



Monstername bij subirrigatie Haaksbergen

AUTEURS

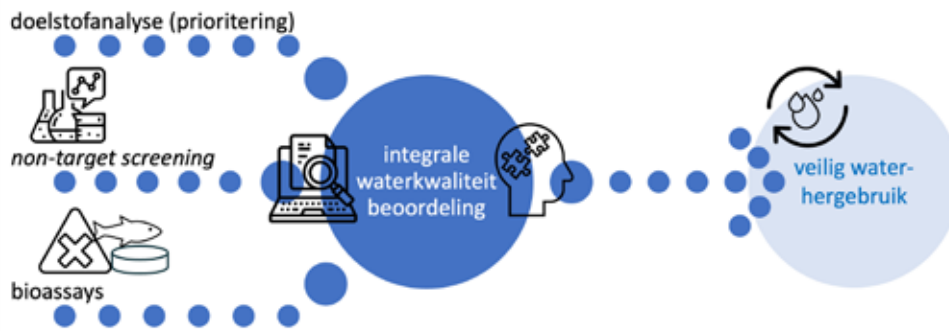
Frederic Béen en Milou Dingemans
(KWR)Nienke Koeman en Stefan Kools
(KWR)Thomas ter Laak
(KWR)

BEOORDELING CHEMISCHE WATERKWALITEIT VOOR VEILIG HERGEBRUIK

Klimaatverandering zorgt voor langere droge perioden en een groeiende vraag naar water. Dat maakt de toekomstige beschikbaarheid van voldoende zoetwater van voldoende kwaliteit tot een grote uitdaging. Een circulaire benadering kan een oplossing bieden: hergebruik van gezuiverd rioolwater of industrieel afvalwater kan (tijdelijke) tekorten van water opvangen. Hoe kunnen we beter garanderen dat water veilig is voor hergebruik?

Momenteel is de 'waterbalans' van Nederland uit evenwicht. Er wordt 977 Mm³/jaar meer grondwater onttrokken dan langs natuurlijke weg wordt aangevuld. Tegelijk lozen de rioolwaterzuiveringsinstallaties (rwzi's) en industriële afvalwaterzuiveringsinstallaties in Nederland 2160 Mm³/jaar op het oppervlaktewater [1]. Hergebruik van dit effluent zou de verdroging kunnen beperken en helpen in het voldoen aan de watervraag.

Water kan in principe worden hergebruikt voor heel veel toepassingen. Voorbeelden zijn drinkwater, irrigatie in de landbouw, koeling, (industriële) proceswater, natuur, recreatie, en aanvulling van grondwater.



Afbeelding 1. Methoden voor waterkwaliteitsanalyses kunnen meer opleveren als ze gecombineerd worden toegepast

Beleid voor waterhergebruik

Hergebruik van water brengt echter ook vragen met zich mee. Water kan immers door de vorige toepassing verontreinigd zijn met biologische en chemische componenten. Die kunnen het ongeschikt maken voor hergebruik. Het is echter verhelderend om je te realiseren dat we gezuiverd afvalwater standaard lozen op oppervlaktewater. Dit oppervlaktewater wordt stroomafwaarts weer voor van alles gebruikt, zoals voor irrigatie [2]. In feite is er dus al sprake van 'hergebruik' van gezuiverd afvalwater. Eventuele risico's die gepaard gaan met dit hergebruik worden nu echter niet structureel in beeld gebracht of geminimaliseerd. Voor irrigatie met gezuiverd rwzi-effluent is er wel een Europese richtlijn [3]. Die voorziet in een vergunningplicht, waarbij risico's in beeld gebracht en gemonitord moeten worden. Voor andere vormen van waterhergebruik ontbreekt het (inter)nationaal nog aan beleid of regelgeving. Denk hierbij bijvoorbeeld aan infiltratie in de bodem – ook hier zou monitoring van de waterkwaliteit belangrijk zijn, om negatieve effecten op het ecosysteem te voorkomen. Wel is eerder in het onderzoeksprogramma Water in de Circulaire Economie (WiCE) nagedacht over kwaliteitseisen en het benodigde juridisch kader voor waterhergebruik in de drinkwatersector [4].

Beoordeling waterkwaliteit voor verantwoord hergebruik

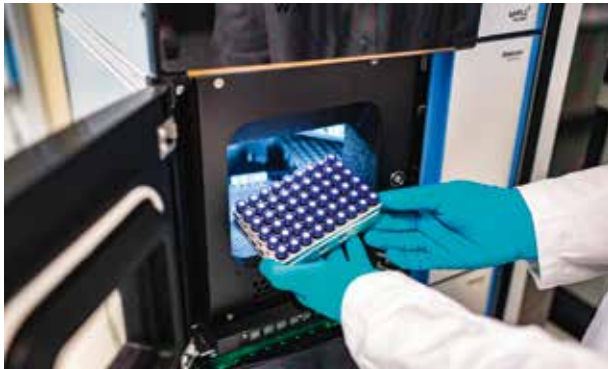
Bij het hergebruik van water uit alternatieve bronnen gaat de chemische veiligheid naast de microbiologische een steeds grotere rol spelen. Om te kunnen beoordelen welke zuiveringsinspanning geleverd moet worden om water geschikt te maken voor verantwoord hergebruik is een duidelijk beeld nodig van de waterkwaliteit. Het beoordelen van de chemische waterkwaliteit is echter een bijzondere uitdaging vanwege het extreem grote aantal (vaak onbekende) microverontreinigingen dat in gebruikt water aanwezig kan zijn. Vaak ontbreekt informatie over de herkomst, mogelijke (mengsel)toxiciteit en lot ('waar blijven de stoffen in het milieu'). De gangbare me-

thode voor het beoordelen van chemische waterkwaliteit richt zich vaak op een beperkt aantal stoffen (doelstoffen), of het nu gaat om de monitoring van drinkwater, oppervlaktewater, gezuiverd rwzi-effluent of industrieel afvalwater. Gezien het grote aantal mogelijke microverontreinigingen maakt dat dit een onvolledig beeld kan geven. Te beperkt in elk geval voor een verantwoorde beoordeling van de veiligheid bij hergebruik. Maar er zijn meer analysemethoden beschikbaar. Grofweg kunnen de volgende analysemethoden onderscheiden: doelstofanalyse, non-target screening en bioassays. Een combinatie van methoden zou de zekerheid over de uitkomst van de waterkwaliteitsbeoordeling kunnen vergroten (afbeelding 1).

Met innovatieve tools om relaties tussen stoffen en trends in de tijd te ontdekken, en met nieuwe methoden voor toxicologische bepalingen (bijvoorbeeld QSARs en machine learning) kan men slim prioriteren en toch grip krijgen op welke microverontreinigingen het meest van belang zijn. Hoewel voor doelstofanalyses de specifieke parameters (stoffen) vaak zorgvuldig zijn gekozen, blijft de achilleshiel dat deze benadering niet alle aanwezige stoffen in beeld brengt. En mogelijk ook niet in alle gevallen de meest representatieve voor mogelijke risico's voor mens of milieu.

Analysemethodes combineren

Op chemisch-analytisch vlak hebben *suspect screening* en *non-target screening* (NTS) een grote vlucht genomen. Deze technieken, waaronder massaspectrometrie (afbeelding 2), stellen ons in staat een zeer breed spectrum aan stoffen te detecteren. Suspectscreening kan in een enkele analyse een groot aantal verwachte verontreinigingen in het (te hergebruiken) water ontdekken. Met non-target screening is het zelfs mogelijk om nog onbekende chemische stoffen te detecteren in te hergebruiken water, en deze soms zelfs voorlopig te identificeren zonder referentiemateriaal. Uit de resultaten kan met data-analyse aanvullende informatie worden gehaald, bijvoorbeeld over deelstructuren, geschatte concentraties of de vorming van



Afbeelding 2. Monsters gaan de vloeistofchromatograaf met hoge resolutie massaspectrometer in voor chemische analyse van een zo breed mogelijk spectrum van bekende én onbekende organische stoffen

transformatieproducten. Voor nieuwe onbekende stoffen kan kennis over (deel)structuren gebruikt worden om de mogelijke toxiciteit in te schatten met kwantitatieve structuur-activiteit-relaties (QSARs) of recent ontwikkelde machine-learning modellen. Geschatte concentraties kunnen worden getoetst aan stof-specifieke veilige concentraties of aan generieke risicogrenzen (*threshold of toxicological concern*; TTC). Voor een meer betrouwbare toetsing aan grenswaarden moet de concentratie echter nauwkeuriger bekend zijn. Die kan niet altijd goed gegeven worden door de suspect en NTS-technieken. Een vervolgstap kan dan ook zijn om met doelstofanalyses te bevestigen om welke stof het gaat, en de exacte concentraties te bepalen.

Biologische testsystemen (*bioassays*, afbeelding 3) van van alle aanwezige stoffen – al dan niet gedetecteerd – een gecombineerd effect op biologische systemen inzichtelijk te maken. Hierbij moet een keuze worden gemaakt welke mogelijke effecten worden onderzocht, omdat actieve stoffen verschillende effecten kunnen hebben. Vaak worden de bioassays gekozen die het meest relevant zijn voor de menselijke gezondheid. Er zijn ook bioassays die juist gericht zijn op ecotoxicologische parameters; die brengen risico's voor het milieu in beeld. Voor steeds meer bioassays bestaan zogenaamde *trigger values* of signaalwaarden, die aangeven wanneer een respons zo hoog is dat mogelijk sprake is van toxiciteit. Omdat bij een afwezige bioassayresponse toch schadelijke stoffen in het water aanwezig kunnen zijn, is een combinatie met chemische analyses belangrijk.

Als chemische analyses of bioassays laten zien dat sprake is van niet-acceptabele blootstellingen of risico's voor mens en milieu, zijn maatregelen nodig. Voor sommige vormen van waterhergebruik is het inschatten van risico's voor mens en milieu niet eenvoudig. Dat is vooral zo als gedrag van stoffen erop duidt dat deze ook in bijvoorbeeld voeding als dieren (vee, wild, vissen) of gewassen terecht



Afbeelding 3. Bioassay in uitvoering

kunnen komen. Dan wordt het vraagstuk verbreed van waterkwaliteit naar voedselveiligheid. Voor effectieve maatregelen en het inrichten van routinematige monitoring is het daarom nodig om de herkomst en het lot van de gedetecteerde stoffen te begrijpen, waaronder trends en omzettingen in het milieu. Hiervoor zijn forensische methoden beschikbaar.

Waterhergebruik: pilots en full scale toepassingen

In de afgelopen jaren zijn verschillende pilots met waterhergebruik uitgevoerd. We beschrijven er hier drie, waar rwzi-effluent en regenwater worden hergebruikt als industriewater en voor irrigatie. Bij deze pilots zijn diverse analysemethoden gebruikt om inzicht te krijgen in de waterkwaliteit, en beschrijven wij kansen om een nog completer beeld te krijgen.

1. Subirrigatie met rwzi-effluent

In Haaksbergen is onderzoek gedaan naar subirrigatie met gezuiverd rwzi-effluent: via drains is continue gedurende meerdere jaren gezuiverd rwzi-effluent geïnfiltrerd, waarmee het grondwaterpeil en de bodemvochtigheid actief werden beïnvloed. In deze pilotstudie werd onderzocht in hoeverre microverontreinigingen in de bodem worden verwijderd en naar het grondwater kunnen uitspoelen. Op verschillende dieptes en op verschillende punten in het veld werden monsters van het grondwater geanalyseerd op organische microverontreinigingen, zie afbeelding 4 [5]. Met vloeistofchromatografie (afbeelding 2) werd gemeten op meer dan 100 stoffen, waaronder ook transformatieproducten. Ook werd hun gecombineerde (mengsel)ecotoxiciteit berekend. Zo ontstond een vollediger beeld van de verspreiding van de stoffen bij toepassing van gezuiverd effluent voor irrigatie. De resultaten laten zien dat de irrigatie via de bodem niet alleen de waterbeschikbaarheid tijdens droogte verhoogt, maar ook dat een aanzienlijk deel van de organische verontreinigingen in de bodem achterblijven. Van de 133 stoffen werden er 89 in het veld teruggevonden. Bioassays zouden meer infor-



Foto Ruud Bartholomeus

Afbeelding 4. Bemonstering van grondwater op verschillende dieptes (vanaf de grondwaterspiegel tot 12 meter diepte) op een perceel in Haaksbergen. Hier werd gedurende meerdere jaren rwzi-effluent geïnfilteerd. Microfilters zijn in peilbuis geplaatst.

matie kunnen geven over de mogelijke effecten van deze achterblijvende stoffen.

2. *Rwzi-effluent en regenwater als proceswater*

Dow (voorheen: Dow Chemicals) in Terneuzen gebruikt veel proceswater. Hiervoor wordt onder andere verder opgezuiverd effluent van rwzi Terneuzen ingezet. Van 2019 tot 2021 is een pilot gedaan om te onderzoeken of dit kan worden aangevuld met regenwater [6]. Belangrijke vraag was welke stoffen in de verschillende bronnen voorkomen, hoe deze stoffen zich in de processtappen gedragen en of ze een belemmering kunnen vormen voor hergebruik als proceswater. Onderdeel van het onderzoek was ook wat de bruikbaarheid is van zogenaamde 'constructed wetlands' voor de zuivering voorafgaand aan het hergebruik. In het bijzonder werden suspect- en NTS-analyses gebruikt om te screenen op meer dan 2.000 relevante verbindingen (waaronder farmaceutische producten en pesticiden). Sommige hiervan konden niet met de allereerste zekerheid worden geïdentificeerd in de gemeten monsters, maar voldoende voor een beeld van de totale belasting met stoffen. Zo kon met de suspect screening het geneesmiddel metformine aangetoond worden, evenals stoffen die normaliter aangetroffen worden in het effluent van rwzi's en niet in het effluent van industriële waterzuiveringsinstallaties. Met NTS-analyses kwam ook de verschillen in beeld tussen influent- en effluentmonsters. Daarmee was te zien waar specifieke stoffen uit het Dow-proces zitten en waar nog onbekende stoffen zitten. Het inzicht in de geschiktheid van het influentwater als proceswater is hiermee verbeterd. Daarnaast kan het ook van belang zijn om de impact op het milieu (in de 'constructed wetlands') te onderzoeken. Bioassays zouden

hier nog aanvullende informatie kunnen geven over de potentiële (eco)toxiciteit van deze verbindingen. Dat zou een nog uitgebreidere beoordeling van de waterkwaliteit mogelijk maken.

3. *Rwzi-effluent of voorgezuiverd oppervlaktewater voor hoogwaardig hergebruik*

Een voorbeeld waarbij naast metingen aan stoffen ook bioassays zijn ingezet is de pilotstudie 'Sluiten van de Watercyclus Noord-Holland'. Deze pilot wilde onderzoeken of rwzi-effluent of voorgezuiverd oppervlaktewater geschikt zijn voor hoogwaardig hergebruik, bijvoorbeeld als irrigatiewater of zelfs drinkwater. Hier is de effectiviteit van diverse aanvullende zuiveringstechnieken voor effluent van een rwzi bestudeerd [7] door twee technieken te combineren. De verwijdering van elf geselecteerde geneesmiddelen (ook wel gidsstoffen genoemd) werd gemonitord met doelstofanalyses. De resultaten hiervan werden vergeleken met uitkomsten van bioassays. De bioassays lieten zien dat met geavanceerde zuiveringstechnieken in de meeste gevallen de gidsstoffen inderdaad afnamen. Echter, in sommige gevallen nam de hormoonverstorende activiteit, genotoxiciteit en oxidatieve stress juist toe. Daarom zijn hier aanvullende maatregelen nodig voor hoogwaardig hergebruik. Met deze combinatie van technieken (doelstofanalyse en bioassay) kan dus worden bepaald in hoeverre de gidsstoffen representatief zijn voor de verwijdering van een relevant toxicologisch effect. Op deze manier is in de pilot de kwaliteit van gezuiverd effluent vergeleken met die van voorgezuiverd oppervlaktewater. De uitkomsten van de combinatie van technieken suggereren dat de ozonbehandeling aangepast moet worden, in combinatie met andere zuiveringstechnieken,

om hoogwaardig hergebruik mogelijk te maken. De pilot geeft dus een duidelijk meer omvattend beeld van de verbetering van de waterkwaliteit na zuivering dan alleen doelstoffenanalyses kunnen geven.

Conclusie

De beschreven onderzoeken naar hergebruik van water vragen om een combinatie van technieken om zo een breder beeld te krijgen van het aantal en de identiteit van (schadelijke) stoffen in te hergebruiken water. De pilot in Noord-Holland laat zien dat met aanvullend onderzoek (bioassays) ook de toxiciteit van deze stoffen worden bepaald, maar deze aanpak wordt nog niet vaak ingezet. We pleiten dan ook voor een nieuw kader voor de beoordeling van de (chemische) waterkwaliteit in de context van waterhergebruik. We hebben laten zien dat chemische en biologische technieken goed toepasbaar zijn. De hier beschreven technieken zijn bestaande technologieën, die beschikbaar zijn in verschillende laboratoria in Nederland

BRONNEN

1. Pronk, G.J. Dooren, T.C.G.W. van Stofberg, S.F. Bartholomeus, R.P. 2020. Waterhergebruik en de Zoetwatervoorziening. <https://library.kwrwater.nl/publication/60884959/>.
2. Jack E. Beard, Marc F.P. Bierkens, Ruud P. Bartholomeus. 2019 Following the Water: Characterising de facto Wastewater Reuse in Agriculture in the Netherlands. Sustainability | Free Full-Text | Following the Water: Characterising de facto Wastewater Reuse in Agriculture in the Netherlands (mdpi.com).
3. Europese Commissie 2020. Minimumeisen voor hergebruik van water. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/NL/TXT/PDF/?uri=CELEX:32020R0741&from=NL>.
4. Krajenbrink, H.J. Handgraaf, S. Koeman-Stein, N.E. Cirkel, D.G. Stofberg, S.F. 2022. Juridisch kader aanvulling watersysteem met industrieel restwater. <https://library.kwrwater.nl/publication/69265309/>.
5. Narain-Ford, D. M., A. P. van Wezel, R. Helmus, S. C. Dekker and R. P. Bartholomeus (2022). "Soil self-cleaning capacity: Removal of organic compounds during sub-surface irrigation with sewage effluent." Water Research 226: 119303.
6. Ioanna Gkoutzamani, L. Wyseure, T. Steenbakker, N. van Belzen, A. de las Heras Garcia, O. Schepers; Wetlands & hybrid desalination at Dow Terneuzen Technical report of pilot study April '19 – August '21, 2021-10, 2021.
7. Bertelkamp, C., Dingemans, M.M.L. Roest, K. Hornstra, L.M. Hofman-Caris, C.H.M. Reus, A.A. (202) TKI Sluiten watercyclus Noord-Holland <https://library.kwrwater.nl/publication/61261355/>

en daarbuiten. Voor het uitvoeren van de analyses, de interpretatie van de resultaten en de toetsing aan waterkwaliteitseisen zijn echter wel specifieke expertises nodig. Het is dus zaak om verschillende experts te betrekken bij de waterkwaliteitsbeoordeling voor waterhergebruik. Voor een compleet kader, waarin ook microbiologische waterkwaliteit wordt beoordeeld, moeten ook experts op dat gebied worden betrokken.

Samenvattend bieden geavanceerde chemisch-analytische, biologische en data-analyse-technieken, in combinatie met kennis van herkomst en eigenschappen van de verontreinigingen, de mogelijkheid om de waterkwaliteit degelijk te beoordelen. Dat is nodig om mogelijkheden voor hergebruik af te wegen en om zo nodig risicobepalende maatregelen te selecteren.

Daarbij is ook begrip nodig van de herkomst en het lot van de gedetecteerde stoffen, waaronder trends en omzettingen in het milieu. Ook hierbij vullen verschillende technieken elkaar aan. Samen geven ze een completer beeld van de chemische waterkwaliteit. Dit vergroot de betrouwbaarheid van de beoordeling van de waterkwaliteit en verkleint daarmee de kans op onaangename verrassingen.

Frederic Béen, Milou Dingemans, Nienke Koeman, Stefan Kools, Thomas ter Laak (KWR)

SAMENVATTING

Klimaatverandering zorgt voor langere droge perioden en een groeiende vraag naar water. Hergebruik van water, bijvoorbeeld voor irrigatie in de landbouw, koeling, (industriële) proceswater of natuur (grondwateraanvulling), kan helpen om aan die groeiende vraag te voldoen. Het water voor hergebruik kan opgevangen regenwater zijn, maar kan ook afkomstig zijn van bronnen als rwzi-effluent of industrieel afvalwater.

Verontreinigingen in het te hergebruiken water kunnen risico's opleveren, afhankelijk van het voorgenomen gebruik. Er is een degelijke inschatting nodig van die risico's, en onderbouwing voor de selectie van eventuele risicobepalende maatregelen. Gangbare analysetechnieken om de waterkwaliteit te bepalen, leveren daarvoor te beperkte informatie. Dit artikel pleit voor de inzet van een combinatie van analysetechnieken, die samen een breder en betrouwbaarder beeld geven.