

KWR 2024.068 | Juni 2024

Toepassing van affiniteitsadsorptie voor de verwijdering van organische micro- verontreinigingen

Pilots met diverse typen afvalwater

Samenwerkingspartners



Rapport

Toepassing van affiniteitsadsorptie voor de verwijdering van organische micro verontreinigingen

Pilots met diverse typen afvalwater

KWR 2024.068 | Mei 2024

Opdrachtnummer

402956/001

Projectmanager

Erwin Beerendonk

Opdrachtgever

TKI

Auteurs

Roberta Hofman-Caris, Patrick Bäuerlein, Wolter Siegers, Maria Lousada Ferreira (KWR), Sigrid Haverkamp (Waterschap Zuiderzeeland), Ad de Man (Waterschapsbedrijf Limburg), Johanna Westrate (WSHD)

Kwaliteitsborger

Emile Cornelissen

Verzonden naar

TKI-partners, TKI website

Dit rapport is niet openbaar en slechts verstrekt aan de opdrachtgevers van het adviesproject. KWR zal zich onthouden van verspreiding van dit rapport en het rapport derhalve niet verstrekken aan derden, tenzij partijen anders overeenkomen. Opdrachtgever is gerechtigd het rapport te verspreiden mits KWR daarvoor vooraf toestemming heeft verleend. Aan de toestemming voor de verspreiding van (onderdelen van) het rapport kan KWR voorwaarden verbinden.

Werkwijzen, rekenmodellen, technieken, ontwerpen van proefinstallaties, prototypen en door KWR gedane voorstellen en ideeën alsmede instrumenten, waaronder software, die in het onderzoeksresultaat zijn opgenomen, zijn en blijven het eigendom van KWR. Ook alle rechten die voortvloeien uit intellectuele- en industriële eigendom, alsmede de auteursrechten, blijven bij KWR berusten en derhalve eigendom van KWR.

Keywords

Affiniteit adsorptie, afvalwater, OMV's

Jaar van publicatie
2024

Meer informatie

Dr. Ir. Roberta Hofman-Caris

T

E roberta.hofman@kwrwater.nl

PO Box 1072
3430 BB Nieuwegein
The Netherlands

T +31 (0)30 60 69 511

E info@kwrwater.nl

I www.kwrwater.nl

KWR

Juni 2024 ©

Alle rechten voorbehouden aan KWR. Niets uit deze uitgave mag - zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van KWR - worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen, of enig andere manier.

Samenvatting

Het gebruik van geneesmiddelen neemt wereldwijd toe, en uit onderzoek is gebleken dat dit betekent dat het afvalwater in RWZI's significante concentraties aan allerlei geneesmiddelen bevat. Omdat RWZI's van oudsher niet zijn ontwikkeld om geneesmiddelen en hun metabolieten af te breken, verwijderen ze in de regel gemiddeld slechts 60 – 70 % van de geneesmiddelen uit het afvalwater, en wordt de rest op oppervlaktewater geloosd. Dit is onwenselijk, gezien de eisen van de Kaderrichtlijn Water, en de effecten op het aquatisch milieu. Bovendien maakt het de drinkwaterzuivering uit oppervlaktewater lastiger.

Er is de afgelopen jaren veel onderzoek gedaan naar extra zuivering van het RWZI-effluent, maar het succes van dit onderzoek wordt bemoeilijkt doordat in een RWZI een groot scala aan geneesmiddelen voorkomt, die ook nog eens verdund worden met allerlei ander water. Bovendien worden veel verwijderingstechnieken gehinderd door het relatief hoge gehalte aan effluent organisch materiaal (EfOM). Bij gebruik van actieve kool als adsorbens leidt dat tot een hoger verbruik aan kool dan op grond van het gehalte aan geneesmiddelen nodig zou zijn. Dat leidde tot de vraag of het niet mogelijk zou zijn om al eerder, bijvoorbeeld in het toilet, geneesmiddelen af te vangen. Daar is immers het aantal verschillende geneesmiddelen relatief beperkt, en komen ze in hogere concentraties voor.

In een eerder onderzoek (Hofman-Caris et al. 2018) is een adsorbens ontwikkeld voor diclofenac en aanverwante geneesmiddelen, dat een directe interactie aangaat met de doelstof. Dit principe heet 'affiniteitsadsorptie', en de adsorbentia zijn 'CatchAmed' genoemd. Doordat het een specifieke interactie tussen adsorbens en doelstof betreft, is er veel minder hinder door concurrentie door bijvoorbeeld EfOM. Het in dit rapport beschreven TKI-onderzoek richtte zich in eerste instantie op de bereiding van verschillende typen adsorbentia voor verschillende categorieën aan geneesmiddelen, en de optimalisatie van het productieproces. Er zijn twee typen dragermaterialen, vier verschillende silanen, drie modificatiemethodes en twee wasprocedures uitgetest.

Hoewel bleek dat een hoge modificatiegraad met silanen, en daarmee samenhangend een hoge adsorptiecapaciteit voor geneesmiddelen, mogelijk bleek, gaf dit praktische problemen met de beschikbaarheid van silanen en de hanteerbaarheid van de adsorbentia (die dan wel erg hydrofoob werden). Bovendien bleek uit een vergelijking met actieve kool door Sibelco dat een modificatiegraad > 3 % economisch onwenselijk zou zijn. Daarom zijn twee typen adsorbentia, elk met 2 % van een ander type silaan, gemaakt. Hiermee zijn verschillende testen uitgevoerd.

Bij toepassing van een mengsel van beide adsorbentia met 2 % silaan op Nereda-effluent uit Simpelveld bleek dat diclofenac en isopropranolol voor respectievelijk 75 en 50 % verwijderd konden worden. Voor andere geneesmiddelen was de verwijdering minder effectief, maar dit kan veroorzaakt zijn door matrix-effecten (andere componenten die ook geadsorbeerd kunnen worden) en het feit dat de silanen niet speciaal waren afgestemd op die geneesmiddelen.

In afvalwater van het ziekenhuis in Groningen werd helaas geen significante verwijdering van geneesmiddelen waargenomen. Dit heeft waarschijnlijk te maken met de watermatrix, waarin zich ook andere medicijnen hebben bevonden.

Testen in een IBA compact systeem lieten zien dat CatchAmed inderdaad in staat is het gehalte aan geneesmiddelen in het water in zo'n systeem significant te verlagen. Bij een helofytensysteem bleek ook zonder toevoeging van CatchAmed al een significante verlaging van de geneesmiddelenconcentratie op te treden, waardoor een extra effect door het adsorbens niet meer kon worden waargenomen.

Bij een vergelijking van CatchAmed met twee soorten actieve kool (Pulsorb van Calgon Carbon en Act&Sorb van Sibelco) bleek dat de actieve kool een veel hogere adsorptiecapaciteit heeft dan CatchAmed met slechts 2 % silaan op het oppervlak. Er werd geen significant verschil waargenomen tussen beide typen actieve kool.

Tot slot is er nog een analyse gemaakt van toepassingsmogelijkheden van CatchAmed op een RWZI. Er is geconcludeerd dat het wel een interessante optie is, als de milieu-impact van CatchAmed kleiner is dan die van actieve kool, en de adsorptiecapaciteit hoger. Dat eerste is nog niet helemaal duidelijk, omdat de impact van de

silanisering niet kon worden vastgesteld. Een hogere adsorptiecapaciteit is in het verleden wel aangetoond, maar bij een modificatiegraad van 2 % wordt die niet bereikt.

Samenvattend kan worden geconcludeerd dat het voorlopig niet mogelijk is om een effectief alternatief adsorbens te maken volgens affiniteitsadsorptie gebaseerd op silanisering, dat goedkoper is dan actieve kool.

Inhoud

Samenwerkingspartners	2
Rapport	3
Samenvatting	5
Inhoud	7
1 Afkortingen	10
2 Inleiding	11
2.1 Aanleiding	11
2.2 Uitdaging/doel	11
2.3 Technologie	11
2.4 Economische kansen	12
2.5 Lab- en pilotonderzoek	12
2.6 Projectgroep	13
2.7 Leeswijzer	13
3 Synthese en karakterisering van adsorbentia	14
3.1 Dragermaterialen	14
3.2 Modificatie	14
3.3 TGA (thermogravimetrische analyse)	15
3.4 Adsorptie-experimenten	16
3.5 Beschrijving twee typen actieve kool, die in dit onderzoek zijn getest	19
4 Veldstudies Waterschap Zuiderzeeland	20
4.1 Algemeen	20
4.2 Gebruik van een compactstelsel	21
4.3 Gebruik van een helofytenfilter	22
5 Laboratoriumstudies met afvalwater	24
5.1 RWZI Simpelveld, effluent Nereda	24
5.2 Groningen Martini ziekenhuis, afvalwater	25
5.3 Isotherm bepaling	26
5.3.1 Bereiding van het water en het adsorbens	26
5.3.2 Toegepaste massa's, volumes en standtijd	27
5.3.3 Monsternamen en voorbereiding voor de analyse	28
5.3.4 Adsorptie-isothermen in vergelijking met actieve kool	29
5.4 Toegepaste analysemethoden	29
5.4.1 OMV's	29
5.4.2 DOC, TOC	29

6	Resultaten karakterisering adsorbentia	30
6.1	Inleiding	30
6.2	TGA resultaten	30
6.3	Adsorptie-experimenten	31
7	Resultaten veldstudies Waterschap Zuiderzeeland	39
7.1	Gebruik van een IBA	39
7.2	Gebruik van een helofytenfilter	41
8	Resultaten Laboratoriumstudies aan afvalwater	43
8.1	Simpelveld RWZI Nereda effluent	43
8.2	Afvalwater ziekenhuis Groningen	45
9	Vergelijking met twee soorten actieve kool	47
9.1	Doel van adsorptie-experimenten met actieve kool	47
9.2	Resultaten	47
10	Theoretische beschouwing van toepassing van affiniteitsadsorptie op een RWZI	54
10.1	Introductie	54
10.2	Aanpak theoretische beschouwing	55
10.3	Kosten	55
10.3.1	Kosten actieve kooldosering (PACAS) in Simpelveld	55
10.3.2	Rekenoefening affiniteitsadsorptie	56
10.4	Verwijderingsrendement van diclofenac	57
10.4.1	Verwijdering diclofenac door RWZI Simpelveld	57
10.4.2	Duurzame alternatieven	57
10.5	Affiniteitsadsorptie	59
10.5.1	Verwijderingsrendement van diclofenac CatchAmed type 1 – 15 % silaan	59
10.5.2	Verwijderingsrendement van diclofenac CatchAmed type 2 2 % silaan	59
10.6	Milieu-impact	60
10.6.1	Parameters voor het inschatten van de milieu-impact van actieve kool	60
10.6.2	Milieu-impact van actieve kool uit Simpelveld	61
10.6.3	Uitkomsten studies naar milieu-impact van actieve kool	61
10.6.4	Milieu-impact van affiniteitsadsorptie	62
10.7	Conclusies voor toepassing van CatchAmed bij een RWZI	64
11	Conclusies en aanbevelingen	65
11.1	Conclusies	65
11.2	Aanbevelingen	66
12	Literatuur	67
I	Statistische analyse	69
II	Isoelektrische punt curves	70
III	TGA-scans	76

IV	Langmuir isothermen	78
V	Z-scores	89
VI	Relaties tussen Cmax en diverse moleculaire karakteristieken van de geteste OMV	90

1 Afkortingen

IBA	individuele behandeling afvalwater
EfOM	effluent organisch materiaal
M25	Ankerfume aluminosilicaat met diameter van oorspronkelijk 50 μm , en later 9 – 9,5 μm
OMV	organische microverontreiniging(en)
RWZI	rioolwaterzuiveringsinstallatie
Silaan C	(Dimethyl octadecyl [(3-trimethoxy silyl)propyl] ammonium chloride) (positief geladen silaan)
Silaan PS	fenyltrimethoxysilaan (negatief geladen silaan)
Silaan TPA	trihydroxysilylethyl fenyl sulfonzuur (ongeladen, aromatische structuur)
Silaan TS	trimethoxy(3-methylaminopropyl)silaan
TGA	thermogravimetrische analyse
V15	Vanguard aluminosilicaat met diameter van 6,5 μm
V25	Vanguard aluminosilicaat met diameter van 6,5 μm (ander type van V15)

2 Inleiding

2.1 Aanleiding

Verwijdering van organische microverontreinigingen (OMV) als (resten van) geneesmiddelen uit afvalwater wordt steeds belangrijker. Adsorptie van OMV op actieve kool wordt in de drinkwaterzuivering veel toegepast, en is in principe erg effectief om OMV te verwijderen. In bijvoorbeeld RWZI effluent neemt de effectiviteit echter sterk af door concurrentie door de relatief hoge concentraties effluent organisch materiaal (EfOM). Affiniteitsadsorptie is een innovatieve techniek die bewezen heeft effectief deze concurrentie te omzeilen. Door een gerichte interactie te bewerkstelligen tussen één of meerdere functionele groepen in het molecuul dat geadsorbeerd moet worden, wordt concurrentie door andere stoffen tegengegaan. Het is inmiddels aangetoond dat dit principe werkt (Hofman-Caris et al. 2015, Hofman-Caris et al. 2018, Hofman-Caris et al. 2019) in drinkwater, kunstmatige urine en afvalwater van een ziekenhuis of kantoorgebouw. Voordat deze techniek echter op grote schaal kan worden toegepast, is aanvullend onderzoek nodig om adsorbentia voor een breder scala aan geneesmiddelen te ontwikkelen en te optimaliseren. Dat aanvullende onderzoek, dat in de vorm van een TKI-project is uitgevoerd, wordt in dit rapport beschreven.

2.2 Uitdaging/doel

Het doel van dit project is om het (bewezen) principe van affiniteitsadsorptie voor de verwijdering van geneesmiddelen uit afvalwater verder uit te bouwen, zodat grootschalige toepassing voor verschillende groepen geneesmiddelen mogelijk wordt. Voor diclofenac en aanverwante stoffen is een goed werkend adsorbens (CatchAmed) ontwikkeld, dat in drinkwater, kunstmatige urine en echt afvalwater (van een ziekenhuis en van een kantoorpand) bleek te functioneren. Voor andere categorieën geneesmiddelen moeten deze adsorbentia nog worden ontwikkeld en geproduceerd. Doel van dit project is het ontwikkelen van adsorbentia voor verschillende categorieën geneesmiddelen, het optimaliseren van het adsorbens gericht op maximalisatie van de adsorptiecapaciteit, en toepassingen testen op pilotschaal. Hierbij kan worden gedacht aan decentrale toepassing (in toiletten en/of IBA's (Individuele Behandelingen van Afvalwater)), of centrale toepassing bij RWZI's. Bij toepassing op een RWZI kan worden gedacht aan toepassing in een zandfilter (zie (Hofman-Caris et al. 2022) of op de manier waarop PACAS wordt toegepast. Bij PACAS (Berkhof et al. 2018, Vergnes et al. 2020) wordt poederkool toegevoegd aan actief slib om organische microverontreinigingen (OMV) te verwijderen uit het afvalwater. CatchAmed bestaat uit een dragermateriaal van aluminosilicaat, gemodificeerd met bepaalde silanen, die functionele groepen bezitten om de interactie met geneesmiddelen aan te gaan.

2.3 Technologie

In een vorig project (Hofman-Caris et al. 2018) is een adsorbens ontwikkeld voor diclofenac en aanverwante geneesmiddelen. Hierin is een geschikt dragermateriaal gevonden, waarvan het oppervlak is gemodificeerd om met een bepaalde categorie geneesmiddelen een interactie aan te gaan. Het eerste idee was om dit materiaal in te zetten voor adsorptie 'bij de bron'. Uit onderzoek is gebleken dat veel (metaboliëten van) geneesmiddelen via urine en/of feces in het afvalwater terechtkomen. Vandaar gaat het afvalwater naar een RWZI, die echter nog lang niet altijd is ontworpen op het verwijderen van dergelijke stoffen. Dat betekent dat een aanzienlijk deel (gemiddeld ongeveer 30-40 % van alle geneesmiddelen, maar afhankelijk van het specifieke geneesmiddel van 0 tot 100 %) op het oppervlaktewater geloosd worden. Daarom zou het toilet als bron voor de verontreiniging kunnen worden

beschouwd. Het voordeel van zuiveren in het toilet boven zuiveren op een RWZI is, dat in het toilet een relatief beperkt aantal geneesmiddelen en metabolieten daarvan aanwezig is, in relatief hoge concentraties. Bij een RWZI komen alle geneesmiddelen bij elkaar, en zijn de concentraties, door verdunning met ander water, veel lager. Het zou dus voordelig kunnen zijn om de geneesmiddelen al vast te leggen, voordat het water de RWZI bereikt. Het idee was een adsorbens te ontwikkelen, dat inderdaad de geneesmiddelen adsorbeert, maar andere stoffen in het afvalwater ongemoeid laat. Als het afvalwater met deze beladen adsorbentia de RWZI bereikt, zouden de adsorbentia via bezinking eenvoudig verwijderd moeten kunnen worden. Daarom is als dragermateriaal een aluminosilicaat (Ankerfume) gekozen, dat een voldoende groot specifiek oppervlak heeft om OMV te adsorberen, en een voldoende hoge dichtheid (circa 2 g/ml) om het via bezinking te kunnen verwijderen. Op die manier kunnen deze geneesmiddelen specifiek en effectief uit afvalwater worden verwijderd, zonder dat ze hinder ondervinden van de aanwezigheid van andere stoffen, wat bijvoorbeeld bij het gebruik van actieve kool duidelijk het geval is. Hierdoor is (veel) minder adsorbens nodig.

Daarnaast kwam de vraag op of het ook mogelijk zou zijn deze technologie toe te passen in een RWZI, waar een breed scala aan geneesmiddelen in lagere concentraties aanwezig is. Ook naar deze optie is in dit onderzoek gekeken.

Om toepassing op grote schaal mogelijk te maken was verder onderzoek nodig naar het:

1. Maximaliseren van de adsorptiecapaciteit door het optimaliseren van de oppervlaktemodificatie.
2. Opschalen fabricage adsorbens van lab schaal naar pilot schaal.
3. Ontwikkelen van adsorbentia voor andere categorieën geneesmiddelen, zoals de elf gidsstoffen, waar de RWZI's zich nu op richten.
4. Ontwikkelen van een geschikte doseringsvorm voor decentrale toepassingen.
5. Verkennen van centrale toepassingsmogelijkheden op RWZI's.
6. Vaststellen van de milieu-impact van toepassing van CatchAmed als adsorbens.

Bij pilot-onderzoek zal nauw worden samengewerkt met artsen en apothekers, en zal nadrukkelijk worden gekeken naar de acceptatie van het gebruik van CatchAmed in decentrale toepassingen.

2.4 Economische kansen

Bij decentrale toepassing moeten mensen CatchAmed doseren in hun toilet. Hiervoor kan worden gedacht aan een systeem waarbij CatchAmed in combinatie met de bijbehorende geneesmiddelen aan een patiënt wordt geleverd. Zo zou het adsorbens bijvoorbeeld in een soort theezakje van afbreekbaar materiaal (denk aan toiletpapier) aan het toilet gedoseerd kunnen worden, telkens als de patiënt het toilet gebruikt. Een andere mogelijkheid is CatchAmed op de markt te brengen in dispensers of toiletblokjes, zodat het materiaal breder toegepast kan worden (ook door mensen die het betreffende geneesmiddel niet (altijd) gebruiken). Het kan dan onderweg van het toilet naar de RWZI nog geneesmiddelen afvangen, zodat ze op de RWZI eenvoudig verwijderd kunnen worden.

Bij centrale toepassing moet worden gedacht aan het toevoegen aan het afvalwater in een RWZI, of filtratie van het afvalwater over dit materiaal. Een theoretische beschouwing over deze laatste optie, met de mogelijke implicaties daarvan, is gegeven in hoofdstuk 10 van dit rapport.

2.5 Lab- en pilotonderzoek

Om de effectiviteit en toepasbaarheid van de ontwikkelde adsorbentia te testen, zijn diverse experimenten uitgevoerd op lab- en pilotschaal, met synthetisch water en met echt (gezuiverd en ongezuiverd) afvalwater. Om een eerste indruk te krijgen over de effectiviteit van verschillende adsorbentia in het optimalisatie-onderzoek zijn op het laboratorium testen gedaan met geneesmiddelen in drinkwater van Nieuwegein. Daarna zijn labstudies uitgevoerd met ongezuiverd afvalwater van het Martiniziekenhuis in Groningen en met Nereda-effluent van de

RWZI van Simpelveld (gezuiverd afvalwater). Daarnaast zijn pilotstudies uitgevoerd met ongezuiverd afvalwater in individuele afvalwaterbehandelingen (IBA's) in het buitengebied van Waterschap Zuiderzeeland. Tot slot zijn adsorptie-isothermen gemeten van CatchAmed en twee typen actieve kool ter vergelijking. Deze experimenten zijn uitgevoerd in kraanwater, kunstmatige urine en wederom het Nereda-effluent.

2.6 Projectgroep

De projectgroep voor dit onderzoek bestond uit Ad de Man (WBL), Raheleh Nikonam, Jasmine Tendaupenyu en Arslan Ahmad (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), Johanna Westrate (WSHD), en KWR.

2.7 Leeswijzer

In hoofdstuk 2 worden de achtergrond van dit project en de stand van zaken op basis van eerder onderzoek uiteengezet.

Materiaal en methoden worden in detail beschreven in de hoofdstukken 3 t/m 5 in dit rapport.

- In Bijlage I is aangegeven hoe de statistische analyse van alle adsorptiedata is uitgevoerd.
- Hoofdstuk 3 geeft informatie over de synthese en karakterisering van de adsorbentia, die in het kader van dit onderzoek zijn ontwikkeld. Deze adsorbentia zijn in een aantal lab- en pilotstudies getest.
- In hoofdstuk 4 wordt de uitvoering beschreven van veldstudies met de ontwikkelde adsorbentia bij twee typen IBA's (individuele behandeling van afvalwater) in het buitengebied van Waterschap Zuiderzeeland.
- In hoofdstuk 5 worden laboratoriumstudies beschreven met gezuiverd afvalwater van het Nereda systeem in de RWZI van Simpelveld, en met ongezuiverd afvalwater van het Martineziekenhuis in Groningen. De CatchAmed adsorbentia zijn ook vergeleken met een nieuw en een conventioneel type actieve kool, door het bepalen van adsorptie-isothermen. Ook deze experimenten zijn beschreven in hoofdstuk 5.

De resultaten van deze onderzoeken zijn beschreven in de hoofdstukken 6 t/m 9.

- In hoofdstuk 6 worden de resultaten van de karakterisering van de geproduceerde adsorbentia beschreven.
- Hoofdstuk 7 geeft de resultaten van de veldstudies met de IBA's bij Waterschap Zuiderzeeland weer.
- Hoofdstuk 8 beschrijft de resultaten van de laboratoriumstudies met afvalwater: het Nereda effluent van Simpelveld en het ongezuiverde afvalwater van het Martinziekenhuis in Groningen.
- Hoofdstuk 9 bevat de resultaten van de isothermbepalingen met CatchAmed en twee verschillende typen actieve kool in kraanwater, kunstmatige urine en Nereda-effluent.

Hoofdstuk 10 geeft een theoretische beschouwing van de toepassing van CatchAmed op een RWZI.

Conclusies en aanbevelingen zijn samengevat in hoofdstuk 11.

Hoofdstuk 12, tot slot, toont de lijst van de gebruikte literatuur.

In de bijlagen worden details van de eigenschappen van de gebruikte geneesmiddelen en de meetresultaten van de experimenten beschreven.

3 Synthese en karakterisering van adsorbentia

De in dit onderzoek gebruikte adsorbentia zijn gesynthetiseerd door Sibelco. Details van de synthesesmethoden en wasprocedures zijn eigendom van Sibelco en niet vrijgegeven. Wel zijn de volgende zaken beschreven in dit hoofdstuk:

De gebruikte dragermaterialen waarmee de adsorbentia zijn ontwikkeld worden beschreven in paragraaf 3.1.

Details over de modificatie, voor zover beschikbaar, zijn weergegeven in paragraaf 3.2.

Om de adsorbentia te karakteriseren is thermogravimetrische analyse (TGA) toegepast, zoals beschreven in paragraaf 3.3.

Daarnaast is de effectiviteit van de adsorbentia getest door middel van adsorptie-experimenten. De details hiervan zijn weergegeven in paragraaf 3.4.

3.1 Dragermaterialen

In het eerdere TKI-onderzoek (Hofman-Caris et al. 2018) was gebruik gemaakt van Ankerfume M25 met een diameter van ongeveer 50 μm . In het huidige onderzoek zijn daarnaast twee andere dragermaterialen (eveneens aluminosilicaten, maar een ander type) gebruikt, Vanguard V15 en V25. Deze hebben een diameter van circa 6,5 μm .

Later is Ankerfume M25 met een diameter van 9-9,5 μm gebruikt. Deze materialen zijn toegepast in het onderzoek naar IBA's (hoofdstuk 3.5), naar Nereda-effluent (hoofdstuk 5) en de vergelijking met actieve kool (hoofdstuk 9).

Daarnaast zijn in het kader van een ander onderzoek, dat parallel liep aan het in dit rapport beschreven TKI-onderzoek (Hofman-Caris et al. 2022) grovere dragermaterialen toegepast (met een veel grotere diameter van 0,7 – 1,6 mm), die volgens dezelfde procedures met dezelfde silanen zijn gemodificeerd.

3.2 Modificatie

In eerste instantie zijn zowel M25 als V15 en V25 gemodificeerd met silaan C (Dimethyl octadecyl [(3-trimethoxy silyl)propyl] ammonium chloride) uit het eerdere TKI-onderzoek (Hofman-Caris et al. 2018), en later met 5, 10 en 15 m% trimethoxy(3-methylaminopropyl)silaan (TS). Dit is een positief geladen silaan, dat net als silaan C verwacht werd een interactie aan te gaan met negatief geladen stoffen in het water. Andere toegepaste silanen zijn trihydroxysilylethyl fenyl sulfonzuur (ongeladen, met aromatische structuur; TPA) en fenyltrimethoxysilaan (negatief geladen; PS), die respectievelijk met aromatische moleculen (als carbamazepine) en positief geladen moleculen (als metoprolol) een interactie zouden moeten geven. De structuurformules van deze silanen zijn weergegeven in

Tabel 1, evenals enkele modelstoffen waarmee een interactie verwacht wordt.

Sibelco heeft vier verschillende modificatie- c.q. wasprocedures uitgetest om adsorbentia te maken (methode 1 t/m 4). Het effect hiervan is bestudeerd aan de hand van adsorptiemetingen met silaan C op Ankerfume dragermateriaal in combinatie met diclofenac, waarbij een modificatiegraad van 1 en 10 % werd toegepast (bepaald met TGA). Ook het Vanguard dragermateriaal is getest, waarbij een fijne variant (6,5 μm diameter) en een grove variant (0,7 – 1,6 mm) werden toegepast. Die grove Vanguard deeltjes werden gemodificeerd met 0,5, 1 of 2 m% silaan, omdat het oppervlak veel kleiner was. Uiteindelijk zijn deze adsorbentia verder getest in een Stowa-project (Hofman-Caris et al. 2022). Toen bleek dat ze daar in staat waren om een aantal van de 'gidsstoffen' uit

effluent te verwijderen bij een lage concentratie silaan, zijn ook de fijnere deeltjes met die lage concentratie (2 m%) gemodificeerd.

3.3 TGA (thermogravimetrische analyse)

De modificatiegraad van de dragermaterialen is bepaald aan de hand van een thermogravimetrische analyse (TGA¹) bij KWR. Hiervoor werd gebruik gemaakt van een TGA/DSC+ van Mettler Toledo (Breda). Het totale gasdebiet werd ingesteld op 70 mL N₂. Het programma startte bij 120 °C en de temperatuur bleef constant gedurende 65 min om achtergebleven water te verwijderen. Vervolgens werd de temperatuur verhoogd tot 700 °C met een snelheid van 20 K/min. De data werden verwerkt met Stare software V16.00 en geëxporteerd naar GraphPad Prism 5 (La Jolla, CA) voor verdere evaluatie.

Tabel 1: gebruikte silanen

Silaan	structuurformule	Interactie modelstoffen
trimethoxy(3-methylaminopropyl) silaan (TS)		Diclofenac
Dimethyl octadecyl [(3-trimethoxy silyl)propyl] ammonium chloride (Silaan C)		Diclofenac
trihydroxysilylethyl phenyl sulfonzuur (TPA)		Metoprolol
fenyltrimethoxy silaan (PS)		Carbamazepine

Na deze experimenten zijn weer drie aangepaste modificatieprocedures toegepast voor Ankerfume met silaan C, waarvan geen details beschikbaar zijn. Voor Ankerfume gemodificeerd met PS (5 en 10 %) zijn twee wasprocedures uitgetest. Voor Ankerfume met TPA werd in deze ronde alleen een modificatiegraad van 3,9 % toegepast.

Voor de testen met het Nereda effluent, het afvalwater van het Martini-ziekenhuis in Groningen en de IBA's in Zuiderzeeland (zie respectievelijk paragraaf 5.1 en 5.2, en hoofdstuk 4) zijn adsorbentia getest, waarbij het

¹ Thermogravimetrische Analyse (TGA) is een analysetechniek die wordt gebruikt om de veranderingen in het gewicht van een monster te meten in functie van temperatuur (of tijd) terwijl het wordt blootgesteld aan een gecontroleerde atmosfeer (in ons geval N₂).

dragermateriaal (Ankerfume M25; 9 – 9,5 µm diameter) gemodificeerd was met 2 % silaan (silaan C of silaan PS). Volgens Sibelco zou een modificatiegraad > 3 % economisch niet haalbaar zijn². Deze adsorbentia zijn ook toegepast in de isothermbepalingen, waarbij de werking met die van actieve kool werd vergeleken (hoofdstuk 9).

3.4 Adsorptie-experimenten

In dit onderzoek zijn diverse adsorptie-experimenten uitgevoerd. Hoe de resultaten hiervan statistisch zijn geëvalueerd, is beschreven in Bijlage 0.

Om de effectiviteit van de modificatie te bepalen, zijn diverse adsorptie-experimenten uitgevoerd.

Met alle drie de dragermaterialen (M25, V15 en M25) gemodificeerd met verschillende percentages silaan (0, 5, 10 en 15 %) zijn adsorptie-isothermen voor diclofenac gemeten, om de werking van de adsorbentia te testen. Hiervoor werd eerst een stockoplossing van natriumdiclofenac gemaakt door ongeveer 10,4 mg op te lossen in circa 5 L drinkwater. Deze oplossing werd gefiltreerd over een 0,20 µm filter. Deze oplossing werd met ongefilterd drinkwater verdund tot een concentratie van ongeveer 0,5 mg/L, en bewaard bij een temperatuur van 3 ± 2 °C. Aan 200 ± 2 ml van deze oplossing werd het adsorbens toegevoegd in een dosis van 0, 2, 4, 10, 20, 40, 80, 160, 320 en 640 mg/L. Het mengsel werd gedurende 16 uur en 20 min. geschud. Een deel van de flessen werd geschud via een heen-en-weer beweging (circa 140/min) en de rest middels een draaiende beweging (circa 170/min.), omdat er onvoldoende capaciteit was om alle flessen op dezelfde manier te mengen. Het is zeer onwaarschijnlijk dat dit verschil gevolgen heeft voor de resultaten; het belangrijkste is dat het adsorbens in goed contact wordt gebracht met de oplossing. Na afloop werd de bovenstaande vloeistof opgezogen en gefiltreerd over een 0,20 µm filter. Deze monsters werden tot hun analyse bewaard bij een temperatuur van 3 ± 2 °C. Aangezien slechts één geneesmiddel per serie werd toegevoegd, konden concentraties gemeten worden aan de hand van de UV-absorptie van de oplossing.

De effectiviteit van de vier verschillende procedures voor de vervaardiging van een adsorbens zijn gemeten aan de hand van silaan C, gemodificeerd met 1 en 10 % silaan. Hiervan werd 50, 500 en 5000 mg/L aan de diclofenacoplossing toegevoegd. Een vergelijkbare procedure werd toegepast voor Ankerfume M25 gemodificeerd met PS, waaraan carbamazepine in plaats van diclofenac werd toegevoegd, en Ankerfume met 3,9 %TPA (met metoprolol).

Een grover dragermateriaal (Ankerfume met een diameter van 0,7 – 1,6 mm), gemodificeerd met silaan C, PS of TPA (in alle drie de gevallen circa 2 %) is ook getest met effluent van RWZI Horstermeer en de gidsstoffen van Stowa (azitromycine, benzotriazol, candesartan, carbamazepine, clarithromycine, diclofenac, gabapentine, hydrochloorthiazide, irbesartan, metoprolol, propranolol, sotalol, sulfamethoxazool, trimethoprim en venlafaxine). Hiervoor werd 320 mg van de adsorbentia per liter afvalwater toegevoegd. Resultaten uit deze studie zijn gebruikt in het in dit rapport beschreven onderzoek naar de optimalisatie van de adsorbentia.

Testen met IBA's in het buitengebied van waterschap Zuiderzeeland, met Nereda-effluent van de RWZI Simpelveld en met het afvalwater van het Martini-ziekenhuis in Groningen zijn uitgevoerd met kleine Ankerfume M25 deeltjes (9-9,5 µm), gemodificeerd met 2 m% silaan C of silaan PS. Voor deze testen werd een 1:1 mengsel van beide adsorbentia toegepast.

² Bij vergelijking met de kosten voor actieve kool. Hierbij moet worden opgemerkt dat ook de beschikbaarheid van alle gewenste silanen op grote schaal niet altijd zeker is.

Sibelco wilde graag een vergelijking maken tussen een nieuw type actieve kool (Act&Sorb), een gangbare actieve kool (Pulsorb van CalgonCarbon), en CatchAmed. Voor dit deel van het onderzoek is gebruik gemaakt van Ankerfume, gemodificeerd met 15 % silaan C (zie TKI 1 (Hofman-Caris et al. 2018)), en een mengsel bestaande uit 50 % gemodificeerd Ankerfume M25 (9 – 9,5 μm) met 2 % silaan C en 50 % gemodificeerd Ankerfume met 2 % silaan PS. Daarnaast is voor deze vergelijking het wat grotere Ankerfume M25 (circa 50 μm) met 15 % silaan C uit het vorige TKI-project gebruikt (Hofman-Caris et al. 2018).

Vier verschillende adsorbens werden getest (zie Tabel 2) in drie verschillende matrices, namelijk afvalwater (AW; betreft gezuiverd Nereda-effluent uit Simpelveld)), kunstmatig urine (KU; voor recept zie (Hofman-Caris et al. 2018)) en drinkwater (DW; Nieuwegein). Aan deze drie types water werden verschillende gidsstoffen in verschillende hoeveelheden toegevoegd (zie Tabel 3 en

Tabel 4). De suspensies werden overnacht op een schudtafel gezet. Op de volgende dag werden de absorbentia verwijderd en de oplossingen geanalyseerd. Zover mogelijk werden Langmuir isothermen bepaald en de maximale adsorptie (C_{max}) en de evenwichtsconstante (K) bepaald (zie Tabel 22 en Tabel 23 in Bijlage IV). De Langmuir isothermen worden geaccepteerd als de p -waarde kleiner dan 0.05 is voor de berekende C_{max} waarde.

Tabel 2: Adsorbens gebruikt in de drie verschillende waterige matrices.

Adsorbens	Omschrijving
Pulsorb	Actieve kool
Act-Sorb	Actieve kool
15-C	15 % silaan geïmmobiliseerd op Ankerfume M25 met een diameter van 50 μm
Mix	50/50 mengsel van 2% silaan op Ankerfume M25 met een diameter van 9 – 9,5 μm

Tabel 3: Concentraties van de gidsstoffen (in $\mu\text{g/L}$) in de verschillende matrices. DW = drinkwater, KU = kunstmatig urine, AW = afvalwater.

Gidsstof	DW	KU	AW
Azitromycine	0.9	0.9	1.1
Benzotriazol	1.0	1.1	1.7
Candesartan	0.9	1.0	1.1
Carbamazepine	1.0	1.0	1.2
Clarithromycine	1.0	1.0	1.0
Diclofenac	1.0	1.0	1.6
Gabapentine	1.0	1.0	2.8
Hydrochloorthiazide	1.0	0.9	2.8
Irbesartan	0.8	0.7	2.3
Metoprolol	1.0	1.0	2.7
Propranolol	1.0	1.0	1.0
Sotalol	1.0	1.0	2.0
Sulfamethoxazool	0.7	0.9	0.5
4/5-methyl-1H-benzotriazol (tolyltriazool)	0.9	1.0	1.2
Trimethoprim	0.9	1.0	1.1
Venlafaxine	1.0	0.9	1.2

Tabel 4: Gidsstoffen Stowa en stoffen voor dit onderzoek (geaccentueerd).

Component	Formule	CAS nummer
4/5-methylbenzotriazol	C7H7N3	136-85-6 / 29878-31-7
Amisulpride	C17H27N3O4S	71675-85-9
Azithromycine	C38H72N2O12	83905-01-5
Benzotriazol	C6H5N3	95-14-7
Candesartan	C24H20N6O3	139481-59-7
Carbamezapine	C15H12N2O	298-46-4
Citalopram	C20H21FN2O	59729-33-8
Clarithromycine	C38H69NO13	81103-11-9
Diclofenac	C14H11Cl2NO2	15307-86-5
Furosemide	C12H11ClN2O5	54-31-9
Gabapentine	C9H17NO2	60142-96-3
Hydrochloorthiazide	C7H8ClN3O4S2	58-93-5
Irbesartan	C25H28N6O	138402-11-6
Metoprolol	C15H25NO3	37350-58-6
Propranolol	C16H21NO2	525-66-6
Sotalol	C12H20N2O3S	3930-20-9
Sulfomethoxazol	C10H11N3O3S	723-46-6
Trimethoprim	C14H18N4O3	738-70-5
Venlafaxin	C17H27NO2	93413-69-5

3.5 Beschrijving twee typen actieve kool, die in dit onderzoek zijn getest

Sibelco heeft inmiddels een bedrijf overgenomen dat actieve kool produceert uit MDF afvalhout, geactiveerd met behulp van stoom: Act&Sorb. MDF-afvalhout wordt beschouwd als een duurzamere grondstof dan steenkool voor het maken van actieve kool. In het kader van STOWA-onderzoek is de adsorptiecapaciteit van dit materiaal onderzocht voor gebruik in een RWZI als PACAS (het doseren van poederkool aan actief slib) (Vergnes et al. 2020). Volgens de leverancier van de kool zouden in vergelijking met actieve kool uit steenkool diclofenac, ibuprofen en mecoprop beter door Act&Sorb worden verwijderd. Uit verder onderzoek van STOWA (van den Bulk et al. 2021) bleek dat Act&Sorb tenminste net zo effectief was voor de verwijdering van de gidsstoffen van STOWA als reguliere actieve poederkool op basis van steenkool. De CO₂-footprint van Act&Sorb was echter lager, vanwege de hogere opbrengst en het hogere drogestofgehalte. De kool was op het moment van de testen in dit rapport echter nog niet commercieel beschikbaar. Sibelco heeft wel een monster aangeleverd voor vergelijking met CatchAmed. In deze vergelijking is ook een gangbare poederkool, Pulsorb, meegenomen. Dit is een actieve kool van Calgon Carbon, gemaakt uit steenkool.

4 Veldstudies Waterschap Zuiderzeeland

4.1 Algemeen

In het gebied van Waterschap Zuiderzeeland zijn verschillende woningen/bedrijven in het buitengebied niet aangesloten op de centrale riolering. Deze mensen maken gebruik van een IBA (Individuele Behandeling van Afvalwater). 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 de toepassing van 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 trap' zuivering op een RWZI, omdat ze hier niet op aangesloten kunnen worden, en het aanleggen van een dergelijke vierde trap in een IBA is waarschijnlijk duurder en/of (veiligheids)technisch ingewikkelder dan op een RWZI. Een bijkomend voordeel is dat bij een IBA wel 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. Daarom is aan twee huishoudens 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 compactstysteem (zie paragraaf 4.2) en een helofytenfilter (zie paragraaf 4.3). 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 geneesmiddelen cocktail door het toilet te spoelen. De samenstelling van deze cocktail en de verwachte concentraties in het afvalwater zijn weergegeven in Tabel 5. Hiervoor is uitgerekend wat de concentratie van de geneesmiddelen in de IBA zou kunnen worden, bij een gemiddeld watergebruik van het gezin. De samenstelling van het mengsel geneesmiddelen is gebaseerd op het STOWA-onderzoek (Hofman-Caris et al. 2022), waaruit was gebleken dat diclofeanc, azitromycine en propranolol met behulp van deze adsorbentia verwijderd zouden kunnen worden, terwijl sulfamethoxazool en benzotriazool niet of slecht verwijderd zouden worden.

Tabel 5: samenstelling van oplossing met geneesmiddelen en verwachte concentratie in het afvalwater voor een huishouden met vier personen, aangenomen dat een persoon 120 L per dag aan afvalwater produceert

Geneesmiddel	Concentratie in oplossing (mg/L)	Verwachte concentratie in afvalwater (µg/L)
Diclofenac	100	18,7
Azitromycine	3	0,56
Propranolol	60	11
Sulfamethoxazool	100	18,7
Benzotriazool	100	18,7

Vervolgens is gevraagd dit gedurende een week te herhalen, en tegelijkertijd een afgemeten hoeveelheid adsorbens toe te voegen aan het toilet (drie keer per dag vijf gram). Het betrof hier een mengsel dat voor de helft bestond uit CatchAmed met silaan C, en voor de helft uit CatchAmed met silaan PS), beide gemodificeerd met 2 massa% silaan. Theoretisch zou dit voldoende moeten zijn om de geneesmiddelen uit het afvalwater af te vangen. Omdat op de eerste dag al bleek dat het adsorbens niet wilde mengen met het water in het toilet, zijn de

adsorbentia gedispergeerd in water met behulp van afwasmiddel (Dreft). Vervolgens zijn deze dispersies toegevoegd aan het toilet.

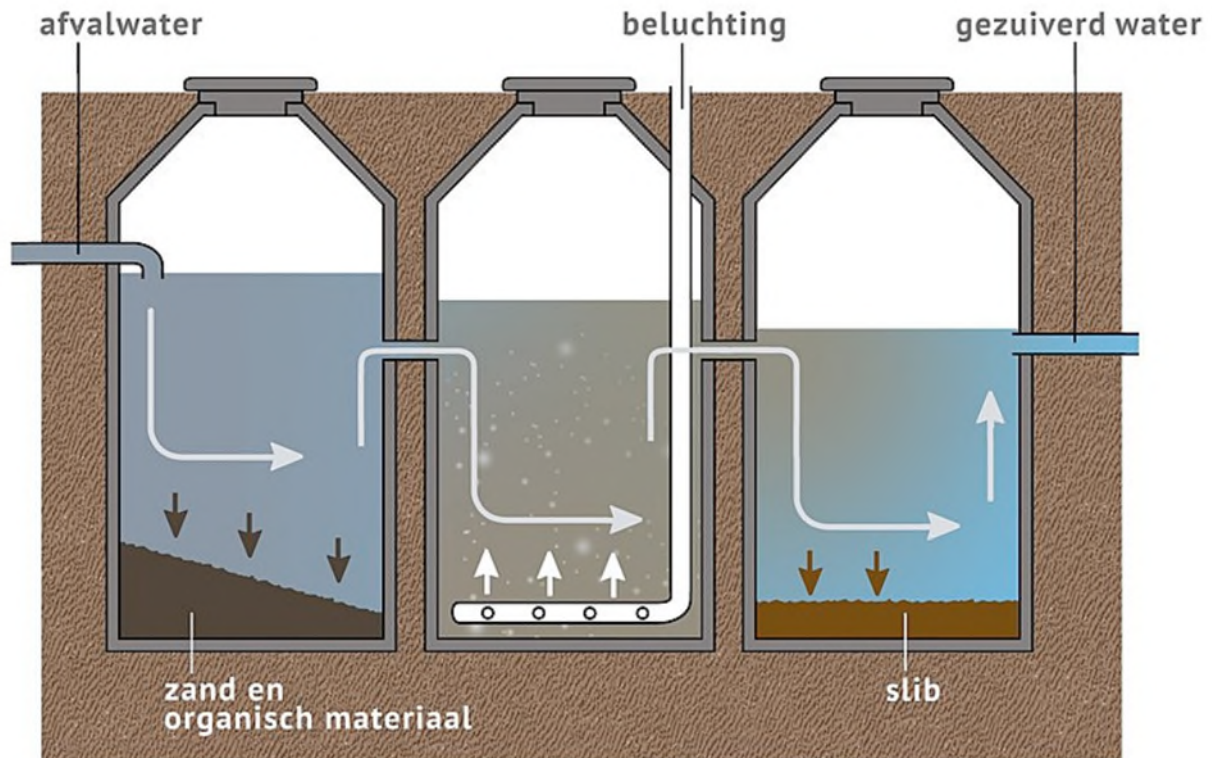
4.2 Gebruik van een compactstelsel

Bij de eerste pilot bij Waterschap Zuiderzeeland werd een Compact Stelsel toegepast (Figuur 1).



Figuur 1: IBA compact systeem, gebruikt voor pilot bij Waterschap Zuiderzeeland

Bij dit systeem worden drie in serie geschakelde tanks toegepast. 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. Schematisch is de werking weergegeven in Figuur 2 ((STOWA and RIONED 2021) . Op deze manier wordt de werking van een RWZI (met een voorbezinktank, beluchtingstank en nabezinktank) nagebootst.



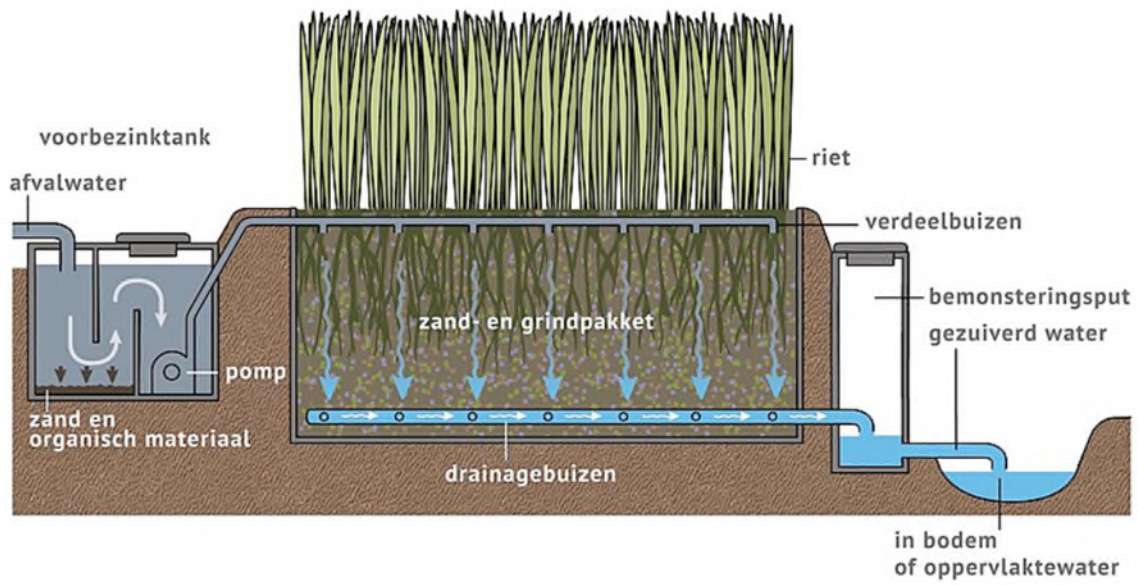
Figuur 2: chematische weergave van de werking van een IBA Compact Systeem (<https://www.saniwijzer.nl/technieken/verwerking-afvalwater/aerobe-actiefslibsystemen/iba-compactstelsysteem>) (STOWA and RIONED 2021)

4.3 Gebruik van een helofytenfilter

Bij de tweede pilot bij Waterschap Zuiderzeeland werd een helofytenfilter toegepast.

Hierbij 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. Voor een helofytenfilter wordt uitgegaan van ongeveer 16 m² per gezin.

Er is gebruik gemaakt van een verticaal doorstroomde helofytenfilter. 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. Dit type filter is weergegeven in Figuur 3.



Figuur 3: Schematische weergave van de werking van een verticaal doorstroomd helofytenfilter (<https://www.saniwijzer.nl/>)

5 Laboratoriumstudies met afvalwater

5.1 RWZI Simpelveld, effluent Nereda

In Simpelveld zijn door WBL experimenten gedaan met Nereda-effluent, waarbij de verwijdering van geneesmiddelen door CatchAmed werd vergeleken met de effectiviteit van actieve kool (Frijns 2021). In het huidige onderzoek zijn de nieuwe adsorbentia (elk met 2 % silaan C of silaan PS gemodificeerd) getest, om te zien of met deze typen adsorbentia een significante verwijdering van geneesmiddelen uit het effluent te realiseren zou zijn.

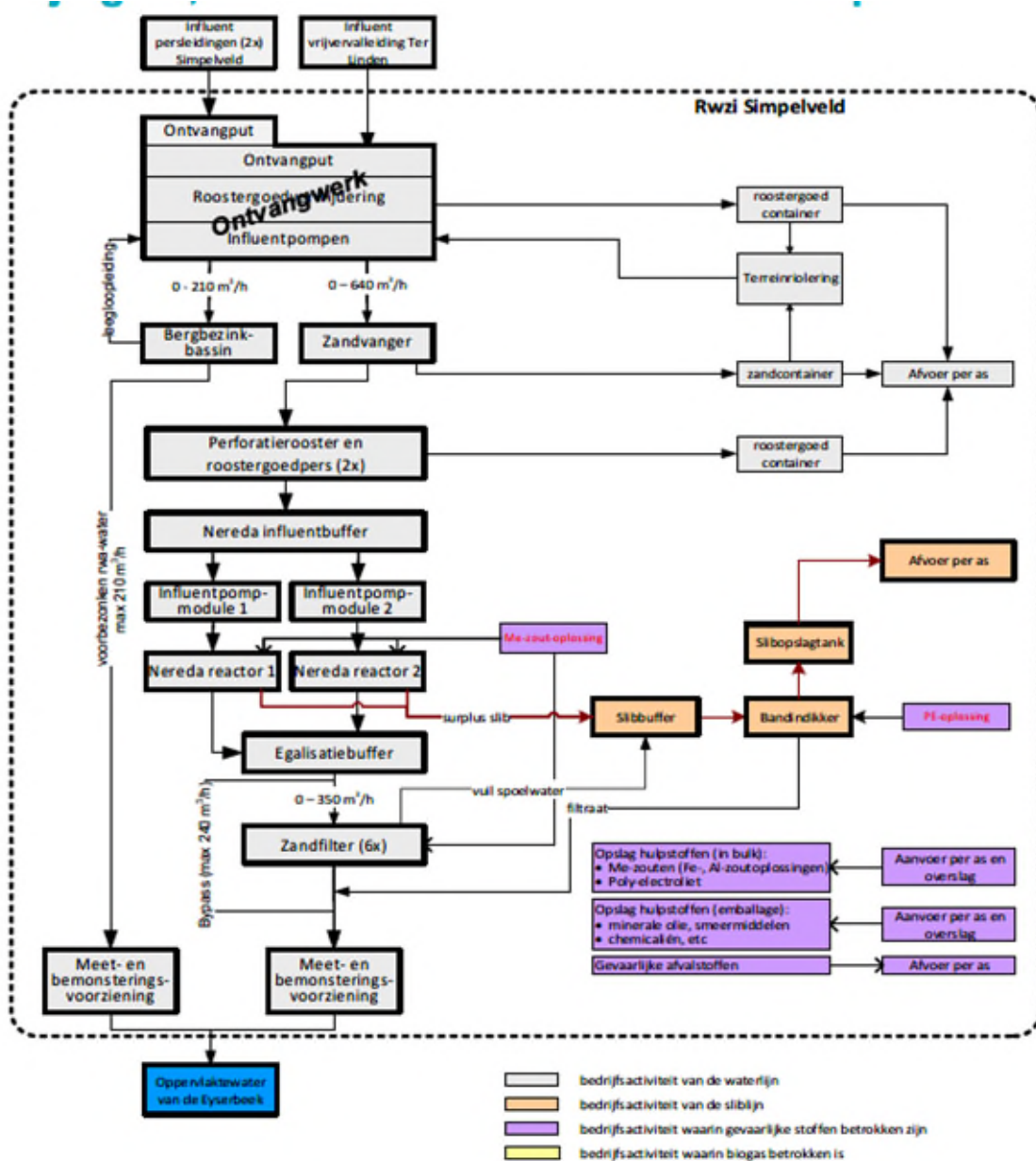
Sinds oktober 2016 is in Simpelveld een Nereda-installatie in gebruik (Figuur 4).



Figuur 4: Nereda-installatie in Simpelveld (Frijns 2021)

Hierbij wordt het afvalwater batchgewijs behandeld. De verschillende fases uit een conventionele zuivering met actief slib worden nu in één tank gecombineerd. De Nereda-installatie kan 650 m^3 per uur behandelen, en bestaat uit een buffer tank en twee Nereda tanks (van 750 en 1.500 m^3), een regenwaterbuffer (ongeveer $300 \text{ m}^3/\text{uur}$), en nageschakelde zandfilters (circa $180 \text{ m}^3/\text{uur}$). Sinds april 2021 wordt poederkool gedoseerd op de kleine Nereda-tank, waardoor de grote Nereda-tank als referentiestraat kan worden gebruikt. In de zandfilters wordt ongeveer 70-80 % van het effluent behandeld (Frijns 2021).

In de beluchtingsfase kan de Nereda eerst slib afdalen. Daarna wordt het niveau verlaagd en vindt beluchting plaats. Poederkool wordt ongeveer 30 min. voor het einde van de beluchting gedoseerd. Eventueel kan hierna nog slib worden afgelaten en zouden metaalzouten kunnen worden gedoseerd als de fosfaatconcentratie te hoog is. Het proces is schematisch weergegeven in Figuur 5.

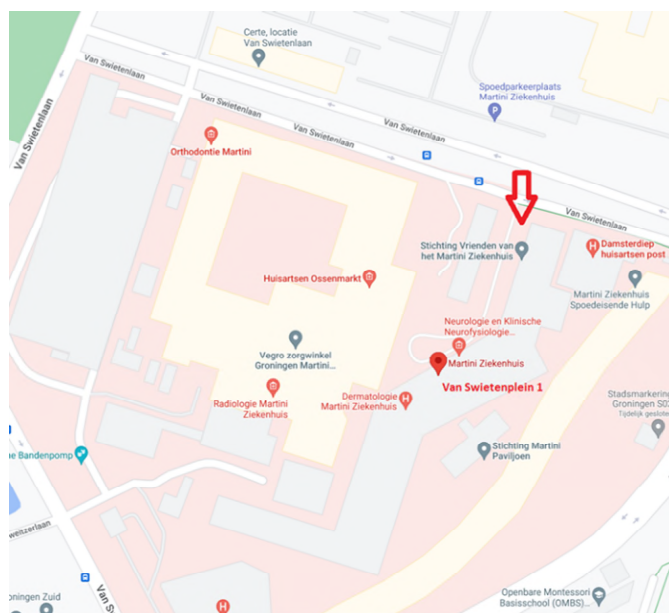


Figuur 5: blokschema van de RWZI in Simpelveld (Frijns 2021)

5.2 Groningen Martini ziekenhuis, afvalwater

Eén van de vragen, die ook al leefde in het vorige TKI-onderzoek (Hofman-Caris et al. 2018) was of CatchAmed zou kunnen worden toegepast in een ziekenhuissetting. Aangezien er nog geen echt praktische doseringsvorm was ontwikkeld, is besloten testen uit te voeren met de nieuwe adsorbentia (elk met 2 % silicaan C of PS) op het afvalwater van een ziekenhuis. Dergelijke testen (het bepalen van adsorptie-isothermen) zijn in het vorige TKI-onderzoek ook uitgevoerd, en zou eventueel een vergelijking kunnen worden gemaakt met die resultaten.

De locatie van afvalwaterput AW4 van het Groninger Martini ziekenhuis staat aangegeven met een rode pijl op onderstaande plattegrond (Figuur 6). Het adres is Van Swietenplein 1, 9728 NT Groningen. Uit deze afvalwaterput is afvalwater geschept en in twee 20 L jerrycans gedaan voor transport naar KWR. Bij KWR is het afvalwater in gebruik genomen voor het bepalen van de isothermen. Het werk is uitgevoerd in een zuurkast, de medewerkers droegen hierbij een mondkap naast de gebruikelijke PBM's om besmetting door het water te voorkomen.



Figuur 6: Plattegrond van de omgeving van het Martini ziekenhuis in Groningen

5.3 Isotherm bepaling

In dit onderzoek zijn diverse adsorptie-experimenten uitgevoerd. Hoe de resultaten hiervan statistisch zijn geëvalueerd, is beschreven in Bijlage 0.

Om de effectiviteit van de nieuwe adsorbentia in een realistische matrix (ongezuiverd afvalwater van het ziekenhuis en Nereda-effluent) te kunnen bepalen, zijn adsorptie-isothermen gemeten, waarbij een mengsel van de twee adsorbentia (met ofwel 2 % silaan C ofwel 2 % silaan PS) werd toegepast voor het afvalwater van het Martiniziekenhuis en voor het Nereda-effluent. Daarna zijn ook adsorptie-isothermen bepaald om de effectiviteit van CatchAmed te vergelijken met die van actieve kool. Hiervoor zijn twee typen actieve kool gebruikt, een conventionele kool die veel in de waterzuivering wordt toegepast, en de nieuwe actieve kool die door Sibelco wordt geproduceerd (Act&Sorb). De vergelijking is uitgevoerd met bovengenoemd mengsel van beide typen CatchAmed, maar ook met het oude adsorbens, dat in het vorige TKI-onderzoek is geproduceerd en gemodificeerd was met 15 m% silaan C (Hofman-Caris et al. 2018).

5.3.1 Bereiding van het water en het adsorbens

Voor het bepalen van de isotherm met 2 verschillende adsorbentia werd aan 5 L water (Nereda effluent of ziekenhuis afvalwater) 0,17 mL stockoplossing gedoseerd en gemengd. Hierdoor ontstonden de concentraties aan stoffen zoals vermeld in Tabel 6. Voor de zekerheid waren geneesmiddelen toegevoegd, om zeker te weten dat de concentraties hoog genoeg zouden zijn om zinvolle metingen te kunnen doen.

Tabel 6: Gedoseerde stoffen, onderste analysegrens (o.a.g.) en de gedoseerde en gemeten concentraties

Stof	O.a.g. ($\mu\text{g/l}$)	Verwachte concentratie na dosering ($\mu\text{g/l}$)	Gemeten Nereda water ($\mu\text{g/l}$)	Gemeten ziekenhuis water ($\mu\text{g/l}$)
Azitromycine	0,01	0,1	0,06	2,05
Benzotriazool	0,01	3,3	4,67	24
Diclofenac	0,01	3,3	4,6	3,4
Propranolol	0,01	2,0	0,74	1,9
Sulfamethoxazool	0,01	3,3	1,45	7,35

Wat opvalt aan de waarden in Tabel 6 is dat voor het Nereda water de dosering een factor 2 lager lijkt te zijn geweest dan gewenst voor azitromycine (0,06 in plaats van 0,1), propranolol (0,74 in plaats van 3,3) en sulfamethoxazool (1,45 in plaats van 3,3). Bij de andere componenten is dit niet het geval, maar het water bevatte waarschijnlijk al benzotriazool en diclofenac. Mogelijk is hier iets misgegaan met de dosering, en is er ondergedoseerd. Daarentegen lijkt het ziekenhuiswater wel minimaal de gewenste doseringen te bevatten, maar meer azitromycine, benzotriazool en sulfamethoxazool, wat waarschijnlijk al in dit afvalwater aanwezig was.

De 2 typen adsorbentia (Sibelco CatchAmed, Silaan PS en Silaan C) werden vooraf droog afgewogen en gemengd, hierna werd een suspensie gemaakt van 1 en 10 mg/ml in demiwater. Deze suspensie is gedurende 10 min door middel van sonificatie gemengd omdat het adsorbens vrij lastig in suspensie was te krijgen (zie Figuur 7). Voor elke dosering, uitgevoerd met een micropipet, werd de suspensie goed geschud. Alle experimenten zijn in duplo uitgevoerd, voor een extra dosering werd aan de suspensie een druppel afwasmiddel toegevoegd om het suspenderen te vergemakkelijken. Hiermee kan ook bekeken worden of het doseren van het afwasmiddel effect zou hebben op de adsorptie, dit werd namelijk in de veldproef (zie ook hoofdstuk 4 en 7) noodzakelijkerwijs ook toegepast.



Figuur 7: Suspensies van het adsorbens in demiwater na sonificatie, gebruikt voor de dosering

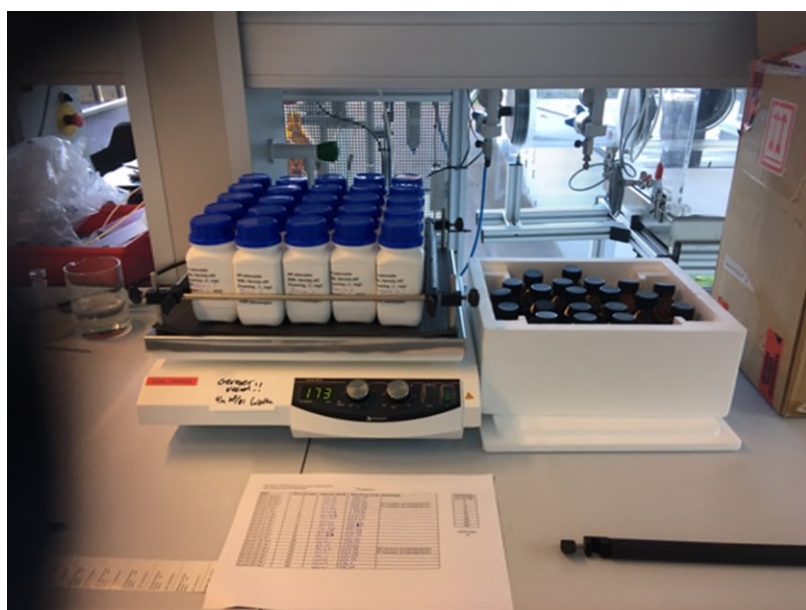
5.3.2 Toegepaste massa's, volumes en standtijd

In Tabel 7 is de gewenste dosering van het adsorbens aangegeven. Voor elk punt werd aan 200 ml water een hoeveelheid adsorbens gedoseerd, voor de bepaling werd een 250 ml PE fles gebruikt. Er is een correctie met Milli-Q water toegepast voor de hoeveelheid gedoseerde adsorbens, om het totale volume gelijk te krijgen.

Tabel 7: Gegevens betreffende de uitvoering van de isothermen

Gewenste hoeveelheid adsorbens (mg/l)	Volume (ml)	Massa gedoseerd (mg)	Gebruikte stock adsorbens (mg/ml)	Dosering stock aan 200 ml (ml)	Dosering correctie voor volume (MQ water, ml)	Werkelijke dosering adsorbens (mg/l)
0	200	0	0	0	10	0
5	200	1	1	1	9	4,8
10	200	2	1	2	8	9,5
15	200	3	1	3	7	14,3
30	200	6	1	6	4	28,6
50	200	10	10	1	9	47,6
100	200	20	10	2	8	95,2
200	200	40	10	4	6	190,5
500	200	100	10	10	0	476,2

Na de doseerstep werden de flesjes met water en adsorbens goed afgesloten en gedurende 3 uren op een schudapparaat geplaatst (zie Figuur 8). Uit eerdere experimenten was bekend dat dit ruim voldoende zou moeten zijn, en bovendien is het aannemelijk dat bij toepassing in een toilet ook geen langere adsorptietijden zullen voorkomen. Een aantal monsters zijn gedurende 72 en 96 uren geschud om het effect van een langere contacttijd te onderzoeken. De frequentie van het schudden was 173 min^{-1} .



Figuur 8: Schudapparaat met flesjes voor het bepalen van de isotherm.

5.3.3 Monstername en voorbereiding voor de analyse

Na de standtijd op het schudapparaat werd het water uit de flesjes bemonsterd voor de analyses. Naast de OMV's is het water bemonsterd voor de analyse op DOC en TOC. Voor aanlevering van de DOC en de OMV-monsters is het Nereda water gefiltreerd over een $0,45 \mu\text{m}$ nitrocellulosefilter, voor het ziekenhuiswater is een $1,6 \mu\text{m}$ glasfilter gebruikt omdat de nitrocellulosefilters erg snel verstopten.

5.3.4 Adsorptie-isothermen in vergelijking met actieve kool

Er zijn adsorptie-isothermen gemeten van CatchAmed, een gangbare poederkool (Pulsorb) en een nieuw type poederkool gemaakt uit MDF-afvalhout (Act&Sorb). Zie paragraaf 3.5 voor meer informatie over Act&Sorb. Pulsorb is een actieve kool die uit steenkool wordt gemaakt door Calgon Carbon. Voor CatchAmed werden drie verschillende adsorbentia gebruikt, waarbij de beide nieuwe adsorbentia in een 1 : 1 mengsel werden toegepast:

- Ankerfume M25, gemodificeerd met 15 m% silaan C. Dit materiaal is gemaakt tijdens het eerste TKI-project, en had een hoge adsorptiecapaciteit voor diclofenac (Hofman-Caris et al. 2018).
- Een 1:1 mengsel van adsorbens met silaan C en met silaan PS.

5.4 Toegepaste analysemethoden

5.4.1 OMV's

Voor de analyse van de OMV's is de 'Specials 2 analyse' toegepast. Dit betreft een door KWR ontwikkelde methode op basis van UHPLC-MS/MS (vloeistofchromatografie met massaspectrometrie detectie).

5.4.2 DOC, TOC

KWR huisvoorschrift LAM-068

Dit betreft de bepaling van het gehalte aan TOC met behulp van een "TOC-VCPH analyser" (Shimadzu). Dit voorschrift beschrijft een methode voor de bepaling van het gehalte aan TOC, conform NEN-EN 1484 en ISO 8245 en is van toepassing op migratie-, ultrapuur-, drink-, grond- en oppervlaktewater met gehalten vanaf 0,2 mg C/l TOC. Monsters met deeltjes tot een grootte van 0,5 mm kunnen ook met deze methode gemeten worden. Gehaltes tot 10 mg C/l kunnen rechtstreeks gemeten worden, voor gehalten daarboven moet verdund worden. Voor de analyse van DOC wordt het niet geconserveerde monster vooraf gefiltreerd over een 0,45µm membraanfilter.

Beginsel

Bij deze bepaling door KWR wordt eerst het anorganisch koolstof verwijderd en vervolgens wordt het koolstof gemeten met behulp van NDIR detectie. Dit gebeurt door de monsters aan te zuren en door te blazen met lucht. Daarna wordt het monster geïnjecteerd met behulp van een autosampler in een verbrandingsbuis, die gevuld is met een katalysator waar het organisch koolstof bij een temperatuur van 680°C wordt omgezet in CO₂. Het gevormde CO₂-gas wordt na afkoelen en drogen met behulp van een niet-dispersieve infrarood detector gemeten. De hoeveelheid geabsorbeerde straling is een maat voor het TOC-gehalte in het monster. Organische stoffen die kunnen worden uitgeblazen zoals benzeen, toluen, cyclohexaan en chloroform kunnen ontsnappen bij het uitblazen.

Identificering en kwantificering

De hoeveelheid koolstof wordt berekend met behulp van een kalibratiecurve.

6 Resultaten karakterisering adsorbentia

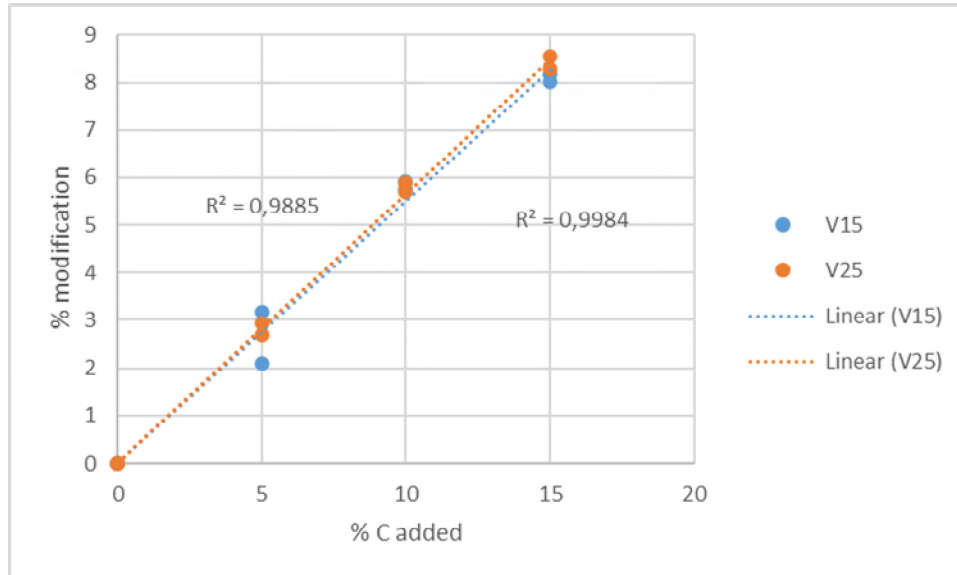
6.1 Inleiding

In dit onderzoek heeft Sibelco verschillende dragermaterialen getest: Vanguard V15 en V25, die zijn gemodificeerd met verschillende silanen. Ook zijn verschillende modificatie- en wasprocedures toegepast op het laboratorium van Sibelco. Welke omstandigheden precies zijn getest is niet bekend gemaakt, en in dit rapport worden dan ook alleen de resultaten weergegeven van de monsters die Sibelco naar KWR heeft gestuurd om ze te testen, bijvoorbeeld om het verschil tussen twee wasprocedures vast te stellen.

KWR heeft twee typen testen uitgevoerd. Met behulp van TGA is bepaald wat het koolstofgehalte is van de gemodificeerde dragers. Dit is de relatoren aan de hoeveelheid silaan die op het oppervlak aanwezig is. De aanwezigheid van functionele groepen op het oppervlak kon niet kwantitatief worden vastgesteld, maar is wel kwalitatief bepaald, door de adsorptiecapaciteit van de materialen te meten. Hiertoe zijn metingen uitgevoerd met verschillende adsorbentia en geneesmiddelen in drinkwater.

6.2 TGA resultaten

In Figuur 9 is het verband weergegeven tussen het massapercentage koolstof toegevoegd en het gemeten massapercentage koolstof op het oppervlak van met TS gemodificeerd V15 en V25. In Bijlage III zijn als voorbeeld de TGA-scans te vinden van V25 gemodificeerd met verschillende silanen.



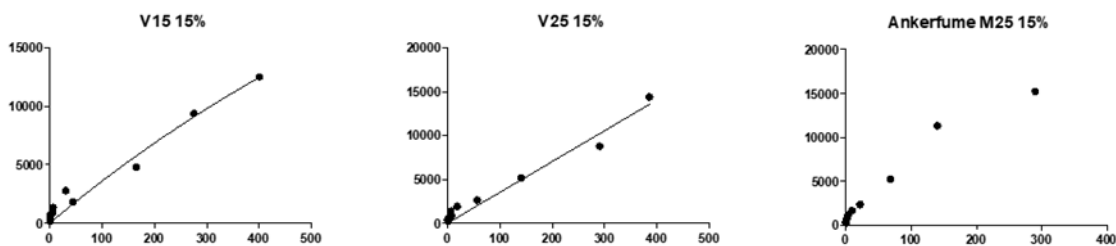
Figuur 9: modificatiegraad van dragermaterialen met silaan TS, gemeten met behulp van TGA

Uit deze grafiek blijkt duidelijk dat er een lineair verband is tussen de modificatiegraad en de hoeveelheid silaan die was toegevoegd, en uit de richtingscoëfficiënt volgt dat iets meer dan 50 % van het toegevoegde silaan daadwerkelijk op het oppervlak aanwezig was. Bovendien kan uit het lineaire verband worden afgeleid dat de maximale modificatiegraad bij 15 m% zeer waarschijnlijk nog niet bereikt was, aangezien de grafiek nog niet afvlakt. Vergelijking met het adsorbens uit het vorige project (Hofman-Caris et al. 2018) laat zien dat bij M25 bij 15 % belading wel een plateau werd bereikt. Dit is te verklaren uit het feit dat M25 een veel grotere diameter had dan de beide Vanguard adsorbentia (V15 en V25) (50 versus 6,5 $\mu\text{g/L}$, waardoor het specifiek oppervlak van Vanguard

significanter is dan dat van M25. Het zou dus mogelijk moeten zijn meer silaan op het oppervlak aan te brengen bij V15 en V25. Of dit zinvol is voor de adsorptiecapaciteit van het materiaal is de vraag, omdat een te dichte bezettingsgraad van het oppervlak tot sterische hindering van de te adsorberen stoffen zou kunnen leiden.

6.3 Adsorptie-experimenten

De resultaten voor de adsorptie-experimenten met de verschillende adsorbentia met 15 m% silaan zijn weergegeven in Figuur 10. Deze testen zijn uitgevoerd in drinkwater van Nieuwegein.



Figuur 10: adsorptie-isothermen voor diclofenac op drie verschillende adsorbentia met 15 % modificatie. V15 en V25 zijn gemodificeerd met silaan TS, Ankerfume M25 was in een eerder onderzoek gemodificeerd met 15 % silaan C. Verticale as belading in $\mu\text{g/g}$, horizontale as evenwichtsconcentratie in de waterfase in $\mu\text{g/L}$

Waar bij M25 met 15 % silaan C het adsorptieplateau (bijna) bereikt lijkt te worden in de grafiek, is dit bij de beide Vanguard adsorbentia nog niet het geval. Bij 0 en 5 % modificatie met TS werd geen significante adsorptie waargenomen. Bij 15 % silaan werd een dekingsgraad van ongeveer 26 % van de silaangroepen met diclofenac bereikt, maar dit is duidelijk nog niet de maximale bedekkingsgraad, omdat het plateau nog niet bereikt was. Mogelijk zou een langere contacttijd tot een hogere dekingsgraad leiden, maar bij toepassing in een toilet (zie paragraaf 2.3) moet ook vrijwel instantaan adsorptie optreden. Om economische en praktische redenen (de adsorbentia werden wel heel erg hydrofoob bij hogere silaangehaltes, en daardoor lastig te hanteren, omdat ze overal aan begonnen te plakken) is besloten geen hogere silaanmodificatie dan 15 % toe te passen.

De effectiviteit van de verschillende modificatiemethodes op de verwijdering van diclofenac is weergegeven in Figuur 11. Hieruit wordt duidelijk dat het grove materiaal M25 veel minder goed in staat is om diclofenac te adsorberen, wat logisch is gezien zijn kleinere specifiek oppervlak. Het ongemodificeerde Vanguard laat geen significante adsorptie zien, maar het met 10 % gemodificeerde Vanguard geeft wel een significante adsorptie. Dat de belading afneemt met toenemende dosis adsorbens wordt uiteraard veroorzaakt door die hogere dosis.

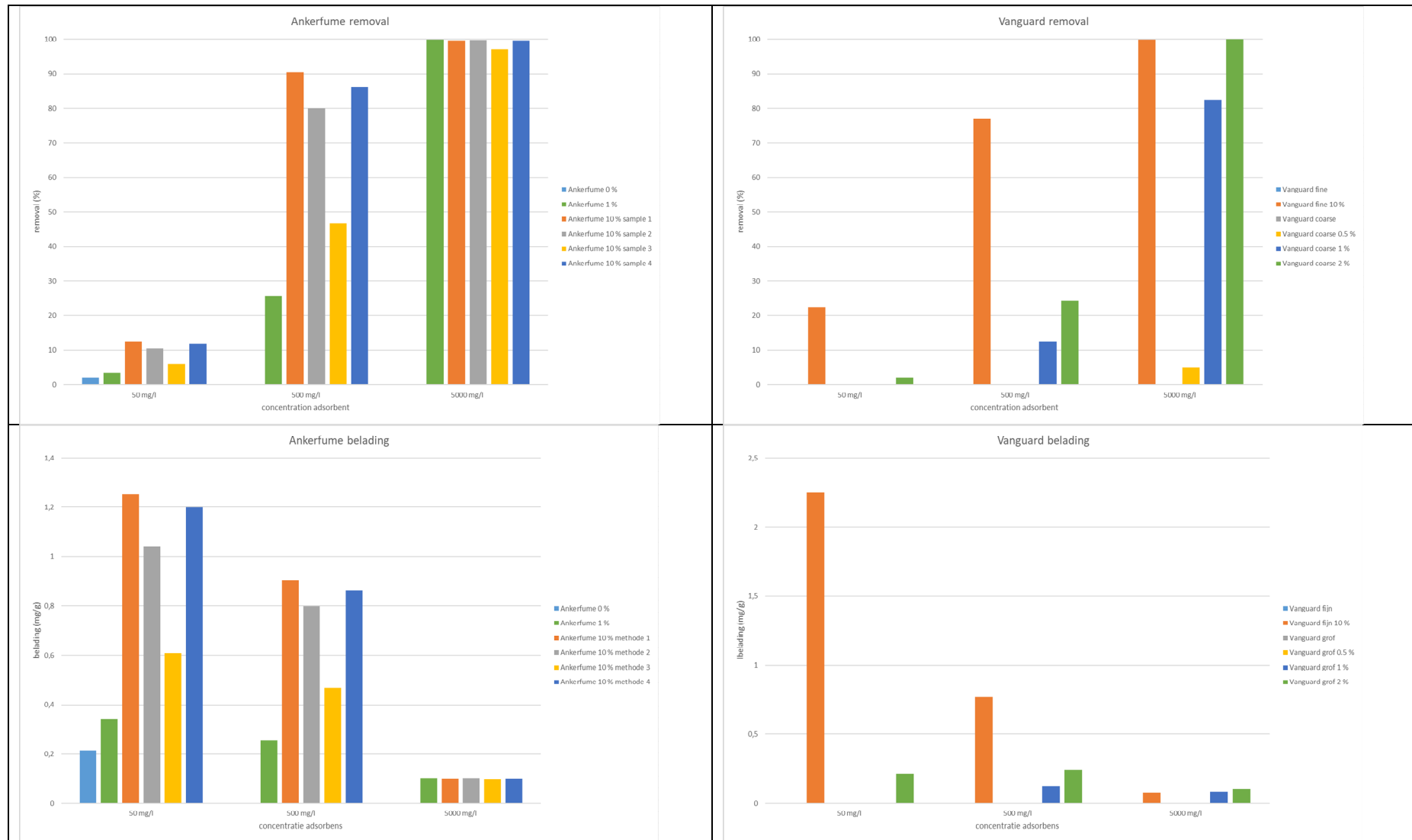
Bij Ankerfume is hetzelfde effect in de belading te zien, al lijkt de belading hier wel lager dan de belading van Vanguard (ongeveer 1,2 % versus 2,3 % bij 50 mg/L) bij de lage dosis van 50 mg/L. Bij een hogere dosis van 500 mg/L wordt echter het omgekeerde effect waargenomen, en geeft Ankerfume betere resultaten te zien (een belading van 0,9 versus 0,8 %, resulterend in een verwijdering van 90 % versus 77 % met Vanguard). Zoals verwacht is de verwijdering met behulp van Ankerfume met 1 % silaan C lager dan die met Ankerfume met 10 % silaan, maar niet tien keer zo laag. Hier is dus een optimalisatie mogelijk, tussen 1 en 10 %.

Modificatiemethode 3 voor Ankerfume lijkt de slechtste resultaten op te leveren, en is verder niet meer toegepast.

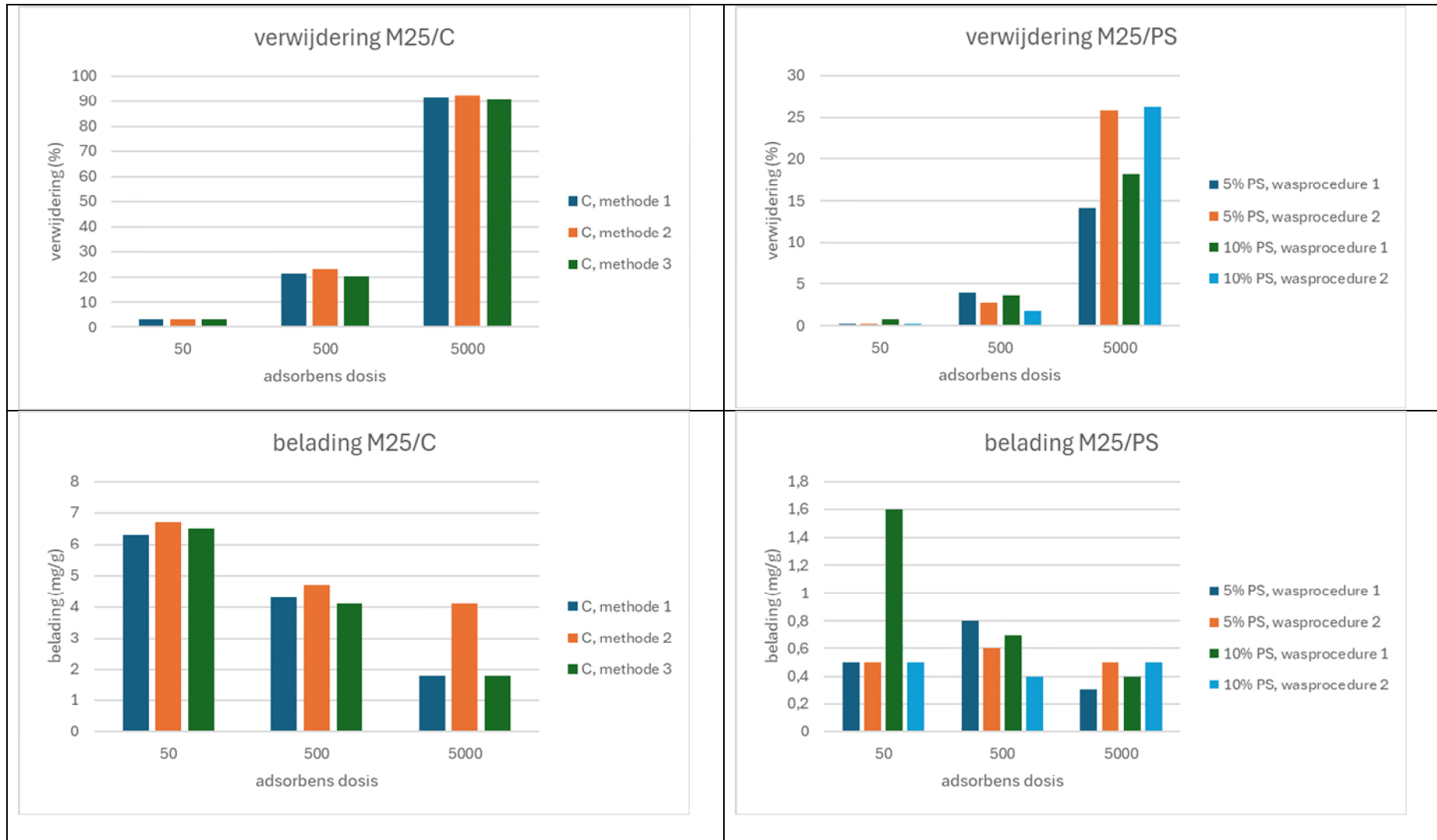
De resultaten van de volgende vergelijking met drie verschillende methodes voor silaan C en twee wasprocedures voor silaan PS (zie paragraaf 3.2) is gegeven in Figuur 12. Het blijkt dat, zoals verwacht, silaan C erg effectief is voor de verwijdering van diclofenac, maar dat er geen significant verschil waarneembaar is tussen de toegepaste methoden. Ankerfume gemodificeerd met PS blijkt in staat te zijn carbamazepine te adsorberen. Het is echter niet helemaal duidelijk welke wasprocedure het beste is. Bij een dosis van 500 mg/L leek methode 1 betere resultaten

leek op te leveren, terwijl bij 5000 mg/L methode 2 betere resultaten leek te geven. Een modificatie met 5 % PS lijkt vergelijkbare resultaten op te leveren als een modificatie met 10 % PS.

Bij Ankerfume gemodificeerd met TPA kon de adsorptie van metoprolol helaas niet gemeten worden, omdat het silaan desorbeerde van het oppervlak, en het UV-signaal van dit silaan grotendeels overlapte met dat van metoprolol. Wellicht dat een verbeterde wasprocedure niet gebonden TPA zou kunnen verwijderen, maar het is ook mogelijk dat het silaan niet goed bond aan het oppervlak. Dit is verder niet onderzocht.

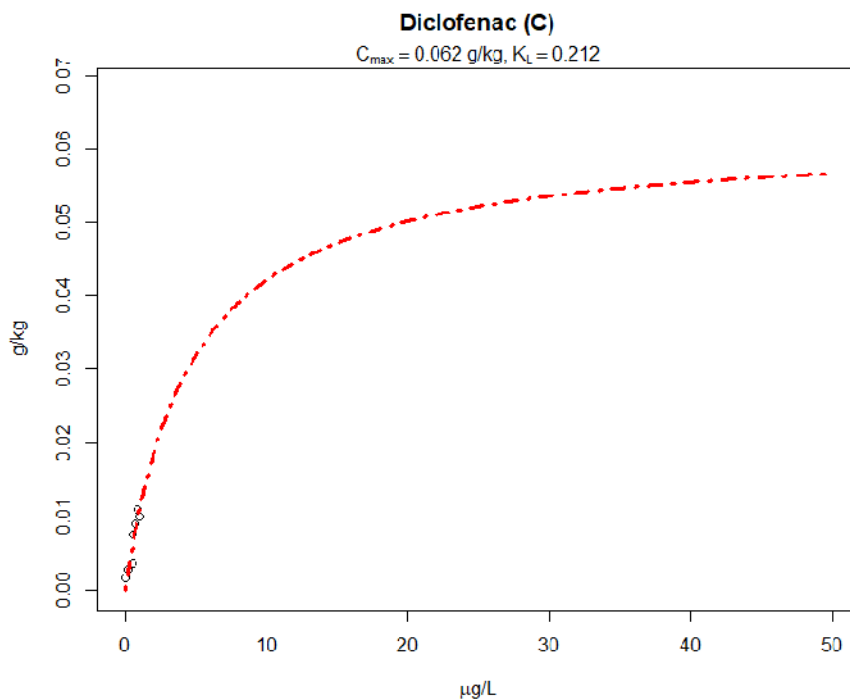


Figuur 11: vergelijking verschillende beladingen en modificatiemethodes voor Ankerfume met silaan C voor de verwijdering van diclofenac uit water. Boven verwijdering van diclofenac, beneden belading adsorbens (mg/g)



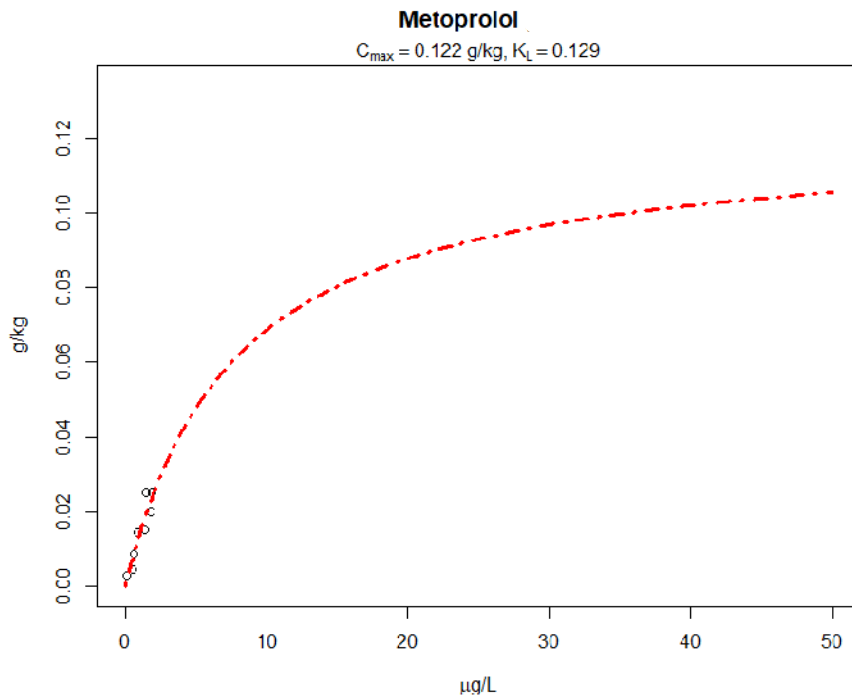
Figuur 12: Vergelijking verschillende beladingen en modificatiemethodes voor Ankerfume met silaan C (getest met diclofenac), gemaakt volgens drie verschillende methodes, en Ankerfume met silaan PS (met twee wasprocedures) (getest met metoprolol) Boven verwijdering van diclofenac, beneden belading adsorbens (mg/g)

Er zijn adsorptie-isothermen bepaald met Ankerfume M25, gemodificeerd met silaan C, PS en TPA, getest met een mengsel van diclofenac, carbamazepine en metoprolol in drinkwater. De resultaten hiervan zijn weergegeven in Figuur 13 en Figuur 14. Alleen voor diclofenac met silaan C en voor de combinatie PS met metoprolol bleek het mogelijk te zijn met deze adsorbentia een goede isotherm te bepalen. TPA gaf nauwelijks adsorptie te zien met de geneesmiddelen in het geteste mengsel, en vertoonde eigenlijk voornamelijk desorptie van het silaan. Carbamazepine bleek met deze drie adsorbentia geen meetbare interactie aan te gaan. Een slechte adsorptiecapaciteit kan veroorzaakt zijn door een gebrek aan interactie tussen silaan en doelstof, of doordat de modificatie op het oppervlak niet toegankelijk is voor de doelstoffen of er te weinig silaan op het oppervlak aanwezig is.



Figuur 13: adsorptie-isotherm voor diclofenac op M25/C in drinkwater

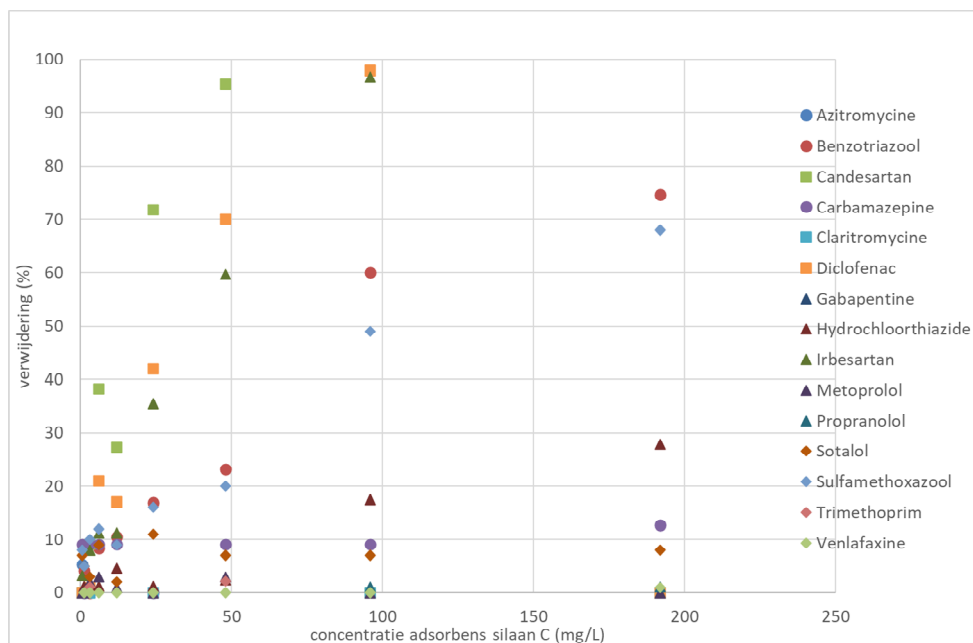
De maximale adsorptiecapaciteit voor diclofenac van dit materiaal bleek 0,062 mg/g te zijn.



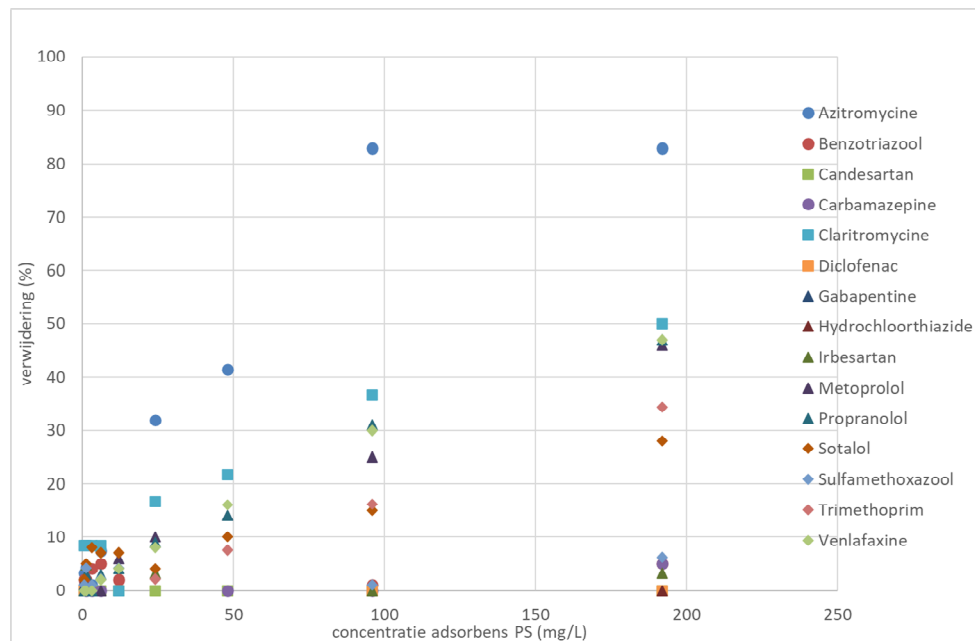
Figuur 14: adsorptie-isotherm van metoprolol op M25/PS in drinkwater

De maximale belading van op M25 met silaan PS bleek voor metoprolol 0,122 mg/g te zijn. Het bleek niet mogelijk te zijn een significante verwijdering van carbamazepine te bewerkstelligen met deze adsorbentia, en het adsorbens met TPA gaf voor geen van deze drie componenten een significante adsorptie te zien.

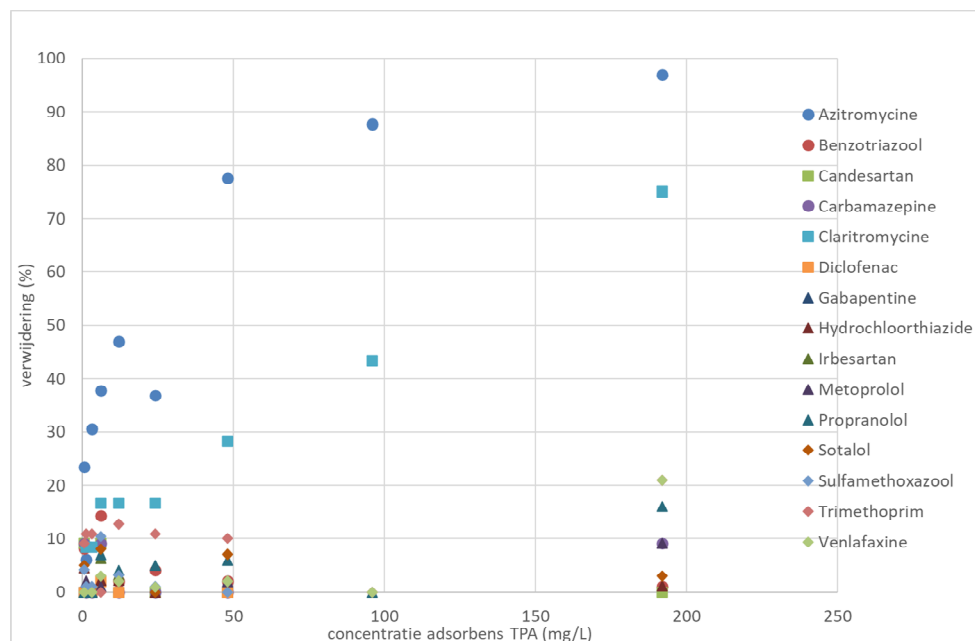
Grove adsorbentia (Ankerfume met een diameter van 0,7 – 1,6 mm), gemodificeerd met circa 1-2 % silaan, zijn ook getest op effluent van RWZI Horstermeer, waarbij naar de gidsstoffen van Stowa is gekeken. Dit leverde de resultaten op die zijn weergegeven in Figuur 15 t/m Figuur 17.



Figuur 15: verwijdering van gidsstoffen door adsorbens M25 met silaan C uit effluent van RWZI Horstermeer. Dit M25 had een diameter van 0,7-1,6 mm.



Figuur 16: verwijdering van gidsstoffen door adsorbens M25 met silaan PS uit effluent van RWZI Horstermeer. Dit M25 had een diameter van 0,7-1,6 mm.



Figuur 17: verwijdering van gidsstoffen door adsorbens M25 met silaan PA uit effluent van RWZI Horstermeer. Dit M25 had een diameter van 0,7-1,6 mm.

Het blijkt dat azitromycine, candesartan, claritromycine, diclofenac, ibersartan, metoprolol, propranolol, sotalol, trimethoprim en venlafaxine verwijderd kunnen worden met deze adsorbentia, die hooguit 2 m% silaan bevatten. Omdat hogere modificatiegraden erg kostbaar zouden worden, heeft Sibelco besloten om ook het fijne materiaal met een diameter van 9 – 9,5 μm (dat in het vervolg van dit project is gebruikt) met maximaal 2 % silaan te modificeren. Om een goede verwijdering te verkrijgen zou de verhouding tussen de verschillende adsorbentia wel afgestemd moeten worden op de samenstelling van het effluent.

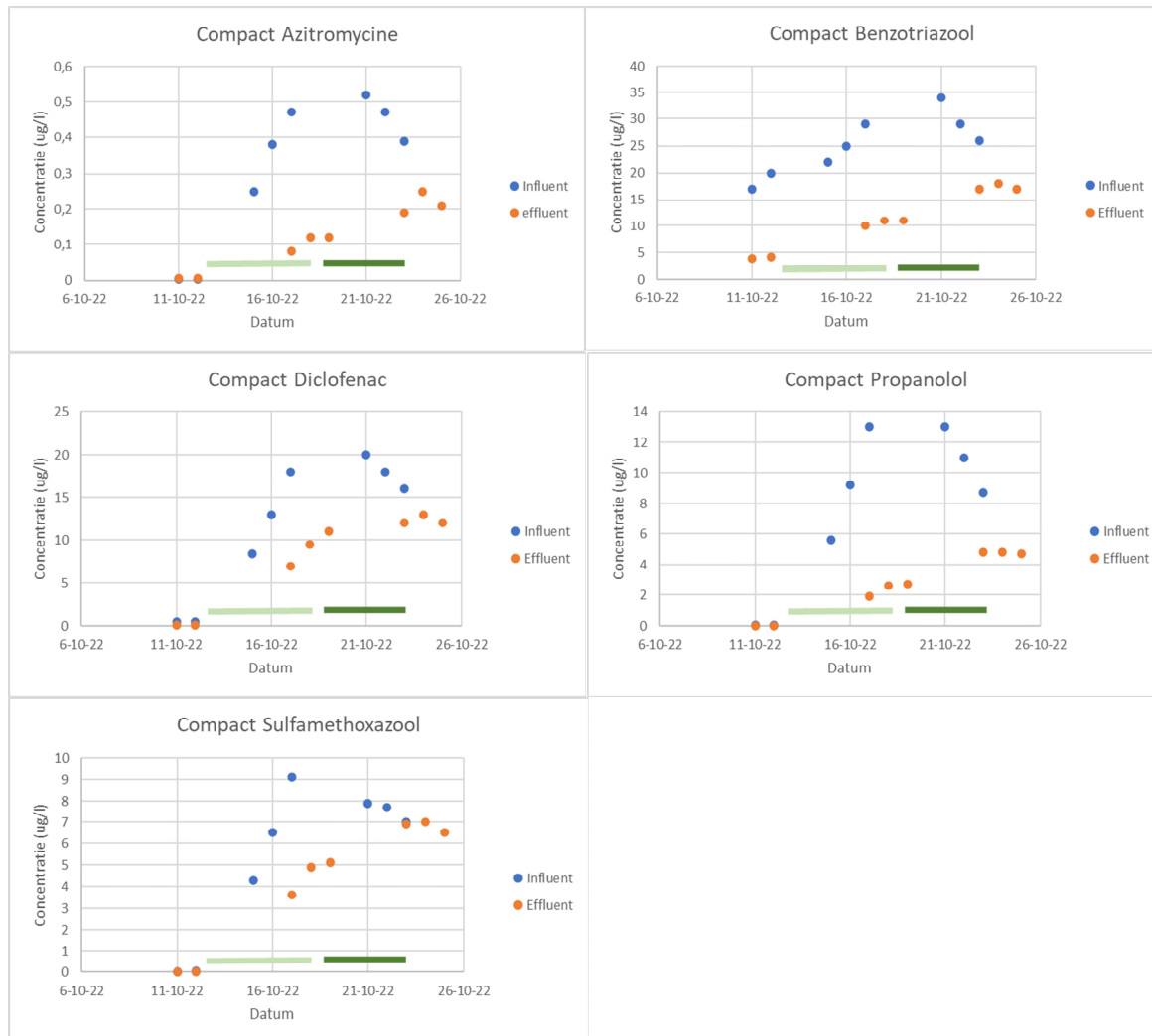
Voor verdere experimenten in de pilots en met echt afvalwater zijn metingen gedaan met deze beide silanen en een modificatiegraad van 2 % op fijnere dragermaterialen V15 en V25 (met een diameter van 6,5 µg/L).

7 Resultaten veldstudies Waterschap Zuiderzeeland

7.1 Gebruik van een IBA

Om te zien of CatchAmed zou kunnen werken in een IBA (en dus eigenlijk in een toilet al geneesmiddelen kan binden), zijn experimenten uitgevoerd met twee IBA-systemen. Uiteraard was het, vanwege privacyregels, niet toegestaan de bewoners van de betrokken huizen te vragen of en welke medicijnen ze gebruiken, en daarom is besloten een mengsel van medicijnen toe te laten voegen aan het toilet. Eerst is een nulmeting gedaan, waarbij werd gemeten hoeveel medicijnen in het afvalwater in de tanks konden worden aangetroffen. Vervolgens hebben de bewoners een week lang medicijnen aan het toilet gedoseerd, en zijn opnieuw de concentraties in de tanks van de IBA gemeten. Daarna zijn de bewoners doorgegaan met het doseren van de cocktail aan geneesmiddelen aan de IBA, waarbij ze nu echter ook een dispersie van een mengsel van twee adsorbentia (silaan C en PS, elk 2 % modificatie, in een verhouding 1 : 1, dragermateriaal Ankerfume M25 met een diameter van 9 µm) toevoegden. Gedurende deze hele periode is op regelmatige tijdstippen een monster genomen uit de eerste en laatste tank van de IBA.

In Figuur 18 zijn de resultaten weergegeven van de veldstudie met gebruik van een IBA. De vijf toegevoegde verbindingen (zie 4.2) zijn in drie perioden gemonitord. In de eerste periode is het water zonder enige dosering gemeten, in de twee periode (licht groen geaccentueerd) zijn de stoffen toegevoegd en in de derde periode (donker groen geaccentueerd) is naast de stoffen ook het adsorbens toegevoegd.



Figuur 18: Resultaten van de veldstudie met gebruik van een IBA

Zoals verwacht neemt de concentratie in het influent, en met enige vertraging in het effluent, toe door het toedienen van geneesmiddelen aan het toilet (zie Tabel 5). In Figuur 18 wordt deze periode aangegeven met de lichtgroene balk. Wanneer het mengsel adsorbentia aan het toilet wordt toegediend (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. Dit laatste is te verklaren door de volgende factoren:

1. De zuiverende werking van de IBA zelf
2. Vermenging van 'oud' en 'vers' afvalwater door beluchting in het middelste vat zorgt voor minder duidelijke concentratie factoren
3. De metingen hadden eigenlijk gedurende een langere tijd moeten plaatsvinden (zowel in- als effluent) om het eindpunt te bereiken. Blijkbaar is de verblijftijd van het water in de IBA langer dan verwacht werd.

Na toevoeging van adsorptiemateriaal is er dus wel sprake van een statistisch significante afname van de concentraties. Dit betekent dat de adsorbentia inderdaad effectief zijn. Gezien de verblijftijd van het water in de IBA zou het wenselijk zijn geweest het experiment langer voort te zetten, maar vanwege de belasting voor de bewoners van het huis met de IBA is hiervoor niet gekozen.

7.2 Gebruik van een helofytenfilter

In Figuur 19 zijn de resultaten weergegeven van de veldstudie met gebruik van een helofytenfilter. De vijf toegevoegde verbindingen zijn in drie perioden gemonitord. In de eerste periode is het water zonder enige dosering gemeten, in de tweede periode (licht groen geaccentueerd) zijn de stoffen toegevoegd en in de derde periode (donker groen geaccentueerd) is naast de stoffen ook het adsorbens toegevoegd.



Figuur 19: Resultaten van de veldstudie met gebruik van een helofytenfilter

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, waardoor de metingen iets minder betrouwbaar zijn en afwijkingen meer opvallen. Het lijkt erop dat in het helofytensysteem veel meer verdunning optradt 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 in het effluent de concentraties ook relatief laag zijn, wat erop kan wijzen dat hier sowieso al een betere verwijdering van de geteste geneesmiddelen in kan plaatsvinden.

Op grond van deze resultaten kan worden geconcludeerd dat de geneesmiddelen in het systeem met het helofytenfilter al redelijk goed verwijderd werden. Hoewel dit gunstig is voor het milieu, was het daardoor 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 door het toevoegen van CatchAmed de gehalten in het effluent 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 belasting voor de bewoners, en het feit dat op dat moment nog niet bekend was dat langer meten zinvol nog, is dat niet gebeurd.

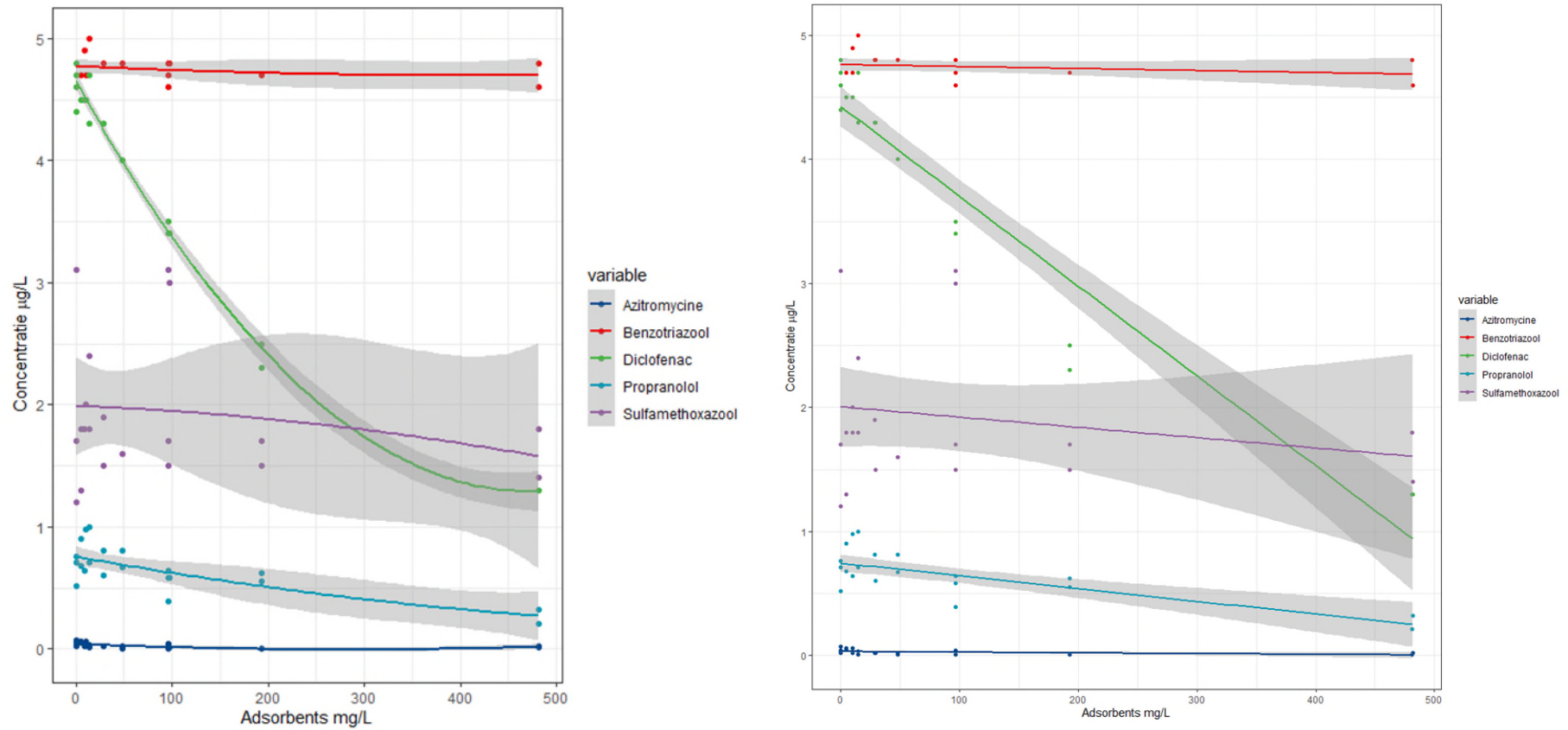
8 Resultaten Laboratoriumstudies aan afvalwater

8.1 Simpelveld RWZI Nereda effluent

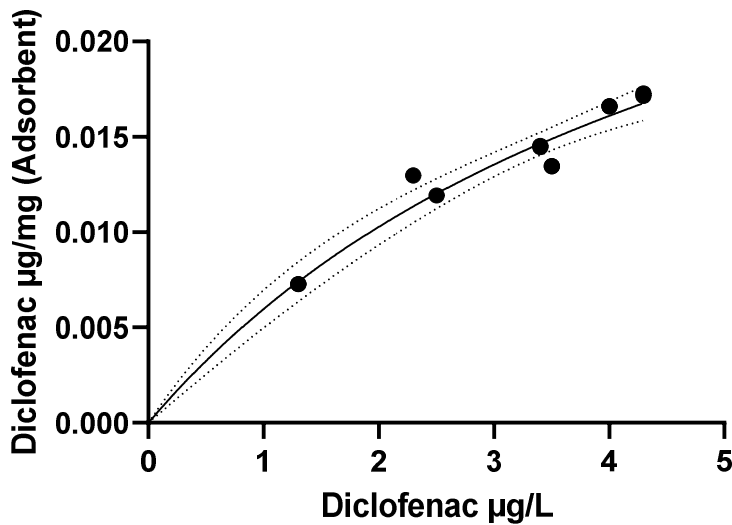
Zoals beschreven in paragraaf 5.1, zijn de experimenten met Nereda effluent uitgevoerd met een mengsel adsorbentia dat bestond uit 50 % Ankerfume M25 (9 μm) gemodificeerd 2 % silaan C en 50 % M25 gemodificeerd met 2 % silaan PS. Dit mengsel is ook gebruikt in de IBA-experimenten uit hoofdstuk 7.

Om er zeker van te kunnen zijn dat de te meten geneesmiddelen in meetbare concentraties zouden voorkomen, is een mengsel van azithromycine, benzotriazool, diclofeanc, propranolol en sulfamethoxazool aan het effluent toegevoegd.

In Figuur 20 is het verloop van de concentratie aan doelstoffen weergegeven in relatie met de hoeveelheid gedoseerde adsorbens. De grafieken waarbij de concentratie versus het gehalte adsorbens is uitgezet zijn zowel logaritmisch (linker grafiek) als lineair (rechter grafiek) gefit. Een adsorptie-isotherm hoort eigenlijk logaritmisch te worden uitgezet, maar dan is het lastiger om vast te stellen of er inderdaad geen significant verband bestaat tussen adsorbensdosis en concentratie. In Figuur 21 is de adsorptie-isotherm voor diclofenac weergegeven.



Figuur 20: Verloop van de concentratie aan doelstoffen in relatie tot de hoeveelheid gedoseerde adsorbens met het Nereda water van Simpelveld. Links met een logaritmische fit, rechts met een lineaire fit. De gestippelde lijnen geven de betrouwbaarheidsintervallen aan.



Figuur 21: adsorptie-isotherm voor diclofenac. De gestippelde lijnen geven de betrouwbaarheidsintervallen aan.

Uit Figuur 20 en Figuur 21 blijkt dat er vooral adsorptie plaatsvindt van diclofenac en in mindere mate van propranolol. Deze twee concentraties nemen af met polynomen van de tweede graad. De R^2 van diclofenac en propranolol zijn respectievelijk 0.99 en 0.56. Een lineaire trendanalyse laat zien dat er een significante afname van de concentratie plaatsvindt omdat de helling van de trendlijn afwijkt van nul ($p < 0.05$). Ook is de afname duidelijk (diclofenac circa 75% en propranolol circa 50%). De stoffen azitromycine, benzotriazool en sulfamethoxazool adsorbeerden niet aan het adsorbens. Mogelijk dat de hoeveelheid gedoseerde doelstoffen en/of de matrix van het water invloed heeft gehad op de adsorptie. Uit de IBA-experimenten in hoofdstuk 0 was immers gebleken dat deze geneesmiddelen ook met deze adsorbentia verwijderd kunnen worden. In het geval van het Nereda-effluent waren waarschijnlijk echter meerdere componenten aanwezig, die mogelijk ook geadsorbeerd zijn, maar die niet geanalyseerd zijn. Hierbij moet worden opgemerkt dat de beide typen adsorbentia ook niet speciaal voor deze geneesmiddelen ontworpen waren.

Tabel 8: Significantie van de afwijking

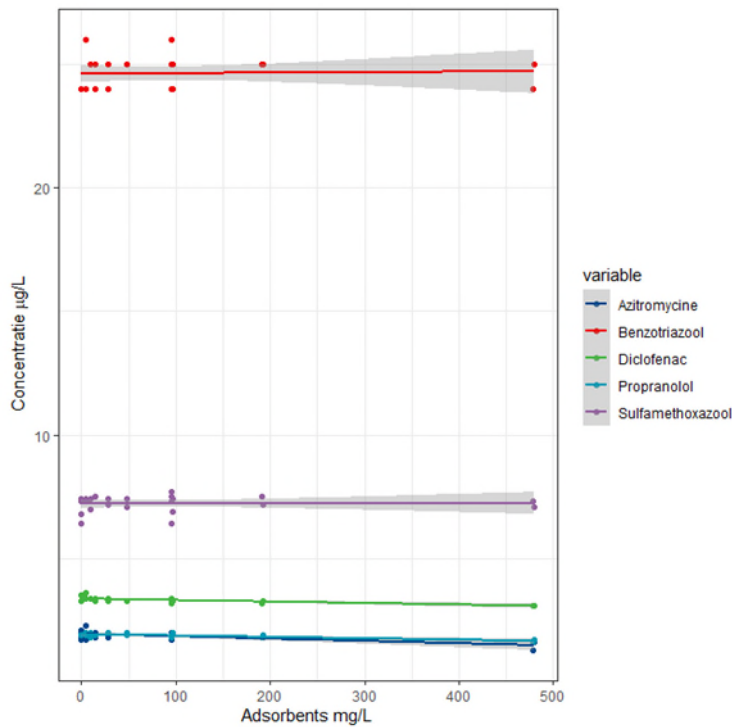
Compound	Slope	SE	P_value
Azitromycine	0.000	0.000	0.067
Benzotriazool	0.000	0.000	0.296
Diclofenac	-0.007	0.000	0.000
Propranolol	-0.001	0.000	0.000
Sulfamethoxazool	-0.001	0.001	0.393

8.2 Afvalwater ziekenhuis Groningen

Zoals beschreven in paragraaf 5.1, zijn de experimenten met het ziekenhuisafvalwater eveneens uitgevoerd met een mengsel adsorbentia dat bestond uit 50 % Ankerfume M25 (9 μm) gemodificeerd 2 % silaan C en 50 % M25 gemodificeerd met 2 % silaan PS. Dit mengsel is ook gebruikt in de IBA-experimenten uit hoofdstuk 7, en de experimenten met Nereda-effluent uit de vorige paragraaf (paragraaf 8.1).

Om er zeker van te kunnen zijn dat de te meten geneesmiddelen in meetbare concentraties zouden voorkomen, is een mengsel van azithromycine, benzotriazool, diclofenac, propranolol en sulfamethoxazool aan het afvalwater toegevoegd.

In Figuur 22 is het verloop van de concentratie aan doelstoffen weergegeven in relatie met de hoeveelheid gedoseerde adsorbens.



Figuur 22: Verloop van de concentratie aan doelstoffen in relatie tot de hoeveelheid gedoseerde adsorbens met het afvalwater van het ziekenhuis van Groningen

Tabel 9: statistische analyse adsorptiedata

Compound	Slope	SE	P_value
Azitromycine	-0.001	0.000	0.000
Benzotriazol	0.000	0.001	0.843
Diclofenac	-0.001	0.000	0.000
Propranolol	-0.001	0.000	0.000
Sulfamethoxazool	0.000	0.001	0.910

Uit Figuur 22 blijkt dat er geen adsorptie is waargenomen van alle gedoseerde doelstoffen. Voor drie verbindingen is de helling van de trendlijn wel significant kleiner dan nul ($p < 0.05$), maar gezien de absolute afname van de concentratie kan worden geconcludeerd dat in deze concentratie range geen noemenswaardige afname te zien is. Een mogelijke verklaring voor de lage adsorptie dat de matrix van het afvalwater de adsorptie gaat belemmeren, of dat er andere, niet geanalyseerde, componenten aanwezig waren, die ook of beter geadsorbeerd werden.

9 Vergelijking met twee soorten actieve kool

9.1 Doel van adsorptie-experimenten met actieve kool

Sibelco beschikt inmiddels over een fabriek die actieve kool kan maken (Act&Sorb). Volgens Sibelco is het met deze kool mogelijk de poriegrootteverdeling af te stemmen op de te verwijderen microverontreinigingen. Sibelco was erg geïnteresseerd in een vergelijking tussen de CatchAmed materialen en hun actieve kool. In dit onderzoek is gekozen voor CatchAmed, met een specifieke interactie tussen adsorbensoppervlak en OMV, omdat een dergelijke interactie geen concurrentie te duchten heeft van het alom aanwezige NOM. Maar wellicht is dit laatste probleem ook te omzeilen door de poriegrootteverdeling van de kool aan te passen. In dit hoofdstuk worden experimenten beschreven, waarin adsorptie-isothermen zijn bepaald voor het mengsel CatchAmed (dat in de vorige hoofdstukken 7 en 8 is gebruikt, met 50 % silaan C-gemodificeerd M25 (9 μm) en 50 % PS-gemodificeerd M25), en het adsorbens uit het vorige TKI-onderzoek (M25 (50 μm) gemodificeerd met 15 % silaan C). Deze worden vergeleken met de actieve kool van Sibelco (Act&Sorb) en met een in de drinkwaterwereld gebruikelijk type actieve kool (Pulsorb). De adsorptie-isothermen zijn bepaald in drinkwater, Nereda-effluent, en kunstmatige urine.

9.2 Resultaten

Zover mogelijk werden Langmuir isothermen bepaald en de maximale adsorptie (C_{max}) en de evenwichtsconstante (K) bepaald (zie Tabel 22 en Tabel 23). De Langmuir isothermen worden geaccepteerd als de p-waarde kleiner dan 0.05 is voor de berekende C_{max} waarde. In totaal konden voor 60 combinaties van adsorbens, matrix en stof Langmuir isothermen worden bepaald uit een totaal van 192 mogelijke combinaties (Tabel 10). In de andere gevallen was de onzekerheid groter. Dit is of wel een gevolg van te weinig adsorptie, waardoor geen isotherm kon worden berekend, ofwel een gevolg van juist heel goede adsorptie. In dat laatste geval kon geen isotherm worden bepaald, omdat al met de kleinste hoeveelheid toegevoegd adsorptiemateriaal de opgeloste stoffen tot onder de rapportagegrens verwijderd werden. In dit geval is minimale maximale adsorptie ($\text{min}C_{\text{max}}$) bepaald. Zoals de naam laat vermoeden is dit de minimale concentratie die op het adsorptiemateriaal zou kunnen adsorberen. De resultaten in tabellen zijn weergegeven in Bijlage IV. De bijbehorende grafieken voor C_{max} zijn weergegeven in Figuur 23. Hierbij is telkens per component gekeken hoe de verschillende adsorbentia presteren. Indien C_{max} niet bepaald kon worden is de minimale C_{max} weergegeven in de vorm van een gearceerde balk. Dat betekent dus dat de werkelijke C_{max} hoger kan zijn geweest dan wat hier is aangegeven.

Het is opmerkelijk dat de twee actieve kooltypen de beste prestaties leveren. Voor deze koolstoffen kunnen de meeste Langmuir-isothermen worden vastgesteld. In zowel drinkwater als kunstmatige urine adsorberen zij de meeste stoffen zo sterk, dat het onmogelijk is isothermen te bepalen. Het verschil in prestatie tussen de twee actieve kolen is echter minimaal, met slechts drie uitzonderingen waarin hun prestaties enigszins verschillen, maar deze verschillen zijn niet significant. Opvallend is ook dat adsorbens 15C, dat eerder een hoge affiniteit voor diclofenac vertoonde, nu een lagere adsorptiecapaciteit toont. De reden hiervoor is onduidelijk, maar een mogelijke verklaring zou de afbraak van het materiaal kunnen zijn, aangezien het gebruikte materiaal al zeker zes jaar oud is. Dit zou er dan op wijzen dat deze adsorbentia niet eendeloos houdbaar zijn.

Het mengsel van dragermateriaal met silaan C en met silaan PS geeft duidelijk veel minder goede resultaten dan actieve kool. Dit wordt echter veroorzaakt door de lage modificatiegraad van 2 %. Om een effectieve adsorptie te bewerkstelligen, is een hogere modificatiegraad nodig.

Tabel 10: Hoeveelheid Langmuir isothermen per adsorbens en totale hoeveelheid experimenten in haakjes.

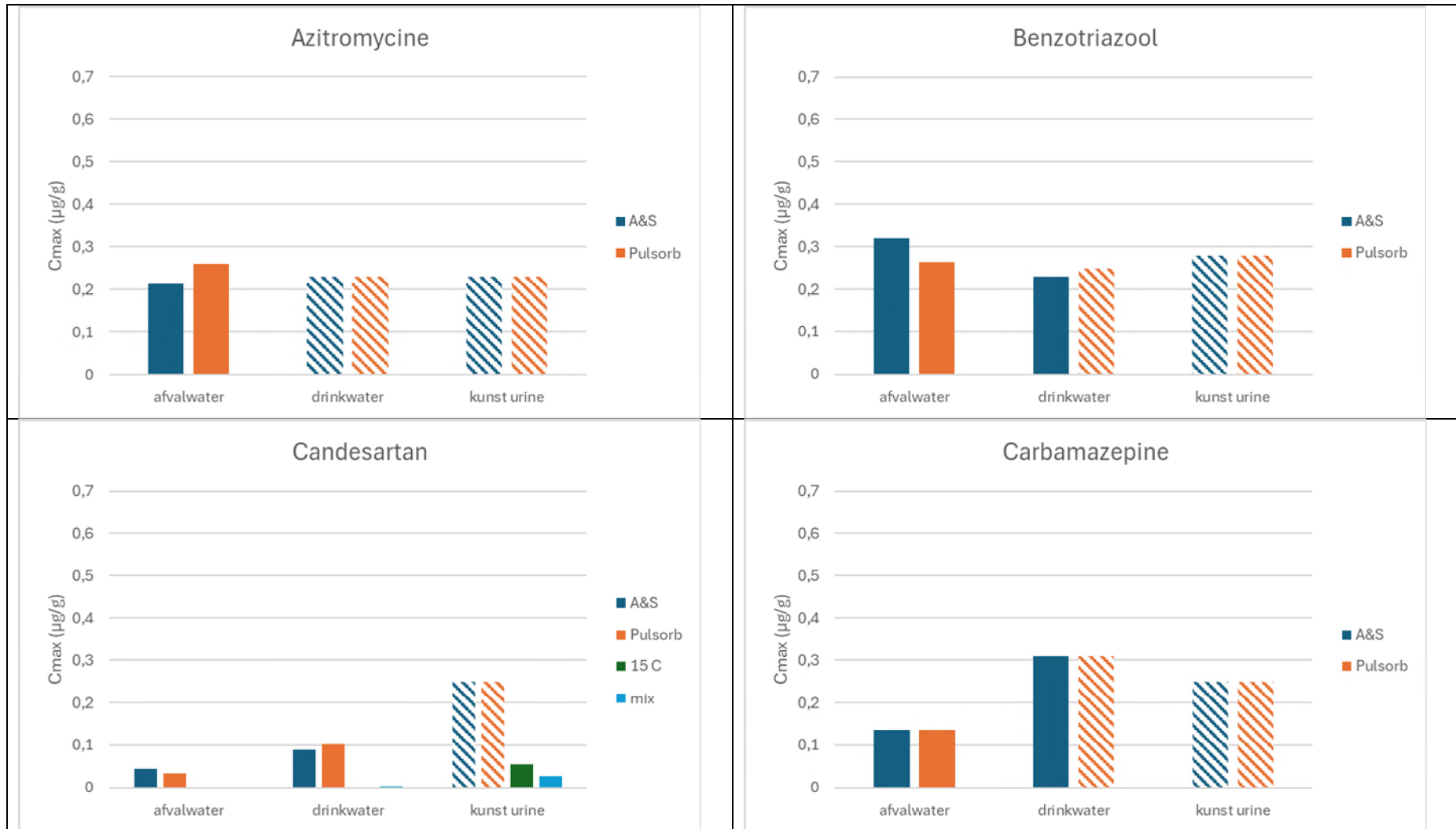
Adsorbens	Hoeveelheid Langmuir isothermen per adsorbens
15 C	2 (48)
Act-Sorb	26 (48)
Mix	8 (48)
Pulsorb	24 (48)

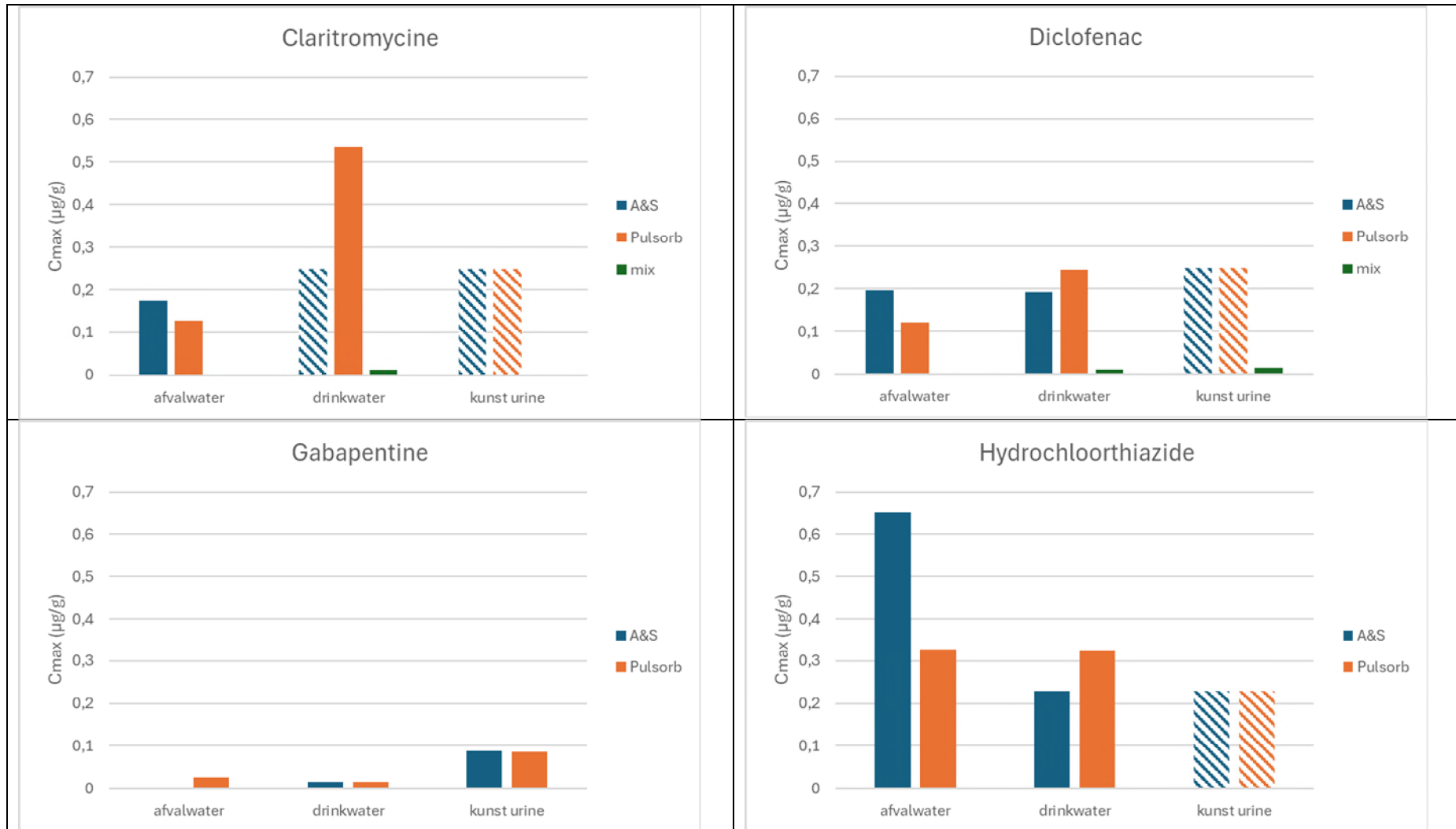
Tabel 11: Cmax-waarden ($\mu\text{g/g}$) van drie significant³ verschillende experimenten met de actieve kolen.

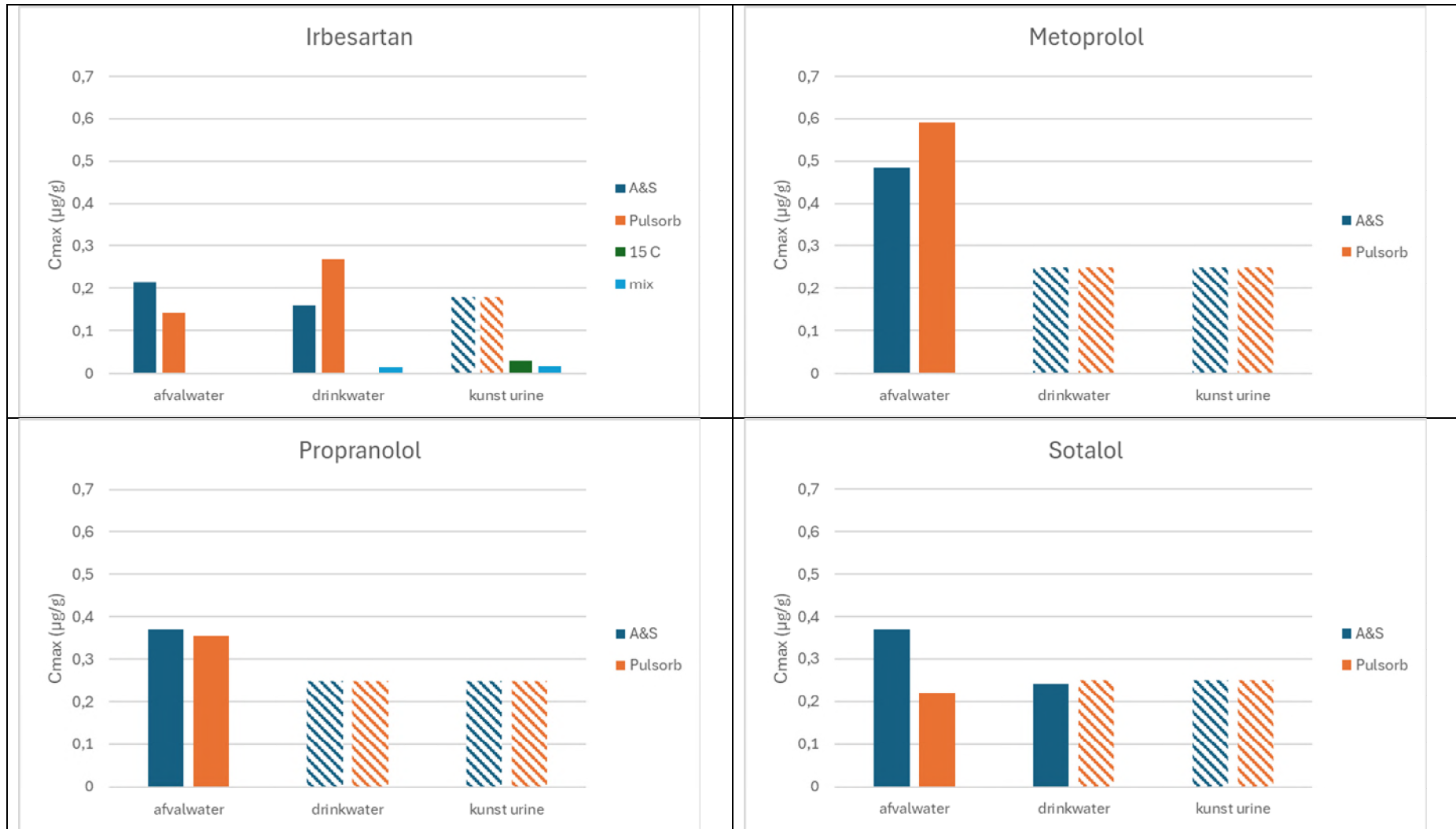
matrix	variable	Actorb	Pulsorb	Z_score ^{*)}	significant
afvalwater	Candesartan	0.044	0.033	-3.7	TRUE
afvalwater	Hydrochloorthiazide	0.653	0.328	2.1	TRUE
afvalwater	Sulfamethoxazool	0.039	0.022	2.1	TRUE

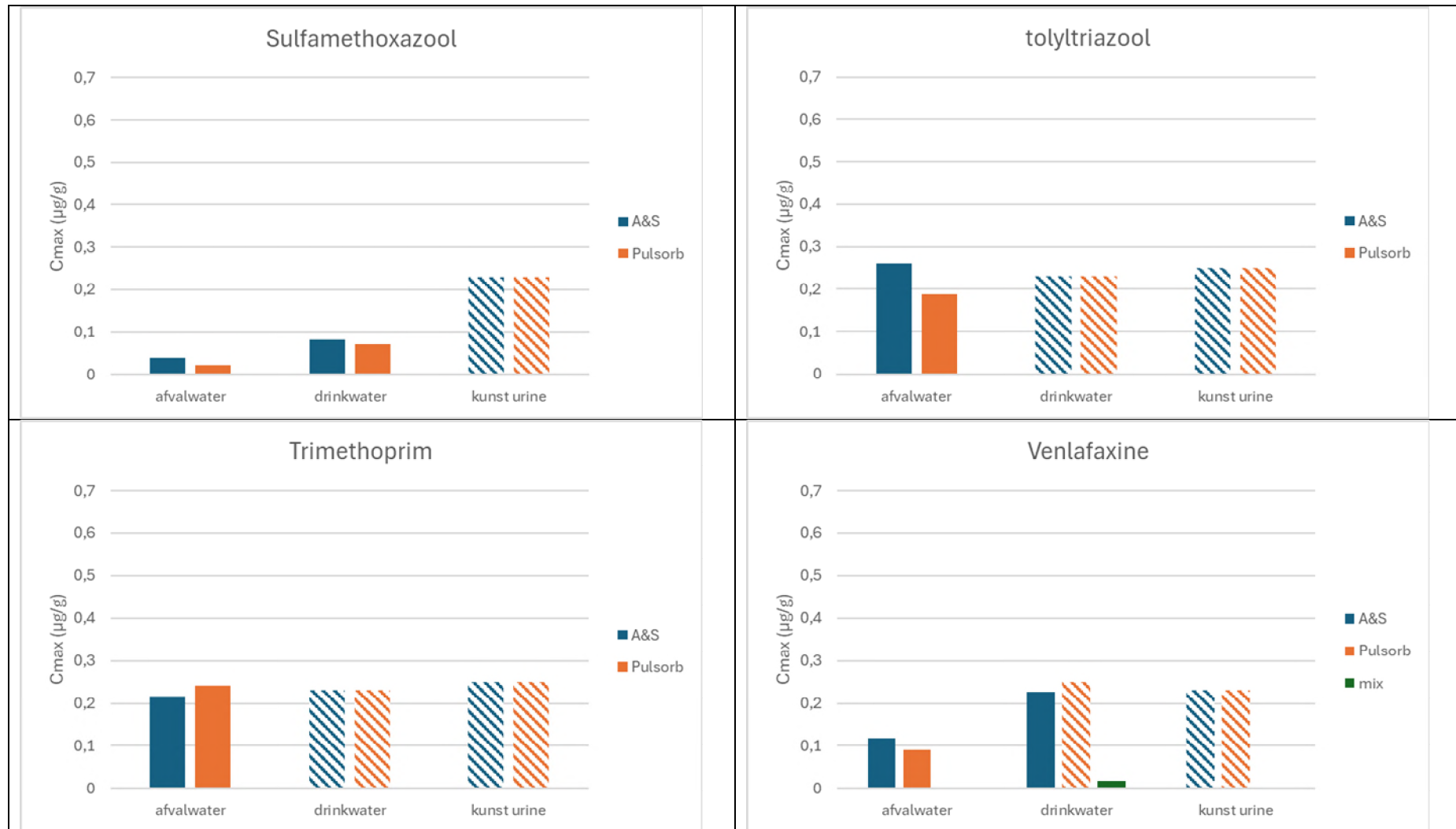
*) De Z-score geeft aan hoe groot de afwijking van het gemiddelde is (hoeveel standaarddeviaties afwijking ten opzichte van het gemiddelde).

³ Significant verschillend wil hier zeggen dat statistisch significante verschillen konden worden aangetoond. Bij de andere experimenten c.q. doelstoffen bleek dit niet het geval te zijn.









Figuur 23: Cmax voor de verschillende gidsstoffen met twee typen actieve kool (Act&Sorb (A&C) en Pulsorb), Ankerfume M25 met 15 % C (15 C), en de mix van 2 % PS en 2 % C (twee verschillende adsorbentia, 1:1 gemengd). Gearceerde balkjes geven de minimale Cmax aan. In die gevallen kon de echte Cmax uit de data niet bepaald worden, en kon hooguit worden vastgesteld dat dit de minimale adsorptiecapaciteit zou zijn. Metingen gedaan in gezuiverd afvalwater (Nereda-effluent), drinkwater (Nieuwegein) en kunstmatige urine.

Aangezien beide soorten actieve kool vergelijkbare resultaten toonden, is voor één type kool (Pulsorb) onderzocht of er een lineaire correlatie bestaat tussen verschillende chemische parameters en de maximale concentratie (C_{max}), zoals weergegeven in Tabel 12. Uit deze tabel en de figuren in Bijlage VI blijkt dat er enkel een lichte positieve correlatie is tussen de lading bij verschillende pH-waarden en C_{max} . Voor de overige parameters is er geen duidelijke lineaire correlatie waarneembaar. De twee pH-waarden zijn gekozen omdat dit gebruikelijke pH-waarden zijn van drinkwater (7.4) en afvalwater of urine (8.0).

Tabel 12: Correlatie tussen C_{max} en verschillende chemische parameters voor Pulsorb.

Parameter	Correlation_with_Cmax
Molecular_Weight	-0.06
Number_of_Atoms	-0.01
pH = 7.4	0.55
pH = 8.0	0.54
TPSA	-0.08
TPSA2	-0.08
XlogP	-0.33
XlogP2	-0.09
AlogP	-0.30
Number_of_Bonds	-0.03
HDonor	0.16
HAccept	0.00
RotBond	0.16
Defsp2	n.c
S	0.12
F	n.c.
O	0.06
N	0.14
Cl	0.00

10 Theoretische beschouwing van toepassing van affiniteitsadsorptie op een RWZI

10.1 Introductie

Hoewel affiniteitsadsorptie in eerste instantie is ontwikkeld voor decentrale toepassingen (in het toilet), is het ook interessant te onderzoeken in hoeverre deze adsorbentia zouden kunnen worden toegepast in een RWZI, om geneesmiddelen uit het water te verwijderen. In dit hoofdstuk wordt verkend of en op welke manier een nieuwe rioolwaterzuiveringstechniek affiniteitsadsorptie efficiënter kan zijn dan de bewezen techniek, namelijk actieve kooldosering in het actiefslibstelsysteem (PACAS), wat betreft de kosten, het verwijderingsrendement en milieu-impact. De afkorting PACAS komt uit het Engels: Powdered Activated Carbon in Activated Sludge. Actieve kooldosering en affiniteitsadsorptie zijn beiden technieken gebaseerd op adsorbentia, dat wil zeggen materialen die microverontreiniging kunnen adsorberen. Om van toegevoegde waarde te zijn zal affiniteitsadsorptie hoger moeten scoren wat betreft verwijderingsrendement en lager op milieu-impact dan PACAS, en betaalbaar moeten zijn. Daarom wordt de adsorptiecapaciteit van CatchAmed vergeleken met het verwijderingsrendement en milieu-impact van PACAS (Berkhof et al. 2018, Vergnes et al. 2020).

De gegevens over actieve kooldosering aan actiefslib zijn afkomstig uit proeven gedaan door Waterschapsbedrijf Limburg (WBL) bij de rioolwaterzuiveringsinstallatie (RWZI) Simpelveld en bestaande studies van STOWA en KWR (Berkhof et al. 2018, Hofman-Caris and Brand 2019, Vergnes et al. 2020, van den Bulk et al. 2021, Hofman-Caris et al. 2022). Actieve kool verwijdert naast microverontreinigingen ook (andere) organische stoffen; daarom is relatief veel actieve kool nodig om microverontreinigingen te verwijderen. Actieve kool uit steenkool is een eindige (fossiele) grondstof en heeft een hoge CO₂-footprint. Bij dosering aan actiefslib wordt actieve kool met het slib afgevoerd en uiteindelijk verbrand. De actieve kool kan, eenmaal toegediend aan het actiefslib, niet hergebruikt worden.

Affiniteitsadsorptie houdt in dat verschillende typen van een oppervlaktemodificatie (zoals silanen) op draagmateriaal zand worden gezet. Silaan werkt als een adsorberend materiaal waaraan medicijnresten en andere microverontreinigingen specifiek hechten, dat wil zeggen dat verschillende typen silaan specifieke functionele medicijn groepen aan zich binden. Alle geneesmiddelen hebben in hun moleculaire structuur bepaalde functionele groepen die per categorie doorgaans overeenkomen. Silaan bindt dus specifieke groepen medicijnresten met een overeenkomstige moleculaire structuur; hierdoor is de verwachting dat natuurlijk of effluent organisch materiaal niet of nauwelijks aan silaan bindt. Affiniteitsadsorptie is efficiënter in dat opzicht, er is naar verwachting minder adsorbens nodig.

Om medicijnresten te verwijderen zijn drie typen adsorbentia nodig: een adsorbens voor negatief geladen verbindingen (zoals diclofenac en aanverwante stoffen), een adsorbens voor positief geladen stoffen (als metoprolol en aanverwante stoffen), en een adsorbens voor ongeladen aromatische verbindingen (zoals carbamazepine en aanverwante stoffen). Op dit moment kunnen twee van de drie categorieën medicijnresten verwijderd worden met affiniteitsadsorptie: negatief geladen geneesmiddelen als diclofenac, en aromatische geneesmiddelen (dit adsorbens bleek ook goed te werken voor positief geladen componenten met een aromatische ring in hun structuur). Voor andere categorieën geneesmiddelen wordt nog adsorptiemateriaal ontwikkeld.

Het doel is dat de nieuwe techniek affiniteitsadsorptie een bijdrage levert aan het zuiveren van medicijnresten uit afvalwater. Jaarlijks komt er via het effluent van de rioolwaterzuiveringen 190 ton medicijnresten in sloten, meren en rivieren (Moermond et al. 2020). De rioolwaterzuivering zuivert een slechts een deel van de medicijnresten uit het rioolwater. Drinkwaterbedrijven zetten extra zuiveringsstappen in om medicijnresten te verwijderen, om ervoor te zorgen dat de drinkwaterkwaliteit goed blijft. De medicijnresten hebben in de concentraties waarin ze aanwezig

zijn een negatief effect op het leven in het water. Voorbeelden hiervan zijn weefselschade bij vissen, geslachtsverandering bij vissen en verminderde voortplanting (Vethaak et al. 2002, Tyler and Jobling 2008, Tyler et al. 2008, Harth et al. 2018). Antibioticaresistentie is een zorg, omdat ook antibiotica-resten in het water terecht komen (Consortium antibiotica en medicijnresten uit water 2021).

10.2 Aanpak theoretische beschouwing

Op RWZI Simpelveld zijn tussen 2020 en 2022 proeven gedaan met PACAS in de Nereda installatie (de Man et al. 2020). Deze RWZI heeft een capaciteit van 12.000 i.e. (inwonerequivalenten) en een gemiddeld debiet van 3.500 m³/dag. De installatie is verdeeld in twee straten, aan één van de twee straten is de actieve kool toegevoegd. De andere straat diende ter referentie. Het doel was om het verwijderingsrendement van medicijnresten van 30-35% te verhogen tot 70-80%. In totaal zijn twee typen kool getest op praktijkschaal (fossiele kool : Chemviron Pulsorb WP 235, duurzame kool : op basis van dennehout: Chemviron Acticarbone 2SW) en drie op labschaal : Chemviron Pulsorb WP 235, Chemviron Acticarbone 2SW en Act&Sorb).

De uitkomsten van deze proeven worden in deze studie uiteengezet en geëxtrapoleerd door middel van een rekenmodel om een idee te krijgen op welke manier affiniteitsadsorptie een volwaardig of zelfs voordeliger alternatief voor actieve kool zou kunnen zijn, qua kosten, verwijderingsrendement en milieu-impact. Daarnaast zijn uitkomsten van recente STOWA en KWR onderzoeken samengevat om een completer beeld te geven (Berkhof et al. 2018, Hofman-Caris and Brand 2019, Vergnes et al. 2020, van den Bulk et al. 2021).

10.3 Kosten

10.3.1 Kosten actieve kooldosering (PACAS) in Simpelveld

Investeringskosten bij full-scale toepassing

De initiële investering in de opslag- en doseerinstallatie voor poederkool wordt geschat op €1.250.000 (+/- 30%). Deze investering wordt afgeschreven in 15 jaar. De jaarlijkse kapitaallasten zijn (afschrijving en rente) ca. €102.083.

Bedrijfskosten per jaar

In Tabel 13 wordt een overzicht gegeven van de bedrijfskosten per jaar bij toepassing van poederkool in Simpelveld.

Tabel 13: bedrijfskosten actieve kooldosering in Simpelveld ds = droge stof

Kostenpost	Eenheidsprijs	Bedrag (afgerond)
Onderhoud	Aanname	€15.000
Elektriciteit	19351 kWh/j 0,16 €/kWh	€3096
Personeel	0,15 FTE 60.000 €/FTE	€9000
Drinkwater voor toediening	4000 m ³ 2 €/m ³	€8000
Poederkool	3500 m ³ /d 19 ton ds 6 €/kg, 15 g/m ³	€120.000
Verwerking extra slib	20 ton ds/j 600 €/ton ds	€12.000
TOTAAL		€165.000

Som investeringskosten en bedrijfskosten

Het totaal van kapitaallasten (=initiële investering / 15 jaar en rentekosten) en bedrijfskosten is afgerond 270.000 euro/j. De RWZI Simpelveld behandelt 3.500 m³ per dag. De jaarlijkse hoeveelheid afvalwater is dus 3.500 m³ x 365 = 1.277.500 m³/j. Per m³ behandeld afvalwater zijn de kosten €0,21.

10.3.2 Rekenoefening affiniteitsadsorptie

Het verwijderingsrendement van het materiaal ontwikkeld door Sibelco en KWR is afhankelijk van het gehalte aan silaan (in gewichtsprocenten) op de zandkorrels. Als het percentage silaan toeneemt neemt het verwijderingsrendement eveneens toe, maar stijgen de kosten per kg adsorbens ook.

Hieronder is een gevoeligheidsanalyse gedaan waarbij het verwijderingsrendement van het ontwikkelde adsorbens stijgt ten opzichte van actieve kool. Hoe effectiever medicijnresten verwijderd worden, hoe meer het materiaal per kg mag kosten, om toch nog een voordeliger alternatief ten opzichte van actieve kool te zijn. De huidige prijs van actieve kool gebruikt in Simpelveld is €6 per kg. Een paar jaar geleden was de prijs echter rond de €3 per kg, dus er kunnen significante prijsschommelingen optreden. Het is de verwachting dat de prijs van actieve kool voorlopig hoog blijft vanwege beperkte beschikbaarheid. De rekenoefening is daarom uitgevoerd met de huidige prijs, €6, en met €9, om te zien of een dergelijke kostenstijging voor actieve kool het beeld zou doen kantelen. Het is de verwachting dat actieve koolsoorten van niet-fossiele oorsprong op de markt zullen komen. Als deze trend doorzet kan extra aanbod in de toekomst de prijs drukken.

Voor de waterschappen is het een voordeel om met relatief weinig materiaal veel medicijnresten te verwijderen. Hoe minder materiaal, hoe minder slibproductie. Slib moet vaak vervoerd worden voor verwerking. Slib verwerken heeft een prijskaartje, namelijk €0,63/kg.

In Tabel 14 worden de maximale kosten per kg ontwikkeld adsorbens vergeleken met die van poederkool, gebaseerd op het prijspeil in 2022. Aangezien voorzien wordt dat die kosten in de toekomst zullen stijgen, is dat effect in Tabel 15 uitgewerkt.

Tabel 14: Rekenoefening maximale kosten per kg ontwikkelde adsorbens met fossiele kool als referentie prijspeil 2022

Verwijderingsrendement affiniteitsadsorptie	Prijs kg actieve kool in 2022	Maximale prijs kg affiniteitsadsorptie
Even effectief als actieve kool	€6	< €6
2x zo effectief als actieve kool	€6	< €12
3x zo effectief als actieve kool	€6	< €18
4x zo effectief als actieve kool	€6	< €24

Tabel 15: Rekenoefening maximale kosten per kg ontwikkelde adsorbens bij toekomstige stijging prijzen actieve kool

Verwijderingsrendement affiniteitsadsorptie	Prijs kg actieve kool	Maximale prijs kg affiniteitsadsorptie
Even effectief als actieve kool	€9	< €9
2x zo effectief als actieve kool	€9	< €18
3x zo effectief als actieve kool	€9	< €27
4x zo effectief als actieve kool	€9	< €36

10.4 Verwijderingsrendement van diclofenac

Op dit moment is vooral het verwijderingsrendement van diclofenac bekend van CatchAmed. Daarom wordt in dit hoofdstuk het verwijderingsrendement van diclofenac door CatchaMed vergeleken met het verwijderingsrendement door actieve kool. Andere gidsstoffen zijn buiten beschouwing gelaten. De data geven een indruk van het verwijderingsrendement van respectievelijk actieve kool en CatchAmed op basis van laboratoriumtesten. Het verwijderingsrendement in het laboratorium is vaak hoger dan in de praktijk.

10.4.1 Verwijdering diclofenac door RWZI Simpelveld

In Simpelveld werd 1,2 µg/l diclofenac aangetroffen in het influent. Analyses van het verwijderingsrendement van de referentiestraat wezen uit dat 0,2 µg/l verwijderd werd door conventionele biologische zuivering. Door 15 mg/l actieve kool te doseren werd aanvullend 0,4 µg/l diclofenac verwijderd. In totaal werd dus 0,6 µg/l diclofenac verwijderd. Het totaal verwijderingsrendement van diclofenac in deze proef was rond de 50%.

10.4.2 Duurzame alternatieven

Duurzame alternatieven voor actieve kool uit steenkool zijn op de markt, maar nog niet full-scale ingezet op de RWZI. Bulk et al. (2021) hebben testen gedaan in het laboratorium. Een belangrijke uitkomst van deze testen is dat er duurzame alternatieven zijn met een vergelijkbaar of zelfs hoger verwijderingsrendement dan actieve kool uit steenkool, zie Tabel 16. Bij de laboratoriumtesten is voor een relatief hoge dosering gekozen, namelijk 20 mg/l. De standaarddosering is 15 mg/l. Er is voor deze relatief hoge dosering gekozen omdat voor (tenminste) een aantal kolen een lager rendement werd verwacht dan de referentiekool. De onderzoekers wilden weten of deze stoffen bij hogere dosering voldoende verwijderingsrendement hebben.

Tabel 16: Gemiddelde verwijdering bij dosering van 20 mg PAK/l (alternatieve koolsoorten) in het laboratorium (Bulk et al., 2021)

Poederkool	Grondstof	Gemiddeld rendement 19 stoffen (gidsstoffen en kandidaatstoffen)	Gemiddeld rendement 11 gidsstoffen
Referentie: Pulsorb WB 235	Steenkool Blend	86%	93%
Act&Sorb product	MDF afvalhout	90%	95%
PAK C 1000 C	Kokosnootschil	77%	84%
MAR-300	hernieuwbaar	82%	89%
Acticarbhone 2SW	Marine dennenhout	87%	94%
Organosorb 200-1-WB	Hout	63%	72%
Aquasorb G9	Hout	84%	90%
Oxpure 325W-12	Hout	90%	96%
PYREG kool	Steenvrucht pitten	75%	83%

Duurzame kolen scoren ook goed in de verwijdering van diclofenac, zie Tabel 17, vijf duurzame poederkoolsoorten hebben een verwijderingsrendement boven de 80%.

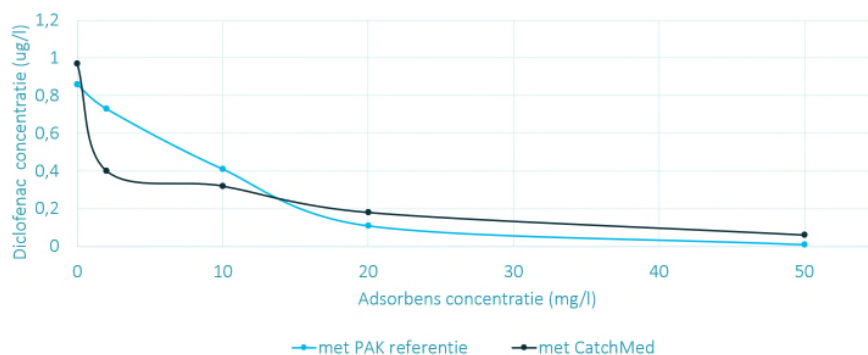
Tabel 17: (Indicator)gidsstoffen met de grootste variatie in verwijderingsrendement (%) (van den Bulk et al. 2021)

	Azithro- mycine	Cande- sartan	Carba- mazepine	Clarithro- mycine	diclofenac	furosemide	Hydrochlor- thiazide	ibesartan	sotalol	Sulfa- methoxazool
Blanco zonder PAC	4	3	1	4	4	-1	6	10	-6	-6
Referentie	98	32	100	100	87	100	100	74	96	44
Act&Sorb FibreCarb®	100	53	100	100	95	100	100	90	98	63
CarboTech PAK C 1000 C	68	13	98	36	70	100	100	35	97	27
Carbon activated Europe SMP 1436 MAR 300	93	21	98	76	87	100	100	61	96	27
Chemviron Acticarbon 2SW	100	45	98	100	87	94	100	90	98	50
Desotec Organosorb 200-1 WB	54	8	82	36	35	41	82	23	83	-2
Jacobi Aquasorb G9	100	35	97	100	81	78	95	81	97	28
Puragen OxPure	100	47	100	100	99	100	100	95	99	61
PYREG	95	18	89	84	55	56	83	49	92	18
Geactiveerd zeefgoed Wilp	71	5	47	60	22	11	42	27	42	-1

10.5 Affiniteitsadsorptie

10.5.1 Verwijderingsrendement van diclofenac CatchAmed type 1 – 15 % silaan

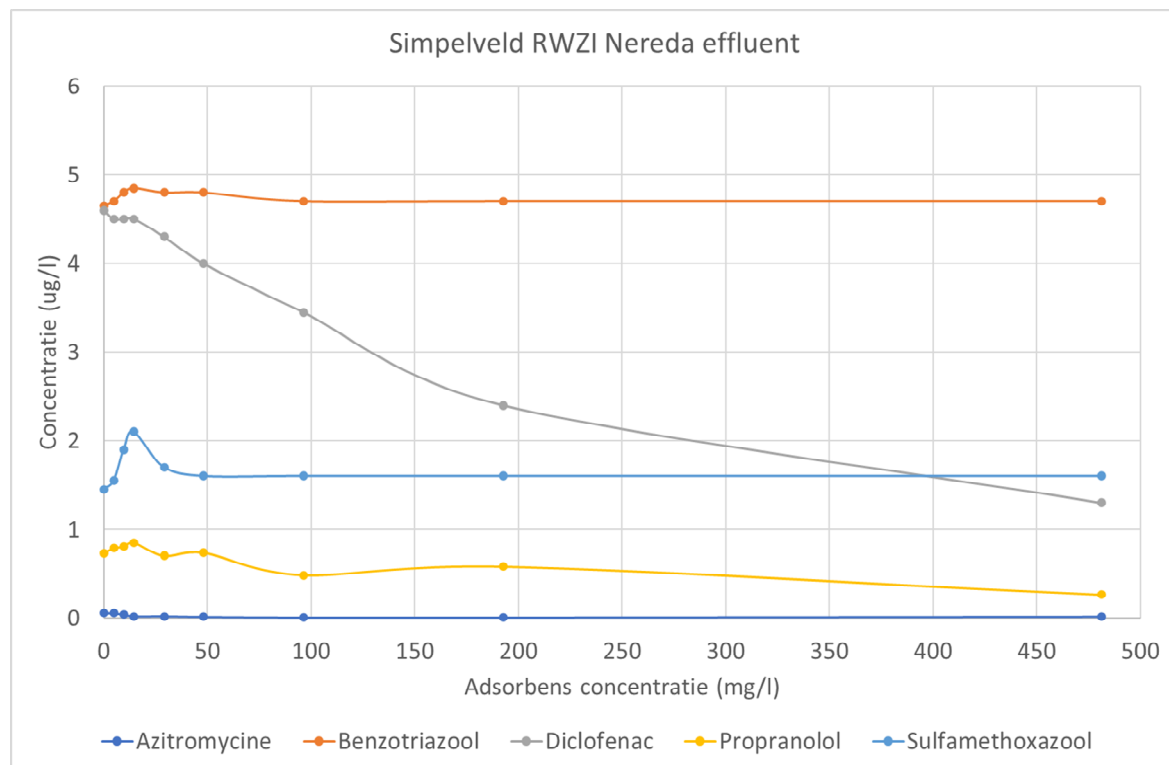
In 2019 zijn er testen gedaan met effluent in het laboratorium van RWZI Simpelveld (Frijns 2021). De testen uitgevoerd met CatchAmed gemodificeerd met 15% silaan laten zien dat er heel weinig CatchAmed gedoseerd hoeft te worden om hetzelfde verwijderingsrendement te halen als actieve (op steenkool gebaseerde) kool, zie Figuur 24. Slechts 2,5 mg/l CatchAmed is nodig om de concentratie diclofenac te reduceren tot 0,4 $\mu\text{g/l}$, terwijl er 10 mg/l actieve kool nodig is om dezelfde concentratie diclofenac te halen! CatchAmed type 1 is vier maal effectiever dan PACAS, wat betekent dat de prijs per kg. CatchAmed type vier maal hoger kan zijn dan actieve kool volgens deze laboratoriumtesten.



Figuur 24: Verwijderingsrendement diclofenac door Catchmed type 1(15% silaan) en actieve kool in laboratoriumtest

10.5.2 Verwijderingsrendement van diclofenac CatchAmed type 2 2 % silaan

Sibelco heeft naast CatchAmed type 1 ook een adsorbens gemaakt met 2% silaan. We refereren naar het adsorbens met 2% silaan als CatchAmed type 2 (zie paragraaf 9.2). De testen met CatchAmed type 2 laten zien dat dit product veel minder effectief is dan CatchAmed type 1. Hoewel er geen directe vergelijking is gemaakt met actieve kool, lijkt het erop dat CatchAmed type 2 geen voordelen heeft ten opzichte van PACAS, omdat er heel veel CatchAmed moet worden gedoseerd om een gunstig verwijderingsrendement te halen (Figuur 25). Dit verhoogt ook de slibproductie, wat ongunstig is voor de waterschappen omdat slibverwerking niet gratis is. Vervolgonderzoek is nodig naar het percentage silaan op zandkorrels dat economisch is en diclofenac effectief verwijdert, effectiever dan PACAS. CatchAmed type 2 verwijdert ook de andere gidsstoffen onvoldoende.



Figuur 25: Verwijderingsrendement van diclofenac (grijze lijn) met CatchAmed type 2

10.6 Milieu-impact

10.6.1 Parameters voor het inschatten van de milieu-impact van actieve kool

STOWA (2023) noemt drie parameters belangrijk voor het beoordelen van de milieu-impact van de dosering van actieve kool aan het actiefslib:

1. De grondstof;
2. Het productieproces en de activatie van de actieve kool;
3. Het transport;

Daarnaast is *het doseerniveau* van belang; hoeveel van de grondstof is er nodig om de gewenste verwijdering te halen.

Actieve kool moet worden gewonnen. De eerste actieve kooltypen op de markt die grootschalig werden toegepast zijn soorten van fossiele oorsprong, namelijk steenkool. Deze grondstoffen zijn eindig. Inmiddels zijn er ook actieve kool soorten op de markt van o.a. (rest)hout, MDF en kokoschillen; hier meer over in paragraaf 10.5.2. In principe hebben actieve koolsoorten van niet fossiele oorsprong een lagere milieu-impact dan soorten van fossiele oorsprong, als het gaat om het winnen van actieve kool. Grondstoffen van niet-fossiele oorsprong, zoals hout, kunnen op duurzame wijze worden geteeld of minder duurzaam, dit moet ook worden meegenomen.

Om microverontreinigingen te adsorberen moet actieve kool geactiveerd worden. Door het activatieproces ontstaat een poreus oppervlak. Dit kan door stoom en hitte of op chemische wijze. Bij chemische activatie wordt de kool behandeld met fosforzuur. STOWA (2023) stelt dat de behandeling met stoom of hitte de voorkeur heeft boven chemische activatie, wat betreft de milieu-impact. Fosforzuur is brandbaar en daarom is er risico op explosiegevaar en zal de actieve kool op een veilige manier vervoerd en opgeslagen moeten worden.

In de drinkwatersector wordt granulaire actieve kool zoveel mogelijk hergebruikt. Tijdens de reactivatie gaat gemiddeld ongeveer 10 % van de kool verloren. De kool wordt in een verhouding van 10% nieuwe kool en 90% gereactiveerde kool dan weer ingezet in het drinkwaterzuiveringsproces (Hofman-Caris and Brand 2019). Echter, als de actieve kool in de beluchting wordt ingezet, moet hiervoor poederkool worden gebruikt (PACAS). Poederkool

kan niet worden teruggewonnen en/of gereactiveerd. De actieve kool hecht zich aan het actiefslib en wordt met het slib ontwaterd en in veel gevallen vergist om energie te winnen. Het product dat na vergisting overblijft, wordt verbrand.

Door fabrikanten van actieve kool wordt *kg CO₂ per kg actieve kool* uitgerekend als indicator van de milieu-impact, of per *m³ drinkwater*. Het is niet altijd duidelijk op basis van welke gegevens is gerekend. Een gestandaardiseerd milieurapport of certificaat zou een verbetering zijn in deze sector.

10.6.2 Milieu-impact van actieve kool uit Simplveld

De milieu-impact van de actieve kool (Pulsorb) ingezet in Simplveld wordt door de fabrikant ingeschat op 2 kg CO₂ per kg poederkool. De actieve kool is van fossiele oorsprong, namelijk steenkool. In een eerdere LCA-studie is door KWR gekeken naar de milieu-impact van actieve kool (zie Tabel 18), waarbij aanzienlijk hogere CO₂-emissies gerapporteerd werden dan de emissie die Pulsorb aangeeft, terwijl die emissies door de fabrikanten zelf werden opgegeven, en al significant lager waren dan de emissies waarmee over het algemeen werd gerekend in 2019. De emissie van Pulsorb zou in de orde-grootte zijn van de emissie van op organische afvalstromen gebaseerde kool als kokosnootschalen en hout. Aangezien dit vaak afvalstromen zijn, telt de impact van de grondstof niet mee, en wordt de impact dus voor het overgrote deel veroorzaakt door de behandeling, die voor elke grondstof vrijwel identiek is. Het is dan ook zeer de vraag hoe Pulsorb erin is geslaagd de impact van de grondstof geheel weg te laten. Natuurlijk kan de totale impact ook worden verlaagd door de impact van de behandeling te verkleinen, maar uit Tabel 18 blijkt dat dat eigenlijk niet de impact van steenkool zou kunnen compenseren.

10.6.3 Uitkomsten studies naar milieu-impact van actieve kool

LCA-studie aan varianten van actieve kool

KWR heeft in opdracht van Evides uitgerekend wat de milieu-impact is van actieve kool uit steenkool, kokos en hout (Hofman-Caris & van den Brand, 2019). Evides is een drinkwaterbedrijf dat granulaire koolfiltratie toepast. Om die reden is voor het beoordelen van de milieu-impact meegenomen hoe effectief de kool gereactiveerd kan worden. Dit is echter voor de RWZI's niet van belang, omdat de actieve poederkool met het slib wordt verwerkt en niet hergebruikt kan worden. Daarom zijn uit dit rapport vooral de gegevens rondom de productie (winning en activatie) relevant. In Tabel 18 is de voetafdruk van verschillende typen kool weergegeven, de gegevens zijn verstrekt door de fabrikanten.

Tabel 18: CO₂ voetafdruk van de productie van actieve kool volgens de fabrikanten (Hofman-Caris and Brand 2019)

Grondstof	Kg CO ₂ per kg actieve kool	Bron
Steenkool	8-9	Cabot
	7,42	Jacobi
	7	Chemviron
	10	(Bayer et al., 2005)
Kokos	1,8	Jacobi
Hout – stoom geactiveerd	2	Jacobi
Hout- chemisch geactiveerd	2,8	Jacobi

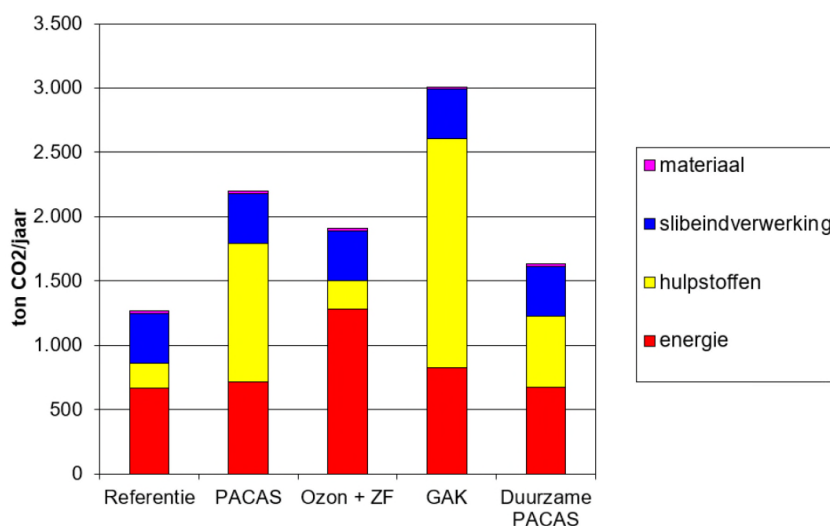
Uit de studie blijkt dat voor drinkwaterbedrijven kokos een relatief slecht scorende actieve kool is, omdat die sneller organische microverontreinigingen doorlaat en dus vaker gereactiveerd moet worden. Voor dosering aan

het actiefslib is de reactivatie echter minder relevant, omdat de kool met het slib verbrand wordt. Van de andere kant is de adsorptiecapaciteit van deze kool dus lager dan die van op steenkool gebaseerde kool. Actieve kool uit kokos en hout kan mogelijk wel een aantrekkelijke optie zijn voor waterschappen om toe te passen op RWZI's, omdat de productie deze soorten een aanzienlijk lagere CO₂ voetafdruk heeft. Doordat hergebruik niet mogelijk is, telt de impact van de grondstof bij poederkool zwaarder mee dan bij granulaire kool. Transport blijkt minder van invloed te zijn op de footprint dan de winning en productie van actieve kool, en levert daaraan een verwaarloosbare bijdrage.

Analyse duurzame actieve koolsoorten van niet-fossiele oorsprong

Data over alternatieven voor steenkool zijn verzameld door Vergnes et al. (2020) en van den Bulk et al. (2021), gepubliceerd door de STOWA. Grondstoffen van restproducten of hernieuwbare bronnen hebben de voorkeur boven grondstoffen van fossiele oorsprong, die eindig zijn. Het is mogelijk om geregenereerde kool van zowel fossiele als alternatieve oorsprong te gebruiken. Geregenereerde actieve kool heeft een lagere CO₂ voetafdruk dan actieve kool uit de steenkoolmijn.

Vergnes et al. (2020) schatten in dat de CO₂ voetafdruk van duurzame actieve kool gemiddeld 41% lager ligt dan de footprint van steenkool, op basis van het model 'CO₂-footprint RWZI micro's 100.000 i.e.', namelijk 6 t.o.v. 14,5 CO₂/kg actieve kool. De verwachte CO₂ voetafdruk van duurzame PACAS is vergeleken steenkool, ozon en filtratie (GAK) en komt als de meest gunstige optie uit de bus. Ook op basis van laboratoriumtesten kan worden geconcludeerd dat de CO₂ voetafdruk van duurzame actieve kool aanzienlijk lager ligt, zie Figuur 26 (van den Bulk et al. 2021). Echter, duurzame kool wordt nog niet toegepast op Nederlandse RWZI's, het is een techniek in ontwikkeling. Laboratoriumtesten laten zien dat duurzame kool competitief kan zijn wat betreft verwijderingsrendement, zoals omschreven in paragraaf 10.4.2. In Simpelveld is met de duurzame variant van Chemviron inderdaad een vergelijkbaar rendement bij gelijk doseerniveau bereikt op lab- en praktijkschaal.



Figuur 26: CO₂ voetafdruk van duurzame actieve kool t.o.v. RWZI zonder maatregelen (referentie), PACAS op basis van steenkool, ozon en GAK filtratie (van den Bulk et al. 2021)

10.6.4 Milieu-impact van affiniteitsadsorptie

De CO₂ uitstoot van CatchAmed is naar verwachting extreem veel lager dan die van actieve kool uit steenkool, maar ook van duurzame actieve kool. Voor de applicatie van een grove vorm van CatchAmed (met een grotere diameter) in een zandfilter heeft KRW berekend dat CatchAmed een CO₂ footprint heeft van 3 gram CO₂ per kg, terwijl PACAS een CO₂ footprint heeft van 115 gram CO₂ per kg en een Granulair Actief Kool filter (GAC) een CO₂ footprint van 325 gram CO₂ per kg (Hofman-Caris et al. 2022) (Tabel 19). Hierbij is overigens de impact van het type silaan niet

meegenomen, omdat die niet bekend was. Die zou de impact wel nog significant kunnen verhogen, hoewel dat bij lage modificatiegraden (bijvoorbeeld 1 of 2 m% in plaats van de eerder gebruikte 15 %) uiteraard minder is.

Tabel 19: Vergelijking CO₂ footprint (Hofman-Caris et al. 2022)

Technologie	PACAS	GAC	CatchAmed zandfilter
CO ₂ voetafdruk (g CO ₂ /kg)	115	325	3

De exacte CO₂ uitstoot van het productieproces is nog niet bekend, omdat CatchAmed in ontwikkeling is. Het oplosmiddel dat bij modificatie van CatchAmed en de bijbehorende wasprocedures wordt gebruikt, zal waarschijnlijk het grootste milieu-impact hebben. Op dit moment wordt het oplosmiddel niet hergebruikt, maar dit is wel de bedoeling in de toekomst. In Tabel 20 is de CO₂ uitstoot van verschillende oplosmiddelen op een rij gezet. Hierbij is uitgegaan van een gebruik van 7,6 ton/jaar. Tevens is hierbij uitgerekend wat gebruik hiervan zou betekenen voor de CO₂-uitstoot per m³ behandeld rioolwater, als de verhouding oplosmiddel:product verandert van 0,01 tot 100 (kg/kg). Bij de berekening van de CO₂ uitstoot is uitgegaan van methanol als oplosmiddel, gebaseerd op eerdere informatie van Sibelco.

Silaan wordt veelal geïmporteerd uit Azië, maar hiervan zijn hele kleine hoeveelheden nodig. Om verschillende types silaan en siloxanes te produceren zijn silicon metal, methanol en waterstof chloride nodig. Silicon metal wordt geproduceerd met kwartskristal. Door Brandt et al. (2012) wordt de productie van silicon metal voor gebruik in Europa, Noord Amerika en Japan geschat op 10.0 kg CO₂eq/ kg silicon metal.

Zand wordt vooral lokaal aangekocht en getransporteerd. Hiervoor kan worden uitgegaan van 0,1338 kg CO₂-eq per ton.km standaard diesel truck (EcoInvent 3.6, SBK Bepalingsmethode 3.0) (EcoInvent 2020). De hoeveelheid te vervangen CatchAmed is 15,2 ton (Hofman-Caris et al. 2022). De afstand is uiteraard nog niet bekend, deze zal afhankelijk zijn van de locatie van de RWZI. Als voorbeeld is gerekend met een afstand van 50 km voor zowel aan- als afvoer. In dat geval kan voor het transport worden uitgegaan van 0,1338 x 15,2 x 100 = 203 kg CO₂-eq. Uitgaande van een vervangingsfrequentie van eens per 2 jaar is dit 102 kg CO₂-eq per jaar, ofwel 0,01 g/m³ behandeld rioolwater.

Tabel 20: CO₂ uitstoot van verschillende oplosmiddelen

oplosmiddel	Emissiefactor (kg CO ₂ /kg)	Verhouding oplosmiddel : product				
		Additionele CO ₂ uitstoot (g/m ³ afvalwater)				
		100	10	1	0,1	0,01
methanol	0,30	25,03	2,50	0,25	0,03	0,00
ethanol	1,47	122,63	12,26	1,23	0,12	0,01
aceton	20,19	1684,27	168,43	16,84	1,68	0,17
pentaan	1,09	90,93	9,09	0,91	0,09	0,01
hexaan	0,62	51,72	5,17	0,52	0,05	0,01
benzeen	1,76	146,82	14,68	1,47	0,15	0,01
heptaan	0,92	76,75	7,67	0,77	0,08	0,01
tolueen	1,47	122,63	12,26	1,23	0,12	0,01
gemiddeld	3,48	290,10	29,01	2,90	0,29	0,03

10.7 Conclusies voor toepassing van CatchAmed bij een RWZI

CatchAmed type 1 (15% silaan) verwijdert diclofenac ongeveer vier maal zo effectief dan actieve kool in laboratoriumtesten. Dit betekent dat de prijs van CatchAmed vier keer hoger kan zijn en dat er ook bespaard wordt op de kosten voor de verwerking van slib. CatchAmed type 2 2% silaan is niet effectief: hele hoge dosering van dit materiaal is nodig om diclofenac te verwijderen. CatchAmed kan duidelijke voordelen hebben wat betreft de milieu impact, maar dit moet verder uitgezocht worden. Voorlopig lijkt dit veel lager te liggen dan de impact van PACAS, blijkt uit berekeningen van het KWR voor het gebruik van CatchAmed in een zandfilter. Voor actieve kool wordt de milieu-impact slechts gedeeltelijk bepaald door het uitgangsmateriaal. Een groot deel van de impact wordt veroorzaakt door het productieproces. Bij poederkool draagt de invloed van het uitgangsmateriaal in sterkere mate bij dan voor granulaire kool, omdat poederkool niet kan worden hergebruikt.

Op dit moment is er echter nog geen goed werkend adsorbens (CatchAmed) voor andere gidsstoffen. Hoewel de proof of concept geleverd is voor diclofenac en metaprolol en verwante medicijnresten moet het adsorbens voor andere medicijnresten verder ontwikkeld worden.

11 Conclusies en aanbevelingen

11.1 Conclusies

- Of CatchAmed een geschikt adsorbens kan zijn om geneesmiddelen uit afvalwater te verwijderen hangt erg sterk af van de adsorptiecapaciteit van het materiaal. Als dragermateriaal zouden zowel Ankerfume als Vanguard in aanmerking kunnen komen, maar een groot specifiek oppervlak, en dus een kleine diameter, is essentieel om voldoende adsorptiecapaciteit te kunnen realiseren. Deeltjes met een diameter van 6 – 50 μm lijken geschikt te zijn wat dit betreft.
- Modificatie met silaan C of TS geeft een goede adsorptiecapaciteit voor diclofenac en aanverwante stoffen. TS geeft bij een modificatiegraad van 5 % geen significante adsorptie te zien. Het blijkt mogelijk te zijn een hogere beladingsgraad te bereiken dan met 15 % silaan, waardoor de adsorptiecapaciteit van het materiaal sterk zou kunnen toenemen. Om economische redenen heeft Sibelco besloten geen modificatiegraad > 3 % te zullen toepassen.
- Modificatie met silaan PS leidt net als met TS of silaan C tot een adsorbens dat geschikt is voor bepaalde categorieën geneesmiddelen, zoals metoprolol en aanverwante verbindingen.
- Modificatie met silaan TPA gaf geen stabiel adsorbens. Metingen toonden aan dat er veel desorptie van TPA van het oppervlak optrad, waardoor een eventuele adsorptie lastiger detecteerbaar werd. Ook kon niet worden vastgesteld of de desorptie veroorzaakt werd door gebonden of niet-gebonden silaan. Daarom is besloten niet verder te gaan met dit type adsorbens.
- Verdere experimenten zijn uitgevoerd met adsorbens dat 15 % C bevatte of 2 % C of PS. Bij experimenten met afvalwater is een 1:1 mengsel van deze beide laatste adsorbentia toegepast.
- Bij toepassing van dit mengsel van adsorbentia met C en PS in een IBA compact systeem, kon een significante verlaging van de concentraties van azitromycine, benzotriazolol, diclofenac en propranolol worden waargenomen in het influent, en daardoor ook in het effluent van het systeem.
- Bij toepassing van hetzelfde mengsel werd in het geval van een helofytenfilter vastgesteld dat de concentraties aan geneesmiddelen in alle gevallen significant afnamen door passage van het helofytenfilter. Een positief effect van CatchAmed hierop kon echter niet goed worden vastgesteld. Deels werd dit veroorzaakt doordat er meer verdunning optrad in dit systeem (er dus meer water werd gebruikt op dit adres).
- Een praktisch nadeel was dat CatchAmed erg hydrofoob bleek, waardoor het in eerste instantie hechtte aan het sanitair. Dit probleem is opgelost door een dispersie in een zeepoplossing toe te dienen.
- In het afvalwater van het ziekenhuis in Groningen kon geen significante adsorptie door het 1:1 mengsel worden waargenomen. Waarschijnlijk werd dit ook door matrixeffecten veroorzaakt.
- Toepassing van het 1:1 mengsel van adsorbentia op Nereda-effluent liet zien dat diclofenac en propranolol significant verwijderd konden worden (voor respectievelijk 75 en 50 %). Andere geneesmiddelen werden minder goed verwijderd, maar dit kan ook zijn doordat de structuur van de silanen niet echt geschikt was voor deze geneesmiddelen, omdat ze de adsorbentia niet specifiek hiervoor ontwikkeld waren.
- In vergelijking met actieve kool geeft CatchAmed met 2 % silaan minder goede adsorptieresultaten. Ook de resultaten met Ankerfume M25, gemodificeerd met 15 % silaan C, waren minder goed dan verwacht op grond van eerdere metingen. Mogelijk heeft dit te maken met het feit dat het adsorbens inmiddels al zeker zes jaar oud was. Dit zou kunnen betekenen dat het adsorbens niet eindelijk houdbaar is.
- Er is geen significant verschil gevonden tussen de beide koolsoorten Act&Sorb en Pulsorb, die beide goede resultaten gaven in zowel Nereda-effluent, drinkwater als kunstmatige urine.
- Ook bij toepassing op een RWZI, bijvoorbeeld voor extra zuivering van Nereda-effluent, is CatchAmed met een modificatiegraad van 2 % niet effectief genoeg om voldoende zuivering te kunnen bewerkstelligen.

Over het algemeen kan op basis hiervan de conclusie worden getrokken dat CatchAmed met een lage modificatiegraad (2 m%) niet altijd effectief is, zeker niet voor centrale toepassingen op een RWZI. In de IBA's werd echter wel een significante verlaging van de geneesmiddelenconcentratie vastgesteld met deze adsorbentia. Een hogere modificatiegraad is volgens Sibelco economisch niet haalbaar. Hiervoor heeft Sibelco CatchAmed vergeleken met actieve kool. Bij vergelijking met actieve kool zou echter wel ook rekening gehouden moeten worden met de milieu-impact van het materiaal. De milieu-impact van actieve kool is relatief hoog, zeker als het gaat om poederkool gemaakt uit fossiel materiaal (steenkool). Op dit moment is de impact van de silanisering van de dragermaterialen niet goed bekend. Als die inderdaad lager is dan die van actieve kool, is het verdedigbaar dat CatchAmed duurder mag zijn dan actieve kool. Dit geldt zeker als ook de selectiviteit voor geneesmiddelen hoger is, zoals in het vorige onderzoek is aangetoond bij een materiaal met 15 % silaan op het oppervlak. Een aandachtspunt hierbij is echter ook de vraag of de benodigde silanen in voldoende hoeveelheid commercieel beschikbaar zijn, en wat hun milieu-impact precies is.

Op dit moment geldt echter dan CatchAmed met een lage modificatiegraad onvoldoende effectief is, en met een hogere modificatiegraad duurder zou worden dan actieve kool.

11.2 Aanbevelingen

Bij testen in een IBA-systeem is het aan te raden om de testen gedurende een langere periode voor te zetten omdat de verblijftijd van het water in een IBA relatief lang is. Om de effecten goed te kunnen detecteren, zou het experiment zeker een week langer hebben moeten duren.

Zoals hierboven uiteen gezet, is het belangrijk de milieu-impact van de silanisering van de dragermaterialen in kaart te kunnen brengen, om een goede vergelijking te kunnen maken tussen actieve kool en CatchAmed.

Hierbij moet worden aangetekend dat het nog steeds nodig zou zijn om meerdere silanen uit te testen, om adsorbentia te kunnen maken voor een breder scala aan geneesmiddelen.

Voor eventuele toepassing in een toilet moet nog steeds een goede doseringsvorm worden ontwikkeld. Bij de studies in de IBA's is mensen gevraagd een dispersie van de adsorbentia toe te voegen, maar dit is niet praktisch voor grootschalige toepassing van dit systeem. Hierbij moet rekening worden gehouden met het hydrofobe karakter van het materiaal. Toepassing in combinatie met een zeepblokje zou dat probleem kunnen oplossen. Het is dan wel aan te raden eventuele effecten van de zeep op de adsorptiecapaciteit in kaart te brengen.

12 Literatuur

- Berkhof, D., A. Boersma, H. Evenblij, P. Roelveld, K. Kurjawa-Roeleveld, E. Schuman, A. Meier and I. Nafo (2018). PACAS - Poederkooldosering in actiefslib voor verwijdering van microverontreinigingen; onderzoek naar effectiviteit en efficiëntie op de RWZI Papendrecht, Stowa 2018-02, Stowa, Amersfoort.
- Berkhof, D., K. Kujawa-Roeleveld, E. Schuman, A. Meier and I. Nafo (2018). PACAS-poederkooldosering in actiefslib voor verwijdering van microverontreiniging STOWA 2018-02, STOWA, Amersfoort, Nederland.
- Brandt, B., E. Kletzer, H. Pilz, D. Hadhziyska and P. Seizov. (2012). "Silicon-Chemistry Carbon Balance: An assessment of greenhouse gas emissions en reduction. Executive summary.", from www.siliconescarbonbalance.eu.
- Consortium antibiotica en medicijnresten uit water. (2021, 15-07-2021). "Oproep aan instellingen vanuit het consortium antibiotica en medicijnresten uit water." Retrieved 08-03-2024, 2024, from <https://milieuplatformzorg.nl/nieuws/oproep-aan-instellingen-vanuit-het-consortium-antibiotica-en-medicijnresten-uit-water/>.
- de Man, A., S. Malagon and H. Evenblij (2020). Haalbaarheidsstudie poederkooldosering in Nereda voor verwijdering van microverontreinigingen op rwzi Sijpeveld. , STOWA 2020-20, STOWA en WBL, Amersfoort, Nederland.
- Frijns, D. (2021). Stageverslag Deny Frijns: Adsorptie van medicijnresten met behulp van duurzame PAK, Waterschapsbedrijf Limburg en Hogeschool Zuyd, Roermond.
- Harth, F. U. R., C. Arras, J. Brettschneider, A. Misovic, J. Oehlmann, U. Schulte-Oehlmann and M. Oetken (2018). "Small but with big impact? Ecotoxicological effects of a municipal wastewater effluent on a small creek." *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* 53(13): 1149-1160.
- Hofman-Caris, C. H. M., P. Bauerlein, H. Tolkamp and B. Prusisz (2019). "Medicijnen binden in het toilet: CatchAmed." *H2O online*(Issue).
- Hofman-Caris, C. H. M., P. S. Bauerlein and E. Buijzer (2018). Affinity adsorption; removal of pharmaceuticals at the source, KWR 2018.116, KWR Watercycle Research Institute, Nieuwegein.
- Hofman-Caris, C. H. M., P. S. Bäuerlein, W. G. Siegers, J. Ziaie, H. H. Tolkamp and P. De Voogt (2015). "Affinity adsorption for the removal of organic micropollutants in drinking water sources; Proof of principle." *Water Science and Technology: Water Supply* 15(6): 1207-1219.
- Hofman-Caris, C. H. M., M. Bos, M. van Son, W. De Buck, T. Boonekamp, R. Nikonam and P. Bauerlein (2022). Alternatieve adsorptiemiddelen voor OMV verwijdering in bestaande zandfilters – Haalbaarheidsstudie op basis van lab-experimenten. , KWR 2022.003
Stowa 2022-56, KWR Water Research Institute, Nieuwegein.
- Hofman-Caris, C. H. M. and T. v. d. Brand (2019). LCA-studie aan varianten van actieve kool, KWR 2019.001, KWR Water Research Institute, Nieuwegein, The Netherlands.
- Moermond, C. T. A., M. Montforts, B. J. Venhuis, E. Roex and K. Ouwkerk (2020). "Nieuwe studie bevestigt: medicijnresten zijn een risico voor de waterkwaliteit." *H2O-online*(Issue).
STOWA. (2023, 31-12-2023). "Innovatieprogramma Microverontreinigingen uit RWZI-afvalwater IPMV." Retrieved 08-03-2024, 2024, from <https://www.stowa.nl/onderwerpen/waterkwaliteit/nieuwe-stoffen/innovatieprogramma-microverontreinigingen-uit-rwzi-afvalwater-ipmv>.
- STOWA and RIONED. (2021). "Saniwijzer; nieuwe sanitatie in de praktijk." Retrieved 06-03-2024, 2024.
- Tyler, C. R. and S. Jobling (2008). "Roach, sex, and gender-bending chemicals: The feminization of wild fish in English rivers." *BioScience* 58(11): 1051-1059.
- Tyler, C. R., E. J. Routledge and R. Van Aerle (2008). Estrogenic effects of treated sewage effluent on fish: Steroids and surfactants in english rivers. *The Toxicology of Fishes*: 971-1003.
- van den Bulk, J., A. Vergnes, H. Evenblij, A. Veldhoen, B. Bos and E. Schuman (2021). Laboratoriumtesten duurzame alternatieven actiefkool, STOWA 2021-24, STOWA, Amersfoort, Nederland.

Vergnes, A., J. van den Bulk, C. de Jong and H. Evenblij (2020). Haalbaarheidsstudie duurzame alternatieven poeder actiefkool voor PACAS, STOWA 2020-19, STOWA, Amersfoort.

Vethaak, A. D., J. Lahr, R. V. Kuiper, G. C. M. Grinwis, T. R. Rankouhi, J. P. Giesy and A. Gerritsen (2002). "Estrogenic effects in fish in The Netherlands: Some preliminary results." *Toxicology* 181-182: 147-150.

I Statistische analyse

In dit onderzoek zijn verschillende adsorptie-experimenten uitgevoerd: in verschillende typen water en systemen. Ook zijn er adsorptie-isothermen bepaald van CatchAmed en twee typen actieve kool.

De statistische analyse van de adsorptiedata werd gedaan met RStudio 2021.09.0 Build 351, het stats package (v. 3.6.2) en het minpack.lm package (v. 1.2-4). Langmuir isothermen zijn met deze formule berekend, waarbij C_{max} de maximale adsorptie is, K de evenwichtsconstante, CL de concentratie in oplossing en CS de concentratie op het adsorptiemateriaal:

$$CS = \frac{C_{max} * K * CL}{1 + K * CL}$$

De z-scores zijn met behulp van deze code berekend:

```
df<-results2
# Function to perform pairwise comparison
pairwise_comparison <- function(subgroup) {
  # Use combn to get all pairs of adsorbents
  pairs <- combn(subgroup$adsorbents, 2, simplify = FALSE)
  results <- lapply(pairs, function(pair) {
    adsorbent1 <- subset(subgroup, adsorbents == pair[1])
    adsorbent2 <- subset(subgroup, adsorbents == pair[2])

    # Calculate Z-score
    Z <- (adsorbent1$estimate - adsorbent2$estimate) / sqrt(adsorbent1$std.error^2 + adsorbent2$std.error^2)

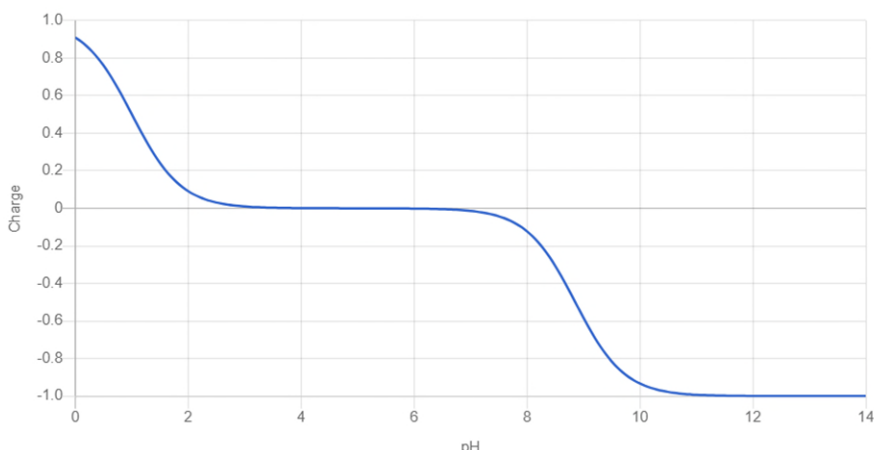
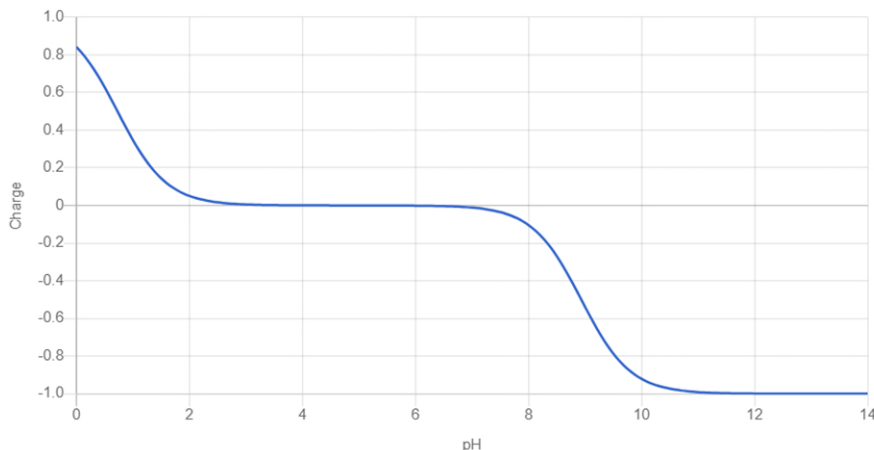
    # Determine significance
    critical_value <- 1.96 # for a 0.05 significance level, two-tailed test
    significant <- abs(Z) > critical_value

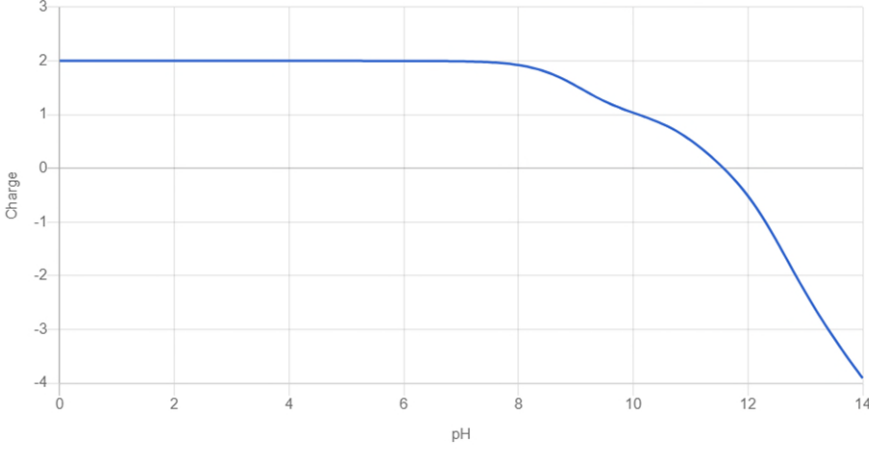
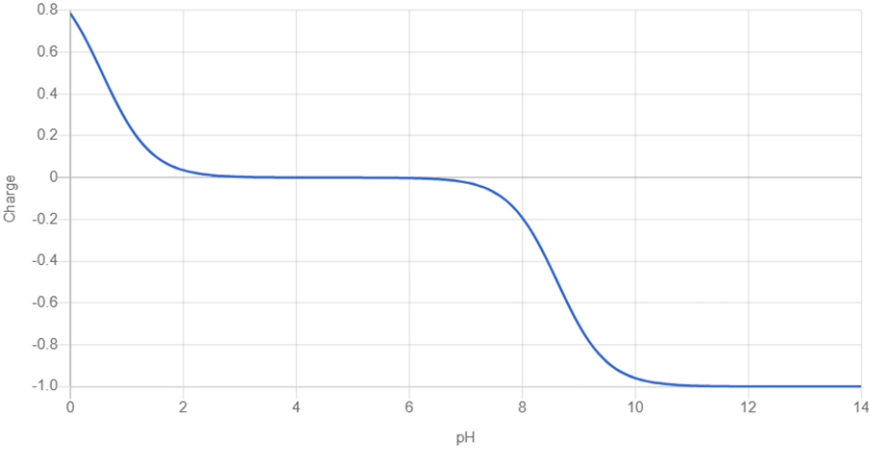
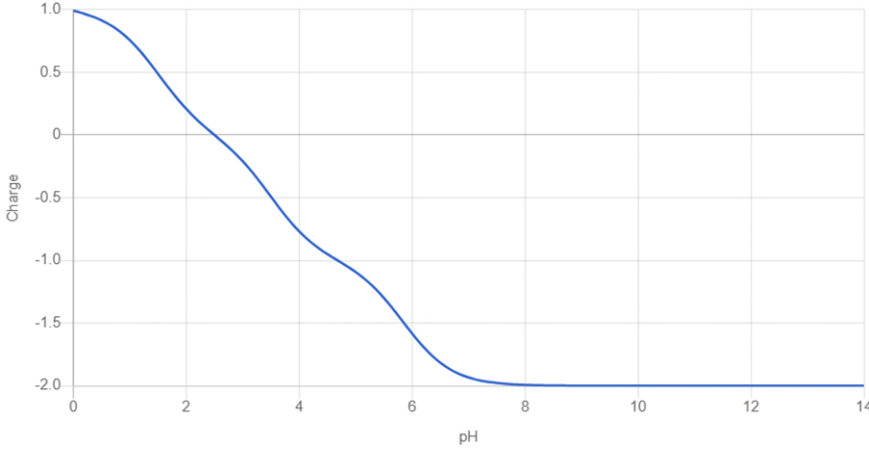
    return(data.frame(adsorbent1 = pair[1], adsorbent2 = pair[2], Z_score = Z, significant = significant))
  })

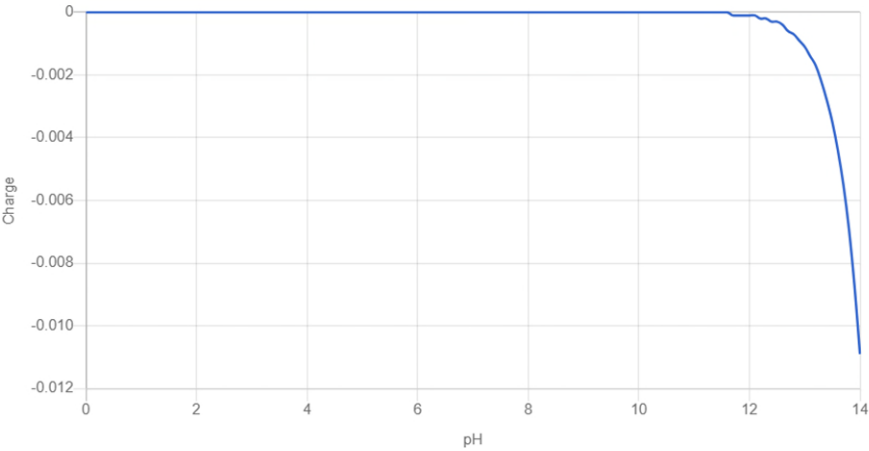
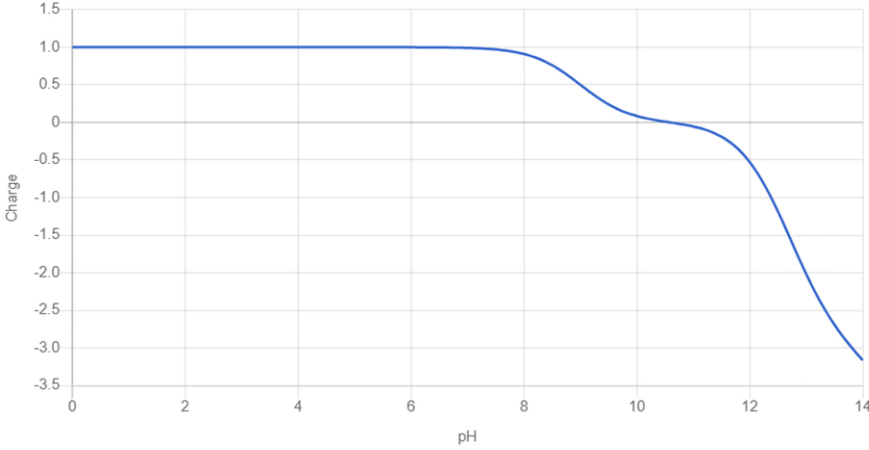
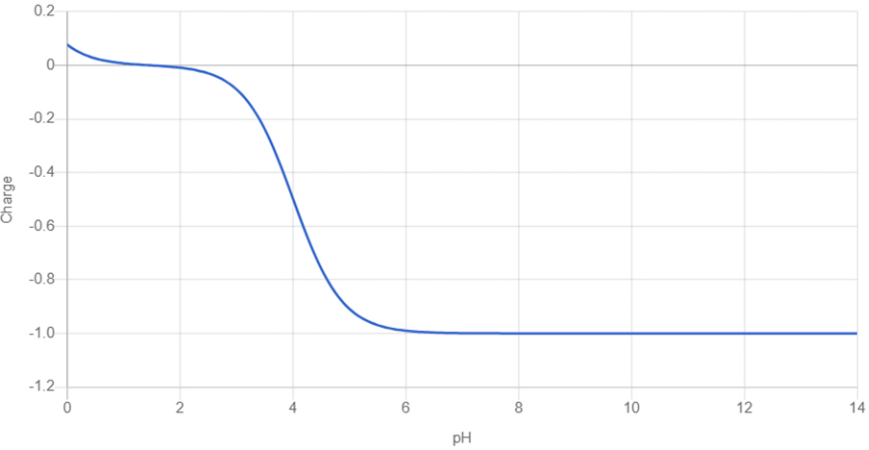
  return(do.call(rbind, results))
}
df<-as.data.frame(df)
# Perform the pairwise comparisons for each group
pair.data <- df %>%
  group_by(matrix, variable) %>%
  do(pairwise_comparison(.))

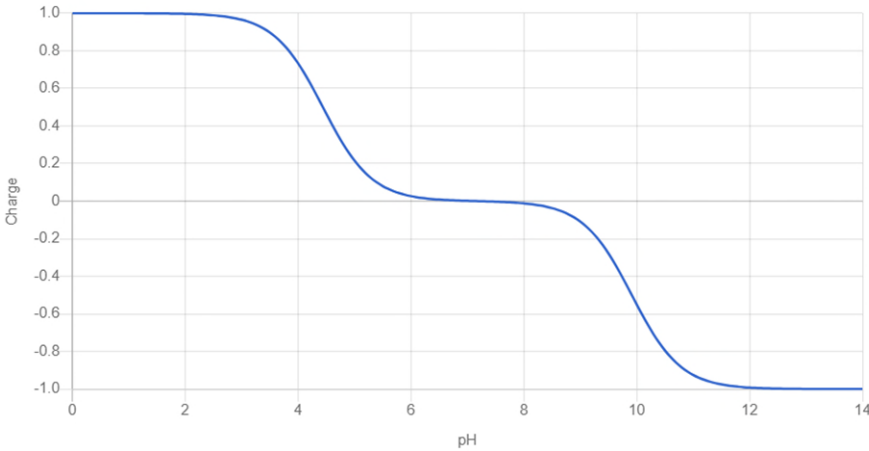
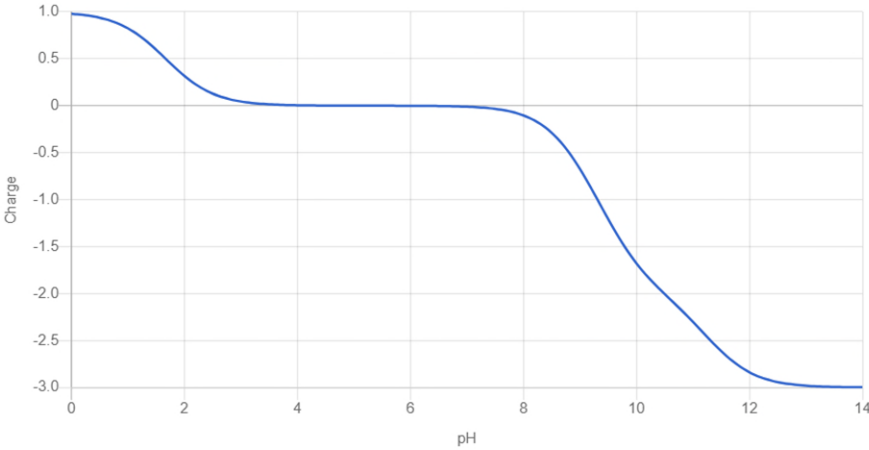
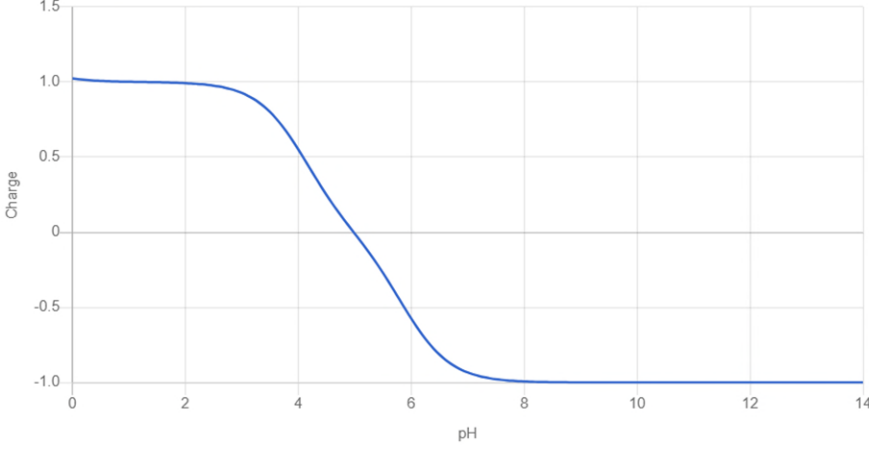
# View results
print(results)
```

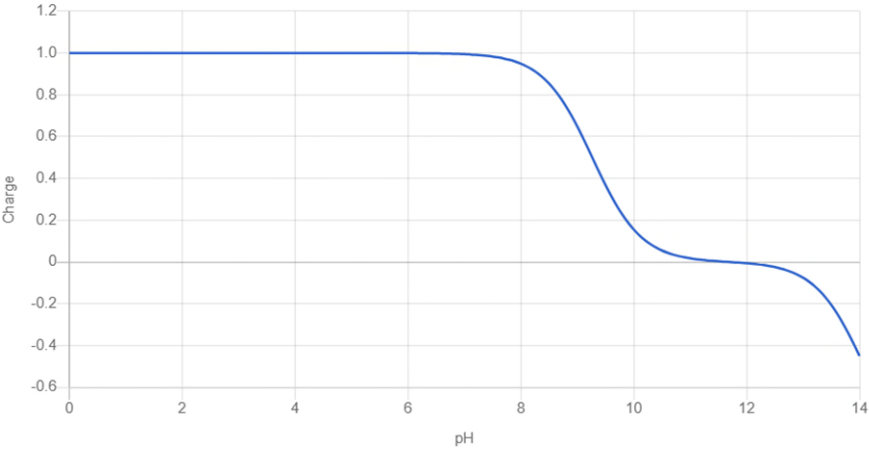
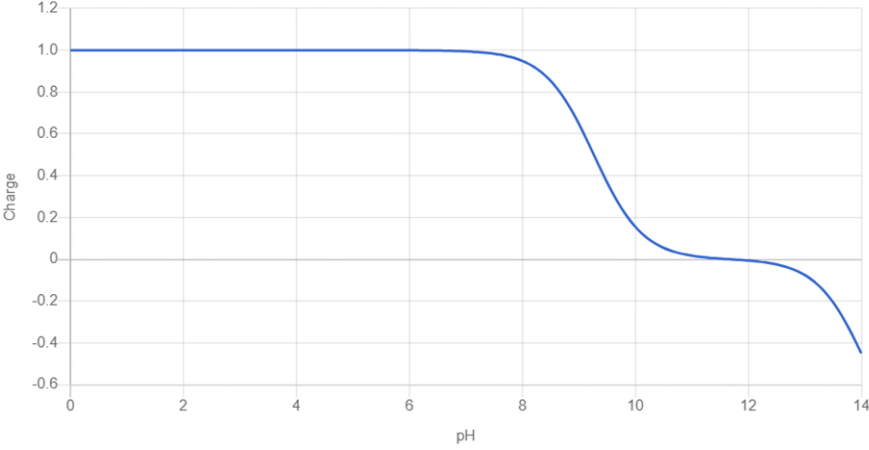
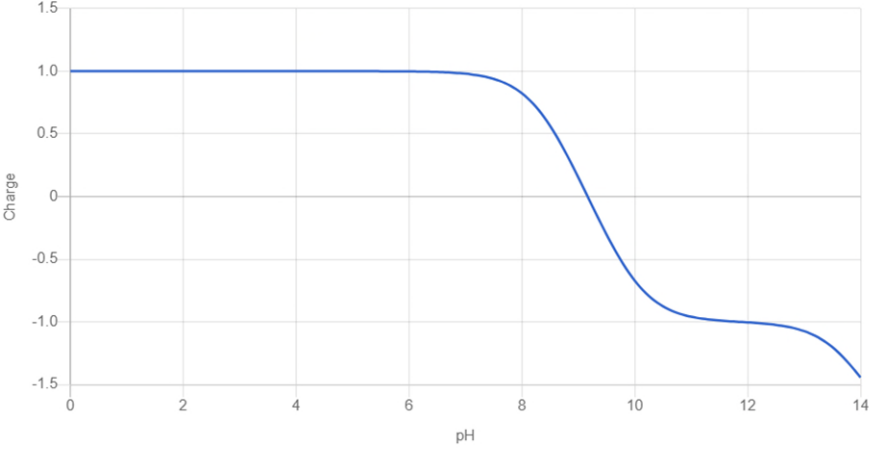
II Isoelektrische punt curves

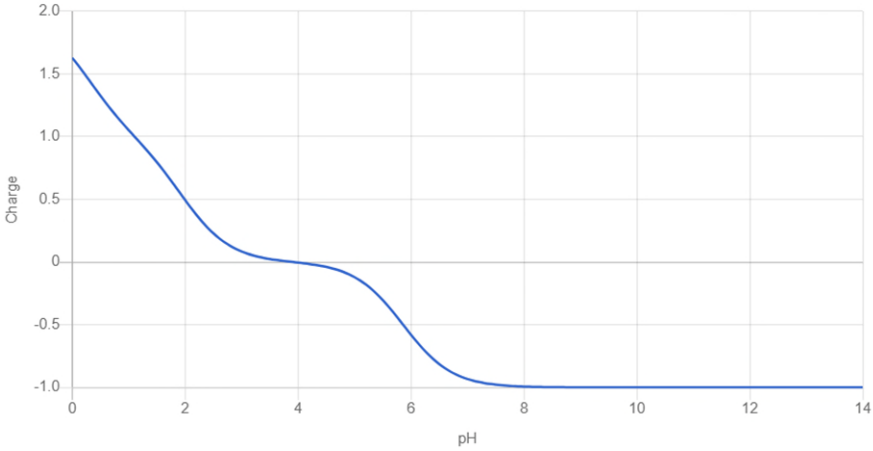
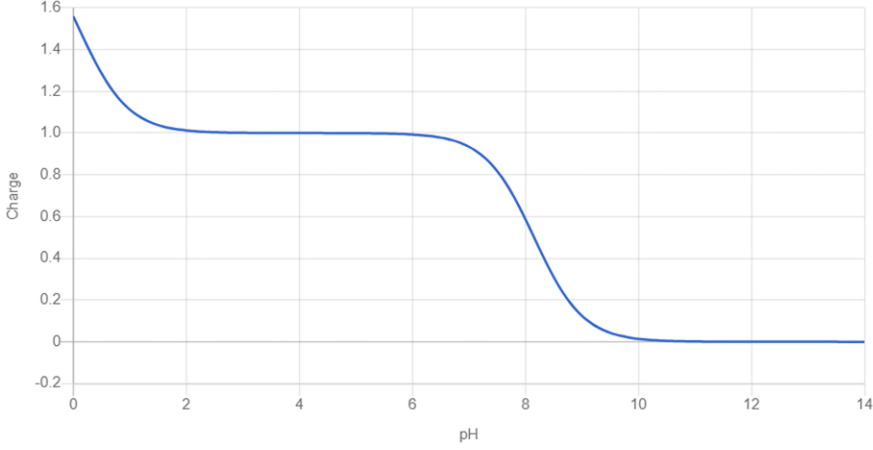
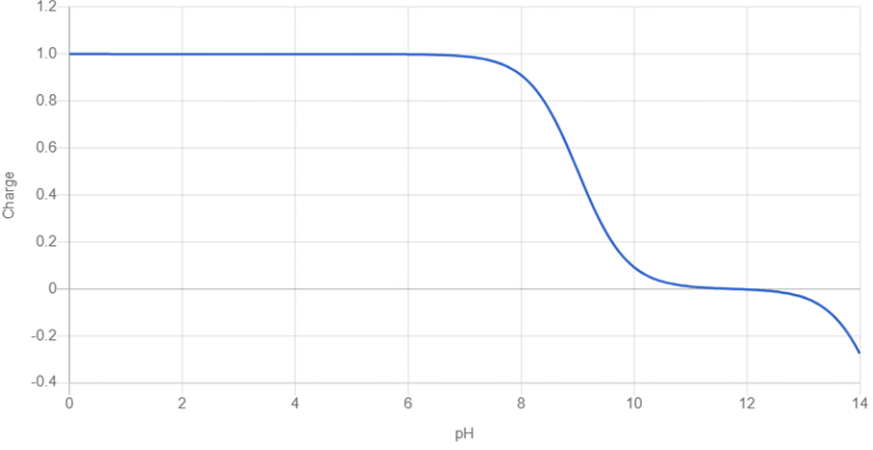
CAS	<p data-bbox="311 481 518 515">Isoelectric point</p>  <p data-bbox="1252 548 1412 582">Isoelectric point: 4.9</p> <table border="1" data-bbox="1252 582 1412 817"> <thead> <tr> <th>pH</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1.7</td></tr> <tr><td>4.6</td></tr> <tr><td>6.5</td></tr> <tr><td>7.4</td></tr> <tr><td>8.0</td></tr> </tbody> </table>	pH	1.7	4.6	6.5	7.4	8.0
pH							
1.7							
4.6							
6.5							
7.4							
8.0							
136-85-6	<p data-bbox="311 1064 518 1097">Isoelectric point</p>  <p data-bbox="1252 1131 1412 1164">Isoelectric point: 4.8</p> <table border="1" data-bbox="1252 1164 1412 1400"> <thead> <tr> <th>pH</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1.7</td></tr> <tr><td>4.6</td></tr> <tr><td>6.5</td></tr> <tr><td>7.4</td></tr> <tr><td>8.0</td></tr> </tbody> </table>	pH	1.7	4.6	6.5	7.4	8.0
pH							
1.7							
4.6							
6.5							
7.4							
8.0							
29878-31-7							

<p>83905 -01-5</p>	<p>Isoelectric point</p>  <p>Isoelectric point: 11.7</p> <table border="1" data-bbox="1252 347 1414 604"> <thead> <tr> <th>pH</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1.7</td></tr> <tr><td>4.6</td></tr> <tr><td>6.5</td></tr> <tr><td>7.4</td></tr> <tr><td>8.0</td></tr> </tbody> </table>	pH	1.7	4.6	6.5	7.4	8.0
pH							
1.7							
4.6							
6.5							
7.4							
8.0							
<p>95-14-7</p>	<p>Isoelectric point</p>  <p>Isoelectric point: 4.6</p> <table border="1" data-bbox="1252 922 1414 1180"> <thead> <tr> <th>pH</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1.7</td></tr> <tr><td>4.6</td></tr> <tr><td>6.5</td></tr> <tr><td>7.4</td></tr> <tr><td>8.0</td></tr> </tbody> </table>	pH	1.7	4.6	6.5	7.4	8.0
pH							
1.7							
4.6							
6.5							
7.4							
8.0							
<p>13948 1-59-7</p>	<p>Isoelectric point</p>  <p>Isoelectric point: 2.5</p> <table border="1" data-bbox="1252 1505 1414 1762"> <thead> <tr> <th>pH</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1.7</td></tr> <tr><td>4.6</td></tr> <tr><td>6.5</td></tr> <tr><td>7.4</td></tr> <tr><td>8.0</td></tr> </tbody> </table>	pH	1.7	4.6	6.5	7.4	8.0
pH							
1.7							
4.6							
6.5							
7.4							
8.0							

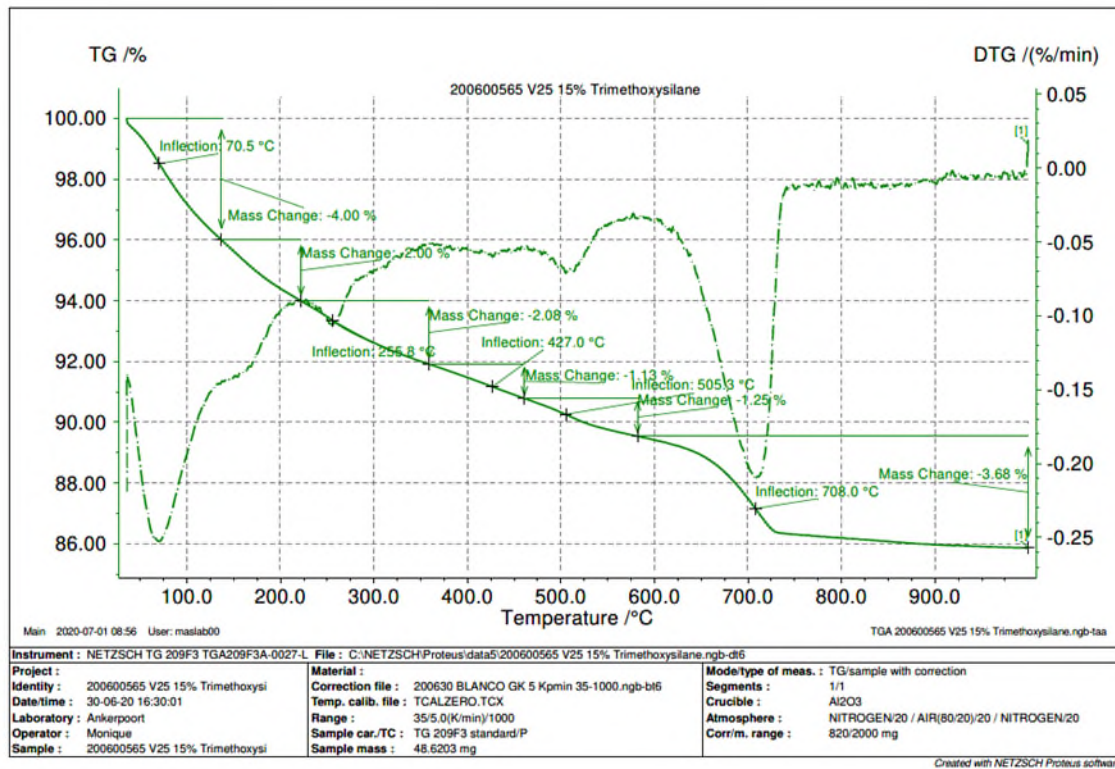
<p>298-46-4</p>	<p>Isoelectric point</p>  <p>Isoelectric point: N/A</p> <table border="1" data-bbox="1252 340 1414 604"> <thead> <tr> <th>pH</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1.7</td></tr> <tr><td>4.6</td></tr> <tr><td>6.5</td></tr> <tr><td>7.4</td></tr> <tr><td>8.0</td></tr> </tbody> </table>	pH	1.7	4.6	6.5	7.4	8.0
pH							
1.7							
4.6							
6.5							
7.4							
8.0							
<p>81103-11-9</p>	<p>Isoelectric point</p>  <p>Isoelectric point: 10.</p> <table border="1" data-bbox="1252 922 1414 1187"> <thead> <tr> <th>pH</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1.7</td></tr> <tr><td>4.6</td></tr> <tr><td>6.5</td></tr> <tr><td>7.4</td></tr> <tr><td>8.0</td></tr> </tbody> </table>	pH	1.7	4.6	6.5	7.4	8.0
pH							
1.7							
4.6							
6.5							
7.4							
8.0							
<p>15307-86-5</p>	<p>Isoelectric point</p>  <p>Isoelectric point: 1.47</p> <table border="1" data-bbox="1252 1505 1414 1769"> <thead> <tr> <th>pH</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1.7</td></tr> <tr><td>4.6</td></tr> <tr><td>6.5</td></tr> <tr><td>7.4</td></tr> <tr><td>8.0</td></tr> </tbody> </table>	pH	1.7	4.6	6.5	7.4	8.0
pH							
1.7							
4.6							
6.5							
7.4							
8.0							

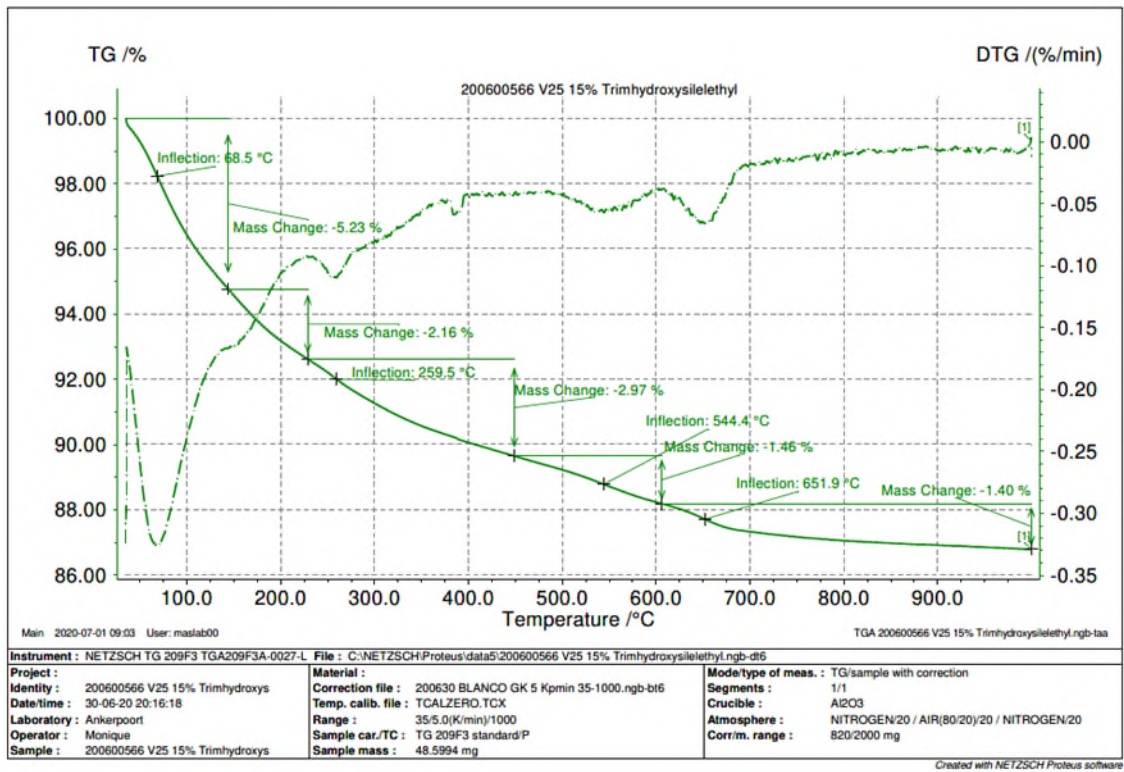
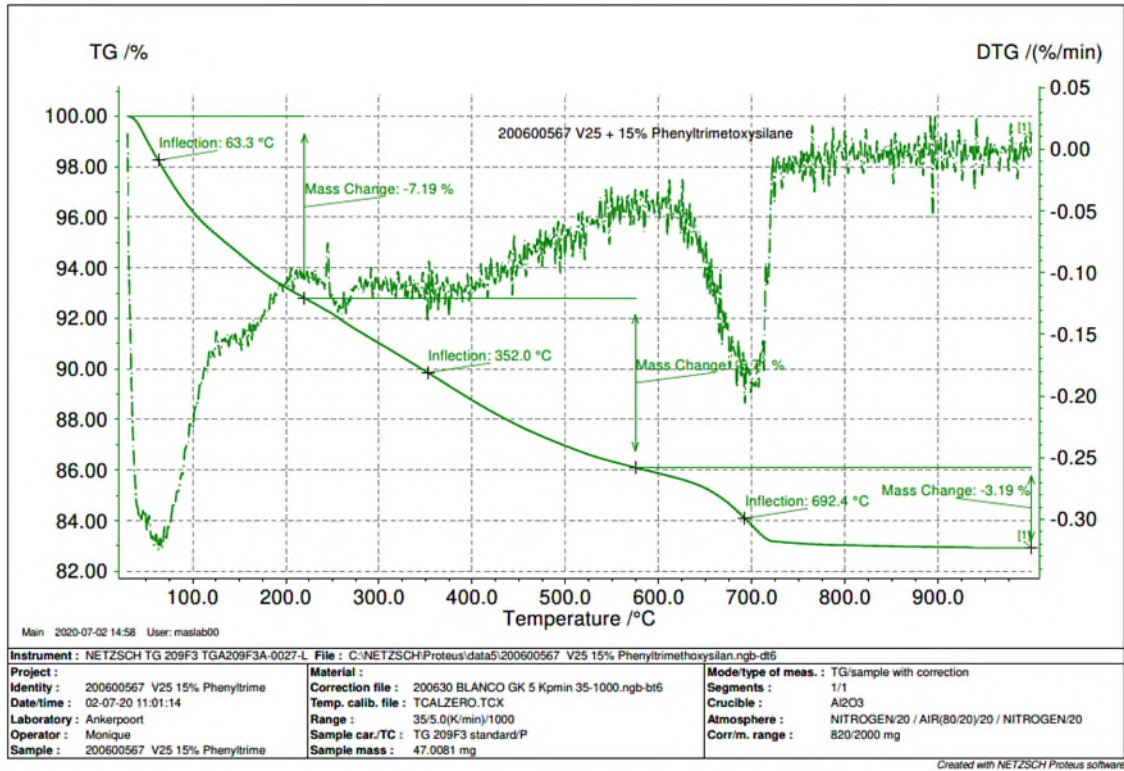
<p>60142 -96-3</p>	<p>Isoelectric point</p>  <p>Isoelectric point: 7.1</p> <table border="1" data-bbox="1252 336 1414 593"> <thead> <tr> <th>pH</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1.7</td></tr> <tr><td>4.6</td></tr> <tr><td>6.5</td></tr> <tr><td>7.4</td></tr> <tr><td>8.0</td></tr> </tbody> </table>	pH	1.7	4.6	6.5	7.4	8.0
pH							
1.7							
4.6							
6.5							
7.4							
8.0							
<p>58-93- 5</p>	<p>Isoelectric point</p>  <p>Isoelectric point: 5.3</p> <table border="1" data-bbox="1252 918 1414 1176"> <thead> <tr> <th>pH</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1.7</td></tr> <tr><td>4.6</td></tr> <tr><td>6.5</td></tr> <tr><td>7.4</td></tr> <tr><td>8.0</td></tr> </tbody> </table>	pH	1.7	4.6	6.5	7.4	8.0
pH							
1.7							
4.6							
6.5							
7.4							
8.0							
<p>13840 2-11-6</p>	<p>Isoelectric point</p>  <p>Isoelectric point: 4.9</p> <table border="1" data-bbox="1252 1500 1414 1758"> <thead> <tr> <th>pH</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1.7</td></tr> <tr><td>4.6</td></tr> <tr><td>6.5</td></tr> <tr><td>7.4</td></tr> <tr><td>8.0</td></tr> </tbody> </table>	pH	1.7	4.6	6.5	7.4	8.0
pH							
1.7							
4.6							
6.5							
7.4							
8.0							

<p>37350 -58-6</p>	<p>Isoelectric point</p>  <p>Isoelectric point: 11.4</p> <table border="1" data-bbox="1252 340 1414 604"> <thead> <tr> <th>pH</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1.7</td></tr> <tr><td>4.6</td></tr> <tr><td>6.5</td></tr> <tr><td>7.4</td></tr> <tr><td>8.0</td></tr> </tbody> </table>	pH	1.7	4.6	6.5	7.4	8.0
pH							
1.7							
4.6							
6.5							
7.4							
8.0							
<p>525- 66-6</p>	<p>Isoelectric point</p>  <p>Isoelectric point: 11.4</p> <table border="1" data-bbox="1252 918 1414 1182"> <thead> <tr> <th>pH</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1.7</td></tr> <tr><td>4.6</td></tr> <tr><td>6.5</td></tr> <tr><td>7.4</td></tr> <tr><td>8.0</td></tr> </tbody> </table>	pH	1.7	4.6	6.5	7.4	8.0
pH							
1.7							
4.6							
6.5							
7.4							
8.0							
<p>3930- 20-9</p>	<p>Isoelectric point</p>  <p>Isoelectric point: 9.1</p> <table border="1" data-bbox="1252 1500 1414 1765"> <thead> <tr> <th>pH</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1.7</td></tr> <tr><td>4.6</td></tr> <tr><td>6.5</td></tr> <tr><td>7.4</td></tr> <tr><td>8.0</td></tr> </tbody> </table>	pH	1.7	4.6	6.5	7.4	8.0
pH							
1.7							
4.6							
6.5							
7.4							
8.0							

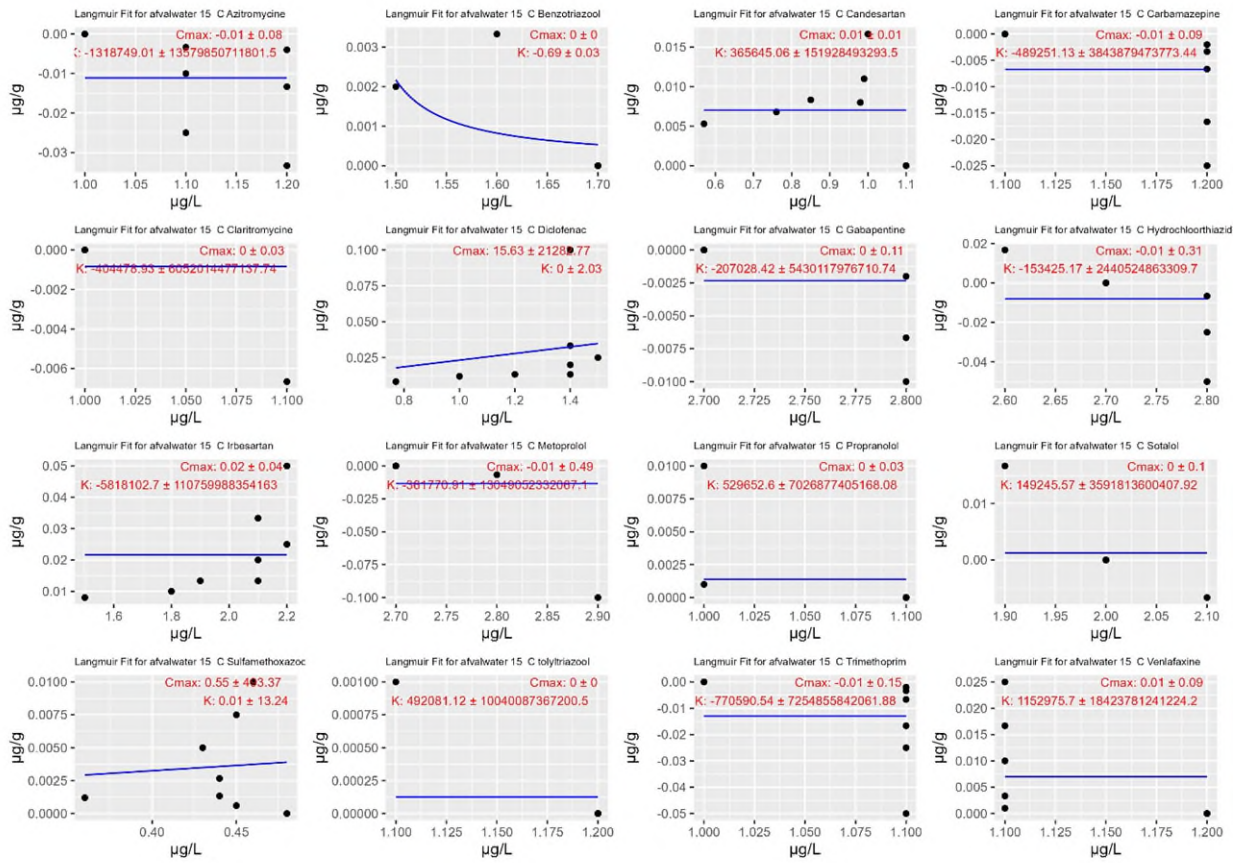
<p>723-46-6</p>	<p>Isoelectric point</p>  <p>Isoelectric point: 3.9</p> <table border="1" data-bbox="1257 338 1414 600"> <thead> <tr> <th>pH</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1.7</td></tr> <tr><td>4.6</td></tr> <tr><td>6.5</td></tr> <tr><td>7.4</td></tr> <tr><td>8.0</td></tr> </tbody> </table>	pH	1.7	4.6	6.5	7.4	8.0
pH							
1.7							
4.6							
6.5							
7.4							
8.0							
<p>738-70-5</p>	<p>Isoelectric point</p>  <p>Isoelectric point: N/A</p> <table border="1" data-bbox="1257 913 1414 1176"> <thead> <tr> <th>pH</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1.7</td></tr> <tr><td>4.6</td></tr> <tr><td>6.5</td></tr> <tr><td>7.4</td></tr> <tr><td>8.0</td></tr> </tbody> </table>	pH	1.7	4.6	6.5	7.4	8.0
pH							
1.7							
4.6							
6.5							
7.4							
8.0							
<p>93413-69-5</p>	<p>Isoelectric point</p>  <p>Isoelectric point: 11.7</p> <table border="1" data-bbox="1257 1496 1414 1758"> <thead> <tr> <th>pH</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1.7</td></tr> <tr><td>4.6</td></tr> <tr><td>6.5</td></tr> <tr><td>7.4</td></tr> <tr><td>8.0</td></tr> </tbody> </table>	pH	1.7	4.6	6.5	7.4	8.0
pH							
1.7							
4.6							
6.5							
7.4							
8.0							

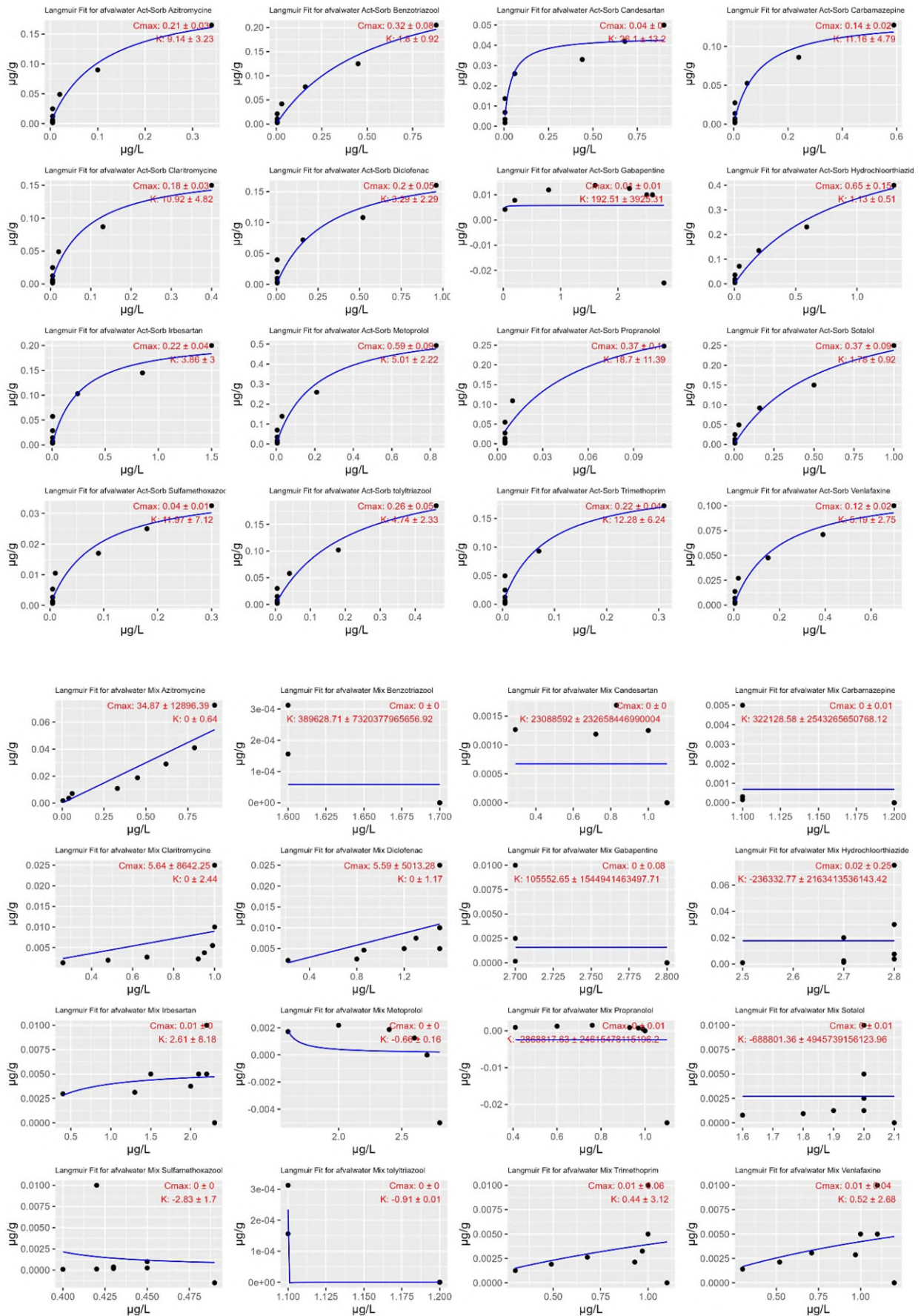
III TGA-scans

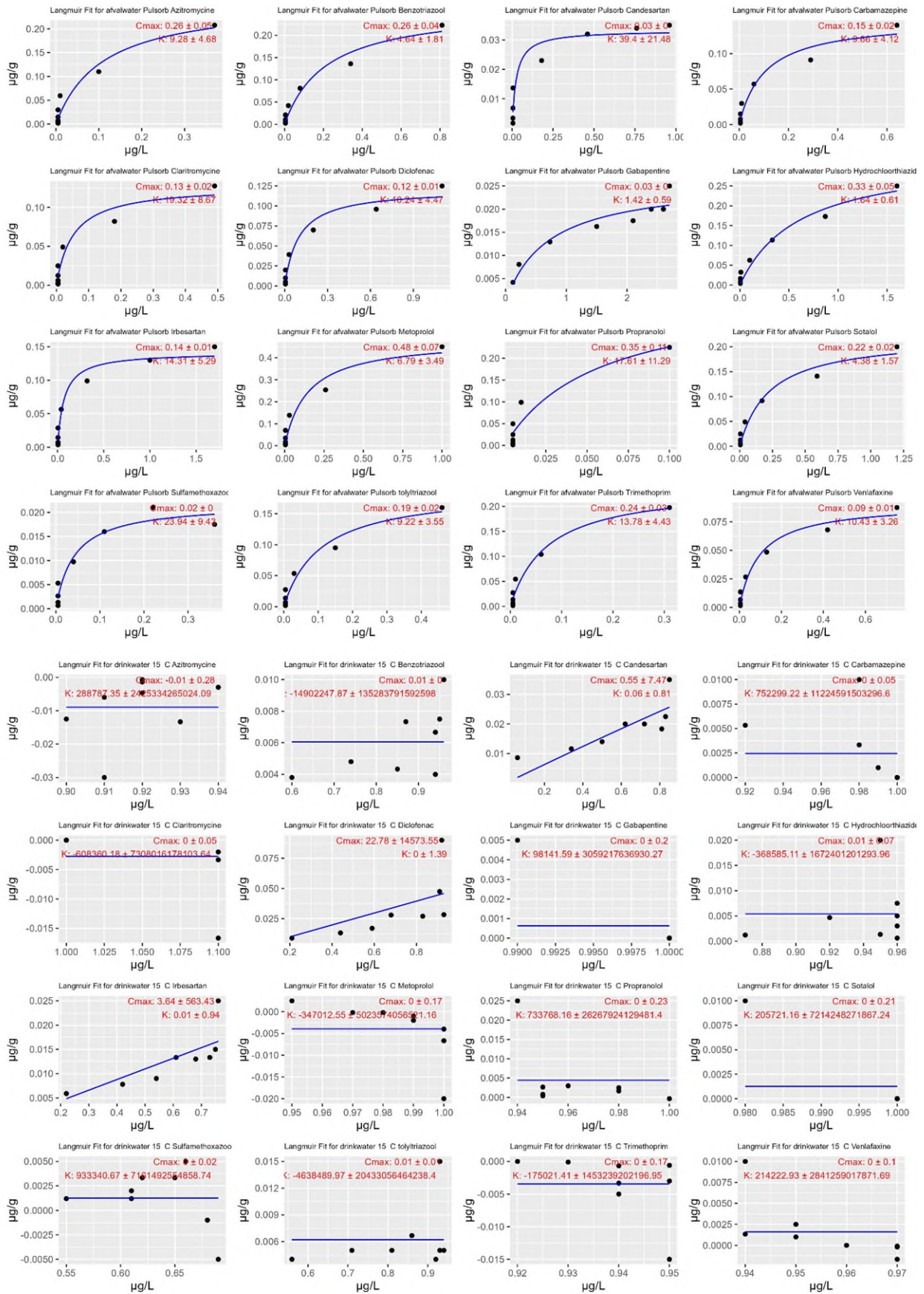


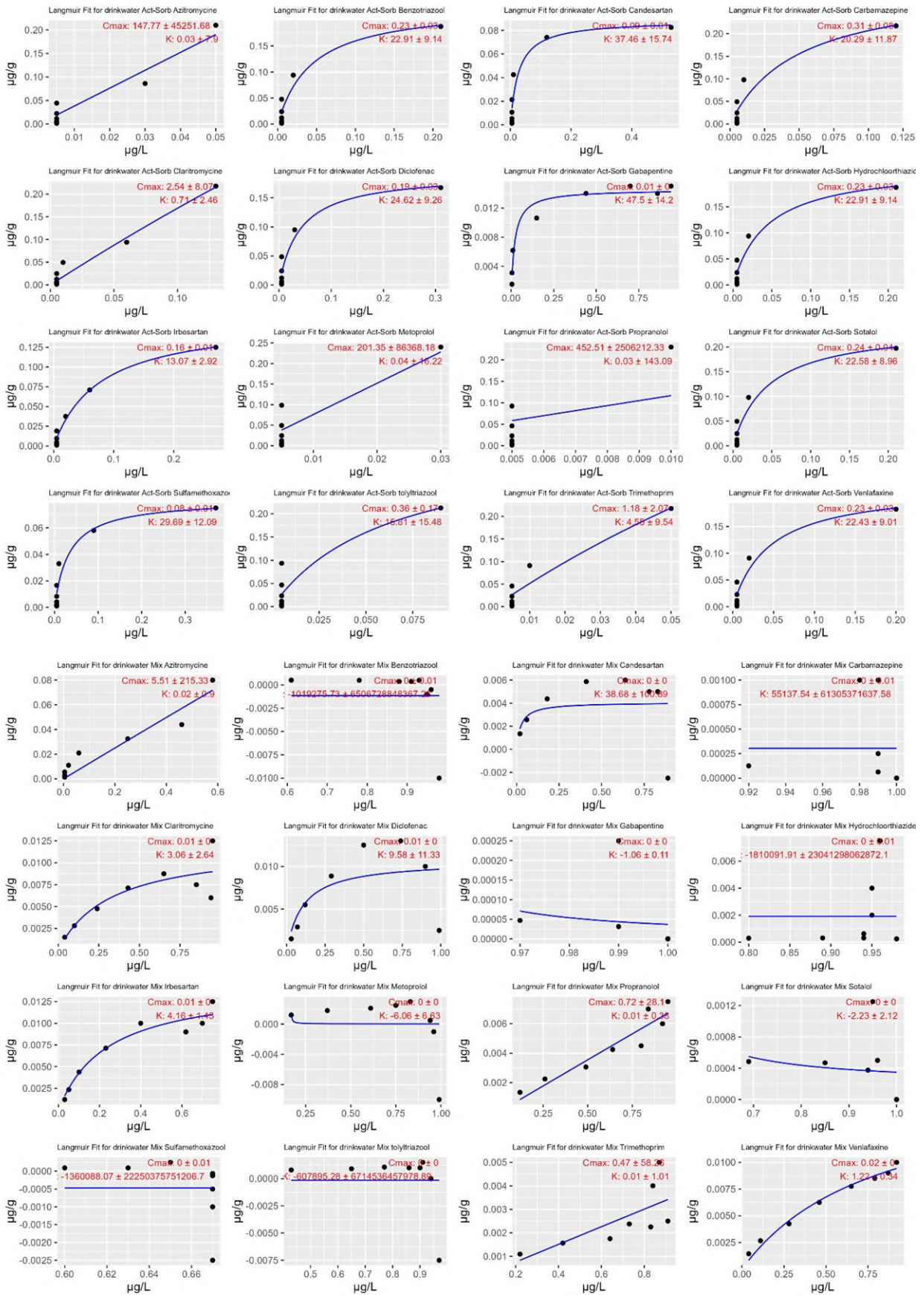


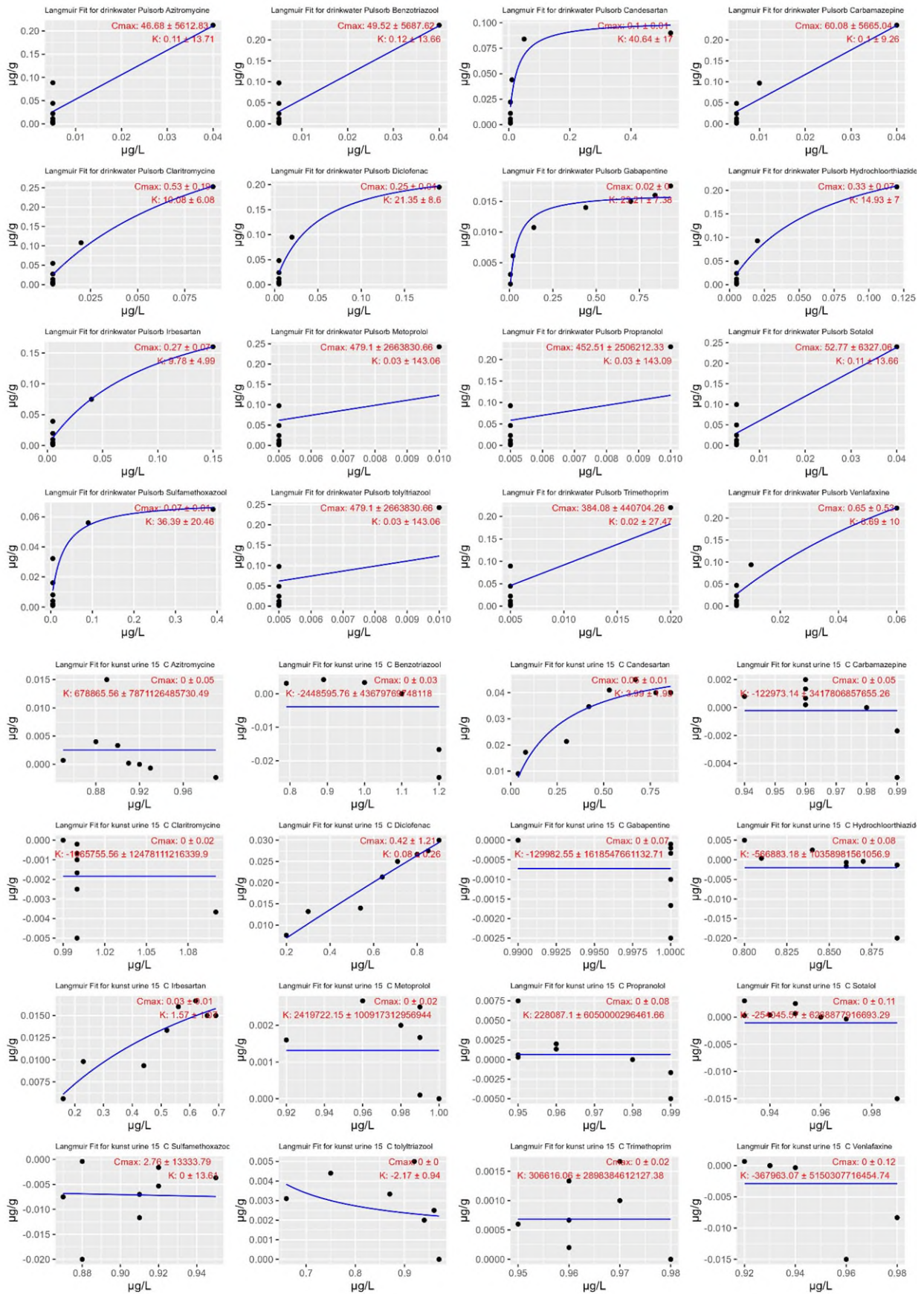
IV Langmuir isothermen

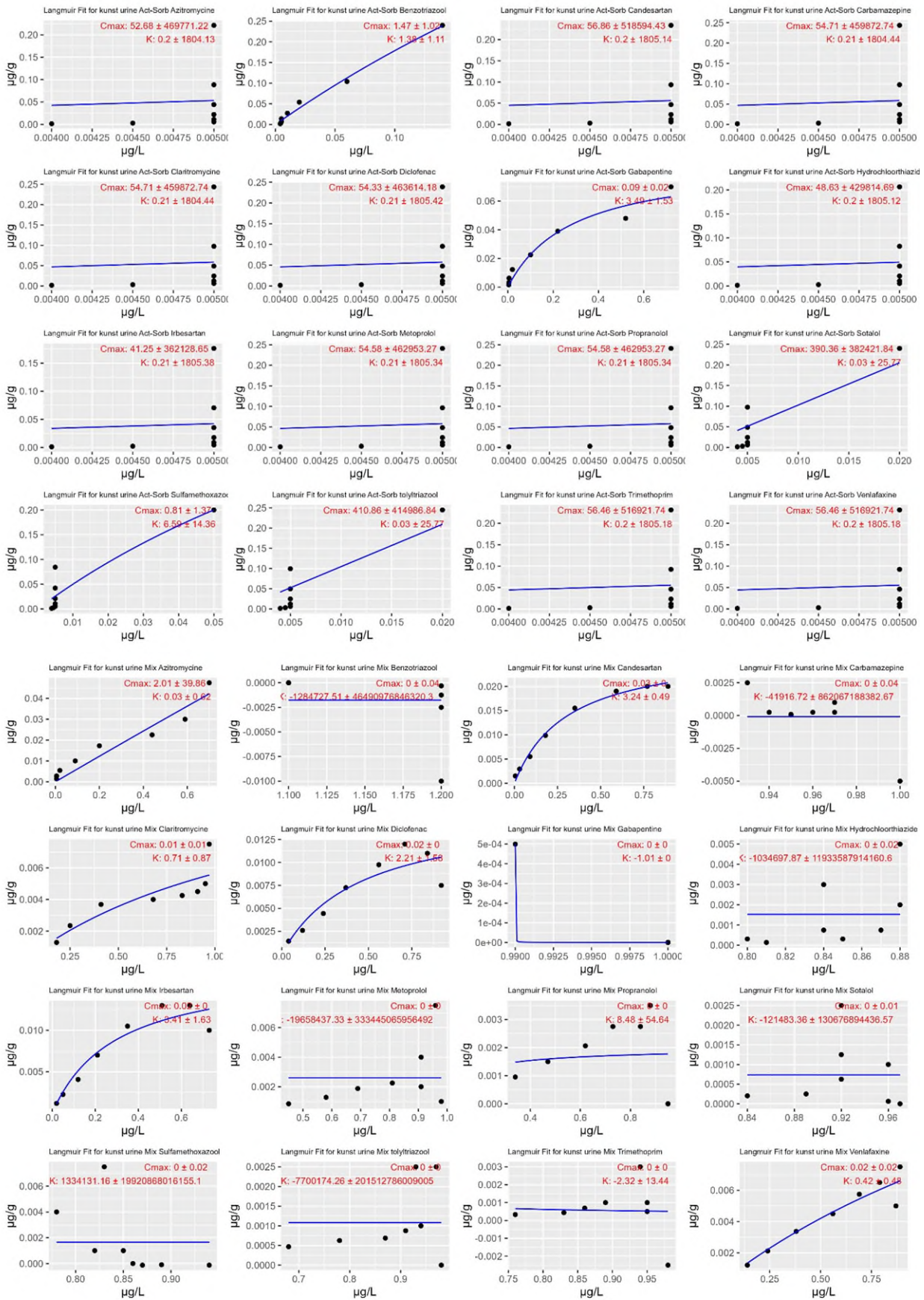


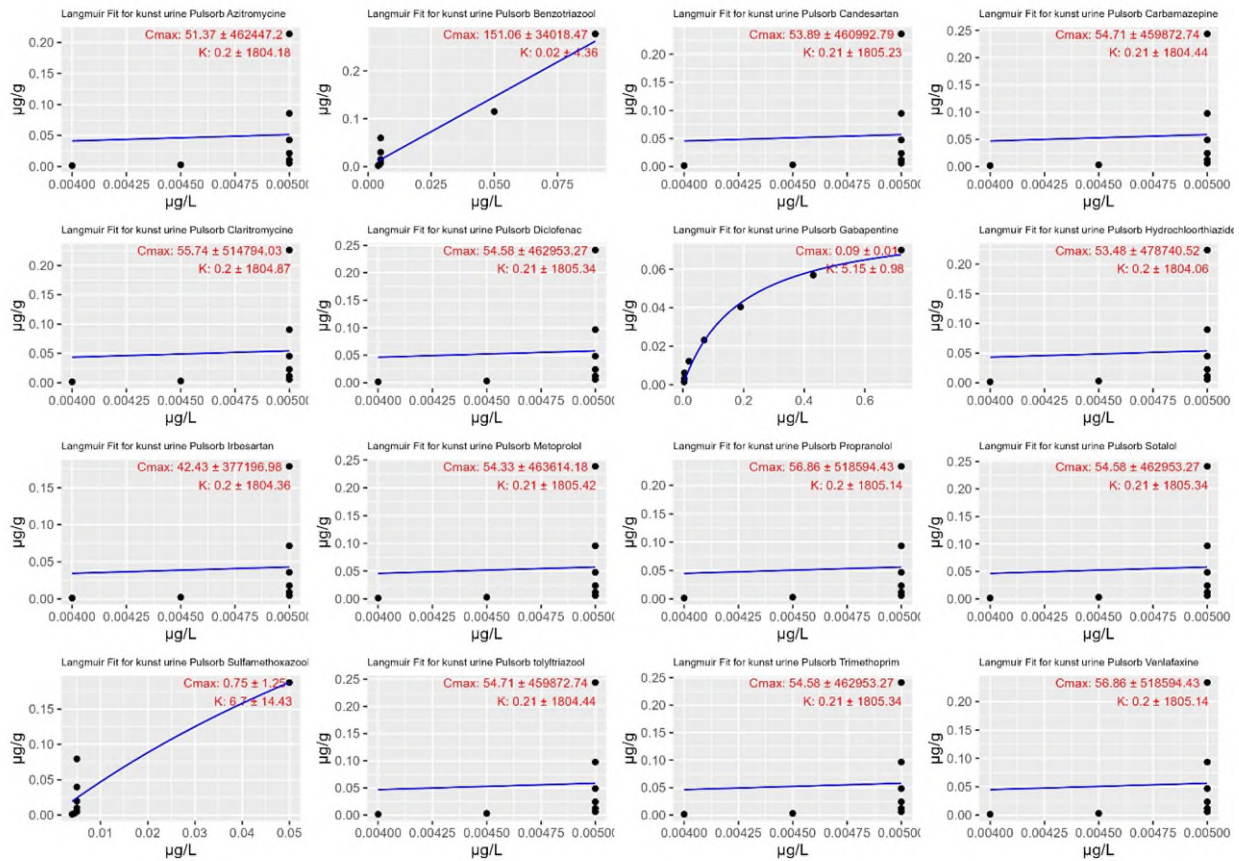












Tabel 21: De minimale maximale concentratie (minCmax in µg/g) bepaald op basis van de initiële concentratie in de oplossing. Deze benadering werd gekozen omdat het niet mogelijk was een Langmuir-isotherm te berekenen, vanwege de sterke adsorptie van de stoffen aan het adsorbens. L betekent dat een Langmuir fit mogelijk was. Deze getallen (Cmax) staan in Tabel 22 samen met de standard error.

	Act-Sorb			Pulsorb		
	DW	KU	AW	DW	KU	AW
Azitromycine	0.23	0.23	L	0.23	0.23	L
Benzotriazool	L	0.28	L	0.25	0.28	L
Candesartan	L	0.25	L	L	0.25	L
Carbamazepine	L	0.25	L	0.25	0.25	L
Claritromycine	0.25	0.25	L	L	0.25	L
Diclofenac	L	0.25	L	L	0.25	L
Gabapentine		L	bad fit	L	L	L
Hydrochloorthiazide	L	0.23	L	L	0.23	L
Irbesartan	L	0.18	L	L	0.18	L
Metoprolol	0.25	0.25	L	0.25	0.25	L
Propranolol	0.25	0.25	L	0.25	0.25	L
Sotalol	L	0.25	L	0.25	0.25	L
Sulfamethoxazool	L	0.23	L	L	0.23	L
4/5-methyl-1H-benzotriazool (tolyltriaazool)	0.23	0.25	L	0.23	0.25	L
Trimethoprim	0.23	0.25	L	0.23	0.25	L
Venlafaxine	L	0.23	L	0.25	0.23	L

Tabel 22: Cmax waarde met standard error, t-statistic en p-value. Alleen Cmax ($\mu\text{g/g}$) waarden met een p-value < 0.05 worden getoond.

matrix	adsorbens	verbinding	Cmax ($\mu\text{g/g}$)	std.error	t-value	p-value
drinkwater	Act-Sorb	Gabapentine	0.015	0.001	21.780	0.000
drinkwater	Pulsorb	Gabapentine	0.016	0.001	19.529	0.000
kunst urine	Mix	Candesartan	0.028	0.002	17.392	0.000
kunst urine	Pulsorb	Gabapentine	0.086	0.006	14.646	0.000
afvalwater	Pulsorb	Irbesartan	0.142	0.010	14.123	0.000
afvalwater	Pulsorb	Venlafaxine	0.091	0.008	11.832	0.000
afvalwater	Pulsorb	Candesartan	0.033	0.003	11.609	0.000
drinkwater	Act-Sorb	Irbesartan	0.161	0.014	11.352	0.000
afvalwater	Act-Sorb	Candesartan	0.044	0.004	10.585	0.000
afvalwater	Pulsorb	Diclofenac	0.121	0.012	10.121	0.000
afvalwater	Pulsorb	Sulfamethoxazool	0.022	0.002	9.505	0.000
afvalwater	Pulsorb	Sotalol	0.221	0.025	9.036	0.000
afvalwater	Pulsorb	Trimethoprim	0.242	0.028	8.713	0.000
afvalwater	Pulsorb	Clarithromycine	0.128	0.015	8.321	0.000
drinkwater	Mix	Irbesartan	0.015	0.002	8.219	0.000
afvalwater	Pulsorb	Gabapentine	0.026	0.003	8.190	0.000
drinkwater	Act-Sorb	Candesartan	0.089	0.011	8.135	0.000
afvalwater	Pulsorb	Carbamazepine	0.148	0.018	8.103	0.000
afvalwater	Act-Sorb	Carbamazepine	0.137	0.017	8.102	0.000
drinkwater	Act-Sorb	Sulfamethoxazool	0.081	0.010	8.063	0.000
afvalwater	Pulsorb	tolyltriazool	0.189	0.025	7.657	0.000
drinkwater	Act-Sorb	Diclofenac	0.192	0.025	7.575	0.000
afvalwater	Act-Sorb	Azitromycine	0.213	0.029	7.386	0.000
afvalwater	Pulsorb	Benzotriazool	0.264	0.036	7.365	0.000
afvalwater	Pulsorb	Metoprolol	0.485	0.068	7.085	0.000
drinkwater	Pulsorb	Candesartan	0.102	0.015	6.886	0.000
afvalwater	Act-Sorb	Clarithromycine	0.175	0.026	6.845	0.000
afvalwater	Act-Sorb	Metoprolol	0.591	0.087	6.815	0.000
drinkwater	Act-Sorb	Sotalol	0.242	0.036	6.767	0.001
drinkwater	Act-Sorb	Benzotriazool	0.229	0.034	6.728	0.001
drinkwater	Act-Sorb	Hydrochloorthiazide	0.229	0.034	6.728	0.001
drinkwater	Mix	Venlafaxine	0.018	0.003	6.700	0.001
afvalwater	Pulsorb	Hydrochloorthiazide	0.328	0.050	6.618	0.001
drinkwater	Act-Sorb	Venlafaxine	0.226	0.034	6.604	0.001

drinkwater	Pulsorb	Diclofenac	0.246	0.038	6.514	0.001
kunst urine	15 C	Candesartan	0.055	0.009	6.303	0.001
drinkwater	Pulsorb	Sulfamethoxazool	0.071	0.012	6.068	0.001
kunst urine	Act-Sorb	Gabapentine	0.088	0.016	5.626	0.001
afvalwater	Act-Sorb	Trimethoprim	0.215	0.038	5.591	0.001
afvalwater	Pulsorb	Azitromycine	0.261	0.047	5.556	0.001
afvalwater	Act-Sorb	Venlafaxine	0.118	0.021	5.523	0.001
kunst urine	Mix	Irbesartan	0.018	0.003	5.157	0.002
afvalwater	Act-Sorb	Sulfamethoxazool	0.039	0.008	4.944	0.003
afvalwater	Act-Sorb	Irbesartan	0.215	0.045	4.795	0.003
afvalwater	Act-Sorb	tolyltriazool	0.260	0.054	4.784	0.003
drinkwater	Pulsorb	Hydrochloorthiazide	0.326	0.072	4.536	0.004
afvalwater	Act-Sorb	Hydrochloorthiazide	0.653	0.149	4.391	0.005
afvalwater	Act-Sorb	Sotalol	0.371	0.089	4.193	0.006
drinkwater	Act-Sorb	Carbamazepine	0.309	0.076	4.038	0.007
afvalwater	Act-Sorb	Benzotriazool	0.320	0.079	4.028	0.007
afvalwater	Act-Sorb	Diclofenac	0.197	0.049	4.021	0.007
drinkwater	Pulsorb	Irbesartan	0.269	0.068	3.934	0.008
afvalwater	Act-Sorb	Propranolol	0.370	0.100	3.697	0.010
drinkwater	Mix	Diclofenac	0.011	0.003	3.533	0.012
afvalwater	Pulsorb	Propranolol	0.355	0.107	3.332	0.016
drinkwater	Mix	Claritromycine	0.012	0.004	3.301	0.016
kunst urine	Mix	Diclofenac	0.016	0.005	3.214	0.018
drinkwater	Pulsorb	Claritromycine	0.535	0.191	2.794	0.031
kunst urine	15 C	Irbesartan	0.030	0.011	2.709	0.035
drinkwater	Mix	Candesartan	0.004	0.002	2.684	0.036

Tabel 23: Cmax en K waarde met standard error. Alleen Cmax en bijhorende K waarden staan in deze tabel als de p-value van de Cmax berekening kleiner 0.05 is (zie Tabel 22).

matrix	adsorbens	variable	Cmax	std.error	K	std.error
drinkwater	Act-Sorb	Gabapentine	0.015	0.001	47.500	14.197
drinkwater	Pulsorb	Gabapentine	0.016	0.001	23.211	7.376
kunst urine	Mix	Candesartan	0.028	0.002	3.241	0.492
kunst urine	Pulsorb	Gabapentine	0.086	0.006	5.149	0.979
afvalwater	Pulsorb	Irbesartan	0.142	0.010	14.306	5.294
afvalwater	Pulsorb	Venlafaxine	0.091	0.008	10.425	3.265
afvalwater	Pulsorb	Candesartan	0.033	0.003	39.401	21.477
drinkwater	Act-Sorb	Irbesartan	0.161	0.014	13.071	2.922
afvalwater	Act-Sorb	Candesartan	0.044	0.004	26.104	13.200

afvalwater	Pulsorb	Diclofenac	0.121	0.012	10.244	4.470
afvalwater	Pulsorb	Sulfamethoxazool	0.022	0.002	23.938	9.432
afvalwater	Pulsorb	Sotalol	0.221	0.025	4.383	1.573
afvalwater	Pulsorb	Trimethoprim	0.242	0.028	13.779	4.425
afvalwater	Pulsorb	Claritromycine	0.128	0.015	19.317	8.671
drinkwater	Mix	Irbesartan	0.015	0.002	4.165	1.433
afvalwater	Pulsorb	Gabapentine	0.026	0.003	1.423	0.589
drinkwater	Act-Sorb	Candesartan	0.089	0.011	37.458	15.741
afvalwater	Pulsorb	Carbamazepine	0.148	0.018	9.663	4.123
afvalwater	Act-Sorb	Carbamazepine	0.137	0.017	11.157	4.794
drinkwater	Act-Sorb	Sulfamethoxazool	0.081	0.010	29.694	12.093
afvalwater	Pulsorb	tolyltriazool	0.189	0.025	9.221	3.547
drinkwater	Act-Sorb	Diclofenac	0.192	0.025	24.615	9.261
afvalwater	Act-Sorb	Azitromycine	0.213	0.029	9.137	3.234
afvalwater	Pulsorb	Benzotriazool	0.264	0.036	4.644	1.813
afvalwater	Pulsorb	Metoprolol	0.485	0.068	6.786	3.487
drinkwater	Pulsorb	Candesartan	0.102	0.015	40.638	17.003
afvalwater	Act-Sorb	Claritromycine	0.175	0.026	10.923	4.817
afvalwater	Act-Sorb	Metoprolol	0.591	0.087	5.010	2.217
drinkwater	Act-Sorb	Sotalol	0.242	0.036	22.575	8.962
drinkwater	Act-Sorb	Benzotriazool	0.229	0.034	22.912	9.137
drinkwater	Act-Sorb	Hydrochloorthiazide	0.229	0.034	22.912	9.137
drinkwater	Mix	Venlafaxine	0.018	0.003	1.219	0.336
afvalwater	Pulsorb	Hydrochloorthiazide	0.328	0.050	1.636	0.611
drinkwater	Act-Sorb	Venlafaxine	0.226	0.034	22.433	9.014
drinkwater	Pulsorb	Diclofenac	0.246	0.038	21.351	8.596
kunst urine	15 C	Candesartan	0.055	0.009	3.987	1.928
drinkwater	Pulsorb	Sulfamethoxazool	0.071	0.012	36.386	20.456
kunst urine	Act-Sorb	Gabapentine	0.088	0.016	3.489	1.528
afvalwater	Act-Sorb	Trimethoprim	0.215	0.038	12.283	6.239
afvalwater	Pulsorb	Azitromycine	0.261	0.047	9.280	4.685
afvalwater	Act-Sorb	Venlafaxine	0.118	0.021	5.185	2.745
kunst urine	Mix	Irbesartan	0.018	0.003	3.410	1.627
afvalwater	Act-Sorb	Sulfamethoxazool	0.039	0.008	11.974	7.120
afvalwater	Act-Sorb	Irbesartan	0.215	0.045	3.863	2.998
afvalwater	Act-Sorb	tolyltriazool	0.260	0.054	4.742	2.328
drinkwater	Pulsorb	Hydrochloorthiazide	0.326	0.072	14.929	6.996
afvalwater	Act-Sorb	Hydrochloorthiazide	0.653	0.149	1.128	0.509

afvalwater	Act-Sorb	Sotalol	0.371	0.089	1.782	0.915
drinkwater	Act-Sorb	Carbamazepine	0.309	0.076	20.289	11.872
afvalwater	Act-Sorb	Benzotriazool	0.320	0.079	1.804	0.917
afvalwater	Act-Sorb	Diclofenac	0.197	0.049	3.287	2.287
drinkwater	Pulsorb	Irbesartan	0.269	0.068	9.779	4.986
afvalwater	Act-Sorb	Propranolol	0.370	0.100	18.695	11.392
drinkwater	Mix	Diclofenac	0.011	0.003	9.582	11.325
afvalwater	Pulsorb	Propranolol	0.355	0.107	17.613	11.289
drinkwater	Mix	Claritromycine	0.012	0.004	3.058	2.641
kunst urine	Mix	Diclofenac	0.016	0.005	2.205	1.576
drinkwater	Pulsorb	Claritromycine	0.535	0.191	10.076	6.085
kunst urine	15 C	Irbesartan	0.030	0.011	1.568	1.067
drinkwater	Mix	Candesartan	0.004	0.002	38.684	100.896

Tabel 24: Z-score van de vergelijking van de Cmax waardes van adsorbentia. Alleen vergelijkingen met een significant verschil worden getoond.

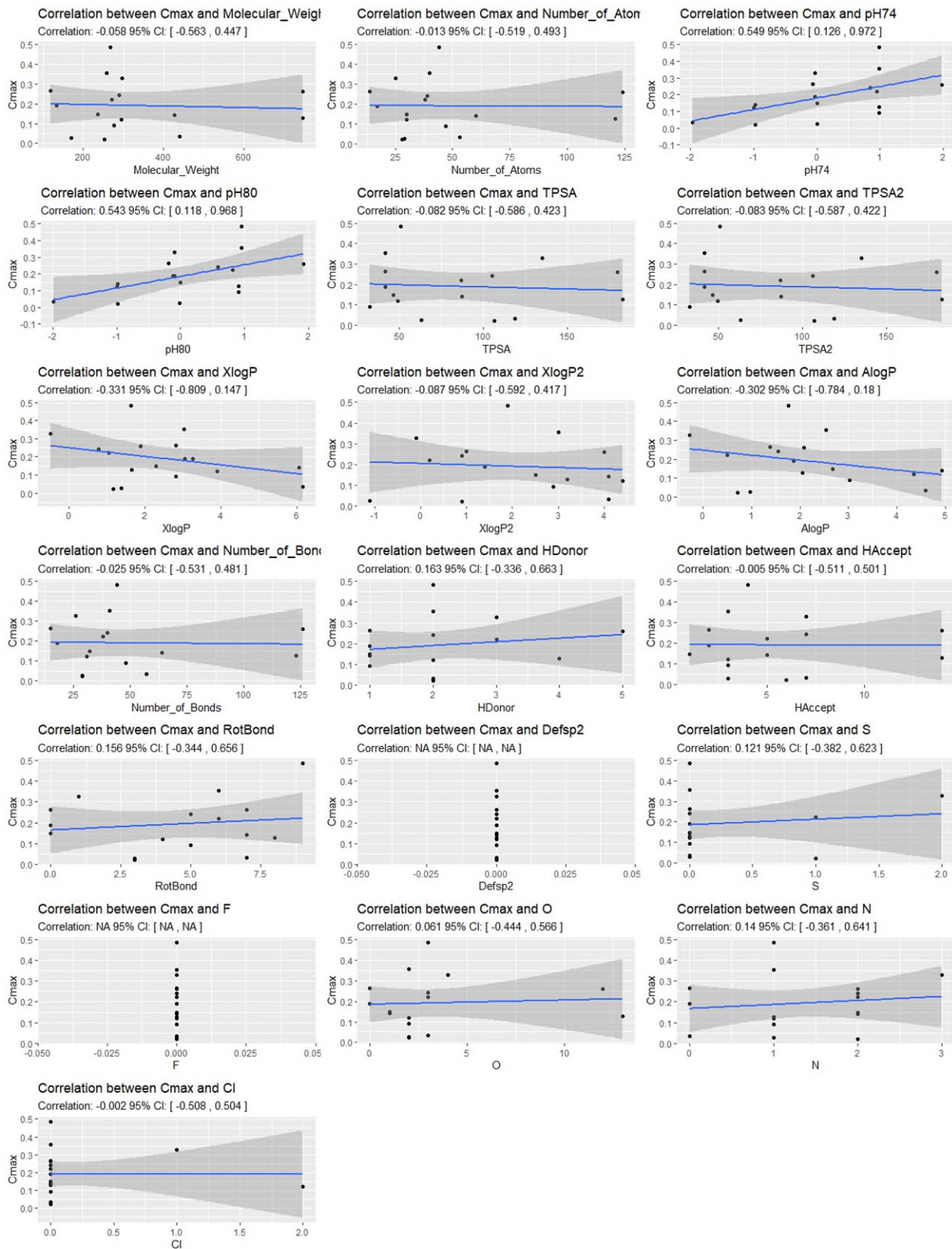
matrix	variable	adsorbent1	adsorbent2	Z_score	significant
afvalwater	Candesartan	15 C	Act-Sorb	-3.68402	TRUE
afvalwater	Candesartan	15 C	Pulsorb	-2.71676	TRUE
afvalwater	Candesartan	Act-Sorb	Mix	10.30352	TRUE
afvalwater	Candesartan	Act-Sorb	Pulsorb	2.183713	TRUE
afvalwater	Candesartan	Mix	Pulsorb	-11.0964	TRUE
afvalwater	Carbamazepine	Act-Sorb	Mix	5.589481	TRUE
afvalwater	Carbamazepine	Mix	Pulsorb	-5.81851	TRUE
afvalwater	Gabapentine	Act-Sorb	Pulsorb	-3.22492	TRUE
afvalwater	Hydrochloorthiazide	Act-Sorb	Pulsorb	2.073087	TRUE
afvalwater	Irbesartan	Act-Sorb	Mix	4.65927	TRUE
afvalwater	Irbesartan	Mix	Pulsorb	-12.8436	TRUE
afvalwater	Sulfamethoxazool	Act-Sorb	Pulsorb	2.05653	TRUE
drinkwater	Candesartan	Act-Sorb	Mix	7.686553	TRUE
drinkwater	Candesartan	Mix	Pulsorb	-6.57676	TRUE
drinkwater	Claritromycine	Mix	Pulsorb	-2.73009	TRUE
drinkwater	Diclofenac	Act-Sorb	Mix	7.104116	TRUE
drinkwater	Diclofenac	Mix	Pulsorb	-6.21117	TRUE
drinkwater	Irbesartan	Act-Sorb	Mix	10.24726	TRUE
drinkwater	Irbesartan	Mix	Pulsorb	-3.71971	TRUE
drinkwater	Venlafaxine	Act-Sorb	Mix	6.064803	TRUE
kunst urine	Candesartan	15 C	Mix	3.040183	TRUE

V Z-scores

Tabel 25: Z-score van de vergelijking van de Cmax waardes van adsorbentia. Alleen vergelijkingen met een significant verschil worden getoond.

matrix	variable	adsorbent1	adsorbent2	Z_score	significant
afvalwater	Candesartan	15 C	Act-Sorb	-3.68402	TRUE
afvalwater	Candesartan	15 C	Pulsorb	-2.71676	TRUE
afvalwater	Candesartan	Act-Sorb	Mix	10.30352	TRUE
afvalwater	Candesartan	Act-Sorb	Pulsorb	2.183713	TRUE
afvalwater	Candesartan	Mix	Pulsorb	-11.0964	TRUE
afvalwater	Carbamazepine	Act-Sorb	Mix	5.589481	TRUE
afvalwater	Carbamazepine	Mix	Pulsorb	-5.81851	TRUE
afvalwater	Gabapentine	Act-Sorb	Pulsorb	-3.22492	TRUE
afvalwater	Hydrochloorthiazide	Act-Sorb	Pulsorb	2.073087	TRUE
afvalwater	Irbesartan	Act-Sorb	Mix	4.65927	TRUE
afvalwater	Irbesartan	Mix	Pulsorb	-12.8436	TRUE
afvalwater	Sulfamethoxazool	Act-Sorb	Pulsorb	2.05653	TRUE
drinkwater	Candesartan	Act-Sorb	Mix	7.686553	TRUE
drinkwater	Candesartan	Mix	Pulsorb	-6.57676	TRUE
drinkwater	Clarithromycine	Mix	Pulsorb	-2.73009	TRUE
drinkwater	Diclofenac	Act-Sorb	Mix	7.104116	TRUE
drinkwater	Diclofenac	Mix	Pulsorb	-6.21117	TRUE
drinkwater	Irbesartan	Act-Sorb	Mix	10.24726	TRUE
drinkwater	Irbesartan	Mix	Pulsorb	-3.71971	TRUE
drinkwater	Venlafaxine	Act-Sorb	Mix	6.064803	TRUE
kunst urine	Candesartan	15 C	Mix	3.040183	TRUE

VI Relaties tussen C_{max} en diverse moleculaire karakteristieken van de geteste OMV



Figuur 27: correlatie tussen C_{max} en diverse karakteristieken van de OMV