



VOORLOPIGE WERKINSTRUCTIE
BEMONSTERING EN CHEMISCHE ANALYSE MEDICIJNRESTEN IN RWZI-AFVALWATER
t.b.v.
BIJDRAGEREGELING 'ZUIVERING MEDICIJNRESTEN' (IenW)
en
INNOVATIEPROGRAMMA 'MICROVERONTREINIGINGEN
UIT RWZI-AFVALWATER' (STOWA/IenW)

(versie 0.7, 3 april 2020)

Inleiding

In opdracht van STOWA en het Ministerie van IenW wordt door de ILOW-laboratoria een onderzoek uitgevoerd om te komen tot een robuuste bemonsterings- en analysemethodiek, waarmee de verwijderingsefficiëntie van medicijnresten in RWZI's kan worden bepaald. Deze methode zal gehanteerd worden om de zuiveringsprestaties van de demo-installaties binnen de bijdrageregeling 'zuivering medicijnresten' van IenW en de pilotprojecten van het innovatieprogramma 'Microverontreinigingen uit RWZI-afvalwater' van STOWA en IenW, chemisch te monitoren. Door het Ministerie van IenW is binnen de bijdrageregeling 'zuivering medicijnresten' voor het chemisch monitoren van de zuiveringsprestaties van de demo-installaties van vergaande zuiveringstechnieken een minimaal zuiveringsrendement van 70% vastgelegd berekend over de gehele reguliere RWZI inclusief vergaande zuiveringstechniek (zie bijlage A bij Samenwerkingsovereenkomst (SOK) 'Zuivering medicijnresten' van IenW met waterschappen). Voor de biologische effectmonitoring bij vergaande zuivering van het RWZI-effluent is een voorlopige Handreiking (versie 0.7, d.d. 3 april 2020) opgesteld die afgestemd is met voorliggende voorlopige werkinstructie.

Door het gebruiken van een éénduidige bemonsterings- en analysemethode wordt het mogelijk een goede vergelijking van de zuiveringsprestaties tussen de vergaande zuiveringstechnieken te maken. De beoogde afronding van dit bemonsterings- en analyse-onderzoek, incl. een ringonderzoek met commerciële labs, is gepland voor medio 2020. Omdat enkele pilots en de voorbereidingen van demo's binnenkort gaan starten is op korte termijn behoefte aan een werkinstructie, waarin de tussenresultaten van het onderzoek zijn verwerkt. De voorliggende werkinstructie beschrijft de werkwijze waarop de chemische monitoring o.a. aan de hand van de 11 door IenW geselecteerde gidsstoffen dient plaats te vinden en de meetresultaten te worden vastgelegd. Bij voortschrijdend inzicht tijdens het 'lerend implementeren' kan de werkwijze worden aangepast.

Belang en gebruik van deze voorlopige werkinstructie:

Het doel van de in deze voorlopige werkinstructie beschreven werkwijze is om de resultaten van de uitgevoerde onderzoeken onderling vergelijkbaar te maken. Het is daarom essentieel dat deze werkinstructie gevolgd wordt en dat alle (ruwe) analyseresultaten voor alle gidsstoffen worden gerapporteerd (dus niet alleen het overall zuiveringsrendement van 7 van de 11 gidsstoffen). Als iets echt niet werkbaar is dan is het nodig een en ander te documenteren om nader te kunnen duiden en eventueel aan te passen. Dit alles binnen het motto 'lerend implementeren': doen, leren, beter doen ...

De criteria voor de keuze van gidsstoffen zijn:

- stof komt algemeen voor in influent/effluent van Nederlandse RWZI's;
- slecht te verwijderen (<50%) in de bestaande RWZI's;
- goed extra te verwijderen met één van de vergaande zuiveringstechnieken of een combinatie daarvan resulterend in een overall zuiveringsrendement van tenminste 70% voor bestaande RWZI incl. vergaande zuivering;
- robuuste analysemethode in influent/effluent van RWZI beschikbaar (concentratie stof influent > 10 x rapportagegrens effluent);
- veelal ook als (potentieel) gidsstof aangemerkt in Duitsland en Zwitserland;
- de gidsstoffen moeten inzicht geven in de prestatie van de zuiveringstechniek; relatie met toxiciteit of milieubezwaarlijkheid is van ondergeschikt belang.

Het ILOW-onderzoek spitst zich toe op 11 door IenW vooraf geselecteerde gidsstoffen, aangevuld met 8 door ILOW voorgestelde kandidaat-gidsstoffen voor het geval er een of meerdere gidsstoffen niet voldoen aan de criteria. Een overzicht van de (kandidaat)gidsstoffen is gegeven in tabel 1. De vermelde rapportagegrenzen (RG) zijn voorlopige richtwaarden. Het onderzoek moet uitwijzen of deze in de praktijk werkbaar zijn.

Tabel 1: Overzicht van (kandidaat)gidsstoffen inclusief voorlopige rapportagegrenzen (RG) voor influent en effluent van RWZI (RG = de laagste concentratie van de component in het monster die gerapporteerd wordt aan de opdrachtgever).

Stof	Status gidsstof	RG (voorlopig) voor influent in µg/l	RG (voorlopig) voor effluent in µg/l
som 4-,5-methylbenzotriazol	gidsstof	0,1	0,02
amisulpride	kandidaat gidsstof	0,05	0,01
azythromycine	kandidaat gidsstof	0,5	0,1
benzotriazol	gidsstof	0,1	0,02
candesartan	kandidaat gidsstof	0,1	0,02
carbamazepine	gidsstof	0,02	0,005
citalopram	kandidaat gidsstof	0,02	0,005
clarithromycine	gidsstof	0,3	0,05
diclofenac	gidsstof	0,1	0,01
furosemide	kandidaat gidsstof	0,3	0,05
gabapentine	kandidaat gidsstof	0,1	0,02
hydrochloorthiazide	gidsstof	0,3	0,05
irbesartan	kandidaat gidsstof	0,05	0,01
metoprolol	gidsstof	0,05	0,01
propranolol	gidsstof	0,05	0,01
sotalol	gidsstof	0,1	0,01
sulfamethoxazol	gidsstof	0,1	0,02
trimethoprim	gidsstof	0,05	0,01
venlafaxine	kandidaat gidsstof	0,02	0,005



Vanaf april 2020 hebben de ILOW-laboratoria en HWL deze 19 (kandidaat)gidsstoffen in één analysepakket beschikbaar met minimaal de in tabel 1 aangegeven rapportagegrenzen en worden andere laboratoria uitgenodigd om deze analyse ook in hun dienstenpakket op te nemen.

Bemonstering

Opzetten en inplannen

Op basis van de huidige inzichten wordt vooralsnog uitgegaan van een 48 uur debiet-proportionele bemonstering voor zowel het influent als het effluent, waarbij rekening wordt gehouden met de verblijftijd van het afvalwater in de RWZI. Voor $RWZI \leq 100.000$ i.e. mag tijd-proportioneel worden bemonsterd als dit ook is toegestaan bij de huidige monsteringswijze voor de betreffende RWZI. Uit praktische overwegingen kan gekozen worden voor 1 x 48 uur of juist 2 x 24 uur bemonstering, afhankelijk van de bestaande bemonsteringsapparatuur.

De effluent-bemonstering wordt 24 uur later ingeschakeld dan de influent-bemonstering, om zo goed mogelijk dezelfde 'waterpakketten' met elkaar te kunnen vergelijken i.v.m. de verblijftijd van het afvalwater in de RWZI. Dit is een praktische instelwaarde met een spreiding tussen 14 en 48 uren voor de gemiddelde verblijftijd van het rioolwater in een Nederlandse RWZI. Bij het inschakelen van de influent/effluent-bemonstering wordt dus rekening gehouden met de verblijftijd in de RWZI.

De monsternamen worden ingepland zodanig dat er geen conflict optreedt met de reguliere bemonstering. Houdt daarbij voldoende rekening met het weekend en het kunnen uithalen van de monsters voordat de volgende bemonstering start. De bemonstering dient op verschillende dagen in de week ingepland te worden, waarmee rekening wordt gehouden met fluctuaties in de aanvoer van medicijnresten door de week heen.

De bemonstering dient een voldoende representatief beeld te geven van de werking van de RWZI. Het merendeel van de tijd werkt de RWZI onder droogweer omstandigheden (DWA), zodat de bemonstering ook zo veel mogelijk uitgevoerd dient te worden onder DWA-omstandigheden. Uiteraard valt dit lastig in te plannen. Dit kan echter wel betekenen dat kort voor de start van de bemonstering wordt besloten om deze af te blazen i.v.m. veel voorspelde regen. Bij geringe neerslag kan de bemonstering wel doorgang vinden.

Bij het vaststellen of de bemonstering geldig is, wordt de volgende werkwijze gehanteerd:

1. Bepaal het intreegebied van de RWZI (geografische ligging innamestelsels).
2. Bepaal de ledigingstijd in het rioolstelsel¹.
3. Verzamel de influent dagdebieten van de drie voorgaande jaren².
4. Ga voor de drie voorgaande jaren na op welke data er sprake was van neerslag in het intreegebied.

¹ De ledigingstijd is gelijk aan de stelselberging (in m³) gedeeld door de pompovercapaciteit (in m³/h). Indien geen sprake is van doorpompsystemen (rioolstelsels in cascade) mag ook de indicatieve ledigingstijd bepaald worden. Deze is gelijk aan de stelselberging (in m³) gedeeld door de geïnstalleerde pompcapaciteit (in m³/h).

² Indien influentdebieten niet beschikbaar zijn, kunnen effluentdebieten worden gebruikt.



5. Elimineer de dagdebieten van de dagen waarop er neerslag is gevallen in het intreegebied.
6. Elimineer de dagdebieten van de dagen nadat er neerslag is gevallen in het intreegebied op basis van de onder punt 2 bepaalde ledigingstijd in het rioolstelsel.
7. De overgebleven dagen bevatten droogweeraanvoer in m³/d, zonder significante regenweeraanvoer. Bepaal op basis van deze dataset de *gemiddelde droogweeraanvoer* en de spreiding in deze droogweeraanvoer op basis van de *standaarddeviatie*.
8. De bemonstering is geldig, indien het influentdebiet¹ in m³/d *kleiner* is dan:
*de gemiddelde droogweeraanvoer + standaarddeviatie + 20% * (gemiddelde droogweeraanvoer + standaarddeviatie).*

Voor het uitvoeren van een juiste bemonstering, verdient het nadrukkelijk de voorkeur om bovenstaand stappenplan door te lopen.

Indien bovenstaand stappenplan niet kan worden uitgevoerd, geldt de volgende versimpelde methode:

1. Verzamel de influent dagdebieten in m³/d van de drie voorgaande jaren².
2. Bepaal de *mediaan (=50-percentiel waarde)* van de dagdebieten.
3. De bemonstering is geldig, indien het influentdebiet¹ in m³/d *kleiner* is dan:
*1,3 * mediaan dagdebieten.*

De marges in beide berekeningsmethoden zijn opgenomen om te voorkomen dat bemonsteringen worden afgekeurd door variatie in DWA-aanvoer over het jaar en/of lichte regenval. Op basis van deze methoden worden bemonsteringen afgekeurd, indien de daggemiddelde verhouding RWA/DWA hoger is dan circa 1,35³.

Uithalen van de monsters

De bemonsteringsapparatuur is ingesteld op een reguliere bemonstering m.b.t. het aantal deelmonsters en minimaal verzamelvolume bij 24 uur welke voldoet aan NEN 6600-1. Deze instellingen kunnen ook gebruikt worden voor de bemonstering van medicijnresten. Het volume dat verkregen wordt, bedraagt minimaal 5 liter per 24 uur (onder DWA-omstandigheden), d.w.z. dat over 48 uur minimaal 10 liter in het verzamelvat is verkregen. Bij 2 x 24 uur volume-proportionele bemonstering worden beide monsters in zijn geheel samengevoegd tot één verzamelmonster. Het bemonsteren uit het verzamelvat dient te gebeuren door een erkend monsternemer op het moment dat de bemonstering van het effluent is beëindigd. Een representatief deelmonster van minimaal 100 ml voor zowel influent als effluent wordt in de daartoe geschikte emballage overgebracht. Dit is een glazen fles met een inhoud van minimaal 100 ml. De opslag vindt plaats bij 3 °C ± 2°C, terwijl transport plaatsvindt bij 5 °C ± 3°C. Het monster dient de dag van monsternamen bij het laboratorium te worden aangeleverd en daar gekoeld te worden opgeslagen. Het conserveringsonderzoek, dat eveneens binnen dit onderzoek wordt uitgevoerd, is nog niet gereed. Om die reden wordt voorlopig aangehouden dat binnen 24 uur na aankomst in het laboratorium methanol aan het monster moet zijn toegevoegd en dat de analyses op het monster binnen 2 weken moeten zijn uitgevoerd.

² Indien influentdebieten niet beschikbaar zijn, kunnen effluentdebieten worden gebruikt.

³ De exacte waarde is afhankelijk van het aanvoerpatroon naar de RWZI.



Voorbehandeling en analyse op het laboratorium

Er vindt geen voorafgaande filtratie plaats. De monsters worden eerst met methanol voorbehandeld, waardoor het totaal gehalte aan medicijnresten wordt bepaald (zonder methanol zijn voor enkele gidsstoffen de analyseresultaten lager). De voorbehandeling vindt plaats door 30 seconden vortexen met 1% – 10% eindconcentratie methanol (alleen belangrijk voor het analyse instrument en inpassing in eigen laboratoriumprocedures). Daarna mogen de monsters al dan niet worden gefiltreerd of gecentrifugeerd voordat analyse op LC-MS plaatsvindt. Uit de resultaten blijkt dat filtreren of centrifugeren na de voorbehandeling met methanol geen verschillen oplevert t.o.v. achterwege laten van filtreren of centrifugeren. Bij effluentmonsters met als vergaande zuiveringstechniek poederkooldosering is het wellicht gewenst ter voorkoming van vervuiling van analyseapparatuur alsnog te filtreren.

De analyse vindt plaats m.b.v. directe injectie op een LC-MS.

Prestatiekenmerken

In het vooronderzoek zijn voorlopige prestatiekenmerken voor de 19 (kandidaat)gidsstoffen bepaald en opgenomen in tabel 1. De resultaten van het validatieonderzoek dat in februari/maart 2020 wordt uitgevoerd, kunnen leiden tot aanpassing van de prestatiekenmerken.

Bepaling verwijderingsrendement per stof

Door het Ministerie van IenW is binnen de bijdrageregeling ‘zuivering medicijnresten’ voor het monitoren van de zuiveringsprestaties van de demo-installaties van vergaande zuiveringstechnieken een minimaal zuiveringsrendement van 70% vastgelegd, berekend als rekenkundig gemiddelde waarde van de zuiveringsrendementen van 7 (van de 11) afzonderlijke gidsstoffen in elk watermonster van het vergaand gezuiverde RWZI-effluent in relatie tot het RWZI-influent. Korthedshalve wordt verwezen naar bijlage A van de SOK, die binnen de bijdrageregeling ‘zuivering medicijnresten’ tussen IenW met de waterschappen is opgesteld voor de demo-installaties. Door voortschrijdend inzicht en in onderling overleg is de verwachting dat deze bijlage A in de toekomst zal worden aangepast. Documentatie met de meetwaarden en verwijderingsrendementen per afzonderlijke gidsstof is hierbij noodzakelijk.

Bij het vergelijken van de prestaties van de vergaande zuiveringstechnieken is het niet zinvol om dit te doen aan de hand van het gemiddelde 70% overall zuiveringsrendement van 7 gidsstoffen. Elk type vergaande zuiveringstechniek heeft de voorkeur voor het verwijderen van een aantal bepaalde gidsstoffen. Daarnaast is inzicht nodig in de onnauwkeurigheid van de vaststelling van de verwijderingsrendement per stof. Het is daarom belangrijk dat het verwijderingsrendement per stof wordt bepaald en dat van alle gidsstoffen alle benodigde meetwaarden voor die berekening worden gerapporteerd, inclusief de spreiding (standaarddeviatie). Hierbij is het van belang dat, als de gemeten concentratie in het vergaand gezuiverde effluent kleiner is dan de rapportagegrens, bij de bepaling van het afzonderlijke zuiveringsrendement per gidsstof de rapportagegrens van het effluent van de analysemethode als meetwaarde wordt meegenomen in de berekening. Verder is het van belang dat eventueel berekende



negatieve zuiveringsrendementen ook worden gerapporteerd. In situaties met een rapportagegrens als meetwaarde voor het RWZI-influent is het niet zinvol een zuiveringsrendement te berekenen.

Deze voorlopige werkinstructie zal kunnen wijzigen o.a. door voortschrijdend inzicht ten gevolge van het validatie-onderzoek van de voorgestelde analysemethode bij de ILOW-laboratoria of door meer monitoringsresultaten naar aanwezigheid en concentraties gidsstoffen in influenten en effluënten van reguliere RWZI's. Zo kan geadviseerd worden om een alternatief (kandidaat)gidsstof op te nemen. Verder zal door het beschikbaar komen van meer meetgegevens over (kandidaat)-gidsstoffen in meetcampagnes bij reguliere RWZI's en pilots/demo's voor vergaande zuiveringstechnieken een beter beeld worden verkregen van de aanwezigheid en variabiliteit van deze stoffen in influenten/ effluënten. Omdat geconstateerd is dat de kennisbasis over de variabiliteit van medicijnresten ontoereikend is, zal naast het ILOW-onderzoek een meetcampagne worden uitgevoerd om hierop meer grip te krijgen en als input kan dienen voor de te hanteren bemonsteringswijze van RWZI-influent en – effluent voor medicijnresten.



BIJLAGE 1: Voorbeeld berekening verwijderingsrendement per stof

Werkwijze:

1. Rapporteer duidelijk op welke wijze de bemonstering is uitgevoerd:
 - a. De monsternamedata
 - b. Debiet- of tijd-proportioneel.
 - c. Twee keer 24h monsters en gemengd of 1 keer 48h monster.
 - d. Gehanteerde hydraulische verblijftijd (verschil start effluent monsternamekast ten opzichte van influent monsternamekast).
 - e. Influentaansvoer RWZI in m³/d en % ten opzichte van droogweer aanvoer
2. Bereken het verwijderingsrendement per stof inclusief de standaarddeviatie per stof:
 - a. Indien gemeten concentratie influent < rapportagegrens stof in influent, dan is bemonstering ongeldig voor deze stof.
 - b. Indien gemeten concentratie effluent < rapportagegrens stof in effluent, dan wordt voor de berekening van het verwijderingsrendement uitgegaan van de rapportagegrens van het effluent voor deze stof.

STOWA Project						
Ontwikkeling van een robuuste bemonstering- en analyse methode waarmee de verwijderingsefficiëntie van medicijnresten in een RWZI kan worden bepaald						
BEPALING VERWIJDERINGSRENDEMENT PER STOF						
NB: FICTIEVE GETALLEN	INFLUENT		EFFLUENT		VERWIJDERINGSRENDEMENT	
	Concentratie influent	Standaard deviatie	Concentratie effluent	Standaard deviatie	Verwijderingsrendement	Standaard deviatie
GIDSSTOF	[µg/l]	[%]	[µg/l]	[%]	[%]	[%]
Amisulpride	5	Per	1,25	Per	75	Per
Azithromycin	0,8	stof	0,1	stof	87,5	stof
Benzotriazol	200	te	10	te	95	te
Candesartan	1	bepalen	0,5	bepalen	50	bepalen
Carbamazepine	10		1		90	
Citalopram	<0,02		0,01		(*)	
Clarithromycine	0,5		0,1		80	
Diclofenac	5		1		80	
Furosemide	1		0,15		85	
Gabapentine	2		0,25		87,5	
Hydrochloorthiazide	40		5		87,5	
Irbesartan	50		12,5		75	
Metoprolol	10		3		70	
Propanolol	5		1,75		65	
Solatol	2		0,5		75	
Som van 4-methyl en 5-methylbenzotriazol	16		3,3		79	
Sulfomathoxazol	31		1,8		94	
Trimethoprim	3		0,5		83	
Venlafaxin	22		2,5		89	
(*) : niet te bepalen, concentratie influent < RG influent (zie werkwijze 2a).						