



Verwijdering van hormoonverstorende stoffen in rwzi's

IR. PATRICIA LOEFFEN, GRONTMIJ WATER & RESTSTOFFEN

DR. IR. JOOST LAHR, AQUASENSE, THANS ALTERRA

IR. ANJA DERKSEN, AQUASENSE

IR. CORA UIJTERLINDE, STOWA

IR. PAUL ROELEVELD, GRONTMIJ WATER EN RESTSTOFFEN

Door de STOWA is eind vorig jaar een literatuurstudie naar de verwijdering van hormoonverstorende stoffen (ook wel endocrine disrupting chemicals of EDC's genoemd) in rioolwaterzuiveringsinstallaties verricht. Hieruit blijkt dat, ondanks een redelijke verwijdering in de rwzi, de concentraties van bepaalde EDC's in het effluent nog steeds kunnen leiden tot biologische effecten. De grootste risico's geven de oestrogene hormonen 17 α -ethinyloestradiol ('de pil'), 17 β -oestradiol en oestron en de industriële detergenten nonylfenol en nonylfenoethoxylaten. Het is onduidelijk hoe de huidige rioolwaterzuiveringsinstallaties geoptimaliseerd kunnen worden om hormoonverstorende stoffen te verwijderen. Geavanceerde technieken lijken de beste resultaten op te leveren.

De afgelopen jaren heeft de aanwezigheid van EDC's in het milieu in toenemende mate in de belangstelling gestaan, omdat steeds vaker oestrogene (vervrouwelijkende) effecten bij vissen in het oppervlaktewater zijn aangetoond door natuurlijke hormonen en chemische stoffen^{2,3,4}. In Nederland zijn dezelfde effecten waargenomen tijdens het onderzoek van het Landelijk Onderzoek oEstrogene Stoffen (LOES)^{2,3,5}. In dat onderzoek is vastgesteld dat de oestrogene potentie in kleine wateren sterk verhoogd kan worden door de emissie van stoffen uit rwzi's en zijn in meer of mindere mate oestrogene effecten bij in het wild levende vissen aangetroffen⁵.

Omdat veel EDC's economisch van belang zijn of een rol spelen in de persoonlijke levenssfeer van mensen (denk aan 'de pil') lijkt bestrijding aan de feitelijke bron niet voor alle componenten op korte termijn haalbaar. Aangezien de lozing van hormoonverstorende stoffen in het milieu voor een belangrijk deel plaatsvindt via de effluënten van rwzi's, is de aandacht onder andere gericht op de rol van de rioolwaterzuivering en eventuele verbeteringen aan het zuiveringsproces voor een betere verwijdering. Andere bronnen van EDC's in het milieu zijn overstorten, diffuse bronnen, regenwater, landbouw en industrie. De bijdrage van deze bronnen is onbekend.

Vooruitlopend op onderzoek aan rwzi's en

geavanceerde zuiveringssystemen, hebben AquaSense en Grontmij Water & Reststoffen een literatuurstudie uitgevoerd in opdracht van de Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer (STOWA). Het doel hiervan was om te bepalen of EDC's in de bestaande zuivering met behulp van een simpele aanpassing verwijderd kunnen worden of er (dure) geavanceerde technieken nodig zijn. De studie richtte zich op onder andere de algemene verwijderingsprincipes voor de verschillende stoffen in de rwzi vast te stellen en door de rol van de verschillende procesonderdelen en bedrijfsvoering na te gaan. Ook is speciale aandacht besteed aan geavanceerde zuiveringstechnieken. De resultaten zijn gepubliceerd als een STOWA-rapport¹.

Opzet literatuurstudie

Het literatuuronderzoek was gericht op de verwijdering van hormoonverstorende stoffen in conventionele en geavanceerdere zuiveringssystemen in het licht van de huidige en toekomstige Nederlandse zuiveringspraktijk. Hiertoe werd een selectie gemaakt van EDC's gebaseerd op hun voorkomen in rwzi's en de mate van hormoonverstorende werking. Aan de hand van geselecteerde nationale en internationale wetenschappelijke artikelen is informatie over gedrag en de verwijdering van hormoonverstorende stoffen in rwzi's op een rijtje gezet. Uit de grote hoeveelheid gevonden lite-

atuur blijkt echter dat een aantal aspecten, zoals de veelal onvolledige beschrijving van de rwzi's in de gevonden publicaties, het moeilijk maakt de verschillende studies onderling te vergelijken. Desalniettemin kan een algemeen beeld gevormd worden van de belangrijkste verwijderingsmechanismen van de onderzochte stoffen.

Geselecteerde stoffen

De geselecteerde stofgroepen zijn natuurlijke en synthetische steroidhormonen die door mensen worden uitgescheiden (zowel mannelijke als vrouwelijke hormonen) en alkylfenoethoxylaten en alkylfenolen (industriële detergenten en hun omzettingproducten). Uit de groep van de alkylfenolen en alkylfenoethoxylaten zijn nonylfenol en nonylfenoethoxylaten het belangrijkste. De mannelijke hormonen zoals testosteron, worden niet behandeld in dit artikel. Alle bovengenoemde en enkele andere stofgroepen worden uitgebreid besproken in het STOWA-rapport.

Verschijningsvormen

Sommige EDC's hebben een groot aantal verschijningsvormen. Door de mens worden hormonen vooral uitgescheiden als inactieve glucuronides en sulfaten. Geglucuronideerde hormonen worden in afvalwater snel omgezet in de vrije hormonen. Dit gebeurt vóór of in de rioolwaterzuiveringsinstallatie. In het effluent komen de geglucuronideerde vormen niet meer voor. Gesulfoneerde hormonen worden in de rwzi hoogstwaarschijnlijk maar gedeeltelijk omgezet in vrije hormonen, waardoor het in principe mogelijk is dat deze in het effluent van de rwzi geraken. De hormonen hebben net als de alkylfenoethoxylaten een grote hoeveelheid aan omzettingproducten die gevormd kunnen worden tijdens de afbraak. Van een

Inwendig onderzoek naar geslachtsdifferentiatie bij forellen (foto: Aquasense).



aantal omzettingsproducten is een hormoonverstorende werking bekend, zoals van alkylfenolen die in feite de afbraakproducten van alkylfenoethoxylaten zijn.

Verwijderingsprincipes

Het blijkt dat van de vier algemene verwijderingsprincipes - adsorptie, biologische afbraak, chemische afbraak en verdamping - de eerste twee de grootste rol spelen bij de verwijdering van EDC's in een rwzi. Adsorptie is het belangrijkste verwijderingsprincipe voor de nonylfenolen en de nonylfenoethoxylaten met korte ethoxyketens (afbraakproducten van nonylfenoethoxylaten met langere ethoxyketens). De natuurlijke en synthetische oestrogene hormonen vertonen over het algemeen een matige adsorptie, waardoor maar een klein gedeelte verwijderd kan worden door dit proces. De natuurlijke hormonen, met uitzondering van oestron, en de nonylfenoethoxylaten met lange ethoxyketens zijn goed en snel biologisch afbreekbaar en worden over het algemeen grotendeels afgebroken in de rwzi. De afbreekbaarheid van oestron is meestal lager dan die van de andere natuurlijke hormonen, de meetresultaten in de literatuur variëren echter sterk. Het synthetische 17 α -ethinyl-oestradiol ('de pil') is het slechtst afbreekbaar van de in deze studie betrokken hormonen.

Tijdens de slibverwerking (vergisting) worden de nonylfenoethoxylaten goed afgebroken tot nonylfenol. De nonylfenolen worden niet of nauwelijks verder afgebroken. Over de afbraak van hormonen in de slibverwerking is niets gevonden. Via de waterstro-

men uit de slibverwerking kunnen de endocrien actieve stoffen eventueel weer de rwzi ingaan. Hierover is eveneens weinig beschreven in de literatuur. In Nederland wordt ongeveer 50 procent van het geproduceerde slib verbrand. Daarnaast is het in Nederland, in tegenstelling tot veel andere landen, verboden zuiverings-slib te verspreiden in de landbouw. Het risico dat aan slib gebonden EDC's via deze route in Nederland in het milieu terecht komen is hierdoor kleiner dan in andere landen.

Restlozingen en biologische effecten

Om in te schatten of de na de zuivering overgebleven EDC's in de effluënten nog biologische effecten kunnen veroorzaken, is een ruwe risicoanalyse uitgevoerd. De gevonden effluentconcentraties voor de diverse stoffen uit de literatuur worden hier kort vergeleken met drempelconcentraties waarboven biologische effecten op organismen kunnen optreden (zie tabel 1). Een dergelijke risicoanalyse is in het kader van LOES ook al eens uitgevoerd en hier is van min of meer dezelfde gegevens gebruik gemaakt. De uitkomsten van deze korte analyse moeten vooral als een ruwe indicatie worden gezien.

Over de effecten van verschillende verschijningsvormen en afbraakproducten van de EDC's is zeer weinig bekend. Bij de hormonen is duidelijk te zien dat de hoeveelheid 17 α -ethinyl-oestradiol en 17 β -oestradiol in het effluent van rwzi's kan leiden tot biologische effecten. De hoogst gemeten concentraties in effluënten zijn aanzienlijk groter dan de bekende 'geen-effect'-drempel. Het risico van oestron lijkt iets

minder groot maar is wel degelijk aanwezig. Voor de effectconcentraties van oestriol waren geen gegevens voorhanden. Hierbij moet worden onderstreept dat de risicoanalyse hier plaatsvindt voor individuele componenten. Het is zeer waarschijnlijk dat alle (vormen van) oestrogene hormonen in een effluent aan eventuele biologische effecten bijdragen (ze worden immers ook in elkaar omgezet). Daarnaast kunnen de hormonen elkaars werking nog eens versterken, zoals in het geval van oestron en 17 β -oestradiol in vis⁶⁾.

De hoeveelheden nonylfenol(en) die zich in rwzi-effluënten bevinden zijn ook in de range waarbij mogelijk effecten op vissen op gaan treden. Daar komt nog eens bij dat nonylfenoethoxylaten, waarvoor het risico zelf gering(Nederland) tot aanwezig (elders) is, in water worden omgezet in nonylfenol en dus een aanvullend effect kunnen veroorzaken.

Mogelijkheden huidige rwzi's

De rwzi's van de huidige Nederlandse generatie bewerkstelligen een redelijke afbraak en adsorptie van endocrien-actieve stoffen. In de beschikbare literatuur werden geen harde aanwijzingen gevonden waarmee rwzi's kunnen worden aangepast om een betere biologische afbraak te bewerkstelligen. De relatie tussen afbraak en procescondities zoals de hydraulische verblijftijd (HVT) is namelijk nauwelijks bekend. In de literatuur is echter wel beschreven dat een langere HVT, een langere slibretentietijd (SRT) of een hogere watertemperatuur in principe resulteren in een betere verwijdering van endocrien actieve stoffen. Op dit moment is het niet mogelijk om, op

Tabel 1. Ruwe vergelijking van concentraties EDC's in restlozingen van rwzi's met concentraties waarbij in vivo biologische effecten kunnen gaan optreden¹⁾.

stof	effluentconcentraties		drempelconcentratie(s) biologische effecten op organisme-niveau	mogelijke risico*	
	Nederland	elders		Nederland	elders
hormonen (ng/l)					
17 α -ethinyl-oestradiol	< 0.3-7.5	< d.l.-15	0.1**	groot	groot
17 β -oestradiol	< 0.8-12	< d.l.-12	1**	groot	groot
oestron	< 0.3-47	< d.l.-82	9.9-25	aanwezig	aanwezig
oestriol	-	< 0.2-28	-	-	-
alkylfenol(ethoxy)laten (μ g/l)					
nonylfenol	< 0.6-1.5	< d.l.-12	0.5-10	aanwezig	aanwezig
nonylfenoethoxylaten	< 1.9-2.2	< d.l.-25	10***	gering	aanwezig

d.l. detectielimiet

* ruwe risicoanalyse (geen absolute waarden): risico groot: effluentconcentraties (of ranges) bij benadering boven effectniveau(s); risico aanwezig: effluentconcentraties (of ranges) min of meer overlappend met effectniveau(s); risico gering: effluentconcentraties (of ranges) bij benadering onder effectniveau(s)

** voorspelde waardes (zogenaamde 'Predicted No Effect Concentrations' oftewel PNEC's)

*** nonylfenoldiethoxylaat

- geen gegevens beschikbaar

basis van de beperkte kennis, te bepalen of het optimaliseren van deze parameters voldoende reductie van hormoonverstorende stoffen haalbaar is in rwzi's.

Geavanceerde technieken

Verschillende geavanceerde zuiverings-technieken zijn bekeken met het oog op de verwijdering van endocriene stoffen. De op de verwijdering van vaste deeltjes gebaseerde zand-, micro-, en ultrafiltratie zijn net als membraanbioreactoren geschikte technieken om de hormonen (kleine hoeveelheden), nonylfenolethoxylaten met korte ethoxyketens en nonylfenolen die geadsorbeerd zijn aan zwevende deeltjes en het slib te verwijderen. Nanofiltratie, omgekeerde osmose, actiefkoolfiltratie, UV- en ozonbehandeling kunnen de opgeloste hormonen en opgeloste nonylfenolethoxylaten (met langere ethoxyketens) waarschijnlijk verder verwijderen.

De hoeveelheid gevonden gegevens over (nageschakelde) geavanceerde technieken is echter nog te gering om over de biologische effecten van de restlozing al definitieve conclusies te kunnen trekken en daardoor is het nog niet mogelijk om nu al een weloverwogen keu-


ze te maken voor één of meerdere definitieve technieken.

Conclusies

De echte probleemstoffen bestaan uit verbindingen die moeilijk afbreekbaar zijn, goed oplossen en/of een zeer sterke hormoonverstorende werking hebben. Dit zijn vooral oestrogene hormonen als 17 β -oestradiol, oestron en 17 α -ethinyloestradiol, maar mogelijk ook nonylfenolethoxylaten met kortere ethoxyketens. Restlozingen van conventionele rwzi's kunnen ook in het geval van hoge zuiveringsrendementen voor deze stoffen nog voldoende oestrogene activiteit bevatten om oestrogene effecten bij vissen te veroorzaken. De mogelijkheden voor het aanpassen van de huidige rwzi zijn onzeker. De toepassing van geavanceerde technieken lijkt echter perspectieven te hebben. Bij deze visie op rwzi-niveau dient echter rekening gehouden te worden dat hormoonverstorende stoffen ook via andere routes in het milieu terecht kunnen komen.

Aanbevelingen

Omdat de concentraties van bepaalde EDC's in het huidige rwzi-effluent kunnen leiden tot biologische effecten, wordt verder

onderzoek naar de procescondities in de huidige rwzi en naar de mogelijkheden van geavanceerde technieken, beide met betrekking tot de verwijdering van de probleemstoffen, aanbevolen. Hierbij dient aandacht besteed te worden aan de meetmethode. 

LITERATUUR

- 1) STOWA (2003). Verwijdering van hormoonverstorende stoffen in rioolwaterzuiveringsinstallaties. Een literatuurscan. STOWA-rapport 2003-15.
- 2) Vethaak D., G. Rijs, S. Schrap, H. Ruiter, A. Gerritsen en J. Lahr (2002). Estrogens and xeno-estrogens in the aquatic environment of the Netherlands. Occurrence, Potency and Biological Effects. RIZA/RIKZ-rapport 2002.001.
- 3) Belfroid A., A. Murk, P. de Voogt, A. Schäfer, G. Rijs en D. Vethaak (1999). Hormoonontregelaars in water: oriënterende studie naar de aanwezigheid van oestrogen-actieve stoffen in watersystemen en afvalwater in Nederland. RIZA-rapport 99.007 / RIKZ-rapport 99.024. RIZA/RIKZ.
- 4) STOWA (2003). Review oestrogenen en geneesmiddelen in het milieu. Stand van zaken en kennislacunes. STOWA-rapport 2003-09.
- 5) Gerritsen A., G. Rijs, J. Klein Breteler en J. Lahr (2003). Oestrogene effecten in vissen in regionale wateren. Rapport 2003.019. RIZA / STOWA.
- 6) Gezondheidsraad (1999). Hormoonontregelaars in ecosystemen. Rapport 1999/3.