



Jarno de Jonge, Waterschap De Dommel

Erwin Beerendonk, KWR Watercycle Research Institute

Guus Ijpelaar, Royal Haskoning

UV/H₂O₂-behandeling van effluent rwzi

De aanwezigheid van hormonen en geneesmiddelen in het watermilieu vormt in toenemende mate een bron van aandacht en zorg voor waterbeheerders. Nog veel onduidelijkheid bestaat over de effecten van deze stoffen op de organismen in het watersysteem. Zelden is sprake van acute toxiciteit. Veelal worden hormonen en geneesmiddelen in verband gebracht met de ontregeling van de hormoonhuishouding. Voorbeelden zijn veranderingen van geslachtskenmerken en negatieve invloed op het vluchtgedrag van waterorganismen. De lozing van rwzi-effluent is een belangrijke emissieroute van hormonen en geneesmiddelen. Voor Waterschap De Dommel vormde dit een aanleiding om te onderzoeken of deze stoffen uit het rwzi-effluent kunnen worden verwijderd. In een pilotstudie met KWR is de toepasbaarheid van UV/H₂O₂-oxidatie verkend op het effluent van de rioolwaterzuiveringsinstallaties Eindhoven en Hapert.

De Kaderrichtlijn Water (KRW) schrijft voor dat het oppervlaktewater in de Europese lidstaten in 2015 ecologisch en chemisch van 'goede' kwaliteit moet zijn. Om een beeld te vormen van de chemische samenstelling van rwzi-effluent en het ontvangende oppervlaktewater voerde Waterschap De Dommel in 2006 een brede screening uit naar de aanwezigheid van organische microverontreinigingen. Een breed scala aan geneesmiddelen, röntgencontrastmiddelen, hormonen en hormoonverstorende stoffen is toen geanalyseerd.

Uit de monitoring bleek dat de rwzi's een forse bijdrage leveren aan de hormoonverstorende activiteit in het oppervlaktewater¹⁾. De ER-Calux als maat voor de totale oestrogene activiteit, kan daarbij zelfs oplopen tot 3,6 ng EEQ/l. Met inachtneming van de *Predicted No Effect Concentration* (PNEC)²⁾ van 1 ng EEQ/l is er sprake van een verhoogd risico. Vanwege de detectiegrenzen van analysemethoden in afvalwater wordt op stofniveau vaak vrijwel niets gemeten.

In rwzi-effluent en oppervlaktewater (acht locaties van Waterschap De Dommel) worden de volgende stoffen aangetroffen: carbamazepine (anti-epilepticum), sotalol en metropolol (hart- en vaatmiddel), gemfibrozil (cholesterolverlagend middel), diclofenac en naproxen (ontstekingsremmers/pijnstillers), sulfamethaxozole, erythromycine en trimetropriem (antibiotica). Om de kwaliteit van het oppervlaktewater te verbeteren, heeft Waterschap De Dommel besloten onderzoek

te doen naar een geschikte zuiveringstechnologie voor toepassing als vierde of vijfde trap.

Voor de behandeling van met hormonen, hormoonverstorende stoffen en geneesmiddelen verontreinigd water blijken zuiveringstechnieken zoals UV/H₂O₂-oxidatie en actieve-koolfiltratie effectief^{3),4)}. UV/H₂O₂ is een geavanceerd oxidatieproces waarbij waterstofperoxide als gevolg van absorptie van UV-licht wordt gesplitst in hydroxylradicalen. Deze hebben een sterk oxiderende werking en reageren effectief met een groot aantal organische verbindingen⁵⁾. Hierbij worden de verbindingen gekraakt, waarbij de originele eigenschappen verloren gaan. In tegenstelling tot bij oxidatie worden bij actieve-koolfiltratie de in het water aanwezige organische verbindingen verwijderd en niet omgezet.

In 2007 voerde KWR Watercycle Research Institute een oriënterende bureaustudie uit voor Waterschap De Dommel. Hieruit kwam naar voren dat UV/H₂O₂-oxidatie en actieve koolfiltratie kosteneffectieve technieken zijn voor respectievelijk omzetting en verwijdering van organische microverontreinigingen. In een lopend door Royal Haskoning uitgevoerd STOWA-onderzoek verkent Waterschap De Dommel momenteel de merites van actieve koolfiltratie op dit vlak. De resultaten van de bureaustudie waren voor Waterschap De Dommel aanleiding om KWR Watercycle Research Institute te vragen de UV/H₂O₂-pilotstudie uit te voeren op effluent van de rwzi's Eindhoven en Hapert.

Pilotstudie

Aan de afloop van de nabezinktank van de rwzi's Eindhoven en Hapert (zie tabel 1) werden hormonen en geneesmiddelen gedoseerd (met uitsluiting van doelstoffen die in meetbare concentraties aanwezig waren) en waterstofperoxide (10 mg/l H₂O₂). Dit water werd vervolgens door een UV-reactor met vier middendruk UV-lampen geleid. Voor de testen met het rwzi-effluent van Hapert bedroeg de UV-dosis 175, 275 en 445 mJ/cm². Voor de testen met het RWZI-effluent van locatie Eindhoven werd 150, 255 en 375 mJ/cm² gedoseerd. De UV-doses werden bepaald met Computational Fluid Dynamics (CFD). De hier toegepaste doses zijn lager dan gangbaar voor dit oxidatieproces, maar gegeven de testcondities waren dit de maximaal te realiseren UV-doses. Het water voor en na behandeling met UV/H₂O₂ oxidatie werd geanalyseerd op hormonen, hormoonverstorende stoffen en geneesmiddelen. Het totale oestrogene effect van het rwzi-effluent met en zonder UV/H₂O₂ behandeling werd vastgesteld met de ER-Calux. Met de totaal-effluentbeoordeling (TEB) werd ten slotte een indruk gekregen van de mate waarin het effluent schade toebrengt aan het milieu (ecotoxiciteit). Hiertoe werd de (acute) toxiciteit van het rwzi-effluent voor en na het oxidatieproces bepaald met algen, bacteriën en watervlooien.

De resultaten van omzetting van de gedoseerde doelstoffen met UV/H₂O₂-oxidatie in het rwzi-effluent van Hapert en Eindhoven zijn weergegeven in tabel 2.

Uit de resultaten blijkt dat de concentratie van het overgrote deel van de doelstoffen met de helft of meer wordt verlaagd. In hoeverre deze verlaging in concentratie een positief effect heeft op de oestrogene activiteit en de ecotoxiciteit van het rwzi-effluent blijkt uit de gemeten ER-Calux en de resultaten van de TEB-analyse. De ER-Caluxwaarden in de effluenten van rwzi Hapert en rwzi Eindhoven bedragen respectievelijk 2,6 en 2,1 ng EEQ/l. Na behandeling met UV/H₂O₂-oxidatie wordt de oestrogene activiteit voor beide rwzi-effluenten teruggebracht tot circa 0,8 ng EEQ/l. Dit is een reductie van circa 70 procent voor Hapert en circa 60 procent voor Eindhoven. Met deze resultaten wordt voldaan aan de PNEC-richtlijn van 1 ng EEQ/l.² Ondanks de relatief lage toegepaste UV-doses verlaagt UV/H₂O₂-oxidatie de ER-Calux daarmee in afdoende mate. Afbeelding 1 toont de resultaten van de TEB (EC50) in de afloop nabezinktank van rwzi Hapert voor en na behandeling met UV/H₂O₂. Aangezien alle gemeten effectwaarden onder een verdunningsfactor van 1 liggen, is geen sprake van acute toxiciteit. Ook voor het effluent van rwzi Eindhoven blijft de verdunningsfactor ruimschoots lager dan 1. Om acute gegevens om te rekenen naar chronische effecten wordt een ratio acuut/chronisch van 10 gehanteerd⁶. De zogenaamde CF10-lijn geeft een indicatieve grens aan waarboven effecten op de geteste waterorganismen in het oorspronkelijke monster waarschijnlijk zijn. Waarden beneden deze lijn resulteren in geen tot verwaarloosbare chronische effecten op de geteste waterorganismen.

Electrical Energy per Order

De verwijdering van stoffen is te normeren door gebruik te maken van de term *Electrical Energy per Order* (EEO). De EEO is de hoeveelheid energie die nodig is om 90 procent omzetting te realiseren in een kubieke meter water. Voor de onderzochte stoffen bedraagt het energieverbruik tussen 0,7 en 2,7 kWh per kubieke meter (zie tabel 3). Het energieverbruik is voor rwzi Eindhoven gemiddeld hoger dan voor rwzi Hapert. De verklaring hiervoor zit in de hogere concentratie stoffen aanwezig in afloop nabezinktank van de rwzi Eindhoven, die een versturende werking kunnen hebben op het UV/H₂O₂-proces. De energiewaarden zijn berekend aan de hand van de meetresultaten. Een verbruik van 1,4 kWh per kubieke meter op de afloop nabezinktank van rwzi Eindhoven zou leiden tot een toename van naar schatting 15 tot 17 euro per i.e. per jaar. Dit ligt volledig in lijn met eerder gepubliceerde data waar bedragen worden genoemd van 13 tot 18 euro per i.e. per jaar⁷.

Toekomstperspectief

UV/H₂O₂-oxidatie is een effectieve techniek voor de omzetting van organische microverontreinigingen. Op stofniveau worden grote verschillen in energieverbruik gemeten. Maar niet alle stoffen dragen evenredig veel bij aan verhoging van de oestrogene activiteit en de (eco)toxiciteit van het water. Naast het feit dat het vrijwel onmogelijk is om alle stoffen vergaand te verwijderen, zou het waterschap zich niet op alle individuele stoffen moeten

Tabel 1: Waterkwaliteit effluent van de rwzi's Hapert en Eindhoven.

rwzi	CZV* (mg/l)	zwevende stof* (mg/l)	nitraat (mg N/l)	UV-T (254 nm) (% , 1 cm)
Hapert	31,1	4,0	4	54
Eindhoven	42,8	7,8	12	52

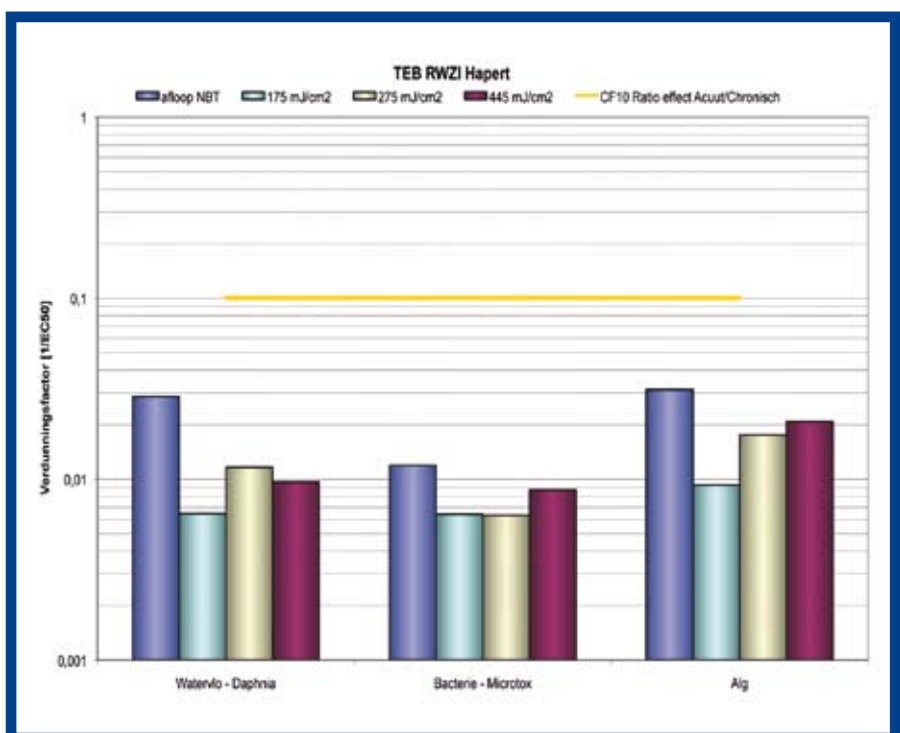
* Data zijn gemiddelden over de periode 2001 - 2008.

Tabel 2. Omzettingsgraad geneesmiddelen en hormonen met UV/H₂O₂ in afloop nabezinktank van de rwzi's Eindhoven en Hapert bij een UV-dosis van respectievelijk 375 en 445 mJ/cm².

stofgroep	stof	Eindhoven	Hapert
antibioticum	Sulfadiazine	-	40-60
	Sulfadimidine	-	40-60
	Sulfamethoxazole**	60-80	60-80
	Trimethoprim	40-60	-
anti-epilepticum	Carbamazepine*, **	40-60	60-80
	Gemfibrozil	0-40	0-40
cholesterolverlager	Atenolol*	40-60	40-60
	Metoprolol**	60-80	40-60
hart- en vaatmiddel	Sotalol	60-80	60-80
	Bisphenol A	40-60	-
hormoonverstoorder	Iso-nonylphenol	0-40	0-40
	Tert-octylphenol*	60-80	60-80
ontstekingsremmer/Pijnstiller	Diclofenac*, **	80-100	80-100
	Naproxen*	60-80	0-40
röntgencontrastmiddel	Iohexol	-	60-80
	Iomeprol	40-60	-
synthetisch hormoon	Ioxitalaminezuur	40-60	-
	17α-ethinylestradiol**	60-80	60-80

* Maximaal gemeten omzetting vanwege concentratie onder de analysegrens in het water na UV/H₂O₂
 ** Stoffen gedoseerd tijdens piektesten

Afb. 1: Resultaten totaaleffluentbeoordeling rwzi Hapert. Watermonster wordt eerst circa 300 maal geconcentreerd. Daarna wordt het verdund en via observatie vastgesteld bij welke verdunningsfactor de helft van de organismen een negatief effect (immobilisatie) vertoont.



richten. Indien voor bepaalde stoffen bijvoorbeeld kan worden volstaan met een omzettingsgraad van 50 procent, daalt het energieverbruik fors en is de verhoging van de jaarlasten de helft minder. De hoogte van het energieverbruik heeft een sterke relatie met de mate waarin UV-licht door het water wordt doorgelaten. Verhoging van de zogenaamde UV-transmissie kan worden gerealiseerd door de stoffen die verantwoordelijk zijn voor absorptie van het UV-licht uit het water te verwijderen voordat het water naar de UV-reactoren wordt geleid. Aanvullend op de toepassing van UV/H₂O₂-oxidatie kan een voorbehandelingsstap worden ingebouwd voor de verwijdering⁵⁾ van nitraat en sterk UV-licht absorberende organische verbindingen. Ook toepassing van energiezuinige UV-lampen kan bijdragen aan verlaging van het energieverbruik. Zo zijn lagedruk UV-lampen zuiniger in energieverbruik dan de in dit onderzoek toegepaste middendruk UV-lampen. Wel dient te worden vermeld dat de omvang van UV-installaties met lagedruk UV-lampen vaak groter is dan voor installaties met middendruk UV-lampen.

De Kaderrichtlijn Water stelt dat de kwaliteit van het oppervlaktewater moet worden verbeterd. Van veel organische microverontreinigingen is (nog) niet bekend waaraan het rwzi-effluent moet voldoen. Om die reden kunnen de waterschappen op dit moment geen keuze maken voor een eventuele aanvullende zuiveringsstap op rwzi's waar een verbetering van de waterkwaliteit wordt gevraagd. De MTR-waarden (het maximaal toelaatbaar risico) als norm voor oppervlaktewater worden voorsnog als richtwaarden aangehouden. Daarnaast dienen de waterschappen inzicht te geven

Tabel 3. Energieverbruik (kWh/m³) voor 90% omzetting per stof met UV/H₂O₂.

antibioticum	stof	Eindhoven	Hapert
antibioticum	Sulfadiazine	----	2,23
	Sulfadimidine	----	1,59
	Sulfamethoxazole	1,03	1,16
	Trimethoprim	2,72	2,34
anti-epilepticum	Carbamazepine	2,62	1,27
cholesterolverlager	Gemfibrozil	2,38	3,33
hart- en vaatmiddel	Atenolol	2,62	1,04
	Metoprolol	1,61	3,17
	Sotalol	1,5	1,47
hormoonverstoorder	Bisphenol A	2,35	----
	Tert-octylphenol	0,92	----
ontstekingsremmer/pijnstillers	Diclofenac	0,74	0,76
	Naproxen	0,74	0,76
synthetisch hormoon	17 α -ethinyloestradiol	1,4	1,03

in het energieverbruik (energie-efficiëntieplannen) van de rioolwaterzuiveringsinstallaties. Gezien het feit dat vaak geavanceerde technieken nodig zijn om de organische microverontreinigingen tot het gewenste niveau te verwijderen, staan waterschappen voor een lastig dilemma.

LITERATUUR

- 1) Kools S. en T. de Kort (2008). Monitoring hormonen en geneesmiddelen. Analyses van effluent en oppervlaktewater Waterschap De Dommel.
- 2) Lahr J., P. Loeffen, J. Derksen en P. Roeleveld (2003). Verwijdering van hormoonverstorende stoffen in rioolwaterzuiveringsinstallaties. STOWA. Rapport 2003-15.
- 3) Martijn B., J. Kruithof en M. Welling (2006). UV/H₂O₂ treatment: the ultimate solution for organic contaminant control and primary disinfection. WQTC Denver.

- 4) Piron J., J. Kruit, J. Segers en W. van Betuw (2007). Effluentnabehandeling op de rwzi Maasbommel. STOWA. Rapport 2007-17.
- 5) Ijpelaar G., D. Harmsen, E. Beerendonk, D. Metz, A. Knol, A. Fulmer en S. Krijnen (2007). Effective UV/H₂O₂ treatment of contaminated water with LP lamps. IUVA Los Angeles.
- 6) Derksen J., J. Spier, J. Maas en A. Vethaak (2004). Bioassays onder de loep - selectie van bioassays voor zoet, zout en brak oppervlaktewater. RIZA.
- 7) De Jong P., J. Kramer, W. Slotema en K. Thirid (2005). Verkenningen zuiveringstechnieken en KRW. STOWA. Rapport 2005-28.