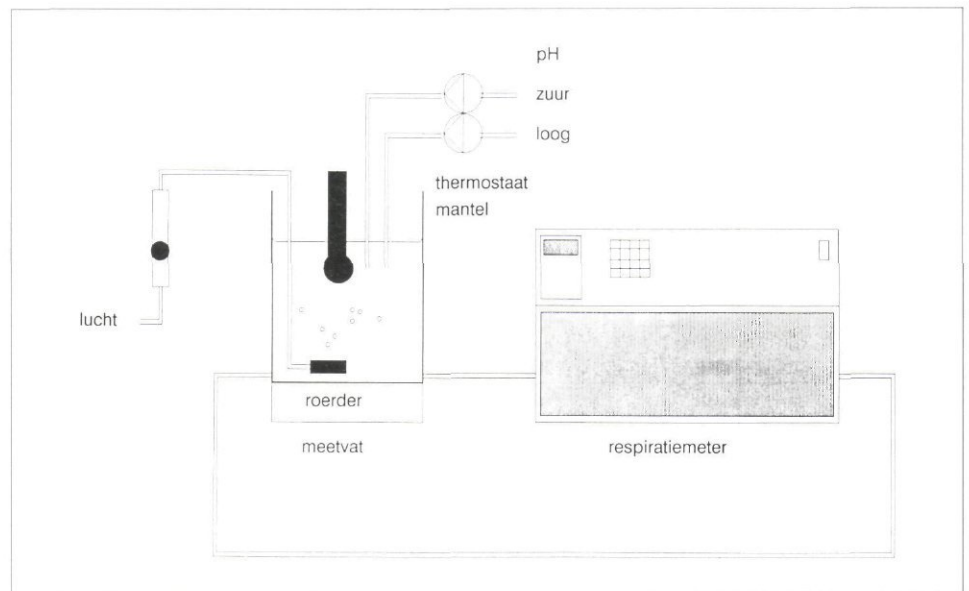
- de potentie te bepalen van een stof of mengsel van stoffen om het actief-slibproces te verstoren;
- het vermogen van actief slib te bepalen om een toxische stof of mengsel van toxische stoffen af te breken;
- de oorzaak van een verminderde werking van het actief-slibproces te achterhalen;
- aanvullende dimensioneringsgrondslagen te verkrijgen voor actief-slib-inrichtingen die industrieel afvalwater moeten gaan behandelen.

¹Respiration-analyser RA-1000
Manotherm BV, Postbus 7050, 3000 MB Rotterdam
Welplaatshoek 20, 3197 KP Rotterdam

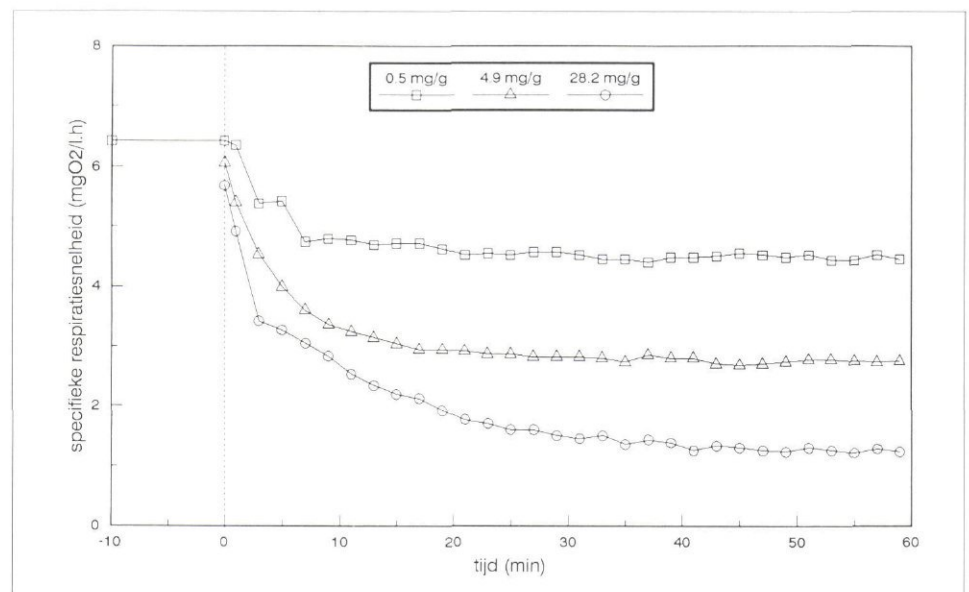
Bij potentieel toxische stoffen zal een eerste onderzoek veelal bestaan uit het bepalen van de acute toxiciteit voor de organisch-substraatoxydatie en nitrificatie. Door de verschillende instanties zoals EPA, NNI en OECD worden hiertoe toxiciteitstesten voorgeschreven die meestal gebaseerd zijn op respectievelijk meting van de respiratiesnelheid en meting van de afnamesnelheid van de ammoniumconcentratie. De respirometrische metingen worden over het algemeen uitgevoerd in een afgesloten systeem zodat het volgen van andere variabelen (pH, zuurstofconcentratie, COD, etc.) onmogelijk of zeer bewerkelijk is. In het onderstaande worden een drietal testen geïntroduceerd die de acute toxiciteit voor de basisademhaling, de nitrificatie en de organisch-substraatoxydatie bepalen. Bij deze testen wordt optimaal gebruik gemaakt van de mogelijkheid continu de respiratiesnelheid van actief slib te meten. De testen worden uitgevoerd in een opstelling (afb. 3) bestaande uit een belucht meetvat (volume 1-3 liter) en de continue respirometer. De mogelijkheid is aanwezig temperatuur en pH gedurende de testen op een constant niveau te houden. Bij elke test wordt een vers monster actief slib uit de aëratietank van de beschouwde actief-slibinrichting genomen. Het slib wordt overgebracht naar de meetopstelling en belucht totdat gedurende minimaal 15 minuten een constante respiratiesnelheid is gemeten. Dit is de basisrespiatiesnelheid van het actief slib. Voor elk type slib wordt eenmalig een verkennend experiment uitgevoerd waarbij zowel de basisrespiatiesnelheid als de tijd die nodig is om deze te bereiken wordt bepaald. Zowel voor als na elke test wordt de droogrest van het actief slib bepaald zodat achteraf de gemeten respiratiesnelheid kon worden omgerekend naar de specifieke respiratiesnelheid (uitgedrukt in mg O₂ per g actief slib per h).

Vervolgens moet een keuze gemaakt worden uit het gewenste type toxiciteitstest:

1. Acute toxiciteit voor de basisademhaling [Spanjers, 1987] Als referentiewaarde dient de respiratiesnelheid zoals die in de afgelopen 15 minuten werd gemeten. De te testen stof wordt in de gewenste dosis of concentratie aan de inhoud van het meetvat toegediend waarna nog gedurende maximaal één uur de respiratiesnelheid wordt gevolgd.
2. Acute toxiciteit voor de nitrificatie [Spanjers, 1987]



Afb. 3 - Laboratoriumopstelling voor toxiciteitstesten.



Afb. 4 - Specifieke respiratiesnelheid van basis-slib en het effect hierop van kaliumcyanide.

Een overmaat ammonium wordt in de vorm van een ammonium-chloride-oplossing aan het meetvat gedoseerd waardoor het actief slib met een maximale snelheid gaat nitrificeren en een overeenkomstige maximale respiratiesnelheid zal vertonen. Deze laatste minus de al gemeten basisrespiatiesnelheid dient als referentiewaarde. Zodra gedurende maximaal 15 minuten een constante, maximale respiratiesnelheid is gemeten, wordt de te testen stof in de gewenste dosis of concentratie aan de inhoud van het meetvat toegediend. De respiratiesnelheid wordt hierna nog gedurende minimaal één uur in de tijd gevolgd.

Afb. 5 geeft het verloop van de specifieke

respiatiesnelheid in de tijd voor vier verschillende doses kaliumcyanide.

3. Acute toxiciteit voor de organisch-substraatoxydatie [Seidl, 1988] De bepaling van de acute toxiciteit voor de organisch-substraatoxydatie verloopt op vergelijkbare wijze. Een overmaat van een representatief snel-biologisch-afbreekbaar organisch substraat wordt gedoseerd waardoor het actief slib dit substraat met een maximale snelheid gaat oxyderen en dus een maximale respiratiesnelheid zal vertonen. Deze laatste minus de al gemeten basisrespiatiesnelheid dient als referentiewaarde. Zodra gedurende minimaal 15 minuten een constante, maximale respiratiesnelheid is gemeten, wordt de te

testen stof in de gewenste dosis of concentratie aan de inhoud van het meetvat toegediend. De respiratiesnelheid wordt hierna nog gedurende maximaal één uur in de tijd gevolgd.

Afb. 6 geeft het resultaat van een test waarbij de proefopzet enigszins afwijkt van de beschreven procedure. Het verloop van de specifieke respiratiesnelheid in de tijd wordt weergegeven waarbij acetaat als substraat werd gedoseerd. Daarnaast is de specifieke respiratiesnelheid weergegeven van vergelijkbaar slib waaraan naast eenzelfde hoeveelheid acetaat kopersulfaat is toegediend.

Voor elke test kan het percentage remming berekend worden volgens:

$$E(t) = \frac{r_0 - r(t)}{r_0}$$

Met:

E(t): remmingspercentage op tijdstip t na toediening van de teststof;

r_0 : specifieke respiratiesnelheid (minus de specifieke basisrespiratiesnelheid in het geval van nitrificatie en organisch-substraatoxydatie) vóór toediening van de teststof;

$r(t)$: specifieke respiratiesnelheid (minus de specifieke basisrespiratiesnelheid in het geval van nitrificatie en organisch-substraatoxydatie) op tijdstip t na toediening van de teststof.

Tevens kunnen, indien meerdere toxiciteitstesten van één type met hetzelfde type actief slib bij verschillende doses worden uitgevoerd, dosis-effect relaties opgesteld worden en RC₅₀-waarden (concentratie waarbij 50% remming optreedt) worden berekend.

In-proces toxiciteitstesten

In-proces toxiciteitstesten hebben als taak het afgeven van een signaal in het geval van een voor het actief-slibproces toxische lozing zodat tijdig beschermende maatregelen genomen kunnen worden [Boersma, 1988]. Zo kan bijvoorbeeld tijdelijk een calamiteitenbassin gevuld worden met het toxische afvalwater zodat dit op een later tijdstip geleidelijk door het zuiveringsproces kan worden verwerkt. We zullen ons in het onderstaande beperken tot in-proces toxiciteitstesten die de respiratiesnelheid van actief slib gebruiken als toetsingsgrootheid. Dergelijke monitoren signaleren een 'overall' toxisch effect en hebben de voorkeur boven component-specifieke monitoren indien het gaat om afvalwater waarin op onvoorspelbare tijdstippen pieken voorkomen van toxische stoffen van onbekende aard [Berends, 1985].

Component-specifieke monitoring is in dit geval een slecht alternatief om de volgende redenen:

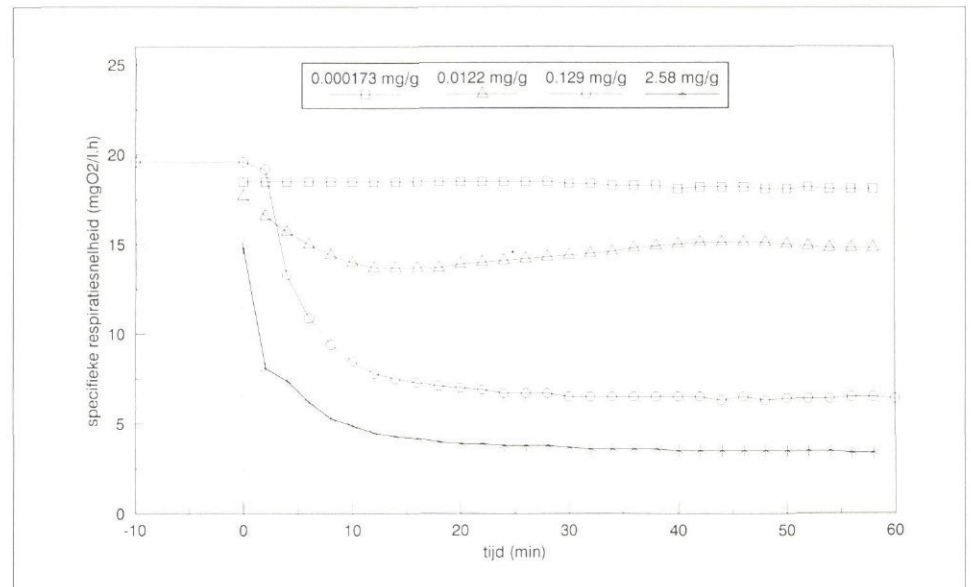
- er zou een grote hoeveelheid meet-instrumentatie nodig zijn;
- de concentratie van een stof zegt nog niets over haar toxisch effect;
- en mengsel van stoffen kan een ander toxisch effect hebben dan op grond van de afzonderlijke componenten wordt verwacht;
- een stof kan een toxisch effect veroorzaken bij een concentratie die beneden de analytisch detecteerbare grens ligt.

In-proces toxiciteitstesten die gebaseerd zijn op de meting van de respiratie-

snelheid van actief slib werken volgens het volgende principe: actief slib afkomstig uit de te beschermen installatie, te testen afvalwater en/of synthetisch afvalwater worden bemonsterd en, eventueel na voorbehandeling, in een meetvat samengebracht. Van het slib/watermengsel in het meetvat wordt de respiratiesnelheid gemeten. Bij een significante afwijking ten opzichte van een referentiewaarde wordt een alarm afgegeven.

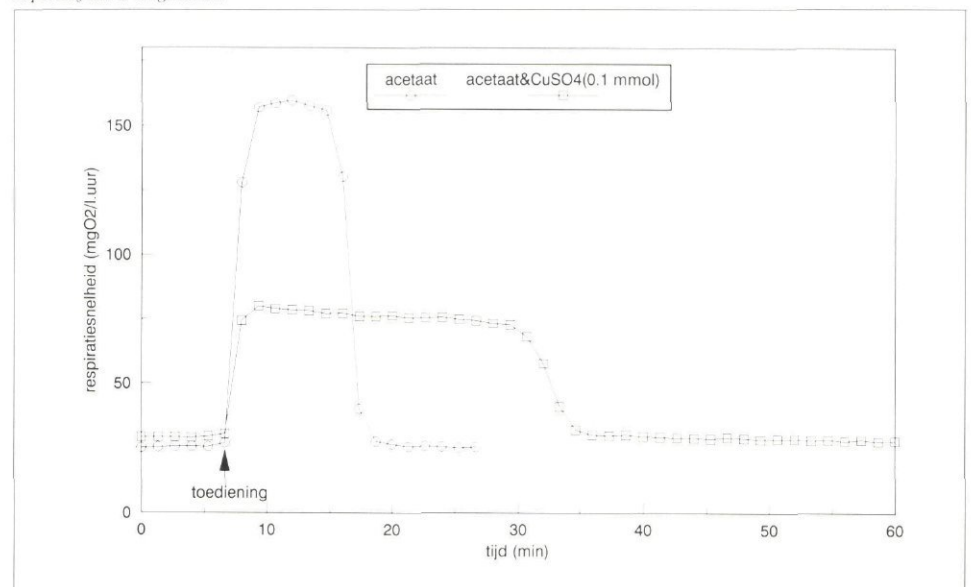
De referentiewaarde kan bepaald worden:

- in de periode voorafgaand aan de blootstelling aan het te testen afvalwater;
- als een lopend gemiddelde;
- door een controletoximeter;



Afb. 5 - Specifieke respiratiesnelheid van nitrificerend slib en het effect hierop van kaliumcyanide.

Afb. 6 - Specifieke respiratiesnelheid van slib waaraan respectievelijk acetaat en een mengsel van acetaat en kopersulfaat is toegediend.



– door alternerend synthetisch afvalwater en te testen afvalwater door de monitor te leiden en de resultaten met elkaar te vergelijken.

In-proces toxiciteitstesten moeten aan de volgende eisen voldoen:

1. Continu werkend: een meetcyclus die bestaat uit het samenbrengen van actief slib en te testen afvalwater, en meting van de respiratiesnelheid, moet met een dermate hoge frequentie plaatsvinden dat toxische pieken altijd en tijdig waargenomen worden. Daarnaast mag de meting zelf geen hinderlijk effect ondervinden van een toxische lozing. Immers, dit zou betekenen dat de meting tijdelijk is uitgeschakeld zodat geen opvolgende toxische lozingen kunnen worden gesignaleerd en, zo niet belangrijker, het einde van de toxische lozing niet kan worden gedetecteerd;

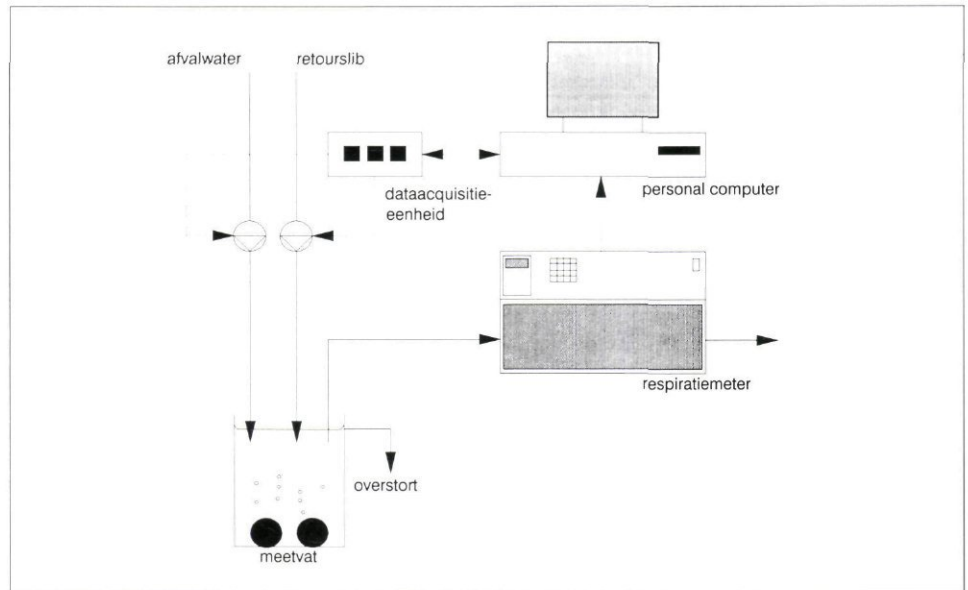
2. Korte responstijd: het tijdverschil tussen monsternamen en alarmering voor een toxisch effect moet dermate klein zijn dat er voldoende tijd overblijft om het actief-slibproces efficiënt tegen dat toxische effect te beschermen. Dit is mogelijk door hetzij de test op grote afstand vóór het te beschermen systeem uit te voeren, hetzij de belasting van het meetvat veel hoger te maken dan de belasting van de aëratietank. In het laatste geval is de toxische concentratie van een stof reeds lange tijd in het meetvat bereikt voordat eenzelfde concentratie in de aëratietank zou zijn bereikt [klapwijk, 1982]. Overigens is de verblijftijd in het meetvat aan een minimum gebonden daar stoffen een bepaalde latentietijd kunnen hebben alvorens een toxisch effect zichtbaar wordt;

3. hoge betrouwbaarheid: de mate van betrouwbaarheid kan uitgedrukt worden in de verhouding tussen het aantal valse en correcte alarmen. De mate van betrouwbaarheid hangt nauw samen met hoe goed de situatie in de aëratietank wordt nagebootst.

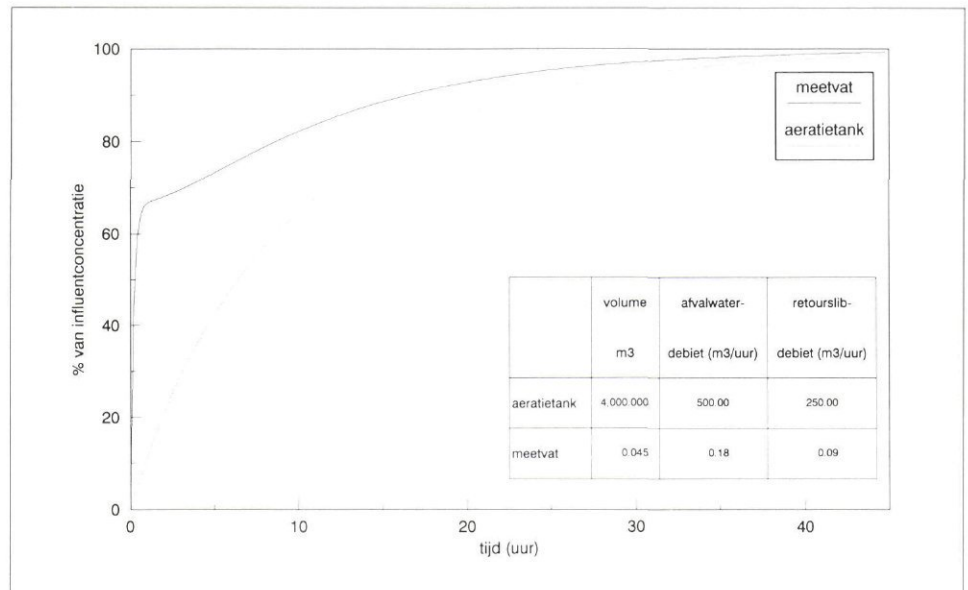
4. Gebruiksvriendelijkheid.

Omdat een influentmonitor slechts een model is van de werkelijke actief-slib-installatie, zal nooit volledig aan alle hierboven geschetste eisen kunnen worden voldaan. Zo heeft een korte responstijd automatisch een verlaagde betrouwbaarheid tot gevolg doordat slechts acuut-toxische effecten kunnen worden waargenomen. Een in-proces toxiciteitstest die automatisch de beschermende maatregelen in werking stelt, werkt kostenbesparend en verkort de totale responstijd. Echter, door het achterwege blijven van menselijke controle kan de betrouwbaarheid verminderen.

Uit de literatuur bekende in-proces



Afb. 7 - Meetopstelling voor in-proces toxiciteitstesten (de taken van de personal computer en data-acquisitie-eenheid kunnen tevens in het besturingssysteem van de respiratiemeter opgenomen worden).



Afb. 8 - Concentratie toxische stof (als percentage van de influentconcentratie) in meetvat en aëratietank na een stapvormige lozing van die stof.

toxiciteitstesten voor actief slib zijn de Toxiguard, de Basf-toximeter en de Rodtox-respiratiemeter. De Toxiguard [Solymon, 1976] heeft als voornaamste bezwaar het gebruik van geïmmobiliseerde bacteriën. Hierdoor zal de betrouwbaarheid verminderen. Daarnaast zal, in het geval van toxiciteit, het apparaat tijdelijk (6-12 uur) buiten werking zijn waardoor het einde van een toxische lozing niet kan worden gedetecteerd. Hetzelfde geldt voor de Basf-toximeter [Pagga, 1986] die bestaat uit een zeer geavanceerd model van een conventionele actief-slibinrichting. Bovendien zal een dergelijk complex apparaat hoge installatie- en onderhouds-

kosten met zich meebrengen. De Rodtox-respiratiemeter tenslotte [Dries, 1990], is in de huidige vorm nog niet geschikt: de meting verloopt ladingsgewijs en de meetfrequentie is te laag.

Bij Shell Pernis was eind 1988 begonnen met onderzoek naar de mogelijkheid een in-proces toxiciteitstest te implementeren die gebaseerd is op de beschreven continue respirometer. Het idee hierbij is retourslib en afvalwater continu, met een constant debiet, door een belucht meetvat te voeren (afb. 7). Op deze wijze wordt in het meetvat de contactzone van actief slib en afvalwater in de aëratietank nagebootst. De respiratiesnelheid van het actief slib in het meetvat wordt continu

gemeten volgens de al beschreven methode en fungeert als toetsings-grootheid voor een toxisch effect. Continue verversing van het actief slib betekent dat, in tegenstelling tot in-proces toxiciteitstesten die gebruik maken van geïmmobiliseerd actief slib, ook het einde van een toxische lozing kan worden gedetecteerd.

Het volume van het meetvat en het in te stellen afvalwatermonster- en retourslibmonsterdebiet worden dusdanig gedimensioneerd dat aan een aantal voorwaarden wordt voldaan:

1. Bij de keuze van de belasting van het meetvat is het van belang te weten of de verwachte toxische stoffen recalcitrant zijn danwel door het actief slib afgebroken kunnen worden. In het eerste geval moet de belasting van het meetvat dusdanig hoger zijn dan de belasting van de aëratietank dat een bepaalde concentratie van de toxische stof in het meetvat veel eerder wordt bereikt dan in de aëratietank. Een en ander is door middel van simulatie geïllustreerd in afb. 8. Op tijdstip 0 vindt een stapvormige toxische lozing plaats. De concentratie toxische stof in het meetvat stijgt hierdoor zeer snel ten opzichte van de concentratie in de aëratietank totdat 2/3 (de verhouding tussen het monsterdebiet voor afvalwater en retourslib is 2:1) van de influentconcentratie is bereikt. Daarna neemt, door nalevering vanuit de nabezinktank, de concentratie toxische stof langzaam toe totdat de influentconcentratie is bereikt. Uit het verloop kan afgeleid worden dat, indien een toxisch effect optreedt bij 50% van de influentconcentratie, er een tijdsverschil bestaat tussen meetvat en aëratietank van circa 6 uur.

Eenzelfde belasting is echter niet toepasbaar in het geval van biodegradeerbare toxische stoffen. In de aëratietank zal, wanneer het tempo waarmee de toxische stof wordt afgebroken hoger is dan de belasting met toxische stof, een concentratie 0 ontstaan. Doordat de belasting van het meetvat veel hoger is, zal hier wel een bepaalde concentratie toxische stof optreden met als gevolg een kans op vals alarm. Dus, indien het gaat om afbreekbare toxische stoffen mag de belasting van het meetvat niet veel hoger zijn dan de belasting van de aëratietank. Helaas betekent dit ook dat de responstijd van de test in sterke mate wordt verlengd.

2. Samenhangend met de keuze van de belasting van het meetvat, moet rekening worden gehouden met een mogelijke latentietijd. De contacttijd tussen het aangevoerde actief slib en het afvalwater in het meetvat moet minimaal gelijk zijn aan de maximaal verwachte latentietijd.

Als voorbeeld dient methanol (afb. 9) dat bij een concentratie van 20 mg/l een latentietijd heeft van circa 5 minuten.

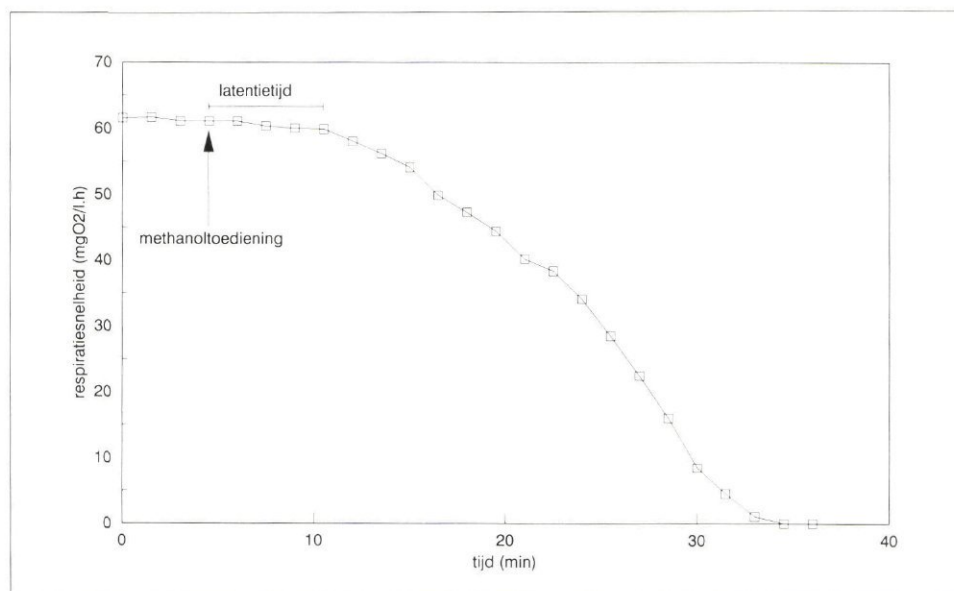
3. Onder niet-toxische condities moet een constante respiratiesnelheid worden gemeten die onafhankelijk is van variaties in de substraatconcentratie. Afb. 10 geeft het theoretische verband tussen de respiratiesnelheid en de substraatconcentratie. De afb. maakt duidelijk dat een constante respiratiesnelheid te verwezenlijken is door de procescondities zodanig te kiezen dat de substraatconcentratie, onder normale bedrijfsvoering, een bepaalde kritische substraatconcentratie overschrijdt.

Onder de gegeven procescondities kan

een afwijking van de gemeten respiratiesnelheid optreden door:

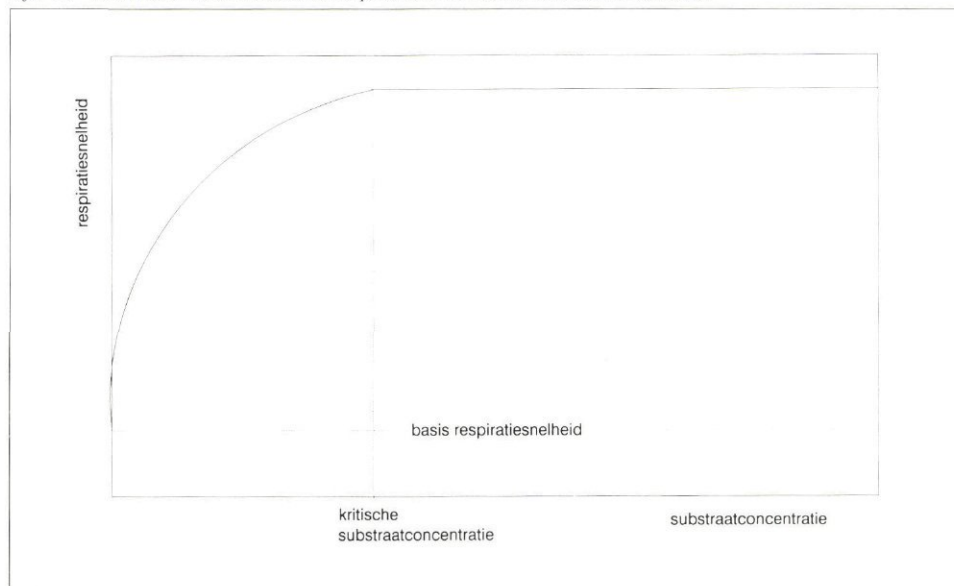
- verandering van de slibconcentratie van het aangevoerde retourslib;
- verandering van de activiteit van dat slib;
- verandering van de omgevingsvariabelen pH en temperatuur;
- extreem lage substraatconcentratie van het afvalwater;
- toxische lozing.

Bij normale bedrijfsvoering zullen de slibconcentratie, de potentiële activiteit van het slib, de pH en de temperatuur slechts geleidelijk veranderen. Door toepassing van statistische methoden voor de berekening van de referentiewaarde van de respiratiesnelheid zullen deze



Afb. 9 - Respiratiesnelheid en het effect hierop van methanol.

Afb. 10 - Theoretisch verband tussen de respiratiesnelheid en de concentratie substraat.



veranderingen niet als toxisch effect worden beschouwd. Incidenteel kan, door bedrijfsstoringen, een extreem lage of hoge pH voorkomen. Afb. 11 laat zien dat dit een desastreus effect heeft op de respiratiesnelheid en dus, terecht, aanleiding is voor alarmering.

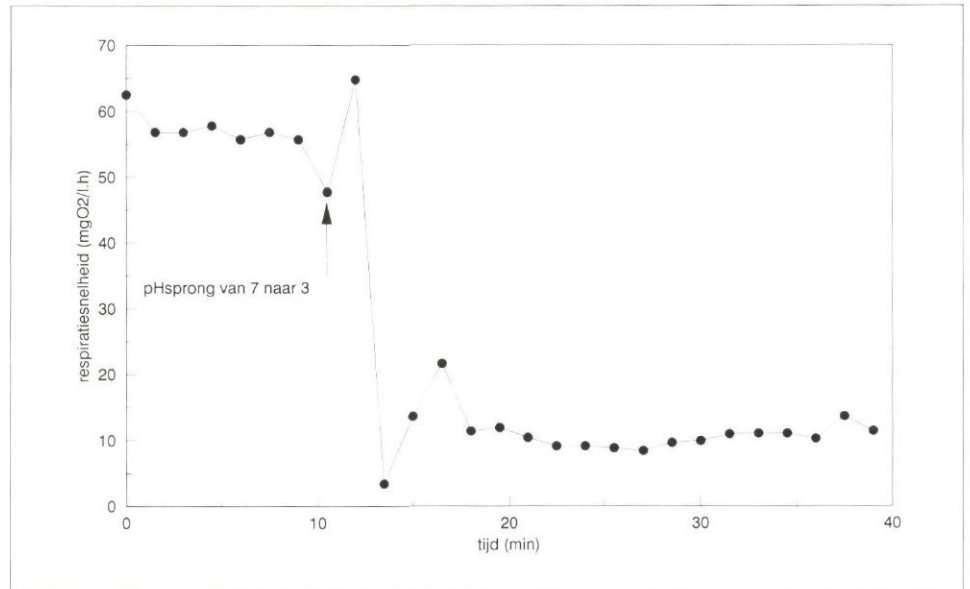
Om onderscheid te kunnen maken tussen een afname van de respiratiesnelheid als gevolg van een extreem lage substraatconcentratie en een toxisch effect, wordt de volgende meetstrategie voorgesteld: de respiratiesnelheid (uitgedrukt in mg O₂ per l actief-slib suspensie per h) wordt continu gemeten en ingelezen door een rekenenheid die een personal computer kan zijn maar tevens de rekenenheid die zich in de respirometer zelf bevindt.

De ingelezen waarde wordt, op basis van het gegeven afvalwater- en retourlib, omgerekend naar de respiratiesnelheid uitgedrukt in mg O₂ per l retourlib per h om het effect van de droogrest buiten beschouwing te kunnen laten. Deze waarde wordt opgeslagen en in grafisch en/of numeriek formaat op een beeldscherm en/of printer weergegeven. De oorzaak van een plotselinge afname van de respiratiesnelheid, bijvoorbeeld binnen 15 minuten een daling van 25% ten opzichte van de referentiewaarde, kan achterhaald worden door tijdelijk de verhouding afvalwaterdebiet-/retourlibdebiet te verhogen bij gelijkblijvende hydraulische verblijftijd in het meetvat. Hierdoor zal de substraatconcentratie in het meetvat toenemen. Wanneer als gevolg hiervan de respiratiesnelheid eveneens toeneemt, mag geconcludeerd worden dat de plotselinge afname van de respiratiesnelheid het gevolg was van een (extreem) lage substraatconcentratie van het afvalwater (afb. 12). Maar als de respiratiesnelheid blijft afnemen, moet alarmering plaatsvinden omdat een toxisch effect is gedetecteerd.

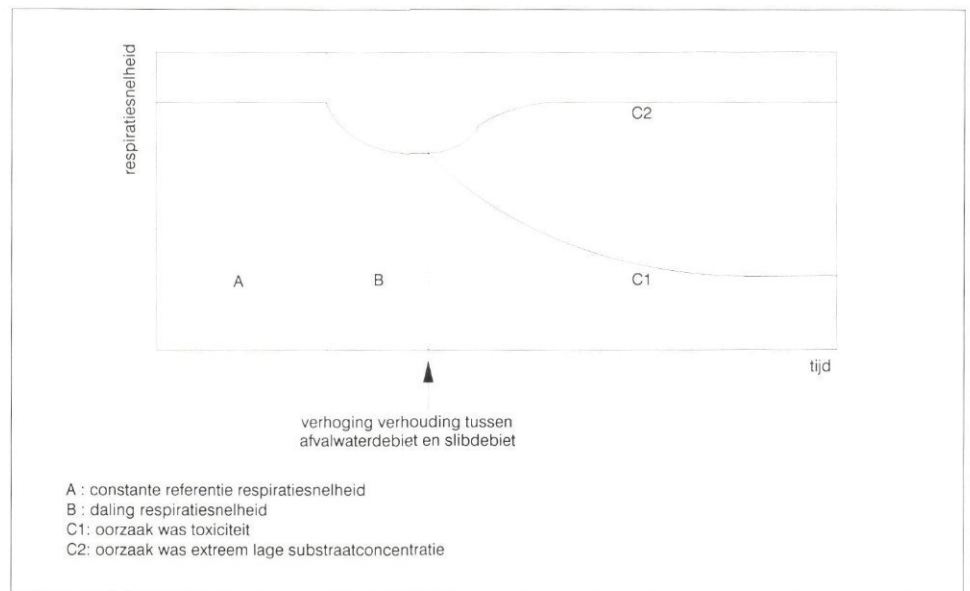
Conclusies

De beschreven continue respirometer kan ingezet worden voor zowel laboratorium als in-proces toxiciteitstesten. Bij laboratoriumtesten biedt het gebruik van de continue respirometer een aantal wezenlijke voordelen ten opzichte van de NEN-normen 6511 en 6512 (NNI, 1984):

- de toetsingsgrootheid (respiratiesnelheid) is gevoelig en wordt snel en nauwkeurig gemeten;
- de mogelijkheid omgevingsparameters als pH en temperatuur naar wens in te stellen;
- de respiratiesnelheid wordt continu gemeten, zodat naast het absolute toxische effect tevens informatie beschikbaar komt over de kinetiek van dat toxisch effect;



Afb. 11 - Respiratiesnelheid en effect hierop van een pH-sprong.



Afb. 12 - Meetstrategie voor in-proces toxiciteitstest.

- de meetmethode kan op één of meerdere punten worden aangepast aan de behoefte van de gebruiker. Zo zou bij het testen van de toxiciteit voor de organisch-substraatoxydatie een ander substraat gebruikt kunnen worden. In een ingewikkelder opstelling zou zelfs gekeken kunnen worden naar de invloed van factoren als adaptie, biodegradatie etc. Van de beschreven in-proces toxiciteitstest wordt verwacht dat ze geschikt is voor zowel de voorspelling van acuut-toxische stoffen als voor de detectie van een verminderde slibactiviteit als gevolg van een extreem lage substraatconcentratie.

Bij vooronderzoek, uitgevoerd bij Shell Pernis, is gebleken dat bij de implementatie van een dergelijke meet-

strategie rekening moet worden gehouden met een aantal factoren:

- de mate waarin de concentratie substraat van het afvalwater varieert is bepalend voor de wijze waarop de referentierespiratiesnelheid wordt gemeten: door een overmaat afvalwater door het meetvat te voeren, of door synthetisch afvalwater te gebruiken;
- de belasting van het meetvat is afhankelijk van het antwoord op de vraag of de te voorspellen toxische effecten veroorzaakt worden door recalcitrante danwel biodegradeerbare stoffen. In het laatste geval mag de belasting van het meetvat slechts een weinig hoger zijn dan de belasting van de aërietank en is het de vraag of de resulterende responstijd voldoende kort is;

- de contacttijd in het meetvat tussen het actief slib en het afvalwater moet minimaal gelijk zijn aan de maximaal verwachte latentietijd;
- in het afvalwater kunnen componenten voorkomen die verstoring van de meetapparatuur veroorzaken. Het kan nodig zijn hier, door voorbehandeling van het afvalwater en/of automatische schoonmaakprocedures, maatregelen voor te treffen.

Literatuur

- Berends, J. *Toxiciteitsmeting en -bewaking bij de biologische behandeling van afvalwater*. KVIV/NVA symposium stankbestrijding en toxiciteitsbewaking op een rwzi, 17 april 1985.
- Berthouex, P. M. and Fan, R. (1986). *Evaluation of treatment plant performance: causes, frequency and duration of upsets*. Journal WPCF, 58, pp. 366-375.
- Blok, J. en Berge, W. F. ten (1975). *Toxiciteitstesten voor afvalwater ten aanzien van biologische zuivering*. H₂O (8) 1975, nr. 16, pp. 329-332.
- Blok, J. (1978). *Verstoring van biologische afvalwaterzuivering door giftige stoffen*. PT processtechniek (33), nr. 10, pp. 609-613.
- Boersma, A. (1988). *Toxiciteitsmeters voor effluent-monitoring oppervlaktewater en voor influent-monitoring afvalwaterzuiveringsinstallaties*. Doctoraal verslag nr. 88-36, Vakgroep Waterzuivering, Landbouwniversiteit Wageningen.
- Dries, D., Verstraete, W. en Luyten, D. (1990). *Snelle en nauwkeurige monitoring belasting en toxiciteit van afvalwater*. PT processtechniek, nr. 1.
- Grady, C. P. (1986). *Biodegradation of hazardous wastes by conventional biological treatment*. Hazardous waste & hazardous materials, Vol. 3, no. 4.
- Klapwijk, A. (1984). *A toxicity test to call attention to an imminent danger in the activated sludge plant*. The 3rd international environment and safety conference, 3rd september 1982, London.
- NNI (1984). *Bepaling van de acute toxiciteit ten aanzien van nitrificerend actief slib door meting van de ammoniumafbraak*. NEN 6511.
- NNI (1984). *Bepaling van de acute toxiciteit ten aanzien van aëroob actief slib door middel van meting van het respiratietempo*. NEN 6512.
- Pagga, U. and Guenther, W. (1981). *The BASF toximeter - a helpful instrument to control and monitor biological waste water treatment plants*. Wat. Sci. Tech., Vol. 13, pp. 233-238.
- Seidl, M. (1988). *Respirometrische bepaling van kinetische constanten van acetaatafbraak*. Doctoraal verslag nr. 88-32, Vakgroep Waterzuivering, Landbouwniversiteit Wageningen.
- Solyom, P. (1977). *Industrial experiences with toxiguard, a toxicity monitoring system*. Prog. Wat. Technol., Vol. 9, pp. 193-198.
- Spanjers, H. and Klapwijk, A. (1990). *On-line meter for respiration rate and short-term biochemical oxygen demand in control of the activated sludge process*. Nog te publiceren in proceedings van Kyoto workshop on instrumentation, control and automation of water and waste water treatment and transport systems, 26 juli-3 augustus 1990.
- Spanjers, H. L. F. M. and Klapwijk, A. (1987). *Measurement of the toxicity of KCN and some organic compounds for activated sludge using the WAZU-respirometer*. Proceedings international congress on recent advances in the management of hazardous and toxic wastes in the process industries, Wenen.
- Vandebroek, R. (1986). *Ontwikkeling van een microprocessor gestuurde sensor voor de bepaling van de biodegradeerbaarheid en de toxiciteit van afvalwaters*. Rijksuniversiteit Gent.

NAVEWA-studiedagen 21 en 22 november 1991 te Antwerpen

De studiedagen van de Belgische collega's van de VWN, de NAVEWA, worden op 21 en 22 november a.s. gehouden in het auditorium van het Provinciehuis te Antwerpen. Het programma omvat onder meer de volgende voordrachten: 'De evolutie van de EG-politiek inzake drinkwater', door G. Vincent (EG-Commissie, Directoraat-Generaal XI). 'De bescherming van de ruwwaterbronnen':

* grondwater: C. Huygens, P. Peeters, P. de Smedt;

* oppervlaktewater: P. Slegers, W. van Craenenbroeck, P. Meeus.

'De huishoudelijke waterbehandeling', door J. Meheus.

'De kwaliteit van het water uit particuliere putten', door H. De Vriendt.

'De preventieve controle van het leidingwater', door R. Savoie en M. Roger.

'Water en verbruiker - een onderzoek in de provincie Antwerpen', door J. Mertens.

Inlichtingen en aanmelding: NAVEWA, Waterloosesteenweg 255, bus 6, B 1060 Brussel, telefoon 32 2 537 43 02 - 537 43 56.

Congres Waterbodemsanering

De Stichting Natuur en Milieu en de Stichting Nederland Giftvrij organiseren het congres Waterbodemsanering, te houden op 19 december 1990 in de Jaarbeurs in Utrecht.

Een wettelijke regeling voor de sanering van waterbodems en een geïntegreerde normstelling voor oppervlaktewater, bodem en waterbodems staan op stapel. Voor de sanering van zelfs de meest verontreinigde locaties stelt het Rijk echter nauwelijks geld ter beschikking; slechts 138 miljoen gulden tot 1995. Daarmee lijkt de verwerking van baggerspecie tot deels herbruikbare restfracties terzijde te worden geschoven. Het congres beoogt deze ontwikkelingen ter discussie te stellen.

Programmafolders met aanmeldingsformulier zijn aan te vragen bij de Stichting Natuur en Milieu, Donkerstraat 17, 3511 KB Utrecht, of telefonisch op: 030 - 33 13 28. De toegangsprijs bedraagt f 75,-. Voor medewerkers van minder draagkrachtige organisaties geldt een gereduceerd tarief van f 40,-.

Symposium over restauratie en herstel van ondiepe eutrofe meren

De werkgroep WOL (Waterkwaliteits Onderzoek Loosdrechtse Plassen) organiseert als afsluiting van haar onderzoek een symposium 'Restauratie en herstel van ondiepe eutrofe meren in Nederland'. Op dit symposium zullen deelnemers van de werkgroep hun onderzoeksresultaten presenteren. Centraal thema is de flux van fosfor door de compartimenten van het ecosysteem.

Een selectie van de onderwerpen: hydrologie, stoffenbalans, mineralisatie, P-uitwisseling, fytoplankton, en seston-dynamiek, zoöplankton, visbestand, wiskundige modellering van het systeem, remote sensing.

Daarnaast wordt, in samenwerking met collega's die werkzaam zijn in andere eutrofe plassen in Nederland, aandacht besteed aan additionele maatregelen ter bestrijding van de eutrofiëring (doorspoelen, baggeren, actief biologisch beheer en chemomanipulatie).

Het symposium zal worden gehouden op 18 en 19 april 1991 in Amsterdam.

De 'eerste aankondiging' met lezingenprogramma kan worden aangevraagd bij leden van het organisatiecomité Jeannine Ebert, Cecilia Janssen-Kroon of Louis van Liere. Telefoon: 02943-3251; telefax 02943-2224.

Summaries

- End of page 533

H₂O (23) 1990, nr. 20; 554

G. VAN URK, T. H. HELMERHORST and H. RUTTER:

A critical review of the Dutch standard method for the determination of chlorophyll-a

The Dutch standard method for the determination of chlorophyll-a in surface waters is a spectrophotometric method after extraction in 80% ethanol (NEN 6520). Interlaboratory ringtests have shown that this method yields reproducible results, despite the rapid photolysis of chlorophyll-a in 80% ethanol.

A basic problem of this method is the interference by degradation products of chlorophyll. The best solution of this problem is separation of algal pigments by high pressure liquid chromatography prior to quantification. Results with HPLC show that chlorophyll-a may be overestimated when using the Dutch standard method by a factor 2-5. Separation of pigments by HPLC also permits the quantification of other pigments such as fucoxanthin, lutein, zeaxanthin and chlorophyll-b. Thus, it can be established which algal group dominates the phytoplankton without counts with a microscope.