




Organische microverontreinigingen en de watervoorziening

ARNE VERLIEFDE, TECHNISCHE UNIVERSITEIT DELFT
LEO PUIJKER, KIWA WATER RESEARCH
BART VAN DER BRUGGEN, KATHOLIEKE UNIVERSITEIT LEUVEN
HANS VAN DIJK, TECHNISCHE UNIVERSITEIT DELFT / KIWA WATER RESEARCH

De aanwezigheid van organische microverontreinigingen in de bronnen voor de drinkwatervoorziening is een zorgwekkend gegeven. Het gaat daarbij zowel om pesticiden als geneesmiddelen en componenten van producten voor de persoonlijke hygiëne. Ook stoffen als N-nitrosodimethylamine (NDMA) en methyl-tertiair-butylether (MTBE) komen in toenemende mate voor in grond- en oppervlaktewater. Verschillende van deze stoffen hebben mogelijk een verstorend effect op de hormoonhuishouding in mens en dier. De aandacht voor deze stoffen is deels gegroeid door de betere analysemethoden, die steeds meer verontreinigingen in steeds lagere concentraties waar kunnen nemen. Bovendien komen diverse verontreinigingen met bijvoorbeeld geneesmiddelen in toenemende mate voor door de hogere productie en het toenemend gebruik. Vooral de polaire organische microverontreinigingen vormen een belangrijk punt van aandacht, omdat ze moeilijker worden verwijderd tijdens het drinkwaterproductieproces.

In de jaren tachtig stonden de drinkwaterbedrijven in Nederland voor de uitdaging om het probleem van de bestrijdingsmiddelen op te lossen. Via overheidsmaatregelen probeerde men de emissiebronnen aan te pakken (landbouw, productie, gebruik op verhardingen). Verder werden de barrières in de drinkwaterzuivering geoptimaliseerd.

In de jaren negentig verschoof de aandacht naar andere microverontreinigingen. De belangstelling voor het onderwerp nam sterk toe. Een groot aantal studies naar de aanwezigheid van onder andere endocriene disruptoren (EDC) in het effluent van afvalwaterzuiveringsinstallaties en het belaste oppervlaktewater werden uitgevoerd in Duitsland, het Verenigd Koninkrijk, Nederland, Denemarken en de Verenigde Staten. Er ontstond immers ongerustheid, omdat reeds een aantal gevallen bekend was waar effecten op wildpopulaties werden toegeschreven aan de aanwezigheid van zowel natuurlijke hormonen als synthetische EDC's in het milieu. EDC's zouden een schadelijk effect hebben op de reproductie bij vissen, amfibiën, reptielen en in mindere mate ook bij watervogels.

Een misvormd ibis-jong als gevolg van een verstoring van het endocriene systeem door EDC's (foto: U.S. Fish & Wildlife Service).



Verschillende initiatieven werden rond de problematiek opgezet. Zo ging in 2001 het Poseidon-programma van de Europese Unie van start. Het project omvatte onderzoek naar technieken om onder andere geneesmiddelen uit afvalwater te verwijderen. Ook in Nederland en (in mindere mate) in Vlaanderen, begon onderzoek naar de aanwezigheid van organische micropolluenten in oppervlaktewater en de mogelijkheid om deze te verwijderen.

Het Q21-project

In 2002 werd het bedrijfstakonderzoek van de Nederlandse drinkwaterbedrijven geherstructureerd. Dit resulteerde in een ambitieuze onderzoeksvisie waarvan een belangrijk deel bestaat uit het Q21-programma (Quality for the 21st century). Dat programma is gebouwd op de volgende centrale vraag: *Is het mogelijk om drinkwater op een dergelijke manier te produceren en te distribueren dat de consumenten het, ook in de toekomst, aan de tap beschouwen als veilig, betrouwbaar en ten allen tijde van de beste kwaliteit, ook wanneer nieuwe bedreigingen als organische microverontreinigingen de kop op steken?*

Verwijdering organische micropolluenten bij de drinkwaterproductie

In het kader van Q21 wordt onderzoek verricht naar de verwijdering van organische microverontreinigingen bij de productie van drinkwater. Aanvullend op het bedrijfstakonderzoek is een promotie-onderzoek gedefinieerd over verwijdering van organische microverontreinigingen bij de drinkwaterzuivering, uitgevoerd aan de TU Delft, in samenwerking met Kiwa Water Research en de Katholieke Universiteit Leuven. Het doel van dit onderzoek is meer fundamenteel inzicht te verwerven in de verwijdering van de organische micropolluenten bij de drinkwaterzuivering en meer specifiek in de relatie tussen de eigenschappen van de stoffen (de chemische structuur, de polariteit, de moleculaire grootte) en de mate van verwijdering.

Dit artikel wil een eerste stap vormen in het onderzoek. Het brengt een overzicht van de huidige situatie, wat betreft de aanwezigheid van organische microverontreinigingen in het Vlaamse en Nederlandse water. De bedoeling is een beeld te krijgen van de prioritaire verbindingen die het grootste risico vormen op basis van toxicologische eigenschappen voor de mens, productiehoeveelheden en de aanwezigheid in de bronnen en het drinkwater.

Situatie in Europa

Hormonen

Een belangrijke groep organische microverontreinigingen bestaat uit hormonen, zowel natuurlijke als synthetische. Ze veroorzaken ontegensprekelijk een effect op het endocrien systeem. De anti-conceptiepil is een belangrijke oorzaak van de emissie van het hormoon 17α-ethinyloestradiol. Dit hormoon zou verantwoordelijk zijn voor de verhoogde feminisatie bij vissenpopulaties in Engelse rivieren[1]. Andere hormonen als 17β-oestradiol en oestron komen van nature voor in zoogdieren en andere organismen en zijn al effectief bij zeer lage concentraties (tot 0,1 ng/l). Ze komen in het oppervlaktewater terecht, onder andere door afspoeling van dierlijke feces van weilanden en via de rioolwaterzuiveringsinstallaties.

De totale dagelijkse uitscheiding van oestrogenen door één miljoen mensen bedraagt ongeveer 200 gram. Deze hoeveelheid is zowel afkomstig van endogene geslachtshormonen als synthetische hormonen, die beiden via de fecaliën en de urine worden uitgescheiden. Hoewel de hoeveelheid zeer klein lijkt, is ze toch significant omwille van de krachtige werking van de hormonen.

17β-oestradiol (ook E2 genoemd) en 17α-ethinyloestradiol (EE2) worden beschouwd als de meest actieve oestrogenen[2]. Omwille van de krachtige werking bij zeer lage concentraties worden ze tot de prioritaire stoffen gerekend.

Verontreinigingen van industriële herkomst

Verschillende industrieel geproduceerde chemicaliën komen tijdens het productieproces of door intensief gebruik terecht in het milieu en kunnen zo in de drinkwaterbronnen terechtkomen.

Bisphenol-A (BPA) wordt in grote hoeveelheden geproduceerd en in hoofdzaak gebruikt als monomeer voor de productie van polycarbonaat en epoxyharsen. Het heeft in vitro een oestrogene werking op humane borstkankercellen en wordt als licht tot matig toxisch beschouwd. De wereldwijde productie bedraagt ongeveer 640.000 ton per jaar. Hoge concentraties bisphenol-A komen voor in oppervlaktewater, wat deze stof een prioritair karakter geeft.

Ftalaten zoals DEHP (diethylhexylftalaat) en DBP (dibutylftalaat) worden gebruikt als weekmakers tijdens de productie van PVC en worden dus gevonden in veel zachte PVC-producten zoals speelgoed, maar ook in verpakkingen voor voedsel, in auto's en in lijm. De meest gebruikte ftalaten blijken in in-vivo systemen zwakke tot geen oestrogene effecten te vertonen, maar zijn door hun grote productiehoeveelheden (verschillende miljoenen ton per jaar) wel belangrijk, omdat ze daardoor in hoge concentraties in de watersystemen kunnen voorkomen (bijvoorbeeld 70 µg/l DEHP in het oppervlaktewater in Italië in 1994[3]).

Polychloorbifenylen (PCB), industrieel geproduceerde synthetische oliën, vooral gebruikt in transformatoren, kunnen oestrogene activiteit vertonen. Ze zijn slecht wateroplosbaar en zeer lipofiel. Daardoor accumuleren ze in vetweefsels van vissen, zeevogels en bepaalde mariene zoogdieren. Bij verbranding kunnen PCB's de nog giftigere dioxines vormen. De productie van PCB is inmiddels gestopt, maar door hun persistente karakter worden ze nog steeds aangetroffen in het oppervlaktewater.

PAK's (polycyclische aromatische koolwaterstoffen) zijn producten van onvolledige verbranding. Ze hebben een structuur met twee of meer benzeenkernen. Een aantal PAK's, zoals benzo(a)pyreen en dibenzo(a,h)anthraceen zijn kankerverwekkend. Ze komen voornamelijk in het oppervlaktewater terecht via de atmosfeer.

Alkylfenolen (voornamelijk octyl- en nonylfenol) worden gebruikt als anti-oxidantia en zijn reactieproducten van de afbraak van alkylfenolpolyethoxylaten tijdens afvalwaterzuivering. Alkylfenolen kunnen vrijkomen uit verpakkingen van voedingsmiddelen. Ze zijn relatief persistent en accumuleren in het vetweefsel van levende organismen, waar ze onder andere kunnen leiden tot vorming van kankercellen. Alkylfenolpolyethoxylaten worden op grote schaal toegepast in industriële en huishoudelijke detergenten, herbiciden, verven en cosmeticaproducten. De wereldwijde productie bedraagt meer dan 500 miljoen kg/jaar, waarvan bijna 80 procent nonylfenolpolyethoxylaten en 15 à 20 procent octylfenolpolyethoxylaten. Zowel de ethoxylaten als de gewone fenolen vertonen zwakke oestrogene activiteit, maar zijn vooral belangrijk omwille van hun hoge productie[4].

Methyl-tertiair-butylether (MTBE) wordt sinds de jaren zeventig gebruikt om het octaangehalte van brandstoffen te verhogen, na het verbieden van tetra-ethyl-lood wegens luchtvervuiling. De jaarlijkse productie van MTBE in Europa bedraagt drie miljoen ton. MTBE is zeer oplosbaar in water en beweegt zich snel door de bodem. Daarom vormt het een probleem in grondwater. De voornaamste bronnen van MTBE vormen defecte ondergrondse brandstofopslagtanks en het morsen bij het vullen van tanks. Blootstelling aan hoge concentraties MBTE kan bij dieren kanker veroorzaken[5] en geeft bovendien een slechte geur en smaak aan het water. Deze stof vormt in de Verenigde Staten een nog groter probleem dan in Europa, hoewel de stof ook hier steeds vaker in verhoogde concentraties in het oppervlaktewater voorkomt.

N-nitrosodimethylamine (NDMA) maakt deel uit van de familie van de N-nitrosamines die als carcinogeen en mutageen bekend staan. NDMA wordt gebruikt in vloeibare brandstof voor raketmotoren en werd gevonden in concentraties tot 400 µg/l in het grondwater vlakbij testinstallaties voor raketmotoren in het noorden van Californië[6]. Ook in de Rijn en de Main werd NDMA aangetroffen, in concentraties tot 160 ng/l. Deze laatste waarde betreft een eenmalige meting, die nadien nooit meer werd bereikt. De maximale concentraties in het oppervlaktewater in Nederland liggen in de buurt van de 10 ng/l. Een veilige grens in het drinkwater wordt voorlopig op 12 ng/l geschat, maar door zijn sterk polaire structuur is de stof zeer mobiel in het milieu en ook moeilijk te verwijderen door de drinkwaterzuivering. Dit maakt het een zeer belangrijke component voor nader onderzoek.

Zuivering zelf ook verontreinigend?

NDMA komt niet alleen voor in raketbrandstof, maar kan ook worden gevormd door reactie van organische precursoren met chlooramines, die in vele landen worden gebruikt bij desinfectie in de drinkwaterbereiding. Naast NDMA kunnen ook trihalomethanen (THM) en halo-azijnzuren (HAA) gevormd worden als bijproduct van chloor-desinfectie. HAA en THM worden verondersteld verband te houden met geboorteafwijkingen en bepaalde vormen van kanker. In de Nederlandse drinkwaterzuivering wordt het gebruik van chloor als desinfectiemiddel zoveel mogelijk vermeden.

Bij het gebruik van ozon als desinfectiemiddel kan bij aanwezigheid van bromide in de waterstroom bromaat ontstaan.

Bestrijdingsmiddelen

Een andere belangrijke groep organische microverontreinigingen zijn de pesticiden of bestrijdingsmiddelen. Ondanks repressieve maatregelen worden nog steeds bestrijdingsmiddelen aangetroffen in de oppervlaktewateren. Onder andere atrazine, simazine, endosulfan, diuron en lindaan komen vaak in het Vlaamse en Nederlandse oppervlaktewater voor[7],[8]. Met name de oudere bestrijdingsmiddelen zijn vaak heel persistente stoffen, wat ook blijkt uit het feit dat sommige van deze oudere middelen zoals lindaan en DDT nog steeds in oppervlaktewater worden aangetroffen, terwijl ze reeds enkele decennia niet meer gebruikt mogen worden. In Vlaanderen vormt het herbicide diuron een algemeen probleem; de stof komt in 82 procent van de meetplaatsen voor in het oppervlaktewater. Ook nieuwere bestrijdingsmiddelen, zoals di-methenamide, kunnen echter een bedreiging voor het oppervlaktewater vormen.

Geneesmiddelen en producten voor persoonlijke hygiëne

Geneesmiddelen en producten voor persoonlijke hygiëne komen voornamelijk in het oppervlaktewater terecht door particulier gebruik, in tegenstelling tot andere organische microverontreinigingen. Geneesmiddelen kunnen zeer uiteenlopende functies hebben. Een belangrijke groep bestaat uit de antibiotica, waarvan voornamelijk sulfamethoxazole en erythromicine in het Nederlandse oppervlaktewater aangetroffen zijn[9]. Carbamazepine is een bekend anti-epilepticum dat voorkomt in concentraties tot 500 ng/l in Nederlands oppervlaktewater. De pijnstillers ibuprofen en acetylsalicylzuur (aspirine) worden zowel in oppervlakte- als drinkwater aangetroffen, evenals de röntgen contrastmedia iopamidol en amidotrizoïnezuur. Ook beta-blockers, zoals metoprolol en sotalol (deze stoffen worden onder andere gebruikt bij de behandeling van hart- en vaatziekten), komen in het Nederlandse oppervlaktewater voor. Voorzichtigheid is echter geboden, want valse beweringen over geneesmiddelen kunnen heel wat ophef veroorzaken. Zo werd in een Britse krant beweerd dat het antidepressivum Prozac aangetroffen was in het drinkwater, hoewel later bleek dat nooit metingen naar Prozac waren verricht.

Producten voor de persoonlijke hygiëne, zoals de nitromuskverbindingen, zijn in het Europese oppervlaktewater gedetecteerd in concentraties van 1 tot 23 ng/l. Concentraties van de polycyclische muskverbinding Celestoide lopen zelfs op tot 10.000 ng/l[10].

Vóórkomen van organische microverontreinigingen

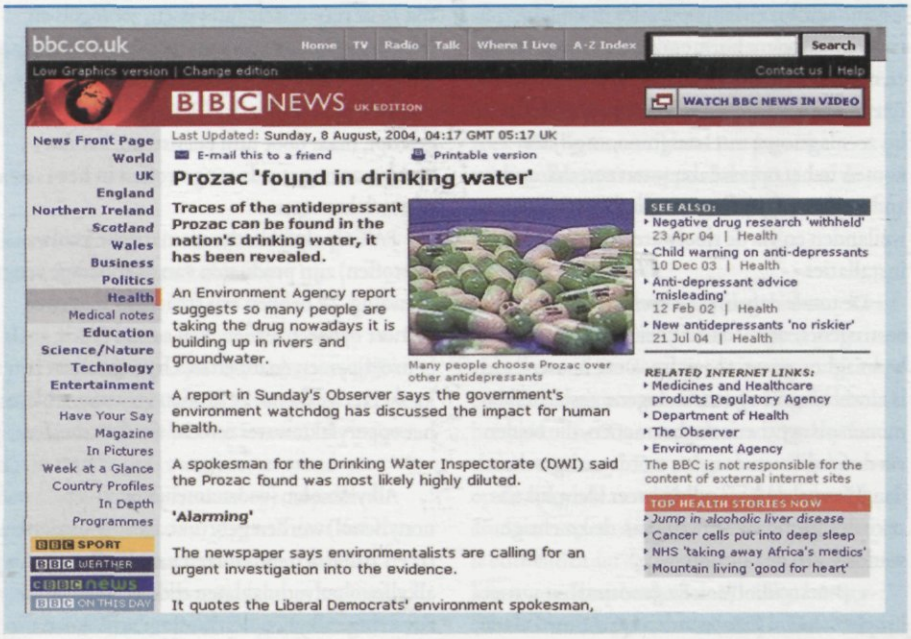
Tabel 1 geeft de maximaal waargenomen concentraties van enkele van de belangrijkste organische microverontreinigingen in het oppervlaktewater in Vlaanderen, Nederland en Europa weer. Daarnaast wordt voor de meeste stoffen ook een gezondheidskundige grenswaarde aangegeven. Dit is een concentratie waaronder verondersteld wordt dat de stof geen effect vertoont op de humane gezondheid. Deze waarden zijn meestal richtlijnen, afgeleid door gezondheidsinstanties zoals de World Health Organisation (WHO). Afdwingbare normen zijn voor vele organische microverontreiningingen nog niet beschikbaar.

Duidelijk is dat nog (vele) gegevens ontbreken in de tabel. Oorzaak hiervan is onder andere dat het tot op heden vaak niet noodzakelijk was om sommige stoffen specifiek te gaan monitoren. Vele organische microverontreinigingen en EDC staan immers niet als giftig bekend, zoals ftalaten. Bovendien beschikken vele landen ook niet, of in mindere mate, over een specifiek meetnet om de kwaliteit van het water te meten. In België worden bijvoorbeeld veel minder stoffen specifiek gemeten dan in Nederland.

Uit de tabel blijkt duidelijk dat tussen de verschillende landen de concentratiewaarden van de verontreinigingen zeer uiteenlopen.

Voor de bestrijdingsmiddelen atrazine en simazine bijvoorbeeld worden in België concentraties gevonden die meer dan tientallen keren hoger liggen dan in andere Europese landen. Oorzaak hiervan is het beperkte spectrum aan bestrijdingsmiddelen dat in België gebruikt wordt. Een achttal bestrijdings-

Foute berichtgeving over de aanwezigheid van Prozac in drinkwater in het Verenigd Koninkrijk.



Tabel 1. Maximaal incidenteel gemeten concentraties in oppervlaktewater van een aantal organische microverontreinigingen[7),8),9),11),12),13),14)].

beschouwde stof	maximale incidentele concentraties in oppervlaktewater (ng/l) Vlaanderen	Nederland	EU	gezondheidskundige grenswaarde (ng/l)
hormonen				
17β-oestradiol	2,3	1,0	< 1	7
17α-ethinyloestradiol	-	0,4	< 1	7
oestron	21,7	3,4	7,1	-
industriële chemicaliën				
bisphenol-A	580	22.000	5.100	100.000
ftalaten	10.300	200.000	14.000	-
PCB	< 7	20	80	-
nonylfenolpolyethoxylaten	-	2600	2.600	-
MTBE	-	6.200	6.200	9×10^6
NDMA	-	< 10	< 10	12
bestrijdingsmiddelen				
atrazine	13.000	400	10	2.000
simazine	19.000	50	10	2.000
DDT	o.d.	< 10	1.400	1.000
geneesmiddelen				
sulfamethoxazole	-	90	1.700	75.000
carbamazepine	-	500	2.000	50.000
ibuprofen	-	120	1.000	150.000
iopamidol	-	470	300	415×10^9
amidotrizoïnezuur	-	290	300	250×10^9

o.d. = onder detectielimiet, - = geen gegevens

middelen, waaronder simazine en atrazine, wordt veel vaker gebruikt dan alle andere bestrijdingsmiddelen samen, vandaar de hoge concentraties in het oppervlaktewater.

Wat ook duidelijk wordt uit tabel 1, is dat in elk land voor de meeste verontreinigingen de gezondheidskundige grenswaarde ruim onderschreden wordt. Sommige verontreinigingen komen echter in het oppervlaktewater voor in te hoge concentraties en moeten dus tijdens de drinkwaterproductie verwijderd worden.

In het drinkwater liggen de concentraties organische microverontreinigingen meestal lager dan in het oppervlaktewater. Dat betekent dat voor een groot aantal componenten de hedendaagse drinkwaterzuivering redelijk effectief is. Voor andere componenten zijn de concentraties in het drinkwater nog steeds behoorlijk hoog. Tabel 2 maakt een vergelijking met tabel 1 voor een aantal organische microverontreinigingen in het Nederlandse water.

Uit tabel 2 blijkt duidelijk dat de gezondheidskundige grenswaarden in drinkwater overal onderschreden worden. Sommige stoffen blijken echter minder goed door de zuivering verwijderd te worden dan andere. Voornamelijk voor deze stoffen is meer onderzoek naar verwijderingsmogelijkheden in de drinkwaterproductie nodig, gezien de wens dat drinkwater vrij is van antropogene stoffen.

Doel van het onderzoek

Zoals blijkt uit voorgaande gegevens is de zuivering vandaag de dag goed in staat de organische microverontreinigingen te verwijderen, althans in de huidige concentraties in de bronnen. De vraag is echter hoe de drinkwaterzuivering zal reageren op eventuele stijgende concentraties van deze verontreinigingen of op de aanwezigheid van andere (meer polaire) verontreinigingen.

Het onderzoek wil daarom meer fundamenteel inzicht verwerven in verwijdering van organische microverontreinigingen. De aandacht ligt in eerste instantie op nanofiltratie. De onderzoekers volgen een QSAR-methodologie ('quantitative structure-activity relationships'), waarbij op basis van statistische analyse structuurparameters worden verbonden aan verwijderingseigenschappen. Hiervoor zijn experimentele retentiewaarden nodig, die gegenereerd worden op bench- en pilotinstallaties. Stoffen met uiteenlopende structurele parameters worden onderzocht op verschillende membraantypes en bij verschillende procesvoorwaarden. De pilotinstallatie wordt gebruikt om het effect te bepalen van een hogere permeaatproductie op verwijderingseigenschappen van de organische microverontreinigingen. Het onderzoek moet een voorspelling van verwijderingsefficiëntie op basis van de moleculaire structuur van een stof mogelijk maken.

Met dit inzicht is het dan de bedoeling te komen tot een drinkwaterzuivering die een veilige barrière blijft bieden tegen de organische microverontreinigingen, zodat de goede kwaliteit van het drinkwater ook in de toekomst behouden blijft.

Dit betekent echter niet dat maatregelen ter voorkoming van contaminatie van de drinkwaterbronnen minder noodzakelijk zijn. ¶

Tabel 2. *Vergelijking maximale incidenteel gemeten concentraties van een aantal organische microverontreinigingen in het oppervlakte- en drinkwater van Nederland[11),12)].*

	maximale incidentele concentraties in oppervlaktewater (ng/l)		gezondheidskundige grenswaarde (ng/l)
beschouwde stof	**oppervlaktewater**	**drinkwater**	
hormonen			
17β-oestradiol	1,0	< 0,4	7
17α-ethinyloestradiol	0,4	< 0,4	7
oestron	3,4	< 0,4	-
industriële chemicaliën			
bisphenol A	22.000	< 10	100.000
ftalaten	200.000	2.100	-
PCB	20	< 10	-
nonylfenolpolyethoxylaten	2.600	1.500	-
MTBE	6.200	< 1.000	9×10^6
NDMA	< 10	2	12
bestrijdingsmiddelen			
atrazine	400	30	2.000
simazine	50	< 10	2.000
DDT	< 10	< 10	1.000
geneesmiddelen			
sulfamethoxazole	90	40	75.000
carbamazepine	500	90	50.000
ibuprofen	120	23	150.000
iopamidol	470	69	415×10^9
amidotrizoïnezuur	290	83	250×10^9

LITERATUUR

1) Miyamoto J. en W. Klein (1998). Natural and anthropogenic environmental oestrogens: the scientific basis for risk assessment. Environmental exposure, species differences and risk assessment. Pure and Applied Chemistry nr. 9, pag. 1829-1845.

2) Snyder S., P. Westerhoff, Y. Yoon en D. Sedlak (2003). Pharmaceuticals, personal care products and endocrine disruptors in water: Implications for the water industry. Environmental Engineering Science nr. 5, pag. 449-469.

3) Vitali M., M. Guidotti, G. Macilenti en C. Cremisini (1997). Phthalate esters in freshwaters as markers of contamination sources. A site study in Italy. Environment International nr. 23, pag. 337-347.

4) Benijts F. (2001). Polluenten met hormonale werking: blootstelling en gevaren. Ecotips nr. 3, pag. 14-16.

5) www.epa.gov/waterscience/drinking/mtbefact.pdf

6) Mitch W., J. Sharp, R. Rhodes-Trussel, R. Valentine, L. Alvarez-Cohen en D. Sedlak (2003). N-Nitrosodimethylamine (NDMA) as a drinking water contaminant: a review. Environmental Engineering Science nr. 5, pag. 389-404.

7) www.rivm.nl

8) Vlaamse Milieumaatschappij (2004). Waterkwaliteit - Lozingen in het water 2003.

9) Mons M. (2004). Samenvatting informatie geneesmiddelen. Kiwa-rapport BTO 2004.004.

10) Global Water Research Coalition (2004). Pharmaceuticals and personal care products in the watercycle.

11) Global Water Research Coalition (2003). Occurrence of EDC in water systems.

12) Mons M., A. Hogenboom en T. Noij (2003). Pharmaceuticals and drinking water supply in the Netherlands. Kiwa-rapport BTO 2003.040.

13) Witters H., P. Berckmans, C. Vangenechten, F. Comhaire, W. Dhooge, L. Hens, A. Verspecht, J. de Wit, A. Hoebeeck en J. Lafère (2003). Opsporen van de verspreiding en effecten van stoffen met hormoonverstorende werking in Vlaamse waters. Vlaamse Gemeenschap / Vlaamse Milieumaatschappij.

14) Van den Berg G. en L. Puijker (2004). Voorkomen van MTBE in het Nederlandse oppervlaktewater. VEWIN/Kiwa-rapport KWR 04.099.