

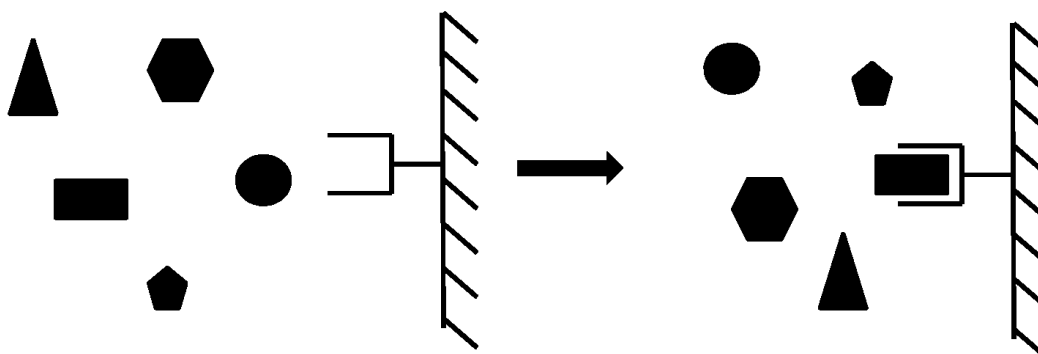
Medicijnen verwijderen aan de bron: affiniteitsadsorptie in IBA's

Roberta Hofman-Caris, Patrick Bäuerlein (KWR), Sigrid Haverkamp (Waterschap Zuiderzeeland), Arslan Ahmad (Sibelco)

Om medicijnen uit RWZI-effluent te verwijderen wordt vaak een vierde zuiveringstrap voorgesteld. Het is echter ook mogelijk medicijnen al 'vast te leggen' in het afvalwater voordat ze het rioolstelsel bereiken. Deze methode zou goedkoper kunnen zijn en gemakkelijker te implementeren. Dit kan door in het toilet een adsorbens toe te voegen dat specifiek medicijnen opneemt. Dit adsorbens, gebaseerd op gemodificeerde zandkorrels, kan dan later in een RWZI eenvoudig worden afgevangen. Bij twee typen Individuele Afvalwaterbehandelingen (IBA's) bleek dit principe inderdaad goed te werken.

De aanwezigheid van geneesmiddelen in oppervlaktewater vormt al jaren een zorgpunt. Het kan invloed hebben op het ecosysteem, maar bemoeilijkt ook de productie van drinkwater uit dit oppervlaktewater. De vracht geneesmiddelen die via afvalwater in het watersysteem terechtkomt, is indrukwekkend. Zelfs in een klein land als Nederland gaat het al gauw om 190 ton per jaar [1]. Het overgrote deel hiervan wordt uitgescheiden in urine en/of feces en belandt via het toilet in het afvalwater. Inmiddels worden sommige rioolwaterzuiveringsinstallaties (RWZI's) al uitgebreid met een vierde zuiveringstrap, om deze medicijnresten af te vangen (met behulp van actieve kool), of af te breken (meestal met behulp van ozon). Een aandachtspunt hierbij is dat in het influent van een RWZI een heel uitgebreid palet aan geneesmiddelen voorkomt, die worden verdund met allerlei ander afvalwater en soms ook regenwater.

De afgelopen jaren is in twee opeenvolgende projecten van Topconsortia voor Kennis en Innovatie (TKI) onderzoek gedaan naar het principe van 'affiniteitsadsorptie'. Hierbij wordt het oppervlak van een dragermateriaal gemodificeerd met een component die specifiek (via een sleutel-slot-principe) een interactie kan aangaan met bijvoorbeeld een bepaald type geneesmiddel. Dat wil zeggen dat het geneesmiddel wordt geadsorbeerd op het oppervlak van het dragermateriaal. Het voordeel hiervan is dat het adsorbens onschuldig natuurlijk organisch materiaal (NOM), dat in veel hogere concentraties aanwezig is, ongemoeid laat. Bij adsorptieprocessen op actieve kool, zeker in afvalwater met een hoge NOM-concentratie, maakt concurrentie door NOM deze processen relatief ineffectief. Zo zou er met affiniteitsadsorptie veel minder adsorbens nodig zijn dan bijvoorbeeld met actieve kool. Zeker geneesmiddelen lenen zich voor een dergelijke aanpak, omdat die in hun molecuulstructuur altijd bepaalde functionele groepen bevatten, die hiervoor gebruikt kunnen worden. Het mechanisme is beschreven in een eerder H2O-vakartikel[2] en wordt schematisch weergegeven in afbeelding 1.



Afbeelding 1. Principe van affiniteitsadsorptie (sleutel-slot-principe)

Door een adsorbens te gebruiken dat is gemaakt van gemodificeerd zand, met een kleine diameter (en dus een relatief groot oppervlak) en een dichtheid van ongeveer 2 g/cm^3 kan het beladen adsorbens via de riolering naar de RWZI worden getransporteerd. Hier kan het adsorbens bezinken, waarna het kan worden afgevoerd naar een verbrandingsproces. Nadat de geneesmiddelen zijn verbrand blijft alleen 'gewoon' zand over.

CatchAmed

In het eerste TKI-project hebben KWR, Sibelco, Waterschapsbedrijf Limburg (WBL), Hoogheemraadschap De Stichtse Rijnlanden (HDSR), Waterschap Limburg (WL) en het Universitair Medisch Centrum (UMC) Utrecht, samen een adsorbens ontwikkeld. Het dragermateriaal is een aluminosilicaat (een soort zand) van Sibelco, dat met silaan geschikt is gemaakt om diclofenac en daaraan verwante geneesmiddelen te verwijderen. Dit materiaal, met de naam 'CatchAmed', bleek een hoge adsorptiecapaciteit te hebben, en deze geneesmiddelen ook uit afvalwater van bijvoorbeeld een ziekenhuis, met veel andere stoffen, goed te kunnen verwijderen. Bovendien bleek tijdens een gedragsonderzoek in het UMC Utrecht en in het kantoorgebouw van WBL, dat mensen best bereid zijn om een adsorbens toe te voegen aan het toilet, als op die manier voorkomen kan worden dat er medicijnen in het milieu terechtkomen [3].

In een volgend TKI-onderzoek [4] is geprobeerd het palet aan adsorbentia voor diverse geneesmiddelen uit te breiden en in de praktijk te onderzoeken of door adsorptie dicht bij de bron inderdaad voorkomen kan worden dat geneesmiddelen verdund worden in afvalwater. Aan dit onderzoek deden verschillende partijen mee: KWR, Sibelco, WBL, de waterschappen Zuiderzeeland, Hoogheemraadschap De Stichtse Rijnlanden, Vallei en Veluwe, Noorderzijlvest, Brabantse Delta en Hollandse Delta.

Wederom werd een aluminosilicaat als dragermateriaal gebruikt, waarbij wel enkele verschillende korrelgroottes werden getest. Het eerste CatchAmed had weliswaar een zeer hoge adsorptiecapaciteit (van $49 \text{ mg diclofenac/g}$ in drinkwater), maar hiervoor werd ook een hoge concentratie aan silanen gebruikt om het oppervlak te modificeren. Dit is kostbaar omdat silanen relatief duur zijn. Het is dus de vraag of een dergelijk hoge modificatiegraad wenselijk is. Er zijn verschillende hoeveelheden silaan en groottes van het dragermateriaal getest. Op het dragermateriaal werden drie verschillende silanen

aangebracht. Uiteindelijk is gekozen voor een dragermateriaal met een diameter van 9 tot 9,5 µm, gemodificeerd met 2 massaprocent silaan. Hiervoor werd dimethyl-octadecyl (3-trimethoxy silyl)propyl] ammonium chloride) ('silaan C') of fenyltrimethoxysilaan ('silaan PS') gebruikt. Silaan C geeft vooral een interactie met diclofenac-achtige geneesmiddelen, silaan PS bleek goede interacties te geven met metoprolol en aanverwante middelen.

Bij gebrek aan impactgegevens van de gebruikte silanen was op dit moment de milieu-impact van deze nieuwe adsorbentia lastig vast te stellen. De verwachting is echter dat de totale milieu-impact van deze adsorbentia lager zal zijn dan die van actieve kool. Er zijn immers geen hoge temperaturen nodig om de adsorbentia te maken. Verder levert ook de grondstof, zand, weinig impact.

Testen met afvalwater

In het onderzoek zijn met het nieuwe adsorbens testen uitgevoerd met afvalwater van het Martiniziekenhuis in Groningen. Helaas bleek de werking van CatchAmed hierin moeilijk vast te stellen, omdat het gemengd afvalwater betrof. Hierin kwam een complex mengsel van allerlei stoffen en medicijnen voor, die deels ook interactie met de adsorbentia zouden kunnen aangaan. Bovendien was dit mengsel ook verdund met ander afvalwater.

Het oorspronkelijke idee was dan ook om deze adsorbentia direct bij de bron, dus in het toilet, toe te passen. Dit is in de praktijk echter moeilijk te testen, omdat het lastig is monsters te krijgen van afvalwater direct uit het toilet.

Testen bij IBA's

In het buitengebied van Waterschap Zuiderzeeland zijn veel woningen en bedrijven niet aangesloten op de centrale riolering, omdat de afstanden te groot zijn. Deze mensen maken gebruik van een Individuele Behandeling van Afvalwater (IBA). Een dergelijk systeem werkt vaak ook met actief slib of een helofytenfilter, maar het is de vraag hoe effectief deze systemen geneesmiddelen kunnen verwijderen uit het afvalwater. Daarom was het waterschap bijzonder geïnteresseerd in het principe van affiniteitsadsorptie, omdat dit een mogelijkheid zou kunnen zijn om ook hier lozing van geneesmiddelen in het oppervlaktewater te voorkomen. Dergelijke systemen profiteren immers niet van de installatie van een eventuele vierde zuiveringstrap op een RWZI, omdat ze hier niet op aangesloten kunnen worden. Het aanleggen van zo'n vierde trap in een IBA is bovendien waarschijnlijk duurder en/of (veiligheids)technisch ingewikkelder dan op een RWZI. Een bijkomend voordeel is dat bij een IBA direct gemeten kan worden wat het effect is van het toevoegen van adsorbentia in het toilet, omdat er slechts één huishouden afvalwater op de IBA loost, en direct achter de lozing monsters genomen kunnen worden. Daardoor kan een IBA ook model staan voor de effecten van toepassing bij de bron. Aan twee huishoudens is gevraagd of ze wilden meewerken aan dit onderzoek naar de effectiviteit van affiniteitsadsorptie.

Een IBA kan op verschillende manieren worden vormgegeven. Aan dit onderzoek hebben twee gezinnen meegewerkt, die elk gebruik maken van een ander systeem: een compactstelsel en een helofytenfilter (zie afbeelding 2). Het compactstelsel bestaat uit drie in serie geschakelde tanks. In de eerste tank vindt bezinking plaats van zand, vaste organische stof en andere zwevende materialen. In de tweede tank wordt het afvalwater belucht, en wordt een biofilm gevormd op een dragermateriaal. Autotrofe bacteriën als *Nitrosomonas*, *Nitrosospira*, *Nitrospira* en *Nitrobacter* zorgen hier uiteindelijk voor afbraak naar CO₂, water en nitraat. De laatste tank wordt gebruikt om het actief

slib te laten bezinken. Op deze manier wordt de werking van een RWZI (met een voorbezinktank, beluchtingstank en nabezinktank) nagebootst.



Afbeelding 2. IBA-compactstelsel gebruikt in de pilot (links) en het helofytenfilter (rechts)

Bij het systeem met het helofytenfilter wordt afvalwater gezuiverd met behulp van moerasplanten als riet en lisdodde. In dit systeem wordt het water eerst in een bezinkput gebracht, waar vaste bestanddelen kunnen bezinken. Vandaar loopt het over naar de pompput, die een paar maal per dag een bepaalde hoeveelheid water over het helofytenfilter pompt.

In deze pilot is een verticaal doorstroomd helofytenfilter gebruikt. Hierbij wordt het water via infiltratiebuizen in de toplaag (vaak een schelpenlaag) van het filter ingebracht. Het sijpelt dan langzaam door de bodem naar beneden en komt van een aerobe zone uiteindelijk terecht in een anaerobe zone. Onderweg vindt zuivering plaats door bacteriën/biofilm in de wortelzone van de helofyten. Dit zijn vergelijkbare bacteriën als in het compactstelsel.

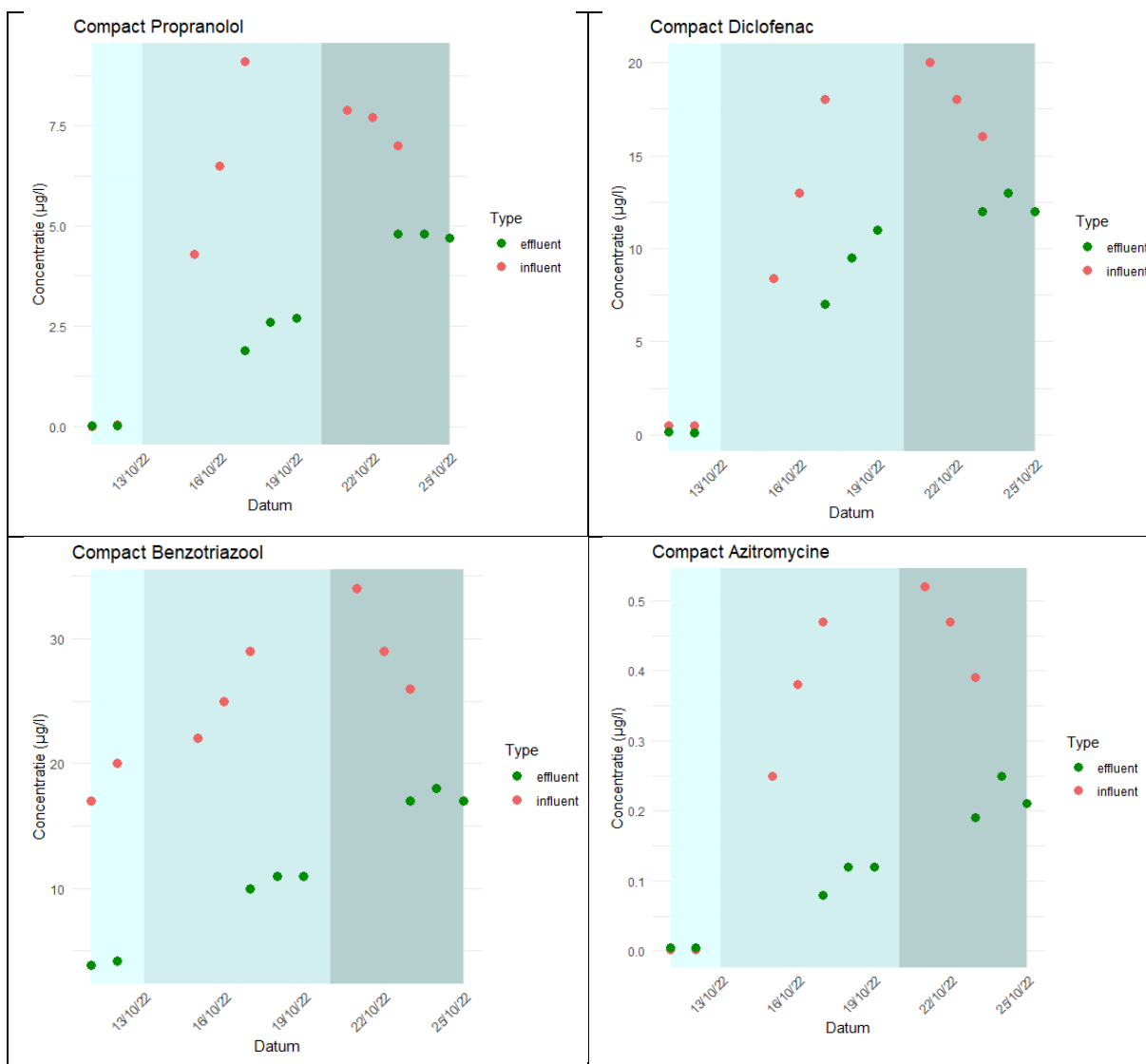
Bij beide huishoudens is een nulmeting gedaan in het water in hun IBA, om te zien wat de achtergrondconcentratie van de te testen geneesmiddelen zou zijn. Vervolgens is gevraagd om gedurende een week drie keer per dag de inhoud van een flesje met 30 ml van een geneesmiddelencocktail door het toilet te spoelen. De samenstelling van het mengsel geneesmiddelen is gebaseerd op een onderzoek naar toepassing van CatchAmed in zandfilters van RWZI's in het kader van een STOWA-onderzoek [5]. Uit dit onderzoek was gebleken dat diclofenac, azitromycine en propranolol met deze beide adsorbentia verwijderd zouden kunnen worden, terwijl sulfamethoxazool en benzotriazool niet of slecht verwijderd zouden worden. Deze componenten werden in een zodanig concentratie aangeleverd, dat die in het afvalwater enigszins representatief zou zijn voor het gemiddelde watergebruik van het gezin.

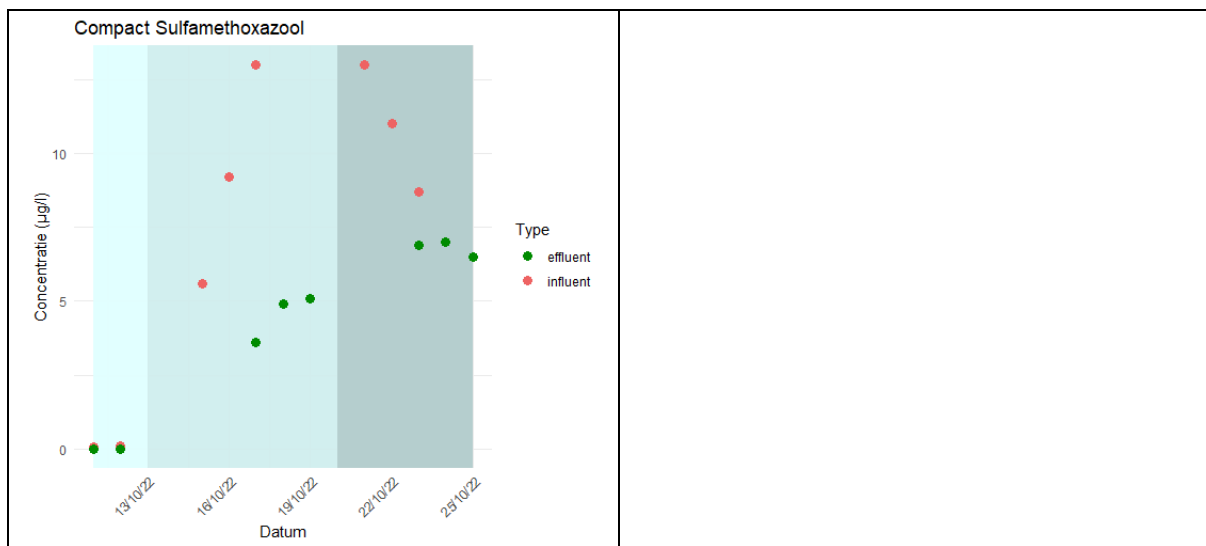
Vervolgens is gevraagd dit gedurende een week te herhalen en tegelijkertijd een afgemeten hoeveelheid adsorbent toe te voegen aan het toilet (drie keer per dag vijf gram). Dit mengsel bestond voor de helft uit CatchAmed met silaan C, en voor de helft uit CatchAmed met silaan PS, beide gemodificeerd met 2 massaprocent silaan. Theoretisch zou dit voldoende moeten zijn om de geneesmiddelen uit het afvalwater af te vangen. Al op de eerste dag bleek dat de adsorbentia zo hydrofoob waren dat ze niet wilden mengen met het water in het toilet en vastplakten aan de toiletput. Daarom zijn de adsorbentia gedispergeerd in water met een afwasmiddel. Vervolgens zijn deze dispersies toegevoegd aan het toilet, waarbij geen problemen meer optraden.

Resultaten in de IBA's

Tijdens de experimenten zijn op verschillende momenten steekmonsters genomen uit de eerste en laatste tank van het compactstelsel. Bij het helofytensysteem werden het influent en het effluent van het systeem gemonitord.

In afbeelding 3 zijn de resultaten weergegeven van de veldstudie met een IBA. De vijf toegevoegde verbindingen zijn in drie perioden gemonitord. In de eerste periode is het water zonder enige dosering gemeten, in de tweede periode (lichtgroen geaccentueerd) zijn de stoffen toegevoegd en in de derde periode (donkergroen) is naast de stoffen ook het adsorbens toegevoegd.





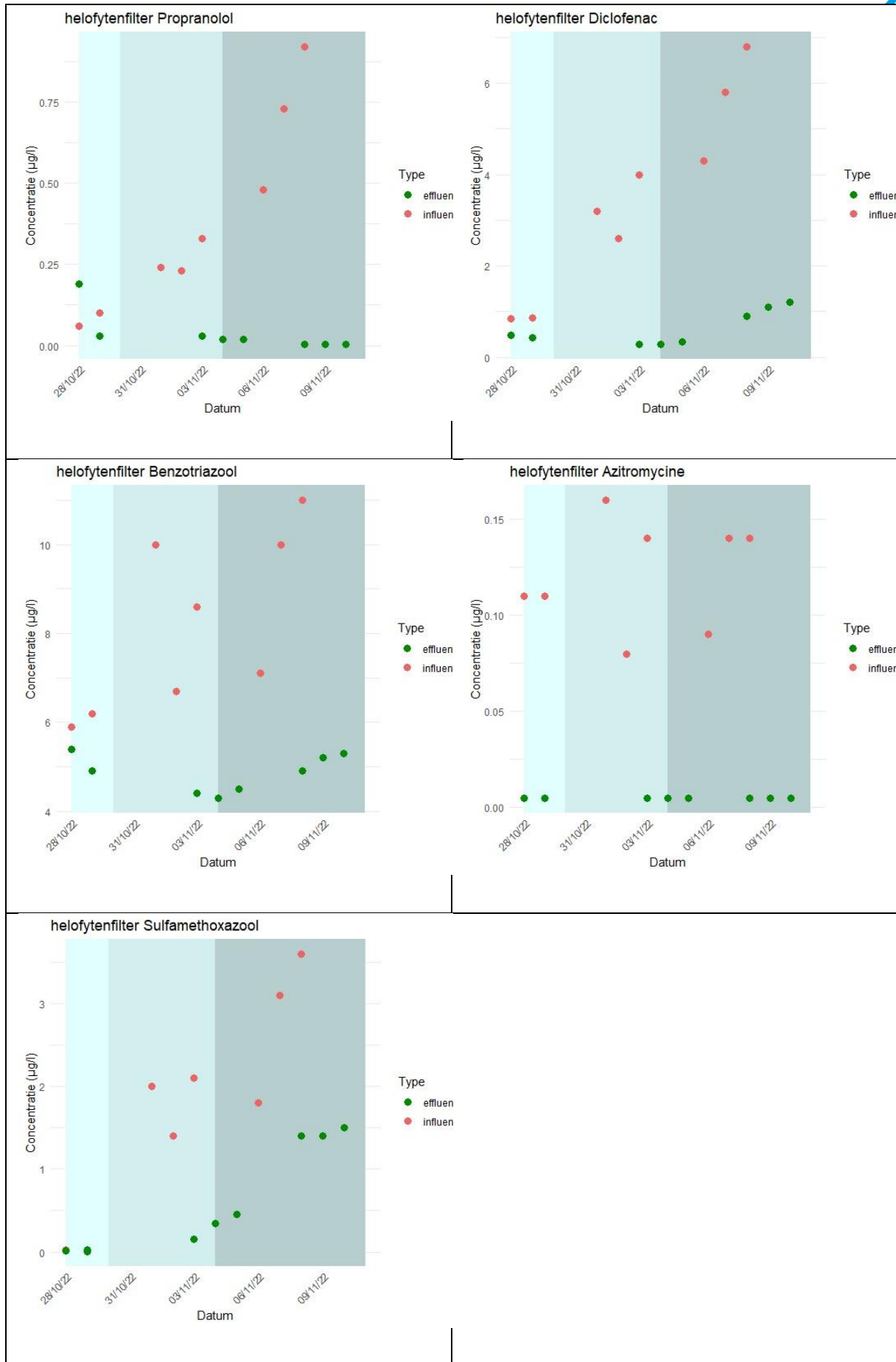
Afbeelding 3. Resultaten van de veldstudie een IBA-compactsysteem

Zoals verwacht neemt de concentratie in het influent (monsternamen in de eerste tank) en met enige vertraging in het effluent, toe door het toedienen van geneesmiddelen aan het toilet. In afbeelding 3 wordt deze periode aangegeven met de lichtgroene balk. Wanneer het mengsel van adsorbentia aan het toilet wordt toegevoegd (de periode weergegeven met de donkergroene balk), nemen de concentraties in het influent van de IBA duidelijk af. De effecten in het effluent volgen op afstand en zijn minder zichtbaar. Dit laatste is te verklaren door de volgende factoren:

1. De zuiverende werking van de IBA zelf
2. Naast afbraak vond ook vermenging van 'oud' en 'vers' afvalwater plaats door beluchting in het middelste vat, wat zorgde voor minder duidelijke concentratiefactoren

Het bleek dat de metingen eigenlijk gedurende een langere tijd hadden moeten plaatsvinden (zowel in in- als effluent) om het eindpunt te bereiken. Blijkbaar is de verblijftijd van het water in de IBA langer dan verwacht werd. Desalniettemin zijn de resultaten bruikbaar. Na toevoeging van adsorbentia nemen de concentraties toegevoegde geneesmiddelen af. Dit betekent dat de adsorbentia inderdaad effectief zijn. Vanwege de gevraagde inspanning voor de bewoners van het huis met de IBA is er voor de kortere looptijd van de experimenten gekozen.

In afbeelding 4 zijn de resultaten van de test met het helofytensysteem weergegeven.



a

De effecten op de geneesmiddelconcentraties in het influent zijn bij het helofytenfilter minder duidelijk dan in het compactstelsel. Dit wordt waarschijnlijk verklaard door de lage gemeten concentraties (door het hogere waterverbruik), waardoor de metingen iets minder betrouwbaar zijn en afwijkingen meer opvallen. Het lijkt erop dat in het helofytensysteem meer verdunning optrad dan in het compactstelsel, wat dus leidt tot deze lage concentraties. Hierdoor is ook het effect van het toedienen van de adsorbentia minder goed zichtbaar. Wel valt op dat de concentraties in het effluent ook relatief laag zijn, wat erop kan wijzen dat hier sowieso al een betere verwijdering van de geteste geneesmiddelen in kan plaatsvinden. Dit is in lijn met eerdere bevindingen over helofytenfilters [6]. Op grond van deze resultaten kan worden geconcludeerd dat de geneesmiddelen in het systeem met het helofytenfilter al redelijk goed verwijderd werden. Deze bijvangstbevinding zou als inspiratie kunnen dienen om deze natuurlijke techniek waar mogelijk ook op andere plekken toe te passen, om de hoeveelheid geneesmiddel in afvalwater terug te dringen. Hoewel dit gunstig is voor het milieu, was het hierdoor niet goed mogelijk te zien of CatchAmed hier effectief kan zijn. In het compactstelsel kon zonder verdere toevoegingen weinig verwijdering van geneesmiddelen worden aangetoond en bleek duidelijk dat de gehalten in het influent en effluent door het toevoegen van CatchAmed significant lager werden.

Ook bij het helofytensysteem zou het zinvol zijn geweest om de metingen over een langere tijd uit te voeren, maar vanwege de gevraagde inspanning voor de bewoners, en het feit dat op dat moment nog niet bekend was dat langer meten zinvol nog, is dat niet gebeurd.

Conclusies

Uit bovenstaande resultaten is te concluderen dat het principe van affiniteitsadsorptie inderdaad in de praktijk werkt. Dit geldt niet alleen voor IBA's, maar ook voor toiletten die wel op het rioolstelsel zijn aangesloten. De adsorptie van geneesmiddelen aan het adsorbens lijkt snel genoeg plaats te vinden om de medicijnen vast te leggen voordat ze in het rioolstelsel met ander water worden verdund. Als de beladen adsorbentia aankomen bij de RWZI kunnen ze daar worden afgevangen, omdat ze een dichtheid hebben van ongeveer 2 g/cm³. Ze kunnen dan met het slib verbrand worden, waarbij puur zand overblijft. Een andere mogelijkheid is dat ze worden afgevangen in de zandvang. De milieu-impact van CatchAmed is echter nog niet goed vastgesteld, omdat het lastig was voldoende informatie over de gebruikte silanen te verkrijgen, maar de verwachting is dat die lager is dan voor actieve kool. De kosten zijn zeker hoger dan voor actieve kool, maar als dat gecompenseerd kan worden door een effectiever gebruik, waardoor minder adsorbens nodig is, en een lagere milieu-impact, is het zeker de moeite waard om dit principe verder uit te werken. Tijdens dit onderzoek werd ook duidelijk dat een helofytenfilter mogelijk ook al de hier gemeten geneesmiddelen kan afbreken, al is meer onderzoek nodig naar de verblijftijd in dit helofytenfilter en eventuele effecten van adsorptie.

Dankwoord

Dit project is mede tot stand gekomen met subsidie van het programma Topconsortia voor Kennis en Innovatie (TKI's) van het ministerie van Economische Zaken en Klimaat. De auteurs willen de overige partners van het TKI-project danken voor hun financiële en inhoudelijke bijdrage aan het project. Dit waren Ad de Man (WBL), Raheleh Nikonam en Jasmine Tendaupenyu (Sibelco), Carli Aulich (Noorderzijlvest), Frank de Bles en Miriam Verdurmen (Vallei en Veluwe), Henny Bron (Brabantse Delta), Harry Tolkamp (voorheen Waterschap Limburg), Marlies Verhoeven (HDSR), Sigrid Haverkamp

(Waterschap Zuiderzeeland), en Johanna Westrate (WSHD). Daarnaast dank aan de eigenaren van de IBA-systemen voor hun medewerking aan dit onderzoek.

Referenties

1. Moermond, C.T.A., Montforts, M. Venhuis, B.J., Roex, E., Ouwerkerk, K. (2020). 'Nieuwe studie bevestigt: medicijnresten zijn een risico voor de waterkwaliteit'. *H2O-Online*, 30 november 2020. <https://www.h2owaternetwerk.nl/vakartikelen/nieuwe-studie-bevestigt-medicijnresten-zijn-een-risico-voor-de-waterkwaliteit>
2. Bauerlein, P.S., Hofman-Caris, C.H.M., Voogt, P. (2013). 'Affiniteitsadsorptie in de waterzuivering'. *H2O-Online*, 22 mei 2013. <https://www.h2owaternetwerk.nl/vakartikelen/patrick-bauerlein-pim-de-voogt-roberta-hofman-kwr?highlight=WyJhZmZpbml0ZWl0c2Fkc29ycHRpZSIsImliwiZG9lbHN0ZWxsaW5nZW4iLCJpbmR1c3RyaWVcdTAwZWJuliwiZHJpbmt3YXRlcilsmIluZHVzdHJpZSIsImliwiZHVzdHJpXHUwMGVibGUilCJsZWVmb21nZXZpbmciLCJyZWdlbGdlldmluZylsInZlcnZ1aWxpbnmciXQ==>
3. Hofman-Caris, C.H.M., Bauerlein, P.S., Tolkamp, H., Prusisz, B. (2019). 'Medicijnen binden in het toilet: CatchAmed'. *H2O-Online*. 28 februari 2019. <https://www.h2owaternetwerk.nl/vakartikelen/medicijnen-binden-in-het-toilet-catchamed?highlight=WyJhZmZpbml0ZWl0c2Fkc29ycHRpZSIsImliwiZG9lbHN0ZWxsaW5nZW4iLCJpbmR1c3RyaWVcdTAwZWJuliwiZHJpbmt3YXRlcilsmIluZHVzdHJpZSIsImliwiZHVzdHJpXHUwMGVibGUilCJsZWVmb21nZXZpbmciLCJyZWdlbGdlldmluZylsInZlcnZ1aWxpbnmciXQ==>
4. Hofman-Caris, C.H.M. et al. (2024). *Toepassing van affiniteitsadsorptie voor de verwijdering van organische micro verontreinigingen; Pilots met diverse typen afvalwater*. KWR Water Research Institute: Nieuwegein.
5. Hofman-Caris, C.H.M. et al. (2022). *Alternatieve adsorptiemiddelen voor OMV verwijdering in bestaande zandfilters – Haalbaarheidsstudie op basis van lab-experimenten*. KWR (editor). KWR Water Research Institute: Nieuwegein.
6. Bulk, J. van den et al. (2022). 'Verkenning natuurlijke zuiveringssystemen voor verwijdering van organische microverontreinigingen'. In *Innovatieprogramma Microverontreinigingen uit RWZI-afvalwater*. STOWA: Amersfoort.