



Passive sampling op een rwzi

PASSIVE SAMPLING GEEFT BETER INZICHT IN EMISSIES VAN MEDICIJNEN

AUTEURS



Erwin Roex en Andre Cinjee
(Deltares)



De methode van passive sampling geeft een beter en tijdsgeïntegreerd beeld van emissies van medicijnresten in het afvalwater.

De aanwezigheid van medicijnresten in het milieu staat hoog op de politieke agenda. Daarom wordt door partijen in zowel de zorg- als watersector onder leiding van het ministerie van Infrastructuur en Waterstaat samengewerkt in de ketenaanpak 'Medicijnresten uit water'¹.



Henry Beeltje
(TNO)

In deze ketenaanpak wordt gekeken naar mogelijke maatregelen in de hele medicijnketen, zoals maatregelen bij ontwikkeling, toelating, voorschrijven en gebruik van geneesmiddelen of waar het beste de rioolwaterzuiveringsinstallaties (rwzi) kunnen worden aangepast (de zogenaamde hotspot-analyse). Om tot een onderbouwde afweging van maatregelen te komen is een goed inzicht in emissies, gedrag en transport van medicijnresten door de keten essentieel.

Conventionele bemonstering met steekmonsters geeft een beperkt beeld van het werkelijke concentratieverloop in het milieu, zeker bij stoffen met een onregelmatig emissiepatroon. Dit kan leiden tot het trekken van verkeerde conclusies en uiteindelijk tot het nemen van

¹ <http://jamdots.nl/view/239/Medicijnresten-uit-water>

minder effectieve maatregelen. Een oplossing is een verhoging van de monitoringsfrequentie, maar dit gaat vaak gepaard met ongewenste hoge kosten.

Om beter inzicht in te krijgen in hun emissies van medicijnresten, en de relatieve bijdrage op de totale vracht op de rwzi, hebben twee academische ziekenhuizen, samen met Deltares, de methodiek van passive sampling toegepast. Hierbij wordt een adsorptiemateriaal in het betreffende milieucompartiment gebracht, in dit geval het afvalwater op verschillende locaties in het riool. De in het afvalwater aanwezig stoffen adsorberen op het materiaal, en na een bepaalde periode wordt de passive sampler uit het afvalwater gehaald, geëxtraheerd en geanalyseerd. Zo wordt een tijdsgeïntegreerd beeld gecreëerd van de concentraties aan stoffen in het afvalwater, en worden geen stoffen meer 'gemist'. Verder wordt de detectielimiet verlaagd, omdat vaak meer dan één liter water wordt bemonsterd via de samplers. Dit bemonsterd volume is vooral afhankelijk van de duur van de bemonstering, de stroomsnelheid in het riool en de fysisch-chemische eigenschappen van de stof.

Intermezzo passive sampling

Er zijn twee verschillende types passive sampling te onderscheiden, partitiesamplers en adsorptiesamplers. Bij partitiesamplers, zoals siliconenrubber, kan de concentratie van een stof op de sampler in evenwicht met de waterfase komen, mits deze lang genoeg blootgesteld is. Deze eigenschap maakt het mogelijk om de concentratie op de sampler om te rekenen naar een tijdsgeïntegreerde concentratie in de waterfase. Dit type samplers is voornamelijk geschikt voor hydrofobe stoffen. Aangezien medicijnen over het algemeen vrij hydrofiel zijn, is in dit onderzoek gekozen voor de Speedisk®, een adsorptiesampler. Hierbij worden de stoffen gebonden aan een adsorptiemateriaal en nauwelijks meer afgegeven, wat het moeilijker maakt de concentraties op de sampler om te rekenen naar concentraties in de waterfase. De berekende concentraties in dit onderzoek zijn dan ook indicatief. Meer informatie over passive sampling en de mogelijke toepassingsmogelijkheden is te vinden in De Weert & Smedes (2014)².

Materiaal & Methoden

In dit onderzoek zijn bij het effluent van het Radboud-umc in Nijmegen en het Universitair Medisch Centrum (UMC) in Utrecht en bij het influent en het effluent van de rwzi in Nijmegen en Utrecht gedurende anderhalve week Speedisks in het riool uitgehangen. Daarna zijn de samplers geëxtraheerd en geanalyseerd in het laboratorium van TNO, partner van Deltares in Utrecht Castel. Om een zo relevant mogelijk analysepakket tot onze beschikking te hebben is de lijst met 'standaard' medicijnen aangevuld met relevante middelen afkomstig uit een analyse van de uitgiftelijst van de ziekenhuisapotheker. Het uiteindelijke analysepakket bestond uit 80 medicijnen, verdeeld over de categorieën antibiotica, röntgencontrastmiddelen, cytostatica, pijnstillers, β -blokkers, cholesterolremmers, schimmelwerende middelen en overig. Deze laatste categorie bevat onder andere het anti-epilepticum carbamazepine, het antidiabeticum metformine, maar ook ritalinezuur, het belangrijkste afbraakproduct van de psychostimulans ritalin.

Uit eerdere projecten is bekend hoeveel water de speedisk ongeveer gemiddeld per dag bemonstert. Deze hoeveelheid is gebruikt om de geanalyseerde concentraties op de samplers om te rekenen naar indicatieve concentraties in de waterfase. Om de relevantie van de emissies van het ziekenhuis ten opzichte van de totale vracht op de rwzi te duiden, zijn met behulp van debietgegevens van het ziekenhuis en de rwzi de concentraties omgerekend naar vrachten. Op basis van de concentraties in het influent en het effluent van de rwzi zijn verwijderingsrendementen van de aangetroffen medicijnen bepaald. Een combinatie van deze twee resultaten levert een lijst van milieurelevante middelen op, waar het ziekenhuis een belangrijke bron van is.

Resultaten

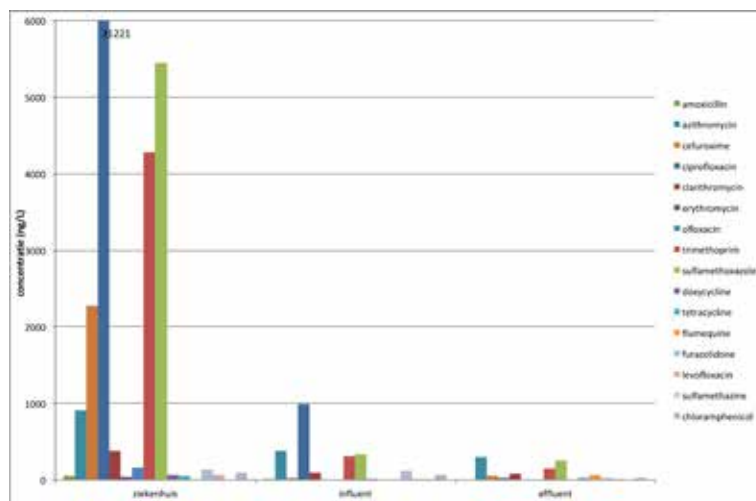
Een vergelijking van de uitkomsten uit dit onderzoek met resultaten van steekmonsters uit eerdere onderzoeken bij dezelfde rwzi's laat zien dat meer medicijnen werden aangetroffen op de passive samplers.

² Jasperien de Weert, Foppe Smedes (2014) Overzicht toepassingsmogelijkheden van passive sampling. STOWA rapport 2014.042. ISBN 978.90.5773.643.8.

Emissies
medicijnresten
meten met
passive sampling

16

Figuur 1:
Berekende
concentraties
van antibiotica
in de waterfase op
verschillende
locaties in het
riool



Over het algemeen zijn de geschatte concentraties in het effluent van het ziekenhuis voor alle stofgroepen vele malen hoger dan in het influent van de rwzi. Een voorbeeld voor de groep van antibiotica is te zien in figuur 1.

De vrachtberekeningen laten zien dat de ziekenhuizen voor een beperkt aantal stoffen een relevante bron zijn op de rioolwaterzuivering, veroorzaakt door het relatief lage debiet van de ziekenhuizen ten opzichte van het totale debiet op de rwzi, zie figuur 2 voor dezelfde groep antibiotica.

De emissies van medicijnresten op de rwzi zijn voornamelijk afkomstig uit andere bronnen dan ziekenhuizen, waarbij huishoudens de voornaamste bron zijn. Vooral bij de B-blokkers, cholesterolverlagers, fungiciden, een aantal pijnstillers en antibiotica en carbamazepine is dit te zien. De stoffen met een substantieel ziekenhuis aandeel op de totaalvracht op de rwzi zijn de röntgencontrastmiddelen, de pijnstillers paracetamol en lidocaïne, de weekmaker Bisfenol A en een aantal antibiotica. Overigens is het aandeel van het ziekenhuis op de rwzi in Nijmegen in de bemonsterde periode groter dan in Utrecht, veroorzaakt door de hogere concentraties van medicijnresten op de passieve samplers. De debieten van zowel de ziekenhuizen als de rwzi's zijn in beide steden vergelijkbaar.

Wat opvalt bij de röntgencontrastmiddelen en in mindere mate bij de antibiotica is dat het bij beide ziekenhuizen andere middelen betreft, en dat voor de röntgencontrastmiddelen deze ook weer afwijken

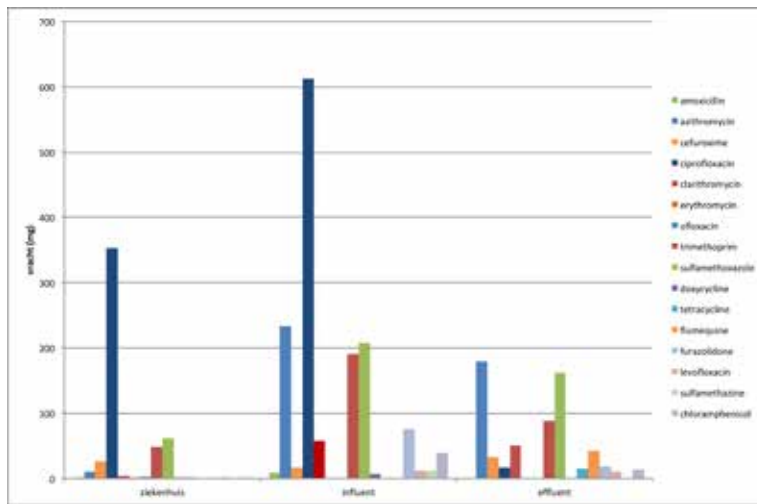
van het middel dat in een ander onderzoek naar voren kwam³. Ieder ziekenhuis maakt zijn eigen afweging in keuze van middelen, een belangrijk aspect bij het samenstellen van een analysepakket.

Overeenkomstig eerdere onderzoeken blijkt een groot verschil te bestaan in verwijderingsrendementen tussen medicijnen, zelfs wanneer ze tot dezelfde groep behoren. Zo wordt de pijnstiller paracetamol volledig verwijderd op de rwzi, terwijl een andere pijnstiller, diclofenac, nauwelijks een afname laat zien in de rwzi. Gecombineerd met het ziekenhuis-aandeel levert dit een groep van ziekenhuisrelevante stoffen op die slecht verwijderd worden, namelijk de röntgencontrastmiddelen, en in mindere mate de pijnstiller lidocaïne, de weekmaker bisfenol A en het antibioticum trimethoprim. Vanuit andere bronnen, met name huishoudens, zijn het vooral de B-blokkers, cholesterolverlagers, de pijnstiller diclofenac en carbamazepine, die een belangrijke bijdrage leveren aan emissies op het oppervlaktewater. De groep van antibiotica laat een wat diffuus beeld zien. Zowel ziekenhuizen als andere bronnen spelen bij deze groep een rol, en het beeld per middel verschilt ook tussen de twee steden.

Voor beide steden kon een zekere mate van validatie op de passieve sampling resultaten plaatsvinden. In Nijmegen gebeurde dit door de geschatte concentraties te vergelijken met modelmatige emissieschattingen van het ziekenhuis op basis van onder andere de uitgifte in het ziekenhuis⁴, en in Utrecht door een vergelijking van metingen aan dagelijkse steekmon-

³ Waterschap Groot Salland (2015) Grip op medicijnresten in ons water.

Figuur 2:
Berekende vrachten
aan antibiotica
op verschillende
concentraties in
het riool



sters in hetzelfde tijdsinterval van het effluent op de rwzi, uitgevoerd door het RIVM.

Beide vergelijkingen laten zien dat de passieve sampling resultaten voor de meeste stoffen slechts binnen een factor 2 verschillen van zowel de emissieschattingen als de uitgebreide metingen van de steekmonsters. Het antidiabeticum metformine blijkt in beide gevallen een uitzondering op de regel te zijn, wat verklaard kan worden door het sterke hydrofiele karakter van deze stof. Hierdoor bindt deze stof waarschijnlijk niet aan de passieve sampler. Uit de in het laboratorium uitgevoerde recovery-experimenten bleken ook enkele cytostatica in onvoldoende mate worden teruggevonden. Deze zijn ook niet verder meegenomen in de evaluatie.

Net zoals de meeste studies naar het voorkomen van medicijnresten in het milieu richt ook deze studie zich voornamelijk op de aanwezigheid van moederstof van deze medicijnen, terwijl het medicijn in het menselijk lichaam, dan wel in het riool zal worden omgezet in een of meerdere metaboliëten. Uit de analyses van ritalinezuur in deze studie blijkt dat de concentraties van metaboliëten van medicijnen substantieel kunnen zijn, en dat daardoor het uiteindelijk beeld van de emissies van medicijnen kan veranderen.

Ondanks dat met passieve sampling een tijdsgeïntegreerd beeld van emissies van medicijnresten wordt verkregen, blijft het een "snapshot" van in

dit geval anderhalve week. Om een meer consistent van de emissies te verkrijgen is een herhaling van deze meting wenselijk. Tevens blijft de doorvertaling van speedisk naar waterconcentratie een schatting, die voor de meeste stoffen goed blijkt te kloppen. Dit maakt dat passieve sampling met speedisks vooral een goede screeningsmethodiek is om de emissies van medicijnresten in verschillende milieucompartimenten in te schatten. In vergelijking met monitoring met hoogfrequente steekmonsters kan dit een behoorlijke kostenbesparing opleveren.

Emissies
medicijnresten
meten met
passive sampling

Erwin Roex
(Deltares)
Andre Cinjee
(Deltares)
Henry Beeltje
(TNO)

SAMENVATTING

Metingen aan microverontreinigingen zijn noodzakelijk om een beter inzicht in de emissies en verspreiding van deze stoffen te krijgen, maar zijn relatief duur en geven slechts een beperkt deel van de werkelijkheid weer. Deze studie laat zien dat voor medicijnresten passieve sampling een kosteneffectieve methode is om emissies beter in beeld te krijgen.

⁴ C.J. van Loon (2016) Risk-based prioritization of pharmaceutical emission estimations based on pharmacy pur-chase data of the Radboudumc hospital. Reports Environmental Science no 545, master thesis.