

VERWIJDERINGS- RENDEMENTEN VAN MEDICIJNRESTEN OP 18 RWZI'S

AUTEURS



Herman Evenblij
(RHDHV)



Els Schuman
(LeAF)



Melanie Kuiper
(Waterschap
Drents Overijsselse
Delta)

Een meetcampagne op 18 rwzi's in het oosten van het land geeft inzicht in de verwijderingsrendementen van medicijnresten. De 11 gidsstoffen laten een gemiddelde verwijdering zien van rond de 30%.

Vrijwel alle oppervlaktewateren in Nederland bevatten sporen van microverontreinigingen: medicijnresten, gewasbeschermingsmiddelen, huishoudelijke chemicaliën en industriële verontreinigingen. De concentraties van deze stoffen zijn laag, variërend van enkele nanogrammen tot milligrammen per liter.

Ook al zijn de concentraties laag, er zijn steeds meer aanwijzingen dat deze stoffen een negatieve impact hebben op het watermilieu. Een groot deel van de microverontreinigingen in oppervlaktewater is te herleiden tot effluentlozingen van rioolwaterzuiveringsinstallaties (rwzi's) (Moermond et al, 2016).

Rwzi's verwijderen deze stoffen in meer of mindere mate, tussen 0 en 99%. Dit is onder andere afhankelijk van de stoffeïenschappen (o.a. Watson database, Wubbels et al, 2018, en vergelijk STOWA 2018-02, STOWA 2018-46). Het verwijderingsrendement voor specifieke stoffen kan per rwzi sterk verschillen (o.a. Maas et al, 2017).

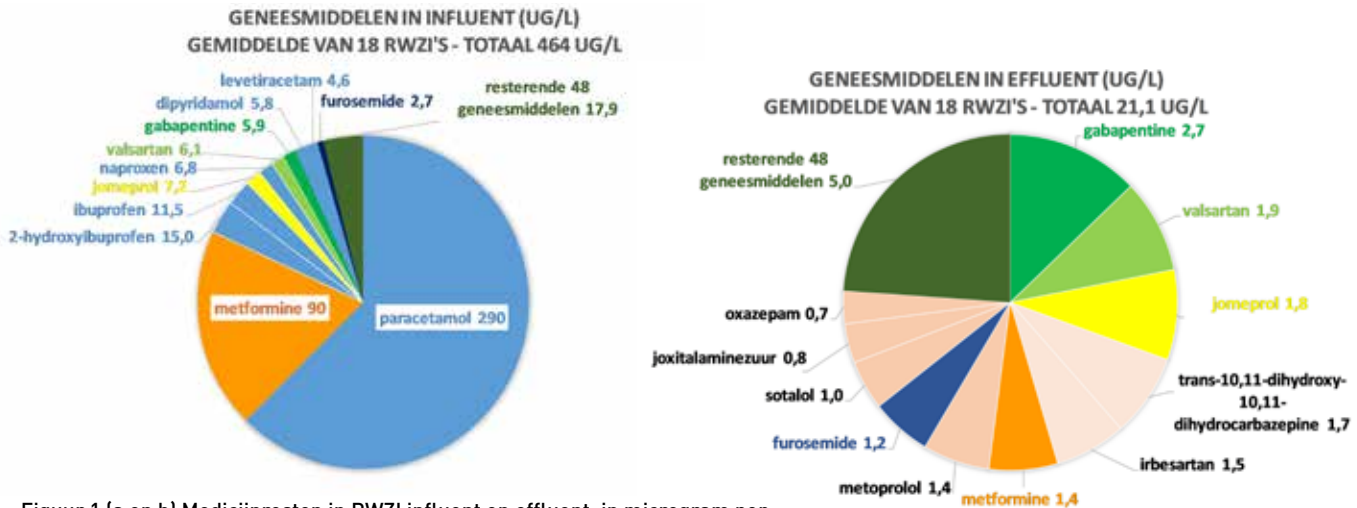
Dit artikel is het vervolg op een publicatie in de vorige uitgave van Water Matters (september 2019). Daarin werd een meetcampagne beschreven, opgezet om de impact van geloosde geneesmiddelen uit 7 rwzi's bij waterschap Aa en Maas te bepalen (Evenblij et al, 2019). Dit artikel beschrijft beknopt de inzichten in de verwijderingsrendementen, verkregen met een meetcampagne op 18 rwzi's in het oosten van Nederland. Het gaat specifiek in op de resultaten van de verwijdering van medicijnresten, niet op de andere gemeten organische microverontreinigingen.

Voorafgaand aan het onderzoek zijn twee onderzoeksvragen opgesteld:

1. Wat is het verwijderingsrendement van de microverontreinigingen?
2. Zijn er eenvoudige procesparameters waarmee het verwijderingsrendement beïnvloed kan worden?

De meetcampagne werd uitgevoerd op 18 rwzi's in de beheersgebieden van 5 waterschappen: Drents Overijsselse Delta, Zuiderzeeland, Vallei en Veluwe, Vechtstromen en Rijn en IJssel. In februari en juli 2018 werd van deze rwzi's 3 keer een 48-uursmonster van influent en effluent genomen. De monsters werden genomen in een periode van droogweeraanvoer, in een periode van ongeveer 10 dagen.

Voor het project is een analysepakket opgesteld bestaande uit organische microverontreinigingen, macroparameters en metalen. Bij de samenstelling van het stoffenpakket is rekening gehouden met probleemstoffen die in oppervlaktewater voorkomen, de conceptlijst (2017) van RWS met 11 (aanbevolen) 'gidsstoffen' en 'overige stoffen relevant voor



Figuur 1 (a en b) Medicijnresten in RWZI influent en effluent, in microgram per liter. De bij name genoemde stoffen zijn de stoffen met de hoogste concentraties, gemiddeld over 18 RWZI's. De getallen zijn de gemiddelde concentratie per stof.

monitoring effluenten', de stoffen die binnen vergelijkbare projecten zoals het PACAS-project op rwzi Papendrecht zijn gemeten en stoffen die prominent in de Watson database voorkomen.

Vervolgens is met het beschikbare budget zoveel mogelijk aansluiting gezocht op gangbare analysepakketten van het laboratorium. Er is bewust voor een 'beperkte' analyse van het aantal microverontreinigingen gekozen, waardoor frequenter gemeten kon worden.

In deze studie is niet gekeken naar effecten op het watersysteem.

Analyse van geneesmiddelen

De geneesmiddelenanalyses zijn uitgevoerd met positieve ionisatie vloeistofchromatografie – massaspectrometrie (pos-LC-MSMS). Daarvan werden 57 geneesmiddelen en 2 metaboliëten daarvan bepaald. De effluentmonsters werden zonder extra verdunning opgenomen in eluens met toegevoegde gelabelde interne standaarden en door directe injectie geïnjecteerd op de LC-MSMS. De influentmonsters werden vooraf 5 keer verdund om matrixeffecten te verminderen en daarna op dezelfde wijze gemeten als de effluentmonsters. De analyses zijn uitgevoerd door Aqualysis.

Resultaten

De gemeten influentconcentraties van medicijnresten op de 18 onderzochte rwzi's varieerden van kleiner dan 0,1 µg/l tot honderden µg/l. De totale hoeveelheid van de 59 geanalyseerde medicijnresten in het influent was gemiddeld 464 µg/l. Meer dan 75% van de vracht bestond uit paracetamol (pijnstiller) en met-

formine (bloedsuiker regulerend). In effluent van de rwzi's was de totale concentratie aanzienlijk kleiner (21,1 µg/l), en hier is ook een andere 'top 11' dan in het influent (figuur 1).

Metformine wordt door een rwzi weliswaar goed verwijderd, maar de gemeten effluentconcentratie was nog wel groter dan 1 µg/l. Het totale verwijderingsrendement op de totale vracht medicijnresten bedroeg meer dan 90%. Dit rendement wordt grotendeels beïnvloed door de hoge vracht van de goed verwijderbare stoffen metformine en paracetamol. Zonder deze twee stoffen ligt de totale vrachtverwijdering van de medicijnresten tussen de 60-85%, afhankelijk van de rwzi.

Verwijdering van gidsstoffen

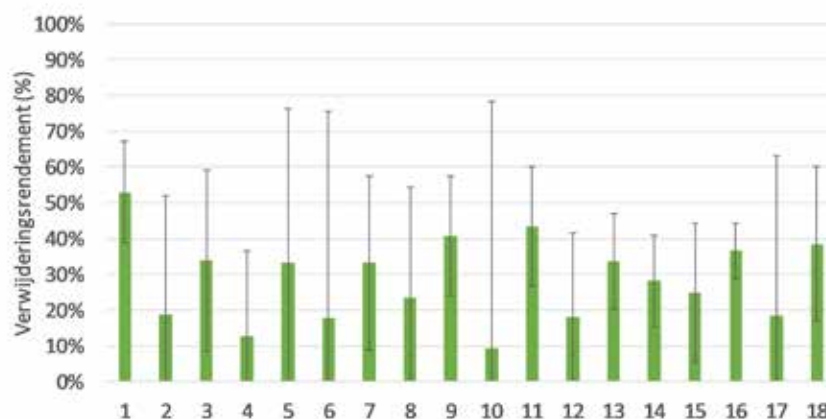
Door STOWA is in samenwerking met het ministerie van Infrastructuur en Waterstaat het Innovatieprogramma Microverontreinigingen opgezet. In dit programma wordt gebruik gemaakt van 11 gidsstoffen, om de effectiviteit van verwijderingstechnieken te evalueren. De gemiddelde verwijderingsrendementen van deze 11 gidsstoffen, zoals afgeleid uit de meetcampagne, zijn gepresenteerd in figuur 2.

Het gemiddelde verwijderingsrendement per rwzi varieert van 9% tot 53%. Overall, voor alle 18 rwzi's gezamenlijk ligt het gemiddelde rendement van de 11 stoffen rond de 30%. Zowel in de zomer als in de winterperiode zijn er meerdere stoffen die regelmatig een negatief verwijderingsrendement laten zien: 22 in de zomer en 37 in de winter. Dit toont aan dat een aantal stoffen in het influent niet of onvoldoende wordt gemeten, terwijl deze in het effluent (blijkbaar) nauwkeuriger te meten zijn. Het is ook mogelijk dat

Meetcampagne
medicijnresten
op 18 rwzi's

28

Figuur 2.
Gemiddeld
verwijderingsrendement
van de 11 gidsstoffen van
het Innovatieprogramma
Microverontreinigingen,
per RWZI



een stof in het influent als een niet gemeten metabool wordt aangevoerd en dus 'onzichtbaar' is, om vervolgens op de RWZI door omzettingprocessen terug te vallen in de moedercomponent die wel gemeten is.

Vrachten en concentraties van de stoffen uit het ZORG-project

In 2011 is een inventarisatie gemaakt van de emissie van geneesmiddelen uit zorginstellingen (STOWA 2011-2). In die studie is op 8 rwzi's de aanvoer en emissie van 25 stoffen gemeten. Het gemiddelde verwijderingspercentage van de destijds gemeten stoffen (exclusief metformine) (somvrachtverwijdering) bedroeg in die studie 65%.

Ter vergelijking is dit percentage voor de 18 rwzi's in deze studie ook berekend en gepresenteerd in figuur 3 (de blauwe balken). Het gemiddelde verwijderingsrendement bedroeg 78%, wat beduidend hoger is dan de 65% zoals gemeten in het ZORG-project.

In figuur 3 is de verwijdering van medicijnresten ook op een andere manier gepresenteerd, namelijk als gemiddeld verwijderingspercentage per stof. Hiervoor is van elke stof individueel de procentuele concentratieverlaging berekend. Vervolgens zijn voor alle beschouwde stoffen deze waarden gemiddeld (analoog aan de berekening van verwijdering van de 11 gidsstoffen): de groene balken in figuur 3. Dit is gedaan voor dezelfde lijst van 25 stoffen uit het ZORG-project. Gemiddeld liggen de concentraties van deze stoffen in het effluent 46% lager dan in het influent.

Verder blijkt dat deze benadering (kleine) veranderingen laat zien ten opzichte van de somvrachtbenadering. Beide benaderingen zijn echter nodig om te kunnen bepalen in hoeverre de lozing van medicijnresten een risico vormt voor het ontvangende oppervlaktewater.

Dat is een studie op zich, waarbij ook nog tal van andere factoren een rol spelen, zoals de functie en kwaliteit van het oppervlaktewater waarop wordt geloosd. Verwijzend naar het vorige artikel over de meetcampagne bij waterschap Aa en Maas, kan wel gesteld worden dat dit type meetgegevens input geeft om een 'ranking' te bepalen van rwzi's, als nadere detaillering van bijvoorbeeld de Hotspot Analyse Geneesmiddelen op rwzi's.

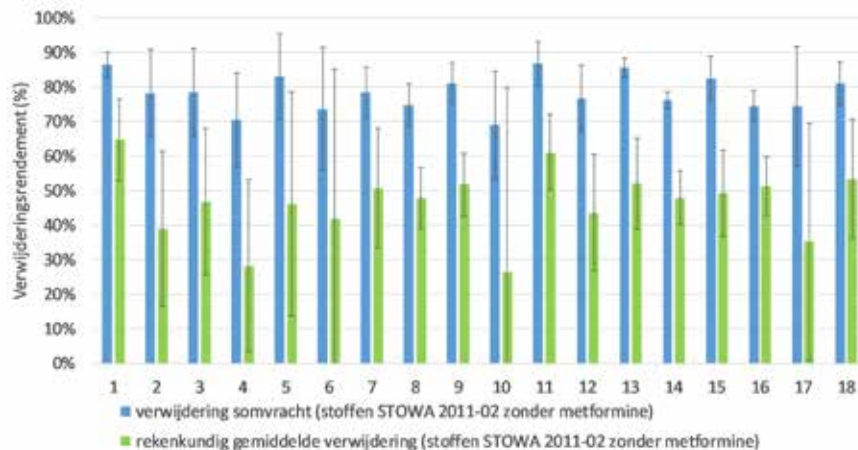
Relatie tussen verwijdering en operationele karakteristieken van de rwzi

In dit project is tijdens ieder meetmoment een aantal karakteristieken van de rwzi genoteerd zodat eventuele verbanden gelegd kunnen worden. De zoektocht was daarbij gericht op relaties tussen procesomstandigheden van de rwzi's en de verwijdering van medicijnresten.

De volgende kenmerken zijn geanalyseerd: temperatuur, hydraulische verblijftijd, slibeetijd, hoeveelheid zware metalen (waarbij koper als indicator is gebruikt), aanwezigheid van interne belasting uit ontwatering van uitgegist slib. Ook is de technologische opzet van de rwzi meegenomen. Zoals uit figuur 3 blijkt is er voor de gemiddelde verwijdering een grotere spreiding dan in de somvrachtverwijdering, zodat de verwachting was dat eventuele verbanden hiermee sterker konden worden aangetoond. Daarom zijn de genoemde technologische parameters gecorreleerd aan de gemiddelde verwijdering van de stoffen per rwzi.

Er zijn echter geen statistisch significante verbanden gevonden tussen de beschouwde parameters en de verwijdering van medicijnresten. De enige significant relevante parameter bleek de temperatuur te zijn. In de zomerperiode is het gemiddelde

Figuur 3.
Vergelijking tussen
somvrachtverwijdering
en procentuele
concentratieverlaging
van de 25 stoffen uit het
ZORG project, voor de 18
beschouwde RWZI's in
Rijn-Oost gebied



verwijderingsrendement van alle gemeten stoffen (exclusief paracetamol en metformine) 55% en in de winter 32%.

Conclusie

In alle influenten is een groot scala aan medicijnresten aangetroffen, variërend in concentratie van minder dan 0,1 tot honderden microgrammen per liter. De gemiddelde overall verwijderingsrendementen van microverontreinigingen is sterk afhankelijk van de beschouwde microverontreinigingen, en of de verwijdering wordt berekend op basis van de somvracht of op basis van het gemiddelde van de verwijderingsrendementen van individuele stoffen. Op basis van het gemiddelde van de rendementen van individuele stoffen zijn grotere verschillen gevonden tussen rwzi's dan op basis van de verwijdering van somvrachten.

De 11 gidsstoffen uit het innovatieprogramma microverontreinigingen die ook in dit onderzoek zijn meegenomen laten een gemiddelde verwijdering zien van rond de 30%. De prestaties van individuele rwzi's variëren van 9% tot 53% voor de 11 gidsstoffen. De verschillen tussen rwzi's zijn niet te koppelen aan eenvoudige technologische parameters of het zuiveringsconcept. Mogelijk dat voor individuele stoffen of stofgroepen de systeemconfiguratie van een rwzi wel van invloed kan zijn, dit is in dit onderzoek niet onderzocht. De verwijdering van microverontreinigingen bleek het sterkst in verband gebracht te kunnen worden met temperatuur. In de warme zomerperiode is een significant hoger verwijderingsrendement gevonden dan in de koude winter.

Herman Evenblij, (RHDHV), Els Schuman (LeAF), Melanie Kuiper (Waterschap Drents Overijsselse Delta)

De voor dit project verzamelde gegevens zijn opvraagbaar bij Waterschap Drents Overijsselse Delta.

Referenties

Evenblij, H., Schoffelen, N., Knobens, R., Hulst, W. v.d. (2019) Rangschikking RWZI's op basis van metingen aan geneesmiddelen, Water Matters 1 (9), 36-39.
 Maas, P. van der; B. Bult; H. de Vries; O. Kluiving; 2017; Verwijdering van acelsulfaam in rioolwaterzuiveringsinstallaties: wat bepaalt het verschil?, H2O, 17 juli 2017
 Moermond, C. et al, Geneesmiddelen en waterkwaliteit, RIVM, 2016-0111
 Wubbels et al. Biologische fingerprinting biedt inzicht in verwijdering van medicijnen en zoetstoffen in RWZI's zie hier
 STOWA 2017-42 Landelijke Hotspotanalyse geneesmiddelen RWZI's
 STOWA 2018-46 Zoetwaterfabriek awzi de Groot Lucht: pilotonderzoek ozonisatie en zandfiltratie
 STOWA 2018-02 PACAS – Poederkooldosering in actiefslib voor verwijdering van microverontreinigingen
 Watson database in de emissieregistratie; <http://www.emissieregistratie.nl/erpubliek/erpub/wsn/default.aspx>

SAMENVATTING

Rwzi's zijn een bron van microverontreinigingen in oppervlaktewater en vertonen een onverklaarbare onderlinge variatie in de verwijdering van deze stoffen. In het beheersgebied van de 5 oostelijke waterschappen is op 18 rwzi's onderzocht wat het verwijderingsrendement is voor medicijnresten. Verder is getracht om de optredende verschillen te correleren aan de actuele procesparameters op de betreffende rwzi's. Een selectie van 11 gidsstoffen uit het Innovatieprogramma Microverontreinigingen heeft een gemiddelde verwijdering van 30%. De prestaties van individuele rwzi's variëren van 9% tot 53% voor deze gidsstoffen. De verschillen tussen rwzi's zijn niet te koppelen aan eenvoudige technologische parameters of het zuiveringsconcept.

Meetcampagne
medicijnresten
op 18 rwzi's