

GENEESMIDDELEN UIT AFVALWATER HALEN: IS HET HAALBAAR?

AUTEURS



Roberta Hofman-Caris en Wolter Siegers
(KWR Watercycle Research Institute)



Kevin van de Merlen
(AWWS)



Ad de Man
(WBL)

Rioolwaterzuiveringen kunnen geneesmiddelen slechts gedeeltelijk uit het afvalwater krijgen. Zuiveringstechnieken voor drinkwater zijn daartoe wel in staat, maar zijn minder geschikt voor het effluent van rioolwaterzuiveringen. Daarin zit namelijk veel organisch materiaal. Is het mogelijk en rendabel om dit eerst te verwijderen en het afvalwater daarna een geavanceerd oxidatieproces te laten ondergaan?

Het gebruik van geneesmiddelen neemt sterk toe, onder andere vanwege de vergrijzing. Een groot deel van deze middelen (en hun metabolieten) komt via urine en feces in het rioolwater. Het is de verwachting dat er op korte of middellange termijn Europese normen komen voor de hoeveelheid geneesmiddelen die geloosd mag worden. Het plaatsen van vier stoffen op de EU-watchlist is daarvan alvast een voorbode.

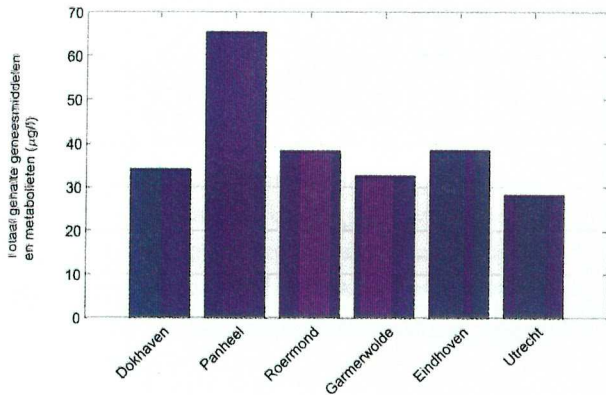
Niettemin dreigt voorlopig een probleem. De huidige rioolwaterzuiveringen verwijderen ongeveer 60 tot 70 procent van de restanten van geneesmiddelen (figuur 1). Omdat er echter steeds meer gebruikt worden, zal het oppervlaktewater er steeds meer mee vervuild raken. Dit levert niet alleen een probleem op voor het aquatisch milieu, maar ook voor de productie van drinkwater.

De laatste jaren zijn diverse technieken ontwikkeld om drinkwater te zuiveren, maar eigenlijk zou het effectiever zijn dergelijke stoffen bij de bron (denk aan huishoudens en ziekenhuizen) te verwijderen. Een *end-of-pipe* oplossing na de rioolwaterzuivering is ook een optie: goed is voor het milieu en ook gunstig voor de drinkwaterproductie.

In principe zouden technieken als geavanceerde oxidatie, die worden toegepast in de drinkwaterproductie, ook geschikt kunnen zijn voor de verwijdering of omzetting van geneesmiddelen in afvalwater.

Het probleem is echter dat het restwater (effluent) van rioolwaterzuiveringen veel Effluent Organisch Materiaal (EfOM) bevat. Aangezien de structuur van dit materiaal enigszins overeenkomt met die van geneesmiddelen, stoort het EfOM in het afbraakproces. Bij adsorptieprocessen, bijvoorbeeld met actieve kool, concurreert het met de geneesmiddelen om adsorptieplekken. Hierdoor wordt de verwijdering uit effluent relatief inefficiënt. Bovendien kunnen schadelijke bijproducten ontstaan door reacties van het EfOM.

In het project dat in dit artikel wordt beschreven, is onderzocht of het technisch en mogelijk ook economisch beter haalbaar wordt wanneer EfOM via een aparte voorbehandeling (deels) wordt verwijderd. Hiervoor zijn eerst op labschaal experimenten uitgevoerd met twee verschillende voorbehandelingsmethoden en verschillende geavanceerde oxidatieprocessen (AOPs) als vervolgstap. Op grond hiervan is een pilotinstallatie gebouwd bij



Figuur 1
Totaal gehalte aan geneesmiddelen en hun metabolieten in het effluent van rioolwaterzuivering Panheel

een rioolwaterzuivering, waar onderzoek op grotere schaal plaatsvindt.

Voorbehandeling effluent

Het onderzoek is uitgevoerd met het effluent van de rioolwaterzuivering Panheel, waarin relatief hoge concentraties geneesmiddelen voorkomen. Hier zijn twee verschillende typen voorbehandeling toegepast:

- Ionenuitwisseling (IEX): het water wordt gefiltreerd over een kolom met een hars die negatief geladen ionen uit het water kan filtreren.
- Ozon/biofiltratie (O_3 /biofiltratie): de behandeling met ozon zorgt voor gedeeltelijke oxidatie van bepaalde verbindingen, die vervolgens met behulp van micro-organismen verder kunnen worden afgebroken.

Het EfOM bestaat uit verschillende fracties organisch materiaal, en de beide voorbehandelingstechnieken hebben een andere invloed op deze fracties (tabel 1).

IEX blijkt al de humuszuren uit het effluent te verwijderen. Daarnaast verwijdert deze behandelingstechniek ongeveer de helft van het hydrofoob materiaal, 60 procent van de bouwstenen en een kwart van de biopolymeren.

O_3 /biofiltratie heeft een heel ander effect. Deze techniek verwijdert al het hydrofoob materiaal, ongeveer de helft van de biopolymeren, 40 procent van de humuszuren en circa 20 procent van de bouwstenen. Een groot verschil dus.

Geavanceerde oxidatie als vervolgstap

Bij geavanceerde oxidatie (AOP) wordt gebruik gemaakt van zeer reactieve hydroxylradicalen, die een breed scala aan organische stoffen kunnen afbreken. Hydroxylradicalen worden bijvoorbeeld gevormd in

een UV/H_2O_2 -proces. Hierbij kunnen geneesmiddelen op twee verschillende manieren worden afgebroken:

- Afhankelijk van de toegepaste golflengte kunnen sommige moleculen UV-straling absorberen en dan uit elkaar vallen. Dit proces heet *fotoïyse*.
- Ook H_2O_2 kan UV-straling absorberen en valt dan uiteen in twee hydroxylradicalen ($\bullet OH$). Deze hydroxylradicalen kunnen vervolgens veel soorten organische verbindingen oxideren.

UV-straling wordt veel toegepast om drinkwater te desinfecteren. Een belangrijke parameter in UV-processen is de hoeveelheid *UV-energie* ofwel de *dosis*. Voor geavanceerde oxidatie is een ongeveer tien keer zo hoge dosis nodig als voor desinfectie. Bovendien is het water van een rioolwaterzuivering slecht doorlaatbaar voor UV-straling, waardoor het UV-proces weinig effectief is.

Door (een deel van) het EfOM uit het effluent te verwijderen, wordt het water beter doorlaatbaar voor UV-straling, waardoor het energieverbruik van het UV-proces sterk afneemt (tabel 2).

In eerste instantie is een mengsel van ruim 30 geneesmiddelen en enkele controlestoffen als cafeïne toegevoegd aan het effluent van Panheel, en is op laboratoriumschaal het effect van de verschillende voorbehandelingen op de effectiviteit van een volgend geavanceerd oxidatieproces bestudeerd. Hierbij is niet alleen gekeken naar de omzetting van de toegevoegde microverontreinigingen, maar ook naar de afbraak en vorming van enkele (bekende) metabolieten van geneesmiddelen (die overigens niet zijn gedoseerd). Uit het onderzoek bleek dat na een voorbehandeling met behulp van IEX bij een dosis van 300 millijoule (mJ) per vierkante centimeter de meeste geneesmiddelen al tot onder de analysegrens worden afgebroken. Ter vergelijking: voor een geavanceerd oxidatieproces is meestal minstens 500 millijoule per vierkante centimeter nodig.

Dit betekent dus dat het UV/H_2O_2 -proces heel efficiënt wordt bij toepassing van een voorbehandeling met bijvoorbeeld IEX, omdat niet alleen een lage UV-dosis volstaat, maar ook omdat relatief weinig energie nodig is om die dosis te bereiken (zie tabel 2).

Hoe haal je
geneesmiddelen
uit afvalwater?

34

Fractie	Gehalte ($\mu\text{g/L}$)		
	Onbehandeld EfOM	Na IEX	Na O_3 /biofiltratie
Hydrofoob materiaal (HOC)	795	365	0
Biopolymeren (BP) mm >> 20.000	1.162	877	606
Humuszuren (HZ) Mm = \pm 1000	4.040	0	2.404
Bouwstenen (van humuszuren) (BS) Mm = 300-500	1.251	471	1.033
Laag moleculair neutraal materiaal (LMW n) Mm < 350	1.676	916	895
Laag moleculaire zuren (LMW z) <350	245	304	53

Tabel 1
Verschillende
componenten in EfOM
(mm = molmassa)

Naast het hierboven beschreven oxidatieproces op basis van UV/ H_2O_2 zijn in het laboratorium ook experimenten uitgevoerd met andere oxidatieprocessen, zoals $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ en O_3/UV .

Op basis van de resultaten is besloten om een pilot-experiment uit te voeren op rioolwaterzuivering Panheel, waarbij de beide voorbehandelingsprocessen naast elkaar worden bestudeerd, elk gevolgd door een UV/ H_2O_2 -proces en een actiefkoolfilter. Dit filter is voornamelijk bedoeld om de overmaat H_2O_2 weg te nemen, maar ook als extra barrière, omdat in het onderzoek immers een relatief hoge concentratie geneesmiddelen wordt gedoseerd. Ook hierbij is een vergelijkbare verbetering van de UV-T, en daarmee van het UV/ H_2O_2 proces, gevonden gedurende de looptijd van het experiment (circa drie maanden).

Optimalisatie zuiveringsproces

De resultaten van de experimenten laten zien dat de verwijdering van een deel van het EfOM inderdaad ook op grotere schaal leidt tot een veel efficiënter UV/ H_2O_2 -proces met een significant lager energieverbruik. Dit effect is het grootste bij een voorbehandeling met IEX, maar daar staat tegenover dat er bij toepassing hiervan een geconcentreerde afvalstroom met een hoge zoutconcentratie ontstaat, die waarschijnlijk niet zomaar geloosd mag worden, en die mogelijk ook nog steeds medicijnresten bevat. Er zullen dus extra kosten gemaakt moeten worden voor de verwerking van dit concentraat. Dit nadeel heeft de voorbehandeling met O_3 /biofiltratie niet. Verder bleek uit het onderzoek dat bij de geteste processen ook metabolieten goed kunnen worden omgezet, en dat ook hier over het algemeen een hogere

omzetting wordt gevonden na voorbehandeling. Tegelijkertijd blijkt hieruit dat in sommige gevallen extra metabolieten worden gevormd tijdens het oxidatieproces. Bij het toepassen van een lagere dosis, worden de oorspronkelijke geneesmiddelen dan wel voldoende omgezet, maar kunnen andere ongewenste producten, als carbamazepine-10,11-epoxide, worden gevormd.

Ook dit is een afweging die moet worden meegenomen in een beslissing om op grote schaal een dergelijk proces te gaan toepassen. Welke dosis levert een acceptabel resultaat tegen zo laag mogelijke kosten? Dit is een beleidsvraag voor de waterschappen. Doordat de huidige analysetechnieken zo goed zijn, dat er altijd wel iets aangetoond kan worden, heeft de vraag welke lage gehalten acceptabel zijn meer met politiek en beeldvorming te maken dan met risico's voor milieu en volksgezondheid.

Uiteraard spelen bij een optimalisatie de verwachte kosten een grote rol. In een rapport van de Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer (STOWA) wordt aangegeven dat ozonisatie in combinatie met nageschakelde zandfiltratie ongeveer 0,2 tot 0,3 euro per kubieke meter zou kosten. Gebruikmakend van de

Tabel 2
Effect van verschillende voorbehandeling op UV-T en energieverbruik

Type water	UV-T (%)	Relatief energieverbruik UV/ H_2O_2 -proces
Effluent Panheel	38	100%
Na O_3 /biofiltratie	69	38%
Na IEX	85	16%

CoP cost Calculator van Royal HaskoningDHV is een eerste indicatieve schatting gemaakt van de additionele kosten die de processen uit de pilot-opstelling met zich mee zouden brengen. Deze schatting laat zien dat de kosten voor deze processen van eenzelfde orde zijn als de hierboven genoemde processen. Hierbij is nog geen rekening gehouden met de grotere efficiëntie van het UV/H₂O₂-proces, waardoor een aanzienlijke besparing op het energieverbruik en eventueel voor dit proces benodigde chemicaliën mogelijk wordt.

Conclusies

- Het effluent van rioolwaterzuiveringen bevat nog aanzienlijke hoeveelheden geneesmiddelen en hun metabolieten.
- Met geavanceerde oxidatieprocessen als UV/H₂O₂ kunnen deze organische microverontreinigingen efficiënt worden afgebroken als het EfOM eerst (deels) wordt verwijderd. De twee geteste voorbehandelingstechnieken zijn allebei geschikt. Voorbehandeling met ionenwisseling levert de grootste energiewinst voor het proces op, maar er ontstaat wel een zoute afvalstroom (met een deel van de geneesmiddelen), die nabehandeld zal moeten worden. Voorbehandeling met O₃/biofiltratie levert minder energiewinst op, maar ook geen concentraat, en verwijdert ook al een deel van de geneesmiddelen. Deze techniek is echter iets gevoeliger voor storingen.
- Bij optimalisatie van de processen moet ook rekening worden gehouden met de mogelijke vorming en omzetting van afbraakproducten/metabolieten. Naast een technische optimalisatie spelen ook beeldvorming en kosten een belangrijke rol.
- De additionele kosten voor een dergelijke combinatie van de bestudeerde processen lijken in van een zelfde orde als wat in de STOWA-rapportage wordt aangegeven. Doordat de voorbehandeling de waterkwaliteit voor een geavanceerd oxidatieproces significant verbetert, is hier waarschijnlijk een extra kostenbesparing te behalen.

Roberta Hofman-Caris
(KWR Watercycle Research Institute)
Wolter Siegers
(KWR Watercycle Research Institute)
Kevin van de Merlen
(AWWS)
Ad de Man
(WBL)

Literatuur

Mulder, M., Antakyali, D., Ante, S. (2015). *Verwijdering van microverontreinigingen uit effluenten van RWZI's; Een vertaling van kennis en ervaring uit Duitsland en Zwitserland*. STOWA-rapport 2015-27.

Hofman, J., Laak, T.t., Tolkamp, H., Diepenbeek, P.v. (2013). *Geneesmiddelen in de waterketen in Limburg: herkomst en effect*. H2O-online 09-12-2013

Hofman, J., Tolkamp, H., Laak, T.t., Huiting, H., Hofman-Caris, R., Diepenbeek, P.v. (2013). *Terugdringen van geneesmiddelen in de waterketen van Limburg*. H2O-online 10-12-2013

SAMENVATTING

Geneesmiddelen die via het rioolwater in een rioolwaterzuivering terecht komen, worden daar slechts deels afgebroken. Hierdoor komen restanten in het oppervlaktewater. Technieken om drinkwater te zuiveren, zijn vaak minder effectief bij afvalwater omdat dit veel organisch materiaal bevat. Door een groot deel hiervan al eerst te verwijderen, is het mogelijk geneesmiddelen veel effectiever om te zetten met behulp van geavanceerde oxidatieprocessen. Hoewel dan twee zuiveringsprocessen nodig zijn, kan dit een kostenbesparing opleveren in vergelijking met eerdere schattingen, waardoor zuivering van afvalwater niet alleen technisch maar ook economisch beter haalbaar wordt. Dit blijkt uit een onderzoek op de rioolwaterzuivering Panheel in Limburg.

Hoe haal je geneesmiddelen uit afvalwater?