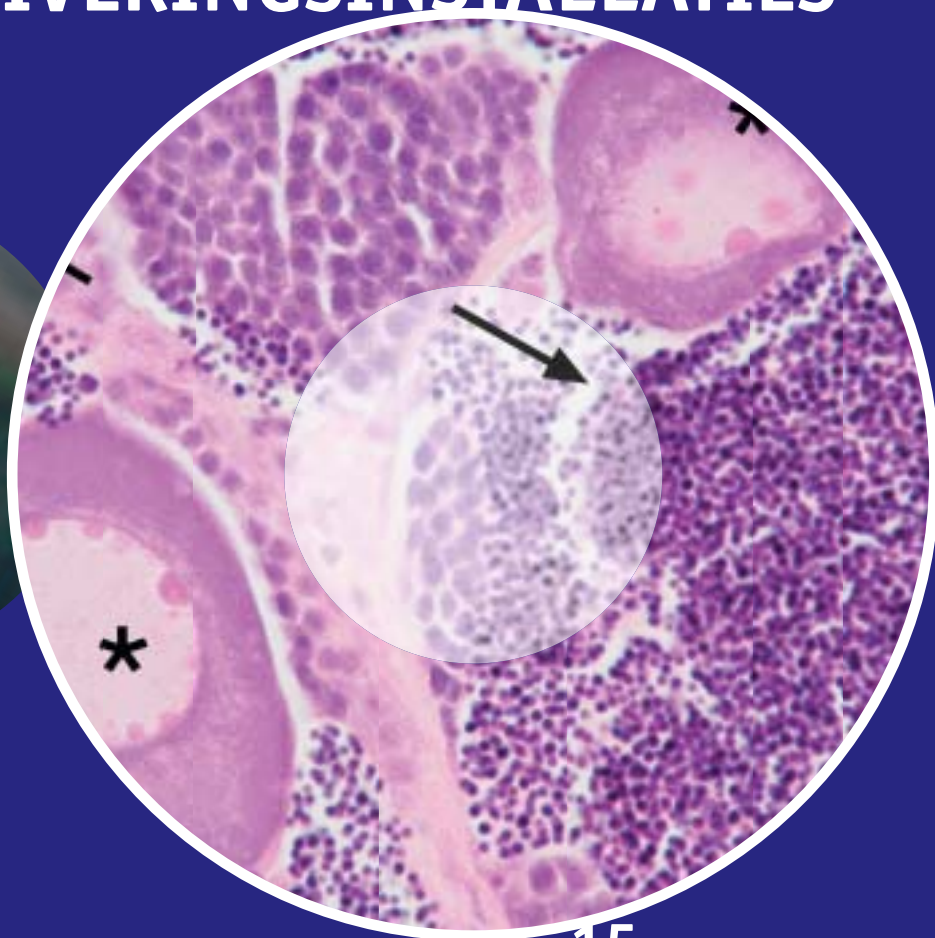


# VERWIJDERING VAN HORMOONVERSTORENDE STOFFEN IN RIOOLWATER- ZUIVERINGSINSTALLATIES



Verwijdering van hormoonverstorende stoffen  
in rioolwaterzuiveringsinstallaties

RAPPORT

2003

15

ISBN 90.5773.221.1



stowa@stowa.nl www.stowa.nl  
TEL 030 232 11 99 FAX 030 232 17 66  
Arthur van Schendelstraat 816  
POSTBUS 8090 3503 RB UTRECHT

Publicaties en het publicatie overzicht van de STOWA kunt u uitsluitend bestellen bij:  
**Hageman Fulfilment** POSTBUS 1110, 3300 CC Zwijndrecht,  
TEL 078 629 33 32 FAX 078 610 610 42 87 EMAIL info@hageman.nl  
onder vermelding van ISBN of STOWA rapportnummer en een duidelijk afleveradres.

# COLOFON

Utrecht, 2003

**UITGAVE:**

STOWA, Utrecht

**PROJECTUITVOERING:**

dhr. J. Lahr (Aquasense),  
mevr. P. Loeffen (Grontmij)  
mevr. J.G.M. Derksen (AquaSense)  
dhr. P. Roeleveld (Grontmij)

**BEGELEIDINGSCOMMISSIE:**

dhr. S. Weijers (GTD Oost-Brabant)  
dhr. C. Ruiken (AGV)  
dhr. B. Bult (Wetterskip Fryslân)  
dhr. G. Rijs (RIZA)  
dhr. R. Hopman (KIWA Water Research)  
mevr. C. Uijterlinde (STOWA)

**FOTO'S OMSLAG:**

- Luchtfoto rwzi Den Bosch (Grontmij, De Bilt)
- Inwendig onderzoek forel (AquaSense, Amsterdam)
- Ovotestis in mannelijke brasem: de vorming van vrouwelijke eicellen (sterretjes) temidden van testisweefsel met spermatozoën (pijltjes) (Universiteit van Utrecht)

**DRUK:**

Kruyt Grafisch Advies Bureau

STOWA rapportnummer 2003-15

ISBN-nummer: 90.5773.221.1

# TEN GELEIDE

In februari 2002 heeft de publicatie van het Landelijk Onderzoek oEstrogene Stoffen (LOES) veel publiciteit getrokken. In dit onderzoek is vastgesteld dat de oestrogene (vervrouwelijke) potentie in kleine wateren sterk verhoogd kan worden door de emissie van stoffen vanuit rioolwaterzuiveringsinstallaties (RWZI's). RWZI-effluenten kunnen een dermate hoge oestrogene potentie bezitten, dat oestrogene effecten bij vissen in het ontvangende oppervlaktewater kunnen worden aangetoond.

Naast oestrogene stoffen zijn er ook andere soorten hormoonverstoorders. Tezamen worden de hormoonverstorende stoffen vaak afgekort tot EDC's ('Endocrine Disrupting Compounds', waaronder ook de oestrogenen). Er wordt verondersteld dat ook door riooloverstorten, emissies uit de intensieve veehouderij en lozing van bepaalde soorten industrieel afvalwater hormoonverstorende stoffen in het oppervlaktewater terecht komen.

Omdat veel EDC's economisch belangrijk 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. Daarom is de belangstelling ook gericht op de rol van de RWZI's.

Voorafgaand aan verder onderzoek en eventuele meetprogramma's aan één of meerdere RWZI's is een literatuurscan opgesteld met beschikbare nationale en internationale informatie. Het beknopte literatuuronderzoek is gericht op de verwijdering van EDC's in conventionele en geavanceerdere zuiveringsystemen in het licht van de huidige en toekomstige Nederlandse zuiveringspraktijk.

Utrecht, juli 2003

De directeur van de STOWA, ir. J.M.J. Leenen



# SAMENVATTING

De afgelopen jaren staat de aanwezigheid van hormoonverstorende stoffen in het milieu, ook wel aangeduid als EDC's of endocrien-actieve stoffen, steeds meer in de belangstelling. Van vrouwelijke of oestrogene stoffen is aangetoond dat zij op sommige locaties effect hebben op wilde vissen in het oppervlaktewater, ook in Nederland. De lozing van oestrogene stoffen zoals natuurlijke en synthetische hormonen vindt voor een belangrijk deel ook plaats via de effluenten van rioolwaterzuiveringsinrichtingen (RWZI's). De kans op effecten is het hoogst bij lozing in kleine, regionale wateren waarin RWZI-effluenten minder snel verdund worden.

Omdat reductie van emissies van de verantwoordelijke stoffen aan de bron vanwege hun maatschappelijk belang ingrijpend zou zijn, is met name in het buitenland de laatste jaren onderzoek uitgevoerd naar hun verwijdering in RWZI's. In opdracht van de STOWA is een beperkte literatuurscan uitgevoerd. Het doel hiervan was onder andere om de algemene verwijderingsprincipes voor de verschillende stoffen in het zuiveringsproces vast te stellen en om de rol van de verschillende procesonderdelen en bedrijfsvoering na te gaan. Ook is speciale aandacht besteed aan geavanceerde zuiveringstechnieken.

De voor de literatuurstudie geselecteerde stofgroepen zijn natuurlijke en synthetische steroidhormonen die door mensen worden uitgescheiden (zowel mannelijke als vrouwelijke hormonen), alkylfenoethoxylaten en alkylfenolen (industriële detergents en hun omzettingproducten), ftalaten (een belangrijke groep weekmakers in plastics) en polybroombifenylenethers, afgekort PBDE's, die als brandvertragers worden toegepast.

Er is een grote hoeveelheid literatuur over het gedrag en de verwijdering van hormoonverstorende stoffen in RWZI's. Bij het doornemen van de gegevens blijkt dat een aantal aspecten het moeilijk maakt de verschillende studies onderling te vergelijken, zoals de summiere beschrijving van de procescondities van de bemonsterde RWZI's en van de monsternamemethoden. De interpretatie van batchexperimenten in het laboratorium wordt bemoeilijkt doordat er vaak hoge beginconcentraties van hormoonverstoorders gebruikt worden die niet representatief zijn voor de influentconcentratie van RWZI's. Desalniettemin kan een algemeen beeld gevormd worden van de belangrijkste verwijderingsmechanismen van de onderzochte stoffen.

Sommige endocrien-actieve stoffen hebben een groot aantal verschijningsvormen. Door de mens worden de natuurlijke en synthetische hormonen vooral uitgescheiden als inactieve glucuronides en sulfaten. Geglucuronideerde hormonen worden in afvalwater weer snel terug omgezet in de vrije hormonen. Dit gebeurt vóór of in de RWZI. In het effluent komen ze niet meer voor. Gesulfoneerde hormonen worden in de RWZI hoogstwaarschijnlijk maar gedeeltelijk omgezet in vrije hormonen. De natuurlijke en synthetische hormonen hebben net als de alkylfenoethoxylaten een grote hoeveelheid aan metabolieten die gevormd kunnen worden tijdens de afbraak.

De meeste informatie die werd gevonden betrof natuurlijke en synthetische vrouwelijke hormonen (de zogenaamde oestrogenen) en de alkylfenolen (AP's) en alkylfenoethoxylaten (APnEO's). Over het gedrag van de mannelijke geslachtshormonen (testosteron e.a.) in RWZI's werden nagenoeg geen bruikbare gegevens gevonden.

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 ftalaten, PBDE's, AP's en de APnEO's met korte ethoxyketens (metabolieten van APnEO's met langere ketens). 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 APnEO's met lange ethoxyketens zijn goed en snel biologisch afbreekbaar en worden over het algemeen grotendeels afgebroken in de RWZI. Het is lastig om met betrekking tot de afbreekbaarheid van oestron een goede conclusie te trekken, omdat de resultaten in de literatuur sterk variëren. De afbreekbaarheid is echter meestal lager dan die van de andere natuurlijke

hormonen. Het synthetische  $17\alpha$ -ethinyloestradiol ('de pil') is het slechtst afbreekbaar van de in deze studie betrokken hormonen.

De RWZI's van de huidige Nederlandse generatie bewerkstelligen een redelijke afbraak en adsorptie van endocrien-actieve stoffen. In de beschikbare literatuur kunnen geen directe aanwijzingen gevonden waarmee RWZI's kunnen worden aangepast om een betere biologische afbraak te bewerkstelligen. De exacte 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 resulteert in een betere verwijdering van endocrien actieve stoffen.

Tijdens de slibverwerking (vergisting) worden de APnEO's (tot AP) en de ftalaten met korte alkylzijketens goed afgebroken. De ftalaten met lange alkylzijketens (met name DEHP) en de AP's worden niet of nauwelijks afgebroken. Over de afbraak van hormonen en PBDE's in de slibverwerking is niets gevonden. Via de waterstromen uit de slibverwerking kunnen de endocrien actieve stoffen eventueel weer de RWZI ingaan. Hierover is eveneens weinig tot niets beschreven in de literatuur.

Het blijkt dat 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  $17\beta$ -oestradiol, oestron en  $17\alpha$ -ethinyloestradiol ('de pil'), maar mogelijk ook APnEO's met langere ethoxyketens. Restlozingen van conventionele RWZI's kunnen ook in het geval van hoge zuiveringsrendementen voor deze stoffen nog voldoende oestrogene stoffen bevatten om vervrouwelijkende effecten bij vissen te veroorzaken.

Er zijn verschillende geavanceerde zuiveringstechnieken 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 ftalaten en PBDE's die geadsorbeerd zijn aan zwevende deeltjes en het slib te verwijderen. Een aantal van de andere stoffen kunnen ook (gedeeltelijk) geadsorbeerd zijn aan slib en op deze manier verwijderd worden. Dit zijn hormonen (kleine hoeveelheden), APnEO's met korte ethoxyketens en AP's.

Nanofiltratie, omgekeerde osmose, actiefkoolfiltratie, UV- en ozonbehandeling kunnen de opgeloste hormonen en opgeloste APnEO's (met langere ethoxyketens) waarschijnlijk verder verwijderen. Er is echter nog te weinig bekend om nu al een weloverwogen keuze te maken voor één of meerdere definitieve technieken die deze persistente, goed oplosbare oestrogene probleemstoffen verwijderen.

# DE STOWA IN HET KORT

De Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer, kortweg STOWA, is het onderzoeksplatform van Nederlandse waterbeheerders. Deelnemers zijn alle beheerders van grondwater en oppervlaktewater in landelijk en stedelijk gebied, beheerders van installaties voor de zuivering van huishoudelijk afvalwater en beheerders van waterkeringen. In 2002 waren dat alle waterschappen, hoogheemraadschappen en zuiveringsschappen, de provincies en het Rijk (i.c. het Rijksinstituut voor Zoetwaterbeheer en de Dienst Weg- en Waterbouw).

De waterbeheerders gebruiken de STOWA voor het realiseren van toegepast technisch, natuurwetenschappelijk, bestuurlijk juridisch en sociaal-wetenschappelijk onderzoek dat voor hen van gemeenschappelijk belang is. Onderzoeksprogramma's komen tot stand op basis van behoefteinventarisaties bij de deelnemers. Onderzoekssuggesties van derden, zoals kennisinstituten en adviesbureaus, zijn van harte welkom. Deze suggesties toetst de STOWA aan de behoeften van de deelnemers.

De STOWA verricht zelf geen onderzoek, maar laat dit uitvoeren door gespecialiseerde instanties. De onderzoeken worden begeleid door begeleidingscommissies. Deze zijn samengesteld uit medewerkers van de deelnemers, zonodig aangevuld met andere deskundigen.

Het geld voor onderzoek, ontwikkeling, informatie en diensten brengen de deelnemers samen bijeen. Momenteel bedraagt het jaarlijkse budget zo'n vijf miljoen euro.

U kunt de STOWA bereiken op telefoonnummer: +31 (0)30-2321199.  
Ons adres luidt: STOWA, Postbus 8090, 3503 RB Utrecht.  
Email: [stowa@stowa.nl](mailto:stowa@stowa.nl).

Website: [www.stowa.nl](http://www.stowa.nl).



# SUMMARY

During the past years, the presence of Endocrine Disrupting Compounds (EDCs) in the environment has received increasing attention. For feminizing estrogenic substances it has been demonstrated that they may locally affect wild fish, also in The Netherlands. Estrogenic substances such as natural and synthetic hormones are most notably being discharged with effluents from sewage treatment plants (STPs). The chances that effects occur are the highest in smaller regional waters where STP discharges are less readily diluted.

Because of their benefits to society the reduction of emissions of the responsible substances at their source would be far-reaching. Research over the past few years has therefore been concentrated on their removal in STPs. In commission of STOWA a limited scan of this literature has been conducted. The aim, among others, was to assess the general principles of removal for the various EDCs and to investigate the role of the different STP process steps and STP management. Special attention was also being paid to advanced treatment techniques.

The groups of substances selected for the literature scan are the natural and synthetic steroid hormones that are being excreted by people (male and female hormones), alkylphenolethoxylates and alkylphenols (industrial detergents and their breakdown products), phthalates (an important group of plasticizers) and polybrominated diphenylethers, abbreviated as PBDEs, that are being used as flame retardants.

A large number of publications about the behavior and removal of endocrine disrupting substances in STPs was found. A number of aspects hamper the comparison of the different studies, such as the poor description of process conditions of the STPs sampled and the poor description of the sampling methods used. The interpretation of batch experiments in the laboratory is impeded because high concentrations of endocrine disruptors are often used that are not representative for influent concentrations of real STPs. A general picture of the most important removal mechanisms of the selected substances can nevertheless be deduced.

Some endocrine substances have a large number of manifestations. Natural and synthetic hormones are mostly excreted by people as inactive glucuronides and sulfates. Glucuronidated hormones are rapidly transformed back into the original hormones in waste water. This takes place before or in the STP. In the effluent they are therefore absent. Sulfonated hormones are probably only partly converted back. A large number of metabolites can be created during the breakdown of natural and synthetic hormones as well as during the breakdown of alkylphenolethoxylates.

Most information that was retrieved, concerned the natural and synthetic female hormones (the so-called estrogens) and the alkylphenols (APs) and alkylphenolethoxylates (APnEOs). Almost no suitable data was found on the behavior of male steroid hormones (testosterone etc.) in STPs.

It appears that among the four general principles of removal – adsorption, biodegradation, chemical breakdown and evaporation – the first two are the most important mechanisms for EDCs in STPs. Adsorption is the principal removal mechanism for phthalates, PBDEs, APs and APnEOs with fewer ethoxylate units (metabolites of APnEOs with longer chains). In general the natural and synthetic hormones adsorb to a lesser extent. As a result only part of these compounds are removed by this mechanism. With the exception of estrone, the natural estrogenic hormones, as well as the APnEOs with longer ethoxylate unit chains are readily and rapidly biodegradable and in general they are being largely degraded in STPs. It is difficult to deduce something about the degradability of estrone because the results described in the literature vary strongly. Its degradability, however, is mostly less than that of other hormones. The synthetic hormone  $17\alpha$ -ethinylestradiol ('the pill') is the least degradable of the hormones considered in this study.

STPs of the current Dutch generation bring about a fairly good degradation and adsorption of endocrine active substances. No direct clues could be found in the available literature about possible ways to adapt STPs to realize a better biodegradation. The exact relationships between degradation and process conditions such as hydraulic residence time (HRT) are hardly known. However it has been described in the literature that a longer HRT, a longer sludge retention time (SRT) and a higher water temperature result in a more efficient removal of endocrine active substances.

During sewage sludge treatment (anaerobic digestion) APnEOs (conversion into AP's) and phthalates with short alkyl chains are readily broken down. Phthalates with longer alkyl chains (notably DEHP) and APs are not or hardly degraded. Nothing was found about the breakdown of hormones and PBDEs during the sludge treatment process. Endocrine active substances could possibly reenter the STP through the return flow from the sludge treatment facility. But nothing has been described about this in the literature either.

It appears that the most problematic substances consist of compounds that are badly degradable, readily soluble and/or that are strong endocrine disruptors. They consist mostly of estrogenic hormones such as  $17\beta$ -estradiol, estrone and  $17\alpha$ -ethinylestradiol, but possibly the APnEOs with more ethoxy units are part as well. Even in the case of high removal efficiencies of conventional STWs, effluent discharges may still contain sufficiently large quantities of these substances to cause feminizing effects in fish.

Several advanced sewage treatments techniques were considered with respect to removal of endocrine substances. Sand filtration, microfiltration and ultrafiltration, which are based on the removal of solid particles, as well as membrane bioreactors, are appropriate techniques for the removal of phthalates and PBDEs that are adsorbed to suspended matter and sludge. A number of the other substances that are (partly) adsorbed may also be removed in this way. These are hormones (small quantities), APnEOs with few ethoxy units and APs.

Nanofiltration, revers osmosis, activated carbon filtration, UV and ozone treatment could probably further remove dissolved hormones and dissolved APnEOs (the ones with more ethoxy units). However, for a definitive selection of one or more techniques for the removal of these persistent readily soluble problem substances, too much remains unknown at this stage.

# STOWA IN BRIEF

The Institute of Applied Water Research (in short, STOWA) is a research platform for Dutch water controllers. STOWA participants are ground and surface water managers in rural and urban areas, managers of domestic wastewater purification installations and dam inspectors. In 2002 that includes all the country's water boards, polder and dike districts and water treatment plants, the provinces and the State.

These water controllers avail themselves of STOWA's facilities for the realisation of all kinds of applied technological, scientific, administrative-legal and social-scientific research activities that may be of communal importance. Research programmes are developed on the basis of requirement reports generated by the institutes participants. Research suggestions proposed by third parties such as centres of learning and consultancy bureaux, are more than welcome. After having received such suggestions STOWA then consults its participants in order to verify the need for such proposed research.

STOWA does not conduct any research itself, instead it commissions specialised bodies to do the required research. All the studies are supervised by supervisory boards composed of staff from the various participating organisations and, where necessary, experts are brought in.

All the money required for research, development, information and other services is raised by the various participating parties. At the moment, this amounts to an annual budget of some five million euro.

For telephone contact STOWA's number is: (31 (0)30-2321199.  
The postal address is: STOWA, P.O. Box 8090, 3503 RB, Utrecht.  
E-mail: [stowa@stowa.nl](mailto:stowa@stowa.nl).

Website: [www.stowa.nl](http://www.stowa.nl).

# INHOUD

	Colofon	
	Ten geleide	
	Samenvatting	
	STOWA in het kort	
	Summary	
	STOWA in brief	
<b>1</b>	<b>INLEIDING</b>	<b>1</b>
	1.1 Probleemschets	1
	1.2 Doel van de studie	2
	1.3 Leeswijzer	2
<b>2</b>	<b>AANPAK VAN DE STUDIE</b>	<b>3</b>
	2.1 Algemene opzet	3
	2.2 Uitvoering literatuurscan	4
<b>3</b>	<b>GESELECTEERDE STOFFEN</b>	<b>5</b>
	3.1 Selectieproces en -criteria	5
	3.2 Indeling van de stoffen	6
	3.3 Karakterisering en stoffeigenschappen	8
<b>4</b>	<b>GEDRAG EN VERWIJDERING VAN EDC'S IN RWZI'S</b>	<b>9</b>
	4.1 Natuurlijke en synthetische hormonen	9
	4.2 Alkylfenol(ethoxylat)en	15
	4.3 Ftalaten	19
	4.4 Gebromeerde brandvertragers (polybroomdifenylethers: PBDE's)	22

<b>5</b>	<b>GEAVANCEERDE ZUIVERINGSTECHNIEKEN VOOR EDC'S</b>	<b>24</b>
5.1	Zandfiltratie	24
5.2	Membraanfiltratie	24
5.3	Membraanbioreactor	27
5.4	Actiefkoolfiltratie	28
5.5	Ozonbehandeling	29
5.6	UV-behandeling	30
<b>6</b>	<b>ALGEMENE VERWIJDERINGSPRINCIPES VAN EDC'S</b>	<b>31</b>
6.1	Verwijderingsprincipes	31
6.2	Natuurlijke en synthetische hormonen	33
6.3	Alkylfenol(ethoxylat)en	33
6.4	Ftalaten	34
6.5	Gebromeerde brandvertragers (PBDE's)	34
6.6	Rol van de RWZI en geavanceerde technieken	34
<b>7</b>	<b>BIOLOGISCHE METINGEN EN EFFECTEN</b>	<b>37</b>
7.1	Verwijdering van oestrogene activiteit	37
7.2	Effecten en risico's van restlozingen	39
<b>8</b>	<b>CONCLUSIES &amp; AANBEVELINGEN</b>	<b>43</b>
8.1	Conclusies	43
8.2	Aanbevelingen	44
<b>9</b>	<b>LITERATUUR</b>	<b>47</b>
	<b>BIJLAGEN</b>	<b>53</b>
	Bijlage 1	55
	Bijlage 2	57
	Bijlage 3	61
	Bijlage 4	65
	Bijlage 5	69
	Bijlage 6	75
	Bijlage 7	79
	Bijlage 8	81

# 1 INLEIDING

## 1.1 PROBLEEMSCHEETS

### ACHTERGROND

De afgelopen jaren hebben in Nederland een aantal onderzoeksprojecten plaats gevonden op het gebied van stoffen die de hormoonhuishouding van mensen en dieren kunnen ontregelen (zie STOWA, 2003, voor een recent overzicht). Het Landelijk Onderzoek oEstrogene Stoffen (LOES; Vethaak *et al.*, 2002) betrof een nationale studie waarin het voorkomen van stoffen met een vervrouwelijkende werking (oestrogenen) en de ecologische effecten werden geïnventariseerd. In het kader van het Europese COMPREHEND project (Pickering, 2002; zie ook ENDS, 2002) werd de oestrogeniteit van met name afvalwater onderzocht. In beide programma's is vastgesteld dat de lozing van het effluent van waterzuiveringsinrichtingen (RWZI's) oestrogene effecten kan veroorzaken bij vissen. Met name waar effluënten in kleine wateren worden geloosd, worden ook bij wilde vissen dit soort effecten gevonden. De gevonden effecten bij RWZI's zijn in de meeste gevallen te wijten aan de lozing van natuurlijke en synthetische vrouwelijke hormonen (o.a. 'de pil'), maar mogelijk ook aan andere bestanddelen zoals een groep industriële detergenten (alkylfenolethoxylaten). De Nederlandse resultaten bevestigen hetgeen ook in andere landen is vastgesteld, met name in Groot-Brittannië. Overigens zijn er naast stoffen die de huishouding van de vrouwelijke hormonen ontregelen ook stoffen die andere hormoonsystemen ontregelen. Gezamenlijk worden ze ook vaak aangeduid met de Engelse term 'Endocrine Disrupting Compounds', afgekort EDC's, of als endocriene of endocrien-actieve stoffen.

### ROL VAN ZUIVERING?

Omdat de waarschijnlijke veroorzakers van de problemen veelal stoffen zijn die economisch belangrijk zijn of die een rol spelen in de persoonlijke levenssfeer van mensen (denk aan de pil) lijkt bestrijding aan de bron niet op korte termijn haalbaar. Dit heeft de vraag doen rijzen in hoeverre oestrogene stoffen en andere stoffen met een hormonale werking worden verwijderd in bestaande rioolwaterzuiveringssystemen. Hier is de laatste jaren vooral in het buitenland veel onderzoek naar verricht. Uit LOES en COMPREHEND bleek ook dat er soms verschillen zijn tussen zuiveringsinstallaties in de mate waarin zij oestrogeniteit verwijderen. Misschien is het daarom mogelijk om door optimalisatie van de huidige zuiveringstechnieken reeds een beter zuiveringsrendement bereikt kan worden. Daarnaast zou toepassing van geavanceerde zuiveringssystemen ook kunnen bijdragen aan de verwijdering van hormoonverstoorders.

### GECOMPLICEERDE CHEMIE?

Een aantal van de relevante stoffen vertoont een tamelijk gecompliceerd gedrag. Natuurlijke hormonen bijvoorbeeld worden door mensen en dieren in de ontlasting en urine uitgescheiden in de zogenaamde geconjugeerde vorm. Dit betekent dat de verbindingen beter oplosbaar zijn en vaak ook biologisch minder actief. In afvalwater en oppervlaktewater worden deze verbindingen echter veelal weer 'gedeconjugeerd' waardoor ze minder oplosbaar worden en biologisch actiever (gevaarlijker). Waar dit proces optreedt - in het rioolstelsel vóór de zuivering, tijdens de zuivering of pas in het oppervlaktewater - is dus van groot belang voor het zuiveringsrendement en voor de ecologische effecten die deze stoffen na lozing van het effluent nog kunnen veroorzaken. Andere groepen verbindingen worden afgebroken tot metabolieten die soms weer meer potente hormoonverstoorders zijn dan de oorspronkelijke verbindingen (bij gewone toxische stoffen neemt de potentie veelal af bij biologische afbraak).

### RISICO NA ZUIVERING?

Uiteindelijk is de belangrijkste vraag of er tijdens de zuivering genoeg van de EDC's worden verwijderd om biologische en ecologische effecten door de lozing van effluent te voorkomen. Een effectievere zuivering is mogelijk niet altijd het antwoord op problemen met hormoon-verstorende stoffen. Sommige van de veroorzakende stoffen, bijvoorbeeld synthe-

tische hormonen, oefenen namelijk al bij zeer lage concentraties een effect uit. Naast het percentage verwijdering van hormoonverstoorders is dus ook de hormoonverstorende potentie van de overgebleven verbindingen in de restlozing van belang.

## 1.2 DOEL VAN DE STUDIE

De studie die in dit rapport wordt beschreven, betreft een beperkte literatuurscan van hetgeen reeds bekend is over de verwijdering van enkele belangrijke groepen hormoonverstoorders in rioolwaterzuiveringssystemen en -processen. Hierbij is ook gekeken of er algemene verwijderingsprincipes voor EDC's in rioolwaterzuiveringen kunnen worden afgeleid en of er een verband gelegd kan worden met de rol van de verschillende procesonderdelen en de bedrijfsvoering van waterzuiveringsinstallaties. De focus van de literatuurscan is op huishoudelijk afvalwater (en dus RWZI's) en dus niet op industrieel afvalwater. Daarnaast zijn de uiteindelijke bevindingen zoveel mogelijk naar de Nederlandse zuiveringspraktijk vertaald.

## 1.3 LEESWIJZER

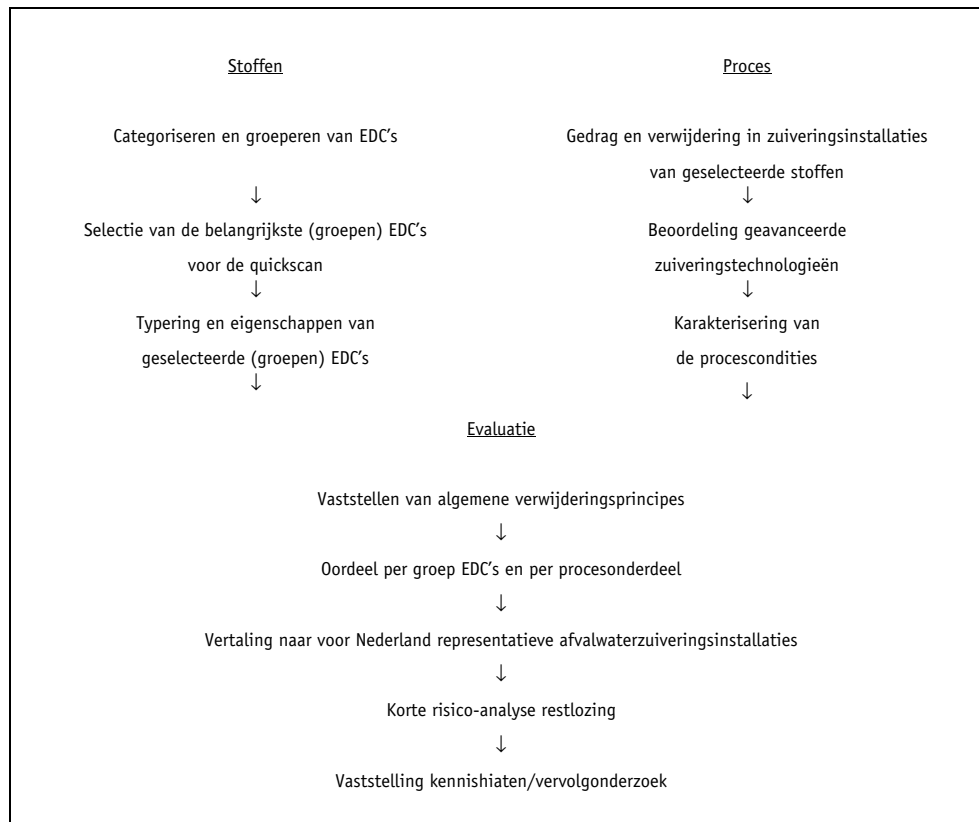
In Hoofdstuk 2 wordt de opzet van de studie uiteengezet en de manier waarop literatuur is verzameld. In Hoofdstuk 3 wordt de selectie van de gekozen stoffen toegelicht, een classificatie aangebracht en worden de fysische en chemische eigenschappen van de geselecteerde stoffen kort besproken. In Hoofdstuk 4 en Hoofdstuk 5 wordt dieper ingegaan op het gedrag van de geselecteerde stoffen in respectievelijk de meer conventionele zuiveringsinstallaties en een aantal geavanceerde zuiveringstechnieken. Deze hoofdstukken zijn daardoor tamelijk technisch en chemisch van aard. In Hoofdstuk 6 worden voor zover mogelijk op basis van de stoffeigenschappen en hetgeen bekend is over de het gedrag in RWZI's de algemene verwijderingsprincipes voor de verschillende groepen stoffen afgeleid. In Hoofdstuk 7 wordt gekeken of ook de hormoonverstorende activiteit zelf in de zuivering afneemt en in welke mate door restlozingen van EDC's nog effecten in het oppervlaktewater zouden kunnen optreden. Dit behelst dus de biologische kijk op de problematiek en een simpele risicoanalyse. In Hoofdstuk 8 worden tenslotte de conclusies en aanbevelingen naar aanleiding van de studie op een rij gezet.

## 2 AANPAK VAN DE STUDIE

### 2.1 ALGEMENE OPZET

De aanpak wordt aan de hand van het volgende schema toegelicht. Hierin is de gevolgde werkwijze globaal geschetst.

TABEL 2.1 GLOBALE WERKWIJZE VOOR DE STUDIE.



#### SELECTIE VAN EDC'S

Er is een grote groep van stoffen die verdacht wordt van hormoonontregeling. Deze zijn lang niet allemaal even relevant voor Nederlandse RWZI's. Er zijn daarom op basis van enkele criteria een aantal (groepen van) EDC's geselecteerd voor de literatuurscan.

#### KARAKTERISERING

Van de geselecteerde EDC's zijn fysische en chemische eigenschappen voor zover die relevant zijn voor afvalwater-zuiveringssystemen opgezocht. Het gaat om de eigenschappen die het gedrag en het uiteindelijke lot van de stoffen in het zuiveringsproces bepalen.

#### GEDRAG EN VERWIJDERING

Vervolgens is een overzicht opgesteld van hetgeen bekend is over het gedrag en de verwijdering van EDC's in verschillende procesonderdelen van afvalwaterzuiveringssystemen. Wanneer voldoende informatie beschikbaar was, is vastgesteld welke EDC's in welke concentraties, in welk onderdeel van het zuiveringsproces voorkomen. De procestechnologische condities en de bedrijfsvoering van de procesonderdelen en de afvalwaterzuiveringsinstallatie als geheel worden geïnventariseerd. In deze fase is ook gelet op omzettingen en metaboliëten van de stoffen tijdens het zuiveringsproces.



### **GEAVANCEERDE ZUIVERINGSTECHNOLIEËN**

Met geavanceerde zuiveringstechnologieën wordt de effluentkwaliteit voor wat betreft nutriënten en microverontreinigingen aanzienlijk verbeterd. Voorbeelden van deze technologieën zijn zandfiltratie, membraanbioreactor, membraanfiltratie, actiefkoolfiltratie, ozon- en UV-behandeling. Er zijn diverse vergelijkende studies omtrent deze technologieën bekend. Van de geavanceerde zuiveringstechnologieën wordt een overzicht van het type en werkingsprincipe gegeven en een beoordeling van het gedrag en de verwijdering van EDC's.

### **BIOLOGISCHE EFFECTMETINGEN**

Naast de verwijdering van stoffen is ook gekeken naar de mate waarin door zuiveringen de hormoonverstorende effecten zelf gereduceerd worden. Hiertoe zijn gevonden studies bestudeerd waarin biologische effectmetingen worden gebruikt om hormoonverstoring te kwantificeren. Daarnaast is het van belang te beseffen dat combinaties van EDC's tot andere effecten kunnen leiden dan hetgeen op basis van de individuele componenten kan worden afgeleid. Het is goed mogelijk dat er zogenaamde combinatie-effecten optreden. Dit is met biologische meetmethoden goed vast te stellen.

### **EVALUATIE**

Uiteindelijk worden de relevante fysische en chemische eigenschappen van de geselecteerde groepen van EDC's gekoppeld aan de procestechnologische condities, de bedrijfsvoering en aan het gedrag en de verwijdering van EDC's. Hiermee worden de algemene verwijderingsprincipes vastgesteld.

### **RESTLOZINGEN**

Hoge verwijderingspercentages in de zuivering hoeven niet per definitie te betekenen dat de ecologische effecten van de lozing verwaarloosbaar zijn. Daarom wordt behalve aan het zuiveringsrendement ook aandacht besteed aan de resterende concentraties EDC's in het effluent. Deze worden kort vergeleken met bekende ranges van effect-concentraties.

### **KENNISHIATEN**

Tot slot zijn de voor Nederland relevante kennishiaten samengevat en worden aanbevelingen gedaan voor toekomstige onderwerpen van onderzoek.

## **2.2 UITVOERING LITERATUURSCAN**

### **STOFEIGENSCHAPPEN**

Voor het opzoeken van de fysische en chemische eigenschappen van de geselecteerde stoffen is gebruik gemaakt van zowel overzichtsdocumenten (rapporten en een boek) als van enkele databases die op het internet staan.

### **ZUIVERING**

Voor het vinden van boeken en artikelen over EDC's in het zuiveringsproces en over biologische effectmetingen rond zuiveringsinstallaties zijn enkele oriënterende searches uitgevoerd in het elektronische zoekstelsel van de Wageningse universiteitsbibliotheek. Met behulp van de referenties uit de aangetroffen artikelen zijn weer nieuwe publicaties gezocht. Hierna is met het on-line literatuurzoekstelsel PiCarta via de universiteit van Amsterdam nog eens een uitgebreide search verricht met een combinatie van een groot aantal zoekwoorden (zie Bijlage 1). Dit leverde zo'n 270 publicaties op, waarvan er op grond van de titels nog eens 50 zijn opgevraagd.

Uiteindelijk is voor dit rapport van ruim 90 publicaties daadwerkelijk gebruik gemaakt.

# 3 GESELECTEERDE STOFFEN

## 3.1 SELECTIEPROCES EN –CRITERIA

### VOORSELECTIE

Als eerste basis voor de selectie van stoffen heeft het recente overzicht voor de EU (BKH/TNO, 2000) gediend. In dit rapport wordt een lijst met meer dan 500 potentiële hormoonverstorende stoffen gepresenteerd. Op basis van criteria als hoge productie, persistentie en mate van hormoonverstoring werden uit deze lijst de 66 meest hormoonverstorende stoffen geselecteerd (de zogenaamde ‘categorie 1’ groep) uit 35 chemische groepen stoffen. Deze lijst is vervolgens uitgebreid met nog een aantal stoffen die niet in dit overzicht voorkomen, met name stoffen uit het LOES-onderzoek zoals de zeer potente natuurlijke en synthetische vrouwelijke hormonen (oestrogenen), maar ook met enkele mannelijke hormonen en één geneesmiddel (tamoxifen).

Hoewel oestrogene stoffen op dit moment het meeste in de belangstelling staan (mede doordat in allerlei landen is aangetoond dat ze daadwerkelijk effecten in het milieu veroorzaken), staan in de lijst ook andere relevante hormoonverstoorders. Dit zijn bijvoorbeeld androgene stoffen (vermannelijkende stoffen zoals het bekende hormoon testosteron en zoals organotinverbindingen) en verbindingen die de schildklierhuishouding verstoren.

### VERDERE SELECTIE

Uit deze lijst is vervolgens de uiteindelijke selectie voor de literatuurscan gemaakt. Bijlage 2 geeft een overzicht van de stoffen en stofgroepen waaruit voor deze studie een selectie is gemaakt. In deze bijlage wordt tevens het selectieproces inzichtelijk gemaakt.

### SELECTIECRITERIA

Verdere selectie vond plaats op basis van meerdere criteria. De belangrijkste hiervan waren:

1. Het moest aannemelijk zijn dat de stof of stofgroep in Nederlandse rioolwaterzuiveringsinstallaties terechtkomt.
2. Een duidelijke hormoonverstorende potentie is bekend of wordt aannemelijk geacht.
3. Er is te verwachten dat er enige informatie over de stof of stofgroep in RWZI's zou worden gevonden (als er helemaal geen informatie over de stof te verwachten is, is het minder interessant om de stof mee te nemen).

### AFGEVALLEN STOFFEN

Een aantal stoffen en stofgroepen viel al bij een eerste screening af omdat ze niet meer geproduceerd of gebruikt worden ('oude' vaak gechlorideerde bestrijdingsmiddelen.) niet in RWZI's te verwachten zijn (industriële tussenproducten, organotins, de brandvertragende polybroombifenylen) of omdat ze al in andere onderzoeken veel bestudeerd zijn (PCB's).

Onkruidverdelgingsmiddelen die binnen gemeenten op verharde oppervlakten worden toegepast kunnen wel in RWZI's belanden. Daarom is nog een extra slag gemaakt om na te gaan of de bestrijdingsmiddelen uit eerste selectie al dan niet nog in Nederland zijn toegelaten. Op basis hiervan viel weer een aantal af. Hierna is nog gekeken welke onkruidverdelgers door Rijkswaterstaat voor verharde oppervlaktes worden gebruikt (Bakker, 2002). Na vergelijking bleef alleen het middel amitrol over als een potentiële hormoonverstoorder die ook op verharde oppervlaktes wordt gebruikt. Er is ten tijde van de uitvoering van de literatuurrecherches (zie § 2.2) geen literatuur gevonden over het gedrag van deze stof in de zuivering. Volgens een zeer recente quickscan zou amitrol echter een slecht verwijderbare probleemstof zijn (Ijpelaar *et al.*, 2003).

Door Wetterskip Fryslân werd inzage gegeven in meetgegevens van effluent van RWZI's gedurende de laatste jaren. Hieruit bleek dat er vooral in het verleden sporadisch een aantal bestrijdingsmiddelen uit de voorselectie (Bijlage 2) zijn gevonden in effluent: linuron, vinchlozolin en atrazin (lindaan en alachloor bleven in alle gevallen onder de detectielimiet).

Het gebruik van atrazin is echter inmiddels uitgebannen terwijl het gebruik van vinchlozolin en linuron, voor zover kon worden nagaan, wordt afgebouwd en er nog maar enkele toepassingen in de gewasbescherming toegelaten zijn (CTB, 2003). Dit stemt overeen met de resultaten van WS Fryslân, want in 2003 werd van de vijf eerder gevonden bestrijdingsmiddelen alleen nog vinchlozolin boven de detectiegrens in effluent gevonden (in 6 van de 29 doorgemeten effluenten).

Gezien het voorgaande is besloten om ook de nog overgebleven hormoonverstorende (en derhalve alle) bestrijdingsmiddelen buiten de studie te laten.

### HORMONEN

Vrouwelijke hormonen werden geselecteerd op basis van hun oestrogene potentie, hun voorkomen in afvalwater en hun bewezen effecten in het oppervlaktewater (zie bijvoorbeeld het LOES-onderzoek, Vethaak *et al.*, 2002). Het belangrijkste natuurlijke oestrogene hormoon is  $17\beta$ -oestradiol, maar ook aanverwante hormonen en enkele metabolieten staan op de uiteindelijke lijst. Ook zijn synthetische vrouwelijke hormonen geselecteerd (vooral  $17\alpha$ -ethinyloestradiol maar ook mestranol worden in anticonceptiepillen gebruikt). Daarnaast is op verzoek van de begeleidingscommissie besloten eens te kijken naar natuurlijke mannelijke hormonen (testosteron en aanverwante stoffen). Deze zijn immers ook potent en komen eveneens in het rioolstelsel terecht.

Ook is speciaal aandacht besteed aan de verwijdering van geconjugeerde vormen van hormonen, zoals de zogenaamde glucuroniden en sulfaten.

### ALKYLFENOL(ETHOXYLAT)EN

Ook werden de alkylfenolen en alkylfenoethoxylaten geselecteerd. Alkylfenoethoxylaten zijn industriële detergenten die in het aquatische milieu worden omgezet in alkylfenolen. De belangrijkste vertegenwoordigers, de nonyl- en octylfenoethoxylaten en bijbehorende fenolen, werden voor de huidige literatuurscan geselecteerd. Ze worden in RWZI's aangetroffen en met name de nonyl-verbindingen komen uit het LOES onderzoek ook naar voren als mogelijke veroorzakers van oestrogene effecten in oppervlaktewateren.

### FTALATEN

De derde groep geselecteerde stoffen bestond uit de zogenaamde ftalaten. Deze worden als weekmakers in plastics gebruikt en zijn waarschijnlijk anti-androgeen (dus 'anti-vermannelijkend'). Deze weekmakers worden in veel effluenten en oppervlaktewateren aangetroffen. De lijst met diverse ftalaten, aangeduid met afkortingen (Bijlage 2), is overeenkomstig de lijst van LOES. Er is nog kort gekeken naar mogelijke andere ftalaten, maar van deze stoffen werd informatie verkregen dat ze niet hormoonverstorend zouden zijn (DINP en DIDP). Verder is er van uitgegaan dat de meetmethoden voor ftalaten van vóór 1998 onbetrouwbaar zijn. Eventuele vroegere studies zijn daarom niet gebruikt.

### PBDE'S

Ten slotte werden de polybroomdifenylethers of PBDE's geselecteerd. Deze gebromeerde verbindingen worden in allerlei materialen verwerkt als brandvertragers, bijvoorbeeld in computers en textiel. Ze zijn interessant vanwege hun gedrag in de waterzuivering (ze hechten zich zeer sterk aan zwevende deeltjes) en worden daadwerkelijk in het zwevende stof van effluenten aangetroffen (LOES: Vethaak *et al.*, 2002). PBDE's hebben in tegenstelling tot de andere geselecteerde stofgroepen nauwelijks effect op de geslachtshormoonhuishouding maar werken in op het systeem van de schildklierhormonen. Een andere groep gebromeerde brandvertragers, de polybroombifenylen (PBB's) is niet geselecteerd omdat deze nauwelijks in (Nederlandse) RWZI's wordt aangetroffen (Vethaak *et al.*, 2002).

In de studie heeft de nadruk gelegen op de geselecteerde hormonen en alkylfenol(ethoxy-)laten.

## 3.2 INDELING VAN DE STOFFEN

### GEBRUIKTE CLASSIFICATIE

De classificatie van de stoffen in het rapport gebeurt op basis van chemische groepen/verwantschap. Hiervoor zijn een aantal redenen te geven:

- Het soort gedrag komt voor de individuele stoffen binnen de meeste groepen overeen.

- Publicaties die werden gevonden gingen vaak ook over één of meerdere chemische groepen.
- De indeling sluit aan bij het LOES-project.

In Tabel 3.1 wordt het overzicht gegeven van de vier stofgroepen plus de bijbehorende individuele stoffen die uiteindelijk zijn geselecteerd voor de literatuurscan.

TABEL 3.1 OVERZICHT VAN DE IN DE LITERATUURSCAN MEEGENOMEN EDC'S.

Stofgroep	Specifieke stof	Afkorting
Natuurlijke & synthetische hormonen	17 $\alpha$ -oestradiol	E2- $\alpha$
	17 $\beta$ -oestradiol	E2
	Oestron	E1
	Oestriol	E3
	Testosteron	
	Dihydrotestosteron	
	11-ketotestosteron	
	17 $\alpha$ -ethinyloestradiol	EE2
	Mestranol	
	<i>Alle andere eventuele metaboliëten</i>	
Alkylfenoethoxylaten (APnEO) & alkylfenolen (AP) (detergenten)	Nonylfenolen	NP
	Nonylfenoethoxylaten	NPnEO
	Octylfenolen	OP
	Octylfenoethoxylaten	OPnEO
	<i>Andere metaboliëten (carboxylaten enz.)</i>	
Ftalaten (weekmakers)	dimethylftalaat	DMP
	diethylftalaat	DEP
	di-n-butylftalaat	DBP
	dipropylftalaat	DPP
	butylbenzylftalaat	BBP
	dimethylpropylftalaat	DMPP
	dicyclohexylftalaat	DCHP
	di(2-ethylhexyl)ftalaat	DEHP
	di-n-octylftalaat	DOP
	<i>Eventuele andere verbindingen</i>	
Polybroomdifenylethers (PBDE's) (brandvertragers)	<i>Gegevens gevonden over:</i>	
	2,4,2',4'-tetrabromodifenylether	BDE 47
	2,3,4,2',4'-pentabromodifenylether	BDE 85
	2,4,5,2',4'-pentabromodifenylether	BDE 99
	2,4,6,2',4'-pentabromodifenylether	BDE 100
	2,3,4,2',4',5'-hexabromodifenylether	BDE 138
	2,4,5,2',4',5'-hexabromodifenylether	BDE 153
2,3,4,5,6,2',3',4',5',6'-decabromodifenylether	BDE 209	

#### ANDERE INDELINGSWIJZEN

Uiteraard zijn er ook andere indelingen van hormoonverstorende stoffen mogelijk, bijvoorbeeld op basis van werkingsmechanismen (oestrogeen, androgeen, schildklierverstoring enz.), bronnen (natuurlijk versus industrieel/synthetisch) en fysische en chemische eigenschappen (oplosbaarheid, hydrofobiciteit). Een verschil dat ook vaak wordt gehanteerd is dat tussen de lichaamseigen stoffen zoals natuurlijke hormonen en lichaamsvreemde, zogenaamd xenobiotische stoffen. Zo worden lichaamsvreemde stoffen met een vrouwelijke werking xeno-oestrogenen genoemd. Deze indelingswijzen zijn om bovengenoemde redenen niet gebruikt.

### 3.3 KARAKTERISERING EN STOFEIGENSCHAPPEN

#### PARAMETERS

De stoffeigenschappen die verzameld zijn, bestaan naast het CAS identificatienummer en het molecuulgewicht uit:

- de oplosbaarheid in water,
- de partiële dampspanning (een maat voor de vluchtigheid van de stoffen),
- de Henry-coëfficiënt (in feite de dampspanning gedeeld door de oplosbaarheid, een maat voor de vervluchtiging van stoffen uit de waterfase),
- de logarithme van verdelingscoëfficiënt tussen octanol en water, de logKow, een parameter voor de mate waarin stoffen zich niet in water willen bevinden (de zogenaamde hydrofobiciteit), en
- de logarithme van verdelingscoëfficiënt tussen organisch koolstof en water, de logKoc, een maat voor de hechting van de stof aan organisch koolstof in sedimentdeeltjes, slib, biota enz.

De gevonden gegevens zijn te vinden in Bijlage 3.

Tevens is m.b.v. dezelfde bronnen als in Bijlage 3 zeer beknopt gekeken naar informatie over het gedrag in het milieu en de chemische en biologische afbreekbaarheid. Dit leverde echter slechts fragmentarische informatie op en deze is verder niet weergegeven.

In de volgende alinea's worden de eigenschappen van de groepen EDC's kort besproken. Voor de oplosbaarheid en de dampspanning is voor classificatie gebruik gemaakt van de indeling door Canton *et al.* (1991) voor bestrijdingsmiddelen.

#### HORMONEN

De hormonen zijn weinig tot matig oplosbaar. Testosteron, 17 $\alpha$ -oestradiol (E2- $\alpha$ ) en oestron (E1) zijn beter oplosbaar en minder hydrofoob dan de meer potente hormonen 17 $\beta$ -oestradiol (E2) en 17 $\alpha$ -ethinyloestradiol (EE2). De dampspanning en Henry-coëfficiënten van al deze verbindingen zijn laag, hetgeen betekent dat ze zeer slecht uit water verdampen. Van de overige mannelijke hormonen werden nauwelijks gegevens gevonden.

#### ALKYLFENOL(ETHOXYLAT)EN

Alkylfenoethoxylaten zijn weinig oplosbaar in water en door hun lage dampdruk en verwaarloosbare Henry-coëfficiënt zullen ze eveneens nauwelijks uit het water verdampen. De alkylfenolen zelf zijn weinig tot slecht oplosbaar, maar hebben een hogere dampdruk (weinig tot matig vluchtig). Dit betekent dat zij sneller uit water verdampen dan de ethoxylaten en ook bijvoorbeeld de hormonen. Zowel de alkylfenolen als de alkylfenoethoxylaten zijn redelijk hydrofoob (logKow > 4). Over de carboxylaten werd nauwelijks iets met betrekking tot hun fysische en chemische eigenschappen gevonden.

#### FTALATEN

Qua stoffeigenschappen zijn de ftalaten de meest heterogene groep verbindingen. De oplosbaarheden lopen uiteen van zeer slecht tot goed. Een zelfde variatie werd gevonden voor de Henry-coëfficiënten en logKow. Over het algemeen zijn DMP, DPP en DEP de matig tot goed oplosbare, minder hydrofobe stoffen. BBP en DBP zijn weinig tot matig oplosbaar en redelijk hydrofoob. DEHP en DOP zijn zeer slecht oplosbaar en uiterst hydrofoob.

#### PBDE'S

Alle PBDE's waarover gegevens werden gevonden zijn zeer slecht oplosbaar, zeer hydrofoob en de Henry-coëfficiënten zijn laag. Zij zullen zich dus sterk aan vaste stoffen in water zoals slib, zwevende stof en organismen hechten en nauwelijks verdampen.

Meer informatie over de geselecteerde stoffen en stofgroepen wordt gegeven in Hoofdstuk 4.

# 4

## GEDRAG EN VERWIJDERING VAN EDC'S IN RWZI'S

In dit hoofdstuk wordt het gedrag en de verwijdering van EDC's in RWZI's beschreven per stofgroep. Hierbij worden achtereenvolgens behandeld:

- verschijningsvormen, met onder andere de bijbehorende conjugaten en metabolieten;
- concentratieniveaus, in het influent en effluent van RWZI's;
- verwijdering, in de gehele RWZI en indien mogelijk ook per installatieonderdeel;
- concentraties in slib en eventueel de verwijdering door vergisting.

### 4.1 NATUURLIJKE EN SYNTHETISCHE HORMONEN

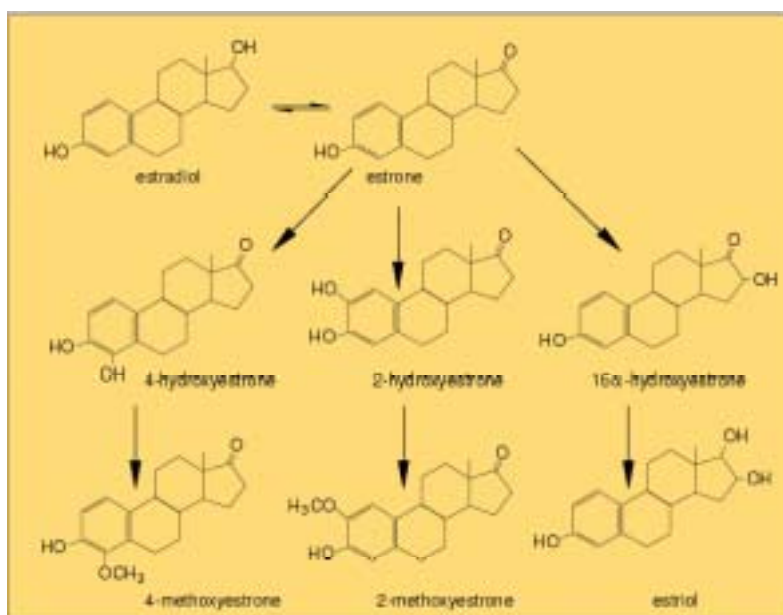
#### VERSCIJNINGSVORMEN

Natuurlijke en synthetische oestrogene hormonen hebben een groot aantal verschijningsvormen. Door de mens worden ze voornamelijk via de urine uitgescheiden in de vorm van inactieve glucuronide of sulfaat conjugaten (Johnson & Sumpter, 2001; Gentili *et al.*, 2002). In het rioolwater is  $\beta$ -glucuronidase een veel voorkomend enzym, welke de glucuronideerde conjugaten snel kan splitsen en afbreken (Johnson & Sumpter, 2001). Dit zorgt ervoor dat met name de geglucuronideerde oestrogenen (gedeeltelijk) worden gedeconjugueerd naar de vrije oestrogenen tijdens het rioleringstransport (D'Ascenzo *et al.*, 2003). Hierdoor bestaat het influent van de RWZI voornamelijk uit vrije oestrogenen en gesulfoneerde oestrogenen (D'Ascenzo *et al.*, 2003). Hoewel door Belfroid *et al.* (1999b) geen glucuronide conjugaten zijn gevonden in het influent, is door Ternes *et al.* (1999b) de aanwezigheid van tenminste twee glucuronides van 17  $\beta$ -oestradiol (E2-17G en E2-3G) in het influent beschreven. De sulfaat conjugaten die met het influent de RWZI binnenkomen, blijken meer persistent dan glucuronides, omdat het arylsulfatase enzym dat in staat is sulfaten af te breken, een minder vaak voorkomend enzym is in afvalwater (Johnson & Sumpter, 2001). In de literatuur worden geen geconjugueerde vormen van de oestrogene synthetische hormonen 17  $\alpha$ -ethinyl-oestradiol en mestranol beschreven. Hetzelfde geldt voor testosteron. De glucuronides en sulfaten die in de literatuur worden vermeld, staan in Tabel 4.1.

TABEL 4.1 IN HET AFVALWATER VOORKOMENDE GLUCURONIDES EN SULFATEN VAN HORMONEN MET HUN MEEST GEBRUIKTE AFKORTINGEN.

Vrije hormonen	Glucuronides	Sulfaten
E3	oestriol	E3-3G E3-16G E3-3-glucuronide E3-16-glucuronide
E2	17 $\beta$ -oestradiol	E2-3G E2-3-glucuronide
E2-17 $\alpha$	17 $\alpha$ -oestradiol	E2-17G E2-17-glucuronide
E1	oestron	E1-3G E1-3-glucuronide
EE2	17 $\alpha$ -ethinyl-oestradiol	E1-3S E1-3-sulfaat
	Mestranol	
	Testosteron	

De in het afvalwater voorkomende vrije natuurlijke oestrogene hormonen zijn 17 $\beta$ -oestradiol, oestron en oestriol. Deze zijn in Figuur 4.1 met hun metabolieten weergegeven. De metabolieten die in de literatuur nader worden beschreven zijn 16  $\alpha$ -hydroxyoestron, 2-methoxyoestradiol en 2-methoxyoestron. Van de groep synthetische oestrogene hormonen zijn 17 $\alpha$ -ethinyl-oestradiol en mestranol de meest voorkomende. Over het androgene natuurlijke hormoon testosteron is zeer beperkt informatie beschikbaar in de literatuur.

FIGUUR 4.1 DE HORMONEN 17 $\beta$ -OESTRADIOL, OESTRON EN OESTRIOL MET HUN METABOLIETEN.

### CONCENTRATIENIVEAUS

In Tabel 4.2 en Bijlage 4 worden de verschillende concentraties natuurlijke en synthetische oestrogene hormonen in het influent en effluent weergegeven. Hierbij is in Tabel 4.2 een selectie gemaakt van drie onderzoeken uit de tabel in Bijlage 4, waarbij gekeken is naar representatieve waarden en metingen voor zoveel mogelijk hormonen. Ondanks dat het meten van de concentratie van oestrogene hormonen lastig is in afvalwater en verschillende studies verschillende monsternamen- en analysemethoden gebruiken, geven de studies een redelijk consistente variatie (zie Bijlage 4).

TABEL 4.2 DE INFLUENT- EN EFFLUENTCONCENTRATIES VAN DE VERSCHILLENDE NATUURLIJKE EN SYNTHETISCHE OESTROGENE HORMONEN EN HUN CONJUGATEN IN NEDERLAND EN EUROPA.

Verbinding	Influentconcentratie (ng/L)		Effluentconcentratie (ng/L)		Verwijdering (%)	
	Nederland <sup>1</sup>	Europa <sup>2</sup>	Nederland <sup>1</sup>	Europa <sup>2</sup>	Nederland	Europa <sup>2</sup>
EE2	3.2 <sup>a</sup>	3.0 ± 0.6 <sup>3</sup>	2.6 <sup>a</sup>	0.45 <sup>ab</sup>	19	85
Mestranol	-	-	-	-	-	-
E2	36.2 <sup>a</sup>	11 ± 8	< d.l.	1.6 ± 19	100	85
E2-17 $\bullet$	4.9 <sup>a</sup>	-	< d.l.	-	100	-
E2-3G	-	5.2 ± 4	-	< d.l.	-	100
E2-17G	-	< d.l.	-	< d.l.	-	-
E2-3S	-	3.3 ± 4	-	< d.l.	-	100
E1	60.5 <sup>a</sup>	44 ± 17	3.4 <sup>a</sup>	17 ± 7	94	61
E1-3G	-	4.3 ± 3	-	0.7 ± 1	-	84
E1-3S	-	25 ± 29	-	9 ± 13	-	64
E3	-	72 ± 27	-	2.3 ± 3	-	97
E3-3G	-	< d.l.	-	< d.l.	-	-
E3-16G	-	19 ± 16	-	< d.l.	-	100
E3-3S	-	14 ± 12	-	2.2 ± 3	-	84
Testosteron	-	-	-	-	-	-

<sup>1</sup> Vethaak *et al.* (2002), <sup>2</sup> D'Ascenzo *et al.* (2003), <sup>3</sup> Baronti *et al.* (2000)

<sup>a</sup> Mediaan

-: niet beschreven in literatuur

< d.l.: detectielimiet

De gemeten concentraties in Nederland zijn afkomstig uit het LOES rapport (Vethaak et al., 2002). In Figuur 4.2 zijn de gemeten concentraties in het LOES onderzoek van oestron en 17 $\alpha$ -ethinyloestradiol uitgezet per monster en per RWZI. Er kan gezien worden dat in elke zuivering de concentraties variëren per monster. Per hormoon liggen de concentraties van alle monsters in de dezelfde orde van grootte. De eigenschappen van de vier RWZI's die bemonsterd zijn in het LOES onderzoek zijn weergegeven in Tabel 4.3. Hierin worden de hydraulische verblijftijden (HVT) niet vermeld. Tijdens het LOES onderzoek was de slibbelasting van de RWZI Eindhoven hoger dan gebruikelijk bij de huidige generatie RWZI's met verregaande nutriëntenverwijdering. Deze hebben namelijk een typische belasting van 0,02 - 0,08 kg BOD/kg ds/d (Vethaak et al., 2002) en HVT's van 12 tot 24 uur. Er zijn voor LOES 24-uurs debietproportionale verzamelmonsters genomen, in het voorjaar, de zomer en het najaar van 1999. Het effluent werd een dag later bemonsterd dan het influent.

FIGUUR 4.2 DE CONCENTRATIE OESTRON EN 17 $\alpha$ -ETHINYLOESTRADIOL IN DE IN- EN EFFLUENT MONSTERS VAN DE VERSCHILLENDE VOOR LOES BEMONSTERDE RWZI'S. BRON: VETHAAK ET AL. (2002).



TABEL 4.3 EIGENSCHAPPEN VAN DE RWZI'S BEMONSTERD TIJDENS HET LOES ONDERZOEK. BRON: VETHAAK ET AL. (2002).

RWZI	Huishoudelijk of industrieel afvalwater	i.e.	Gebruikt (%)	Gemiddeld debiet (m <sup>3</sup> /d)	Slibbelasting aëratietank (kg BOD/kg ds/d)
Eindhoven	Beide, ¼ industrie	750 000	100	170 000	0.2
Amsterdam Westpoort	Beide, ¼ industrie	600 000	60	43 500	0.05
Ameland	Vooral huishoudelijk	19 000	(Winter) 14-50 (Zomer) 75-115	-	0.03
Sint Annaparochie	Huishoudelijk	10 000	65	-	0.03

Uit Tabel 4.2 blijkt dat voor het influent de stof oestriol is waargenomen in de hoogste concentraties (72 ng/L), gevolgd door oestron (61 ng/L), 17 $\beta$ -oestradiol (36,2 ng/L) en 17  $\alpha$ -ethinyloestradiol (3,2 ng/L). Waarschijnlijk heeft oestriol de hoogste concentraties door de hoge uitscheidingsnelheid door de mens (UKWIR, 2002). In het effluent worden concentraties tot ongeveer 2,3, 17, 1,6 en 2,6 ng/L waargenomen voor respectievelijk oestriol,



oestron, 17  $\beta$ -oestradiol en 17  $\alpha$ -ethinyloestradiol. Het concentratiegebied waarin de hormonen worden gevonden kan variëren. Door Baronti *et al.* (2000) is bijvoorbeeld oestriol waargenomen in een concentratiegebied van 24 tot 188 ng/L met een gemiddelde concentratie van 80 ng/L. Over de concentratie mestranol in het influent wordt niets beschreven en in het effluent is deze gevonden tot een concentratie van 4 ng/L (zie Bijlage 4). De resultaten van Belfroid *et al.* (1999b) en Vethaak *et al.* (2002) voor de vrije hormonen zijn verkregen na een deglucuronidatie stap. Of dit het geval is bij de andere studies is onduidelijk, omdat in de literatuur niet beschreven is of er rekening gehouden wordt met eventuele gesulfoneerde verbindingen of dat de meetmethodes sowieso al een deglucuronidatie stap bevatten. Over de toepassing van een eventuele desulfonatie stap wordt nergens in de literatuur iets vermeld.

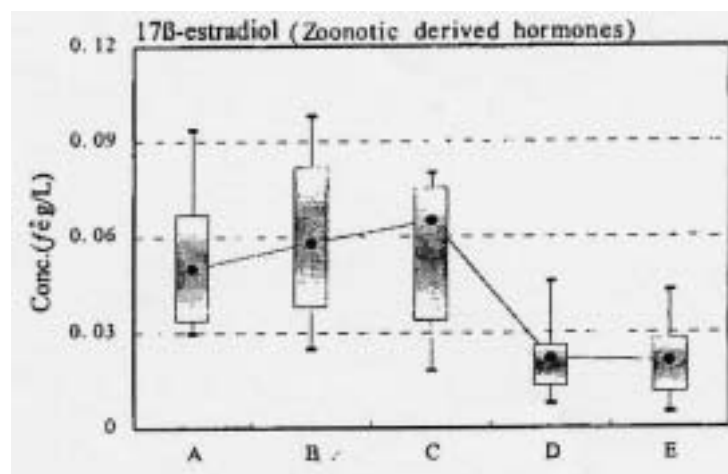
Alhoewel er geen referenties met informatie over testosteronconcentraties in het influent en effluent van RWZI's gevonden zijn, zijn er wel gegevens bekend over de concentratie in het oppervlaktewater. Kolpin *et al.* (2002) beschrijft een gemiddelde testosteronconcentratie van 5 ng/L met een maximum van 214 ng/L, waarbij testosteron is waargenomen in 2,8% van de 139 bemonsterde waterstromen in 1999 en 2000. Omdat RWZI's een rol hebben in de lozing van endocriene stoffen in het oppervlaktewater, zal dit ook gelden voor testosteron. Over de mate van verwijdering is echter niets gevonden in de geraadpleegde literatuur.

### VERWIJDERING

Het blijkt dat afhankelijk van de procestijd en procesconfiguratie, conjugaten zoals glucuronides, die in principe de uitgescheiden metaboliëten zijn, worden gesplitst in de RWZI (Ternes *et al.*, 1999a). Als de glucuronides in het rioolstelsel nog niet volledig zijn gedeconjugueerd, kan dit proces in de RWZI worden voortgezet. Nasu *et al.* (2001) lieten zien dat door deconjugatie de 17  $\beta$ -oestradiolconcentratie in de waterfase stijgt in de voorbezinktank (Figuur 4.3). Na voorbezinking, die normaal gesproken alleen de vaste deeltjes verwijderd, is de concentratie van oestron en 17  $\beta$ -oestradiol in een Duitse RWZI ook verhoogd in verhouding tot de influentconcentratie (Ternes *et al.*, 1999a).

FIGUUR 4.3

HET GEDRAG VAN 17  $\beta$ -OESTRADIOL IN HET AFVALWATERPROCES. A INFLUENT, B INFLUENT VAN DE VOORBEZINKTANK, C EFFLUENT VAN DE VOORBEZINKTANK, D EFFLUENT VAN DE NABEZINKTANK, E EFFLUENT, • MEDIAAN, □ MAXIMUM-MINIMUM WAARDEN, ▭ 75% WAARDEN.  
BRON: NASU *ET AL.* (2001).



Wanneer er nog glucuronides in de waterfase aanwezig zijn, zullen deze in contact met actief slib direct worden gedeconjugueerd tot 17  $\beta$ -oestradiol (Ternes *et al.*, 1999b). Volgens D'Ascenzo *et al.* (2003) worden er nauwelijks geglucuronideerde oestrogenen in het effluent gevonden. De residuen van geglucuronideerde oestrogenen in het influent van de RWZI, worden vergaand verwijderd (85-100%) tijdens het verblijf in een RWZI (Tabel 4.2). Belfroid *et al.* (1999b) hebben helemaal geen glucuronides waargenomen in concentraties boven de detectielimiet, dit suggereert een volledige verwijdering. Ondanks niet expliciet gemeld in de literatuur, bevatten de meest in het rioolsysteem aanwezige *Escherichia Coli* bacteriën niet genoeg van het arylsulfatase enzym om de gesulfoneerde hormonen te deconjugeren (Baronti *et al.*, 2000). Hierdoor bevat het influent van een RWZI een aanzienlijke hoeveelheid

hormonen in de vorm van sulfaten, met name oestron-3S. In het actiefslibproces zijn verschillende bacteriën aanwezig, waardoor de sulfaten hier wel (gedeeltelijk) gedeconjugueerd worden. Doordat deconjugatie van sulfaten alleen in het actiefslibproces plaatsvindt is de omzetting van oestron relatief langzaam in de RWZI (Baronti *et al.*, 2000).

In Tabel 4.4 is een overzicht gegeven van de verwijderingpercentages van de belangrijkste oestrogene hormonen in een RWZI. Deze waarden wijken enigszins af van de percentages die gegeven zijn in Tabel 4.2. Actiefslibbehandeling verwijderde op een efficiënte manier oestriol (95%), 17  $\beta$ -oestradiol (87%) en 17  $\alpha$ -ethinyloestradiol (85%) bij een HVT van 12 tot 14 uur. Het rendement voor oestron was met 61 % significant lager (Baronti *et al.*, 2000). Ook Johnson & Sumpter (2001) vonden voor oestron een verwijdering van 61%. Uit resultaten van Vethaak *et al.* (2002) blijkt echter een veel hogere verwijdering (94%).

TABEL 4.4

DE BELANGRIJKSTE NATUURLIJKE EN SYNTHETISCHE OESTROGENE HORMONEN EN HUN VERWIJDERINGPERCENTAGES IN EEN RWZI.

Verbinding	Verwijdering (%)	Referentie
Oestriol	95-97	1, 4
Oestron	61 & 94	1, 6, 5
17 $\beta$ -oestradiol	85-100	1, 2, 3, 5
17 $\alpha$ -ethinyloestradiol	19 & 85	1, 5

1 Baronti *et al.* (2000), 2 Matsui *et al.* (2000), 3 Körner *et al.* (2000), 4 D'Ascenzo *et al.* (2003), 5 Vethaak *et al.* (2002), 6 Johnson & Sumpter (2001).

Matsui *et al.* (2000) en Körner *et al.* (2000) vonden voor 17  $\beta$ -oestradiol (respectievelijk 88,7 en 90%) gelijkwaardige verwijderingpercentages. De stof 17  $\alpha$ -ethinyloestradiol is veel meer persistent vergeleken met 17  $\beta$ -oestradiol (Jürgens *et al.*, 2002). De waarden in de tabel verschillen onderling sterk, aangezien Baronti *et al.* (2000) met 85% een veel hogere verwijdering geven dan Vethaak *et al.* (2002) die een verwijdering beschrijven van 19%. Ook Layton *et al.* (2000) geven aan dat een RWZI minder effectief is om het synthetische hormoon 17  $\alpha$ -ethinyloestradiol te verwijderen.

Volgens de studie van Fürhacker *et al.* (1999) blijft het grootste deel van 17  $\beta$ -oestradiol in de vloeibare fase en adsorbeert niet aan vaste deeltjes zoals slib. Oestron adsorbeert voor 22,4% aan actief slib bij een pH van 8 in de RWZI (100 ng/L) (Jensen & Schäfer, 2001). Synthetische oestrogenen met hun hogere  $\log K_{ow}$ -waarden worden sneller verwijderd uit de waterfase dan de natuurlijke oestrogenen (Lai *et al.*, 2000). Bates (2000) beschrijven dat 17  $\alpha$ -ethinyloestradiol snel bindt aan slib, waar het stabiel blijft als de vlok niet uit elkaar valt. Door het persistente en hydrofobe karakter kan 17  $\alpha$ -ethinyloestradiol, alhoewel het niet onderzocht is, volgens Johnson & Sumpter (2001) accumuleren in het slib.

Er zijn weinig studies beschreven in de literatuur waarbij gekeken is naar de concentraties hormonen in de verschillende installatieonderdelen van een RWZI. Nasu *et al.* (2001) liet zien dat door deconjugatie de 17  $\beta$ -oestradiolconcentratie in de waterfase stijgt in de voorbezinktank. Het effluent laat echter een overall verwijdering zien (Figuur 4.3). Ternes *et al.* (1999a) vergelijken de verwijdering van 17  $\beta$ -oestradiol, oestron en 17  $\alpha$ -ethinyloestradiol in een Duitse RWZI met een Braziliaanse RWZI. Beide RWZI's hebben een aëratietank en de Braziliaanse RWZI heeft parallel daaraan geschakeld een biologisch filter. De verkregen verwijderingen van oestron en 17  $\alpha$ -ethinyloestradiol waren na de aëratietank in de Duitse RWZI verwaarloosbaar en veel lager in vergelijking met de aëratietank van de Braziliaanse RWZI die verwijderingen had van respectievelijk 83 en 78%. 17  $\beta$ -oestradiol werd daarentegen wel verwijderd in de aëratietank van de Duitse RWZI met een rendement van 64%, wat ook lager was vergeleken met de bijna volledige verwijdering (99%) in de aëratietank van de RWZI in Brazilië. 16  $\alpha$ -hydroxyoestron werd in de aëratietank van de Duitse RWZI voor 68% verwijderd. Met het biofilter van de Braziliaanse RWZI was de verwijdering lager vergeleken met de parallel geschakelde aëratietank van dezelfde RWZI.

Sulfaatdeconjugaten worden minder goed gedeconjugueerd naar de vrije hormonen in het afvalwater en in de RWZI. Voor zover bekend lijken de gesulfoneerde oestrogenen niet te worden verwijderd in een RWZI en grotendeels terecht te komen in het ontvangende water (Johnson & Sumpter, 2001). Uit de studies van D'Ascenzo *et al.* (2003) en Gentili *et al.* (2002) blijkt echter dat er wel degelijk een afname is, al is deze niet erg groot met bijvoorbeeld een rendement van ongeveer 61% voor oestron-3-sulfaat.

De verwijdering van de natuurlijke en synthetische hormonen kan afhankelijk zijn van de hydraulische verblijftijd en slibverblijftijden, waarbij de efficiëntie hoger wordt bij langere verblijftijden. Ook kan een hogere concentratie gesuspendeerd materiaal belangrijk zijn voor een betere verwijdering (Langford & Lester, 2002). In deze referentie is echter geen kwantificering van de relatie tussen de verwijdering en de verblijftijden gegeven.

Meer informatie over deze relatie wordt verkregen via batchexperimenten die in de literatuur worden beschreven (zie Tabel 4.5). Hierbij moet worden opgemerkt dat de beginconcentratie in de batchexperimenten veel hoger kan zijn dan de normaal in het afvalwater aanwezige concentraties. Hierdoor is het lastig de verwijdering in batchexperimenten te extrapoleren naar de verwijdering in de RWZI. In het onderzoek van Lee & Liu (2001) is bijvoorbeeld voor 17  $\beta$ -oestradiol een beginconcentratie van meer dan 1000 maal de in het influent aanwezige concentratie gebruikt. Experimenten hebben laten zien dat het natuurlijke oestrogen 17  $\beta$ -oestradiol in contact met actief slib geoxideerd kan worden tot oestron (Ternes *et al.*, 1999b; Lee & Liu, 2001). In de literatuur beschreven verwijderingsnelheden van 17  $\beta$ -oestradiol uit de waterfase zijn 92% in 7 uur (Lee & Liu, 2001) en meer dan 90% in 24 uur (Layton *et al.*, 2000). Net als oestriol (41% in 7 uur), heeft oestron in batchexperimenten een slechte verwijdering (46% in 7 uur) (Lee & Liu, 2001). 16  $\alpha$ -hydroxyoestron werd snel verwijderd, ook zonder het zien van verdere afbraakproducten. 17  $\alpha$ -ethinyloestradiol was in principe persistent onder de gekozen aërobe omstandigheden, terwijl mestanol snel werd verwijderd en kleine porties 17  $\alpha$ -ethinyloestradiol werden gevormd door demethylering (Ternes *et al.*, 1999b). Door Lee & Liu (2001) is een verwijdering van 17  $\alpha$ -ethinyloestradiol uit de waterfase beschreven van 80% na 24 uur, waarvan maar 40% is afgebroken (Layton *et al.*, 2000). Na 7 uur is er een verwaarloosbare hoeveelheid 2-MeO E2 en 2-MeOH E1 afgebroken maar na 49 uur waren de metabolieten ook volledig verwijderd (Lee & Liu, 2001). De totale verwijdering van testosteron was 95% na 24 uur, waarbij 55 tot 65% volledig is afgebroken (Layton *et al.*, 2000).

TABEL 4.5 AFBRAAK VAN DE NATUURLIJKE EN SYNTHETISCHE HORMONEN IN BATCHEXPERIMENTEN

Verbinding	Verwijderd (afgebroken) (%)	Tijd (uur)	Referentie
EE2	80 (40)	24	1
E2	84 (70-80)	24	1
E2	92	7	2
2 MeO E2	100	49	2
E1	46	7	2
16 $\alpha$ -OH E1	51	7	2
2-MeOH E1	100	49	2
E3	41	7	2
Testosteron	95 (55-65)	24	1

1 Layton *et al.* (2000), 2 Lee & Liu (2001)

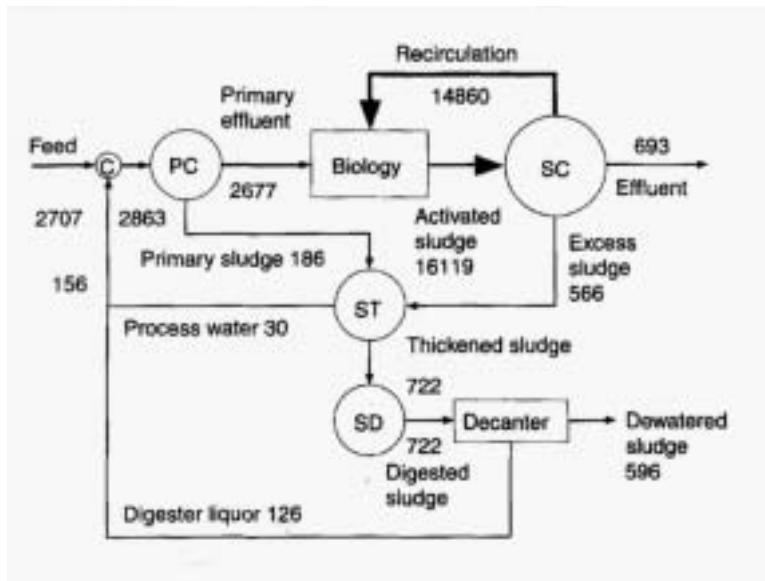
### CONCENTRATIES IN SLIB

In de literatuur worden geen concentraties in het slib van natuurlijke of synthetische oestrogene hormonen beschreven. Körner *et al.* (2000) melden dat de totale oestrogene activiteit in het slib minder is dan 3%.

Het is echter wel bekend dat de hormonen 17  $\beta$ -oestradiol en oestron matig en 17  $\alpha$ -ethinyloestradiol beter geadsorbeerd worden aan het slib. 17  $\beta$ -oestradiol heeft wanneer het opgelost is in afvalwater in concentraties van ng/L een geringe neiging om te adsorberen aan gesuspendeerd materiaal. Oestriol dat nog beter oplosbaar is, zal nog minder dan 17  $\beta$ -oestradiol adsorberen aan slibdeeltjes (Baronti *et al.*, 2000). Over de rol van de slibwerking op het gedrag en de verwijdering van natuurlijke en synthetische hormonen wordt in de literatuur niets vermeld, behalve de massabalans die weergegeven is in Figuur 4.6. In deze figuur is een modelbalans gegeven van de 17  $\beta$ -oestradiol belasting in een RWZI die

ongeveer 200 000 i.e. groot is. Uit deze balans blijkt dat 17  $\beta$ -oestradiol voornamelijk verwijderd wordt in de aëratietank en dat 20% de RWZI verlaat via het ontwaterde slib (Wintgens & Melin, 2001). Uit de figuur kan ook afgelezen worden dat een gedeelte van het 17  $\beta$ -oestradiol via de waterstromen uit de indikker en de vergister samen met het influent de RWZI weer in gaat.

FIGUUR 4.6 DE BELASTINGEN VAN 17 $\beta$ -OESTRADIOL (MG/D) IN EEN RWZI. C: COLLECTOR, PC: VOORBEZINKTANK, SC: NABEZINKTANK, ST SLIBINDIKKING; SD SLIBVERGISTER. BRON: WINTGENS & MELIN (2001).

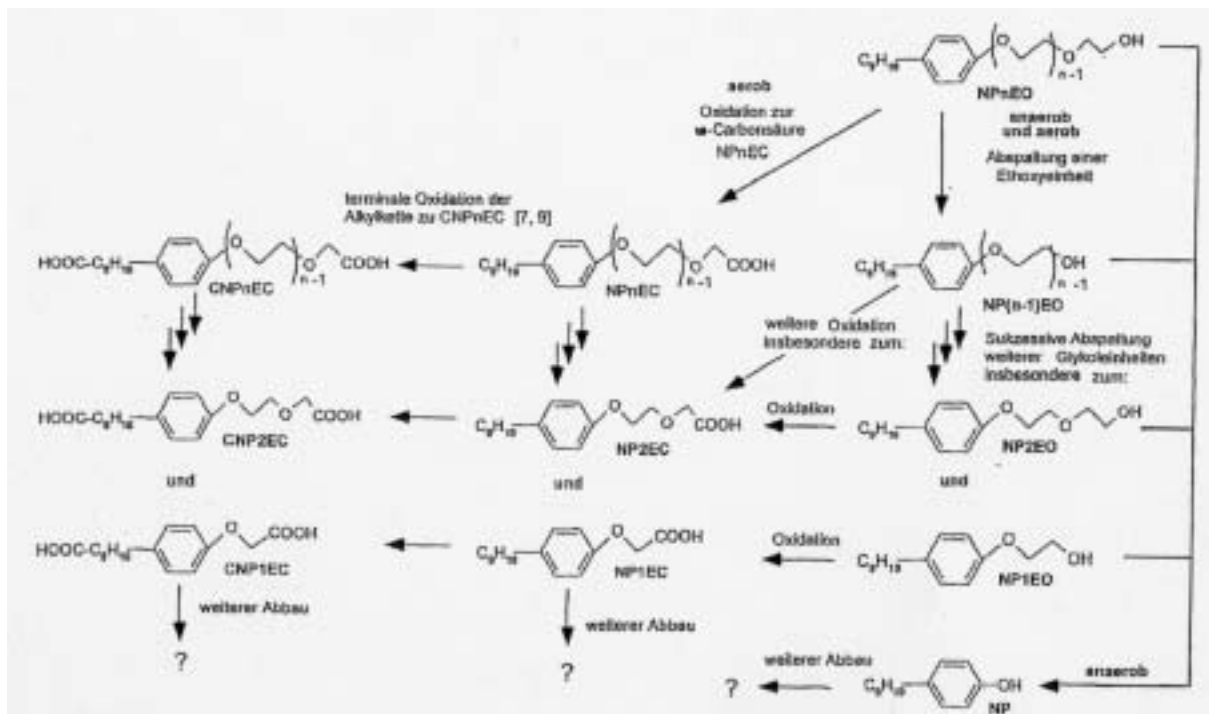


## 4.2 ALKYLFENOL(ETHOXYLAT)EN

### VERSCIJNINGSVORMEN

Alkyfenolpolyethoxylaten (APnEO's) zijn oppervlakte-actieve stoffen die door voornamelijk industrieel gebruik in afvalwater terecht komen. Onder deze groep vallen de nonylfenolpolyethoxylaten (NPnEO's) en octylfenolpolyethoxylaten (OPnEO's). De NPnEO's worden wereldwijd met circa 80% van het totaal veruit het meest gebruikt (Di Corcia *et al.*, 2000; Ahel *et al.*, 1994). Het influent van de RWZI's bestaat voor het grootste deel (ongeveer 70%) uit nonylfenol (NP), nonylfenol monoethoxylaate (NP1EO) en nonylfenol diethoxylaate (NP2EO). Dit zijn afbraakproducten van NPnEO's, en dit duidt aan dat een groot gedeelte van de NPnEO's al (gedeeltelijk) is omgezet voordat ze de RWZI bereiken (Shao *et al.*, 2003). In Figuur 4.7 zijn de afbraakproducten van NPnEO's weergegeven. Naast NPnEO's met kortere ethoxyketens en NP's worden ook nonylfenolpolyethoxycarboxylaten (NPnEC's) en carboxynonylfenoxy polyethoxycarboxylaten (CNPnEC's) gevormd. De afbraak van OPnEO's verloopt via dezelfde routes als bij NPnEO's.

FIGUUR 4.7 AFBRAAKPRODUCTEN VAN NPNEO'S. BRON: LINK ET AL. (2002).



### CONCENTRATIENIVEAUS

In Tabel 4.6 zijn de influent- en effluentconcentraties van de in de literatuur meest beschreven APnEO's weergegeven. In de literatuur worden voor afvalwater APnEO's gevonden in concentraties tot 78 µg/L voor OPnEO's en tot 1850 µg/L voor NPnEO's. De in Tabel 4.6 gevonden bovenwaarden van de influentconcentraties zijn voornamelijk afkomstig uit de studie van Petrovic *et al.* (2001), waarbij de RWZI naast huishoudelijk ook industrieel afvalwater ontving. In de literatuur worden hoge concentraties aan NPnEO's vaak toegeschreven aan de industriële bron van het afvalwater (UKWIR, 2002). De concentraties in de influenten van RWZI's die uitsluitend huishoudelijk afvalwater behandelen zijn over het algemeen lager (zie Bijlage 5).

In het effluent worden de metabolieten van NPnEO's (zoals NP, NPnEO's met kortere ethoxyketens en NPnEC's) gevonden in concentraties tot 58 µg/L (Spengler *et al.*, 2001). De hoge bovenwaarden van de effluentconcentraties in de tabel zijn afkomstig uit de eerdergenoemde studie van Petrovic *et al.* (2001), waarbij de RWZI naast huishoudelijk ook industrieel afvalwater ontvangt.

TABEL 4.6 CONCENTRATIES ALKYL-FENOL(ETHOXYLAT)EN IN HET INFLUENT EN EFFLUENT VAN RWZI'S IN NEDERLAND EN EUROPA.

Alkylfenol	Influentconcentratie (µg/L)		Effluentconcentratie (µg/L)	
	Nederland	Europa	Nederland	Europa
4-t-OP	<0.3-13	<0.3-13	<0.5-1.3	< d.l.-1.3
OPnEO (n=1-20)	<1.1-24	<1.1-78	<0.7	< d.l.-6.5
OP1EC	-	< d.l.-2.0	-	< d.l.-25
OP2EC	-	< d.l.-8.5	-	< d.l.-19
NP	<0.2-19	<0.2-145	<0.6-1.5	< d.l.-12
NPnEO (n=1-20)	<0.8-125	<0.8-1850	<1.9-2.2	< d.l.-25
NP1EC	-	2.2-13	-	< d.l.-58
NP2EC	-	2.9-6.5	-	< d.l.-22
CAPnEC	-	-	-	7.3-42

-: niet beschreven in de literatuur

< d.l.: detectielimiet

Bron: Bijlage 5

Recent zijn ook de dubbel gecarboxyleerde producten ontdekt in het effluent van RWZI's waarin de alkyl- en de ethoxyketens gecarboxyleerd worden om CAPnEC's te vormen (Johnson & Sumpter, 2001; Link *et al.*, 2002). Dit zijn erg hydrofiele verbindingen en kunnen 63% vormen van de NPnEO's in het effluent (Johnson & Sumpter, 2001). Volgens Di Corcia *et al.* (2000) vormen ze 66% van alle metabolieten die de RWZI verlaten, waarbij carboxynonyl-fenoxy polyethoxycarboxylaten (CA8PnEC) en carboxyheptylfenoxy polyethoxycarboxylaten (CA6PnEC) verantwoordelijk zijn voor een meerderheid van gemiddeld 87% van de CAPnEC's.

In een risicobepalingsrapport voor de Europese Unie wordt voor de totale concentratie oestrogene metabolieten van NPnEO's een no-effect concentratie (PNEC) van 0.33 µg/L voorgesteld (Ahel *et al.*, 2000). Tabel 4.6 laat zien dat deze waarde in de meeste gevallen voor het effluent ruim wordt overschreden.

### VERWIJDERING

In de literatuur lopen de verwijderingpercentages van APnEO's in RWZI's uiteen. De NPnEO's met n=3-20 kunnen efficiënt worden verwijderd tijdens de aërobe biologische behandeling. Hierbij worden wel de moeilijker afbreekbare metabolieten NP, NP1EO, NP2EO, NP1EC en NP2EC gevormd (Ahel *et al.*, 1994; Di Corcia *et al.*, 2000; Fauser *et al.*, 2003; Fujita *et al.*, 2000; Routledge & Sumpter, 1996; Shao *et al.*, 2003). Voor de OPnEO's geldt in hoofdlijnen hetzelfde als voor de NPnEO's.

Door Ahel *et al.* (1994) is voorspeld dat 35 tot 40% van alle NPnEO's die de RWZI zijn binnengekomen ook daadwerkelijk worden verwijderd. Verder vonden ze dat ongeveer 19% van alle NPnEO's die de RWZI binnenkomen deze verlaten in de vorm van NPEC, 11% als lipofiele NP1+2EO, 25% als NP en 8% als onveranderd NPnEO en dus ongeveer 63% van het totaal de RWZI ingaande NPnEO's in het ontvangende milieu terechtkomt.

De verwijdering van de verschillende APnEO in RWZI's is weergegeven in Tabel 4.7. Johnson & Sumpter (2001) geven aan dat van de metabolieten van de afbraak van de NPnEO's en OPnEO's, NP en OP respectievelijk het meest persistent zijn, en dat deze niet volledig worden verwijderd in een RWZI met een hydraulische verblijftijd van 4-14 uur (Johnson & Sumpter, 2001). Matsui *et al.* (2000) beschrijven daarentegen een hoge verwijdering uit het afvalwater van NP (meer dan 91,7%), terwijl in de resultaten van Körner *et al.* (2000) een gedeeltelijke verwijdering (40-85%) van NP is beschreven (Körner *et al.*, 2000). Fauser *et al.* (2003) geven een afbraak van ongeveer 80% van het totale NP en NP2EO en vinden ongeveer 15% terug in het slib. In aëroob gehomogeniseerd slib is NP binnen 38 dagen volledig afgebroken. In niet-gehomogeniseerd slib is deze omzetting vertraagd en na 3 maanden nog niet voltooid (Hesselsøe *et al.*, 2001). Volgens Ball *et al.* (1989) is de omzetting van NP tijdens aërobe omstandigheden meer volledig dan tijdens anaërobe omstandigheden.

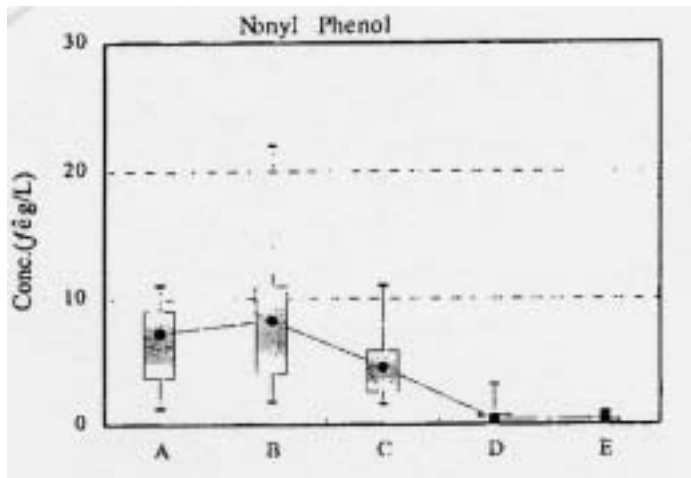
TABEL 4.7 DE VERWIJDERING VAN VERSCHILLENDE ALKYL-FENOL(ETHOXYLAT)EN IN RWZI'S.

Verbinding	Verwijdering (%)	Referentie
NP	>92	1
NP	40 & 85	2
NP & NP2EO	80	3
OP	>92	1
OP	13 & +96 (toename)	2

1 Matsui *et al.* (2000), 2 Körner *et al.* (2000), 3 Fauser *et al.* (2003).

Figuur 4.8 geeft een profiel van de concentratie van de metaboliet NP over een aantal procesonderdelen van een RWZI. Na voorbezinking is de concentratie NP in de waterfase ongeveer met 50% verminderd en het effluent na nabezinking bevat nog een lage restconcentratie (Nasu *et al.*, 2001).

FIGUUR 4.8 HET GEDRAG VAN NONYLFENOL (NP) IN HET AFVALWATERPROCES. A INFLUENT, B INFLUENT VAN DE VOORBEZINKTANK, C EFFLUENT VAN DE VOORBEZINKTANK, D EFFLUENT VAN DE NABEZINKTANK, E EFFLUENT, • MEDIAAN, □ MAXIMUM-MINIMUM WAARDEN, ▒ 75% WAARDEN. BRON: NASU *ET AL.* (2001).



Bij de afbraak van NPnEO hebben de gevormde CAPnEC's een betekenisvol aandeel (Link *et al.*, 2002). Laboratoriumonderzoek heeft aangetoond dat enkele dagen na de afbraak van NPnEO's, CAPnEC's met 3 tot 8 koolstofatomen in alkyl-gedeelte gevormd worden. Deze componenten bleken extreem persistent, omdat ze na 5 maanden nog steeds aanwezig zijn in de testvloeistof (Di Corcia *et al.*, 2000). Ook Johnson & Sumpter (2001) beschrijven door batchexperimenten dat CAPnEC's ondanks hun hydrofiele karakter meer persistent zijn dan andere NPnEO-metabolieten. Er zijn voor zover bekend nog geen onderzoeken uitgevoerd naar de eventuele endocriene werking van CAPnEC's.

Doordat sommige van de afbraakproducten, met name AP's, AP1EO's en AP2EO's hydrofobe eigenschappen bezitten, adsorberen ze beter aan slib dan de APnEO's met langere ethoxyketens (Ahel *et al.*, 1994; Routledge & Sumpter, 1996; Fujita *et al.*, 2000; Ejlertsson *et al.*, 1999; Johnson & Sumpter, 2001).

In de literatuur is beschreven dat de afbraak van ApnEO's afhankelijk is van de temperatuur. In het effluent van RWZI's is over het algemeen NP1EO (39% op molaire basis) als de meest voorkomende verbinding in de warmere maanden mei en juni waargenomen, terwijl in februari NP2EO het meeste voorkwam (44%). Dit komt doordat de verwijderingsnelheid bij lagere temperaturen (koudere gedeelte van het jaar) van NP2EO significant lager was dan bij hogere temperaturen. (Ahel *et al.*, 2000). Ook Tanghe *et al.* (1998) beschrijven een positief effect op de verwijdering bij hogere temperatuur. Het gedoseerde NP (8,33 mg/L) in een

aërobe reactor is bijna volledig verwijderd en omgezet bij 28°C, maar na een daling van 10-15°C daalde de verwijderingscapaciteit naar 13-86%. Verder onderzoek is nodig om te zien tot welke mate de relatie met de temperatuur afhankelijk is van de specifieke fysisch-chemische eigenschappen van NP of door het temperatuureffect op de omzettingssnelheid door micro-organismen (Tanghe *et al.*, 1998). Door Langford en Lester (2002) wordt beschreven dat de verwijdering van NPnEO's toeneemt bij een hogere SRT.

### CONCENTRATIES IN SLIB

De concentraties APnEO's in actief en vergist slib zijn weergegeven in Tabel 4.8. Actiefslibconcentraties tot 135 µg/g ds worden waargenomen voor slib uit RWZI's, terwijl de concentraties in vergist slib veel hoger liggen, tot 1540 µg/g ds. In het vergiste slib werd door Lee *et al.* (1997) gemiddeld een tweemaal zo hoge concentratie van NP1EO en NP2EO samen gevonden dan van de NPnEO's met langere ethoxyketens (n=3-17). NP1EC en NP2EC zijn in erg lage concentraties (tot 38 µg/g ds) in maar 3 van de 7 onderzochte monsters gevonden.

TABEL 4.8 CONCENTRATIES APNEO'S IN HET SLIB VAN RWZI'S IN EUROPA.

Alkylfenol	RWZI slib (µg/g ds)	Vergist slib (µg/g ds)
	Europa	Wereldwijd
4-t-OP	-	9.2-12.1
OPnEO (n=1-20)	172	-
OP1EC	< d.l.	-
OP2EC	< d.l.	-
NP	0.19-12.0	137-1540
NPnEO (n=1-20)	1.3-135	4-304
NP1EC	2.4	< d.l.-25
NP2EC	< d.l.	< d.l.-38
CAPnEC	-	-

-: niet beschreven in de literatuur

< d.l. detectielimiet

Bron: Bijlage 5

Naast adsorptie van NP, resulteert de afbraak van NPEO1-2 naar NP tijdens de vergisting in extreem hoge concentraties NP in anaëroob vergist slib (Ahel *et al.*, 1994; Ejlertsson *et al.*, 1999; Rogers, 1996). Het gevormde NP wordt niet verder afgebroken (Ejlertsson *et al.*, 1999; Rogers, 1996). NP is voor 92-96% teruggevonden in het vergiste slib en slechts 4-8% in de secundaire effluenten. (Ahel *et al.*, 1994). NP wordt beschouwd als persistent in de afwezigheid van zuurstof.

## 4.3 FTALATEN

### VERSCIJNINGSVORMEN

In de groep van de ftalaten komen in deze studie de vormen aan bod die in Tabel 4.9 zijn vermeld. De ftalaten zijn onder te verdelen in ftalaten met korte en langere alkylzijketens.

TABEL 4.9 FTALATEN ONDERVERDEELD IN ALKYLZIJKETENLENGTE.

Korte alkylzijketens		Ftalaten	
		Lange alkylzijketens	
DMP	dimethylftalaat	BBP	butylbenzylftalaat
DEP	diethylftalaat	DMPP	dimethylpropylftalaat
DBP	di-n-butylftalaat	DCHP	dicyclohexylftalaat
DPP	dipropylftalaat	DEHP	di(2-ethylhexyl)ftalaat
		DOP	di-n-octylftalaat



### CONCENTRATIENIVEAUS

In vergelijking met de andere ftalaten wordt DEHP in de hoogste concentraties gevonden in zowel het influent als effluent. De ftalaten met korte zijketens komen in lagere concentraties voor (Fauser *et al.*, 2003; Fromme *et al.*, 2002; Rogers, 1996).

TABEL 4.10 DE VERSCHILLENDE FTALATEN MET DE BIJBEHORENDE INFLUENT- EN EFFLUENTCONCENTRATIES.

Ftalaat	Influentconcentratie (µg/L)		Effluentconcentratie (µg/L)	
	Nederland <sup>1</sup>	Denemarken <sup>2</sup>	Nederland <sup>1</sup>	Denemarken <sup>2</sup>
BBP	-	0.39 ± 0.30	-	0.13 ± 0.09
DEHP	<13-101	35.4 ± 10.6	<0.5-2.4	0.96 ± 0.94
DBP	<0.4-51	1.03	<0.4-0.8	0.91 ± 0.109
DEP	<4.1-4.4	-	<0.3-0.9	-
DMPP	1.9-15	-	<1.0-2.0	-
DPP	-	0.07 ± 0.05	-	0.008 ± 0.009
DCHP	-	-	-	-
DOP	-	0.57 ± 0.19	-	0.013 ± 0.014

1 Vethaak *et al.* (2002), 2 Fauser *et al.* (2003).

In Tabel 4.10 zijn de influent- en effluentconcentraties samengevat van twee representatieve referenties, waarvan in Bijlage 6 een uitgebreidere tabel is vermeld. Hieruit blijkt dat DEHP in Nederland kan voorkomen in influentconcentraties tot 101 µg/L. DBP volgt daarop met concentraties tot 51 µg/L en de concentraties van de andere ftalaten liggen significant lager. In het Nederlandse effluent komt DEHP voor in concentraties tot 2,4 µg/L. DBP volgt daarop met concentraties tot 0,9 µg/L. De concentraties uit Tabel 4.10 komen grotendeels overeen met de andere referenties uit Bijlage 6. Uitzondering hierop vormt de DEHP concentratie tot 200 µg/L in het effluent beschreven door Fromme *et al.* (2002) voor RWZI's in Duitsland.

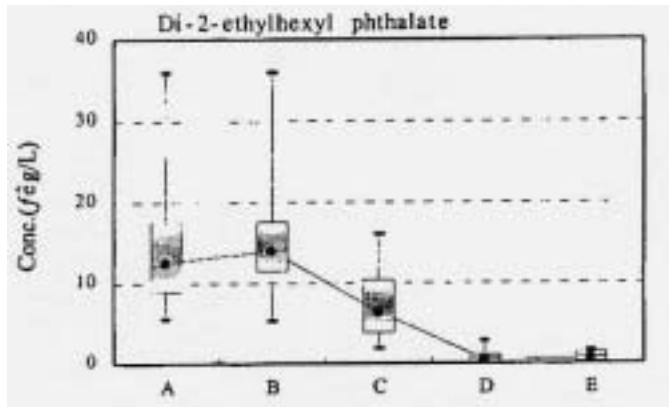
### VERWIJDERING

In de literatuur is relatief weinig bekend over het gedrag en de verwijdering van ftalaten in de verschillende onderdelen van een RWZI. Aangezien adsorptie aan deeltjes en zuiverings-slib het voornaamste verwijderingsproces is (Marttinen *et al.*, 2003; Cheng *et al.*, 2000), zullen de ftalaatconcentraties in de waterfase door de invloed van voor- en nabezinking sterk afnemen.

De ftalaten met lange alkyl zijketens adsorberen sterk aan slib en gesuspendeerd materiaal door de hoge  $\log K_{ow}$  waarde. De verwijderingpercentages uit de waterfase door adsorptie, die in de literatuur beschreven worden, kunnen rond de 93-94% liggen (Marttinen *et al.*, 2003; Matsui *et al.*, 2000). Fauser *et al.* (2003) beschrijft daarentegen een adsorptie van ftalaten aan het slib van 20 tot 35%, waarna de geadsorbeerde verbindingen tijdens de waterbehandeling niet verder worden afgebroken. Echter, tijdens de slibverwerking (vergisting) kunnen de ftalaten die geadsorbeerd zijn aan het slib worden afgebroken (Marttinen *et al.*, 2003; Cheng *et al.*, 2000).

Nasu *et al.* (2001) liet een reductie in de DEHP-concentratie in de waterfase zien van ongeveer 50% na voorbezinking. Vervolgens is de overige 50% nagenoeg volledig verwijderd in het effluent na nabezinking (zie Figuur 4.9). Dit komt redelijk overeen met de studie van Byrns (2001) waarin is voorspeld dat circa 61% DEHP aan deeltjes is geadsorbeerd die door voorbezinking worden verwijderd. De overige 39% DEHP wordt voor 95% geadsorbeerd tijdens het actiefslibproces (Byrns, 2001).

FIGUUR 4.9 HET GEDRAG VAN DEHP IN HET AFVALWATERPROCES. A INFLUENT, B INFLUENT VAN DE VOORBEZINKTANK, C EFFLUENT VAN DE VOORBEZINKTANK, D EFFLUENT VAN DE NABEZINKTANK, E EFFLUENT, • MEDIAAN, □ MAXIMUM-MINIMUM WAARDEN, ▭ 75% WAARDEN. BRON: NASU ET AL. (2001).



In biologische reactoren ondergaat het gesuspendeerde organische materiaal in het slib structurele veranderingen, waardoor de geadsorbeerde ftalaten vrijkomen of juist afgebroken worden (Fauser *et al.*, 2003). Tijdens het actiefslibproces worden ftalaten met korte alkylzijketens sneller afgebroken dan ftalaten met een langere keten (Jianlong *et al.*, 1996; Staples *et al.*, 1997). Staples *et al.* (1997) beschrijven voor afbraakproeven met DMP, DEP, DBP en BBP en onaangepast inoculum een afbraak van meer dan 90% binnen een week. De meeste ftalaten met een hogere moleculaire massa en langere alkylzijketens (zoals DEHP en DOP) hebben met een aangepast inoculum een afbraak van meer dan 90% na 12 dagen (Staples *et al.*, 1997). Marttinen *et al.* (2003) beschrijven een gemiddelde verwijdering van 29% DEHP in het actiefslibproces van een RWZI. Een hogere hydraulische verblijftijd resulteert in een grotere verwijdering (Juneson *et al.*, 2002).

#### CONCENTRATIES IN SLIB

In Tabel 4.11 zijn de in de literatuur gevonden concentraties van ftalaten in het slib samengevat en in Bijlage 6 is een uitgebreide tabel weergegeven. Uit Tabel 4.11 blijkt dat DEHP vooral voorkomt in het primaire slib tot 61 µg/g ds. DBP volgt daarop met concentraties tot 0.65 µg/g ds in het primaire slib. De concentraties van de andere ftalaten zijn lager. In de tabel in Bijlage 6 worden meerdere DEHP concentraties in secundair slib van andere referenties weergegeven. Deze variëren sterk, met concentraties tot 170 µg/g ds beschreven door Fromme *et al.* (2002).

TABEL 4.11 DE VERSCHILLENDE FTALATEN MET DE BIJBEHORENDE CONCENTRATIES IN HET SLIB IN µG/G DS.

Ftalaat	Nederland	Denemarken	Denemarken
	Actiefslib	Primair slib	Actiefslib
BBP	-	0.50 ± 0.32	0.01 ± 0.0
DEHP	-	61.11 ± 3.20	3.51 ± 0.03
DBP	-	0.65 ± 0.25	0.16
DEP	-	-	-
DMPP	-	-	-
DPP	-	0.01	< d.l.
DCHP	-	-	-
DOP	-	1.00 ± 0.08	0.05 ± 0.0

< d.l. : detectielimiet

Bron: Fauser *et al.* (2003).

Net als in de aeratietank blijkt tijdens de slibvergisting de bioafbreekbaarheid van ftalaten afhankelijk te zijn van de lengte van de alkyl-zijketens. De in de literatuur gevonden ftalaat verwijderingpercentages tijdens vergisting worden weergegeven in Tabel 4.12. De potentiële

afbraak van DMP en DPP in vergist slib is 0-30% (Madsen *et al.*, 1995). Meer dan 90% DMP en DBP wordt afgebroken in respectievelijk 4 en 7 dagen, terwijl de DOP afbraak met 20% in 7 dagen relatief langzaam is onder dezelfde onderzoekscondities (Jianlong *et al.*, 2000). Shelton *et al.* (1984) vond geen afbraak van DOP en DEHP, en een langzamere afbraak voor BBP dan voor DMP, DEP en DBP. In vergelijking tot deze laboratoriumexperimenten concludeerde Martinen *et al.* (2003) dat ongeveer 32% DEHP was verwijderd gedurende de 19 dagen anaërobe slibvergisting in de RWZI Espoo, terwijl 32% achterbleef in het vergiste en ontwaterde slib. De overige 36% gaat via het supernatant en het filtraat terug het zuiveringsproces in. Fauser *et al.* (2003) beschreef een uiteindelijke adsorptie van ftalaten aan het slib van 20 tot 35%, waarna ze niet verder worden afgebroken. Afbraaksnelheden blijken onder anaërobe condities langzamer te zijn dan in aërobe processen (Scrimshaw & Lester, 2002).

TABEL 4.12 DE VERWIJDERING VAN VERSCHILLENDE FTALATEN TIJDENS DE SLIBVERGISTING.

Verbinding	Verwijdering (%)	Aantal dagen	Referentie
DEHP	0		1
DBP	> 90	4	2
DMP	> 90	7	2
	0-30		3
DPP	0-30		3
DOP	20	7	2
	0		1

1 Shelton *et al.* (1984), 2 Jianlong *et al.* (2000), 3 Madsen *et al.* (1995).

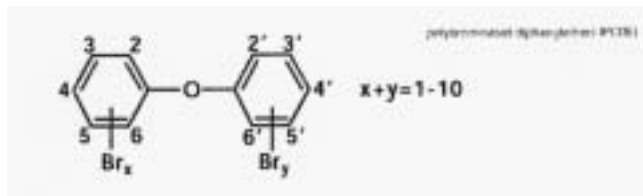
#### 4.4 GEBROMEERDE BRANDVERTRAGERS (POLYBROOMDIFENYLETERS: PBDE'S)

##### VERSCHIJNINGSVORMEN

De algemene chemische structuur van polybroomdifenylethers (PBDE's) is weergegeven in Figuur 4.10. Van de volgende groepen PBDE's is informatie gevonden in de literatuur in relatie tot hun gedrag in een RWZI:

- BDE 47 2,4,2',4'-tetrabromodifenylether
- BDE 85 2,3,4,2',4'-pentabromodifenylether
- BDE 99 2,4,5,2',4'-pentabromodifenylether
- BDE 100 2,4,6,2',4'-pentabromodifenylether
- BDE 138 2,3,4,2',4',5'-hexabromodifenylether
- BDE 153 2,4,5,2',4',5'-hexabromodifenylether
- BDE 209 2,3,4,5,6,2',3',4',5',6'-decabromodifenylether

FIGUUR 4.10 ALGEMENE CHEMISCHE STRUCTUUR VAN PBDE'S. BRON: VETHAAK ET AL. (2002).



##### CONCENTRATIELEVELS

Studies naar de concentraties van PBDE's in influent, effluent en slib zijn schaars. Wat betreft het influent en effluent zijn in Tabel 4.13 de totale PBDE concentraties gegeven en in Bijlage 7 is een meer uitgebreide tabel per PBDE groep weergegeven. De concentraties in het influent en effluent zijn bepaald in ng/g ds, omdat PBDE's zo hydrofoob zijn dat ze niet worden waargenomen in de waterfase en wel in de gesuspendeerde deeltjes in het afvalwater. Om een idee te krijgen wat de influent- en effluentconcentraties zijn in ng/L, zijn de concentraties omgerekend met behulp van een aangenomen zwevendestofconcentratie in het influent en effluent van respectievelijk 250 mg/L en 10 mg/L.

TABEL 4.13 CONCENTRATIE PBDE'S IN INFLUENT EN EFFLUENT IN NEDERLAND.

	Concentratie totale PBDE's	
	Range (ng/g ds)	Range (ng/L)
Influent	1,0-366	0,25 – 91,5
Effluent	348-981	3,48 – 9,81

Bron: de Boer *et al.* (2003). Omrekeningsfactoren: 250 mg ds/L in influent, 10 mg ds/L in effluent.

Met de aanname van 250 mg/L zwevende stof in het influent, wordt met de geraadpleegde literatuur een grote variatie tussen de verschillende RWZI's waargenomen voor de concentratie PBDE's in het influent. Uit de afgeleide concentraties in het influent en effluent kan een significante verwijdering worden vastgesteld. De Boer *et al.* (2003) heeft voor de totale PBDE concentratie in influent en effluent een groot aandeel BDE209 gevonden van respectievelijk 90% en 94% van de totale hoeveelheid PBDE's.

### VERWIJDERING

Er is weinig bekend over het gedrag en de verwijdering van PBDE's in RWZI's. Aangezien PBDE's zeer hydrofoob zijn, zijn ze aan deeltjes of biomassa geadsorbeerd. Het is daarmee aannemelijk dat adsorptie en bezinking de belangrijkste verwijderingsprincipes zijn voor PBDE's in een RWZI.

Van PBDE's wordt over het algemeen aangenomen dat ze nog sterker adsorberen naarmate de deeltjes fijner zijn. Doordat juist de fijnste deeltjes uitspoelen met het effluent van een RWZI, kan voor het zwevende stof in het effluent een hogere PBDE-concentratie worden gevonden in ng/g ds dan voor het influent. Duidelijk voorbeeld hiervan vormen de metingen die zijn uitgevoerd op het influent en effluent van de RWZI Eindhoven. Gerelateerd aan zwevende stof bevatte het influent 72 ng/g ds en het effluent 920 ng/g ds BDE209 (de Boer *et al.*, 2003). Uitgaande van de gebruikte zwevende stofgehalten in influent en effluent kan een verwijdering worden geschat van circa 50%. Er dient hierbij wel opgemerkt te worden dat voor de analyse de afscheiding van de deeltjes uit het influent gebeurde met een filter met een poriediameter van 1,2 µm en de deeltjes uit het effluent zijn verkregen via centrifugeren. Deze afscheidingsmethoden leiden niet tot een identieke deeltjeskarakterisering en dit maakt de vergelijking tussen influent en effluent moeilijk. Een groot deel van de deeltjes in het influent passeren een 1,2 µm filter. De concentratie in het influent wordt op deze manier onderschat en daarmee wordt ook het verwijderingsrendement onderschat.

Over een daadwerkelijke afbraak van PBDE's is weinig gevonden in de literatuur. Indien afbraak op zou kunnen treden van gebromeerde verbindingen, moeten micro-organismen in staat zijn om de koolstofbroomverbinding te splitsen en het broomatoom te vervangen door een waterstofatoom (reductieve dehalogenase) of hydroxylgroep. Voor de micro-organismen kan een opstartfase nodig zijn, waarin hydrohalidase en dehalogenase enzymen geproduceerd kunnen worden die nodig zijn voor dehalogenase. Onder anaërobe condities kan reductieve dehalogenase plaatsvinden (Langford & Lester, 2002).

### CONCENTRATIES IN SLIB

Naast de concentraties in het influent en het effluent zijn in de literatuur ook waarden gevonden voor de totale PBDE concentraties in het slib (zie Bijlage 7). De slibconcentraties variëren voor Nederlandse referenties tussen 96 en 219 ng/g ds. De variatie in de slibconcentraties tussen de verschillende RWZI's is groot en de concentraties BDE209 (tot 190 ng/g ds) zijn relatief hoog vergeleken met de andere PBDE's (de Boer *et al.*, 2003). In 1999 en 2000 zijn in Zweden 116 slibmonsters van 22 RWZI's geanalyseerd die huishoudelijk afvalwater behandelen. PBDE concentraties hadden een grote variatie tussen de verschillende RWZI's en lagen met een bereik tot maximaal 450 ng/g ds (Öberg *et al.*, 2002) hoger dan in de Nederlandse studies van Bijlage 7. Door Langford & Lester (2002) wordt een oudere studie uit 1988 aangehaald, waarin tetrabroom- en pentabroom difenylethers (TeBDE's en PeBDE's) gemeten werden in concentraties van respectievelijk 14 tot 110 ng/g ds en 3.3 tot 28 ng/g ds. Ongeveer tien jaar later werden hogere concentraties van respectievelijk 72 tot 130 ng/g ds en 21 tot 40 ng/g ds gemeten (Langford & Lester, 2002). Dit duidt op een toename in het gebruik van zowel TeBDE's als PeBDE's. Over gebromeerde brandvertragers en hun gedrag in de slibverwerking is niets beschreven in de literatuur.

# 5 GEAVANCEERDE ZUIVERINGS-TECHNIEKEN VOOR EDC'S

Voor de tertiaire behandeling van afvalwater zijn verschillende geavanceerde zuiverings-technieken beschikbaar. De meeste technieken zijn gericht op een verdergaande verwijdering van zwevende stof uit het effluent, een verwijdering van microbiologische parameters (bacteriën, virussen) en/of de verwijdering van verschillende microverontreinigingen. Wanneer gekeken wordt naar de verwijdering van EDC's uit afvalwater zijn in de literatuur de volgende technieken beschreven:

- zandfiltratie;
- membraanfiltratie;
- membraanbioreactor;
- actiefkoolfiltratie;
- ozonbehandeling;
- UV-behandeling.

## 5.1 ZANDFILTRATIE

### PRINCIPE

Bij zandfiltratie wordt het afvalwater gefiltreerd door het over een zandbed te laten stromen. Van zandfilters zijn er meerdere uitvoeringsvormen op de markt. Voornaamste principe bij zandfiltratie is dat de onopgeloste deeltjes uit het water worden gefiltreerd. Hiermee kunnen dus de endocriene stoffen worden verwijderd die geadsorbeerd zijn aan de slibdeeltjes in het effluent. Biologische zandfilters hebben mogelijk ook enige betekenis in de afbraak.

### VERWIJDERING EDC'S

Over zandfiltratie en de verwijdering van endocriene stoffen wordt in de literatuur nauwelijks geschreven, behalve door Huang & Sedlak (2001). Zij beschrijven uiteindelijke effluentconcentraties van  $17\beta$ -oestradiol en  $17\alpha$ -ethinyloestradiol van respectievelijk  $0,8 \pm 0,4$  en  $0,3 \pm 0,2$  ng/L in een RWZI met effluentzandfiltratie. Hierbij vermelden ze een verwijdering van ongeveer 70% van deze hormonen uit het effluent door zandfiltratie.

## 5.2 MEMBRAANFILTRATIE

### PRINCIPE

Membraanfiltratie is een fysische scheidingsmethode die de laatste jaren steeds meer wordt toegepast in de waterzuivering. Het scheidingsmechanisme is gebaseerd op de verschillen in deeltjesgrootte tussen het water en de daarin opgeloste stoffen. Daarnaast kunnen ook andere eigenschappen van deeltjes (lading, vorm) een rol spelen. In het algemeen zullen deeltjes die groter zijn dan de poriëafmetingen van het membraan worden tegengehouden en zullen deeltjes die kleiner zijn dan de poriën het membraan passeren.

Membraanfiltratie kan worden onderverdeeld in vier verschillende uitvoeringsvormen, elk met een karakteristiek scheidingsvermogen. In volgorde van toenemend scheidend vermogen zijn dit:

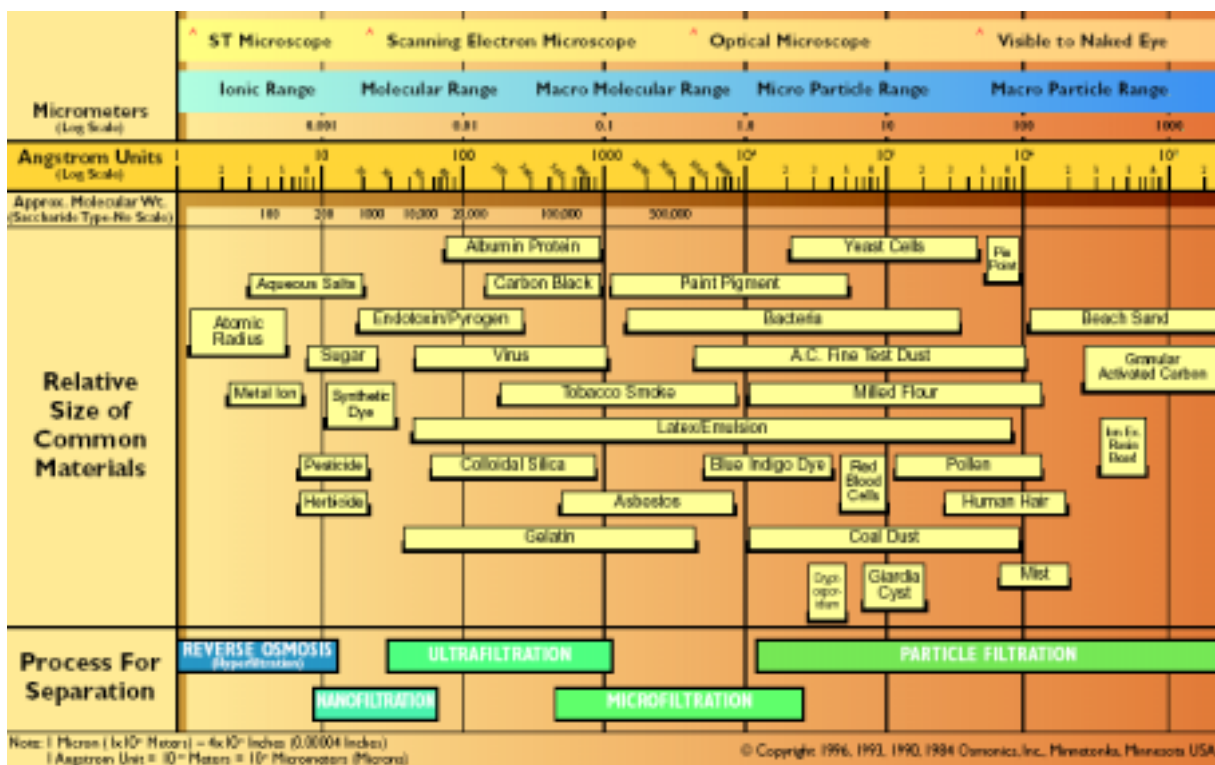
- microfiltratie (MF);
- ultrafiltratie (UF);
- nanofiltratie (NF);
- omgekeerde osmose (RO).

De keuze van het type proces hangt af van het soort voedingswater en de eisen die aan het productwater worden gesteld. Membraanfiltratie kan worden toegepast voor een nageschakelde behandeling van het effluent.

In Figuur 5.1 is een overzicht gegeven van de verschillende scheidingsprocessen en de grootte en het gewicht van de stoffen die door deze processen verwijderd kunnen worden. MF en UF worden vooral toegepast in de zuivering van oppervlaktewater, proceswater en afvalwater om zwevende bestanddelen, colloïdaal materiaal en bacteriën te verwijderen. Met UF kan water bovendien vrij worden gemaakt van virussen en andere microbiologische ziekteverwekkers. NF en RO worden toegepast om water te ontzouten en om andere bestanddelen, zoals organisch materiaal en kleurstoffen, volledig uit het water te filtreren. NF is in staat tweewaardige ionen vrijwel geheel tegen te houden, terwijl eenwaardige ionen gedeeltelijk kunnen passeren. RO wordt toegepast om water te ontdoen van zowel een- als tweewaardige zouten en verdere verontreinigingen.

Membraantechnieken zijn ook scheidingstechnieken waarbij een geconcentreerde stroom ontstaat met alle verontreinigingen. De membranen moeten geregeld worden teruggespoeld en schoongemaakt om verstoppingen van het membraan tegen te gaan.

FIGUUR 5.1 FILTRATIESPECTRUM. BRON: [HTTP://WWW.OSMONICS.COM/LIBRARY/SPEC2.PDF](http://www.osmonics.com/library/spec2.pdf).



## VERWIJDERING EDC'S

### Micro- en Ultrafiltratie

Op basis van deeltjesgrootte zijn MF en UF in staat om zwevende stof en pathogenen te verwijderen. Endocriene stoffen die gehecht zijn aan zwevende stof zullen op deze manier uit het effluent worden verwijderd. Van endocriene stoffen die vrij in oplossing zijn wordt niet verwacht dat deze door MF of UF kunnen worden tegengehouden. MF en UF kunnen wel als voorbehandelingsstap worden gebruikt voor alternatieve nageschakelde technieken, zoals actiefkoolfiltratie (Schäfer & Waite, 2002). Flamink (2002) beschrijft een geringe verwijdering van  $17\beta$ -oestradiol door UF (ongeveer 10%).

Resultaten met MF en UF laten wel zien dat een aanzienlijke hoeveelheid oestron op de membraanoppervlakken kan adsorberen. De retentie neemt echter snel af naar mate er

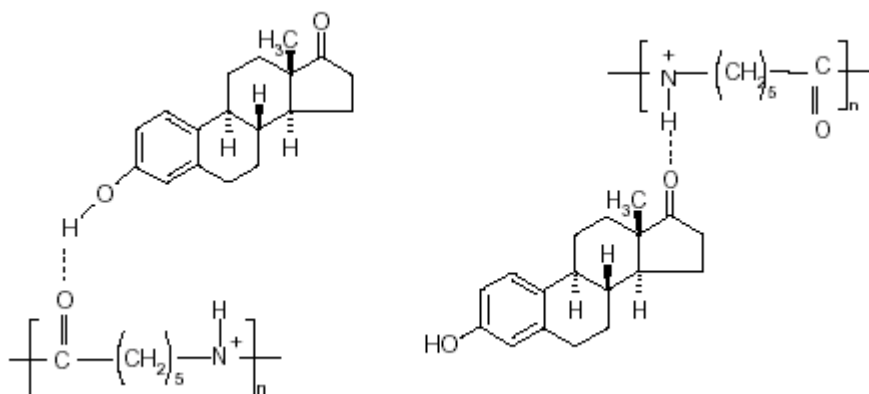
meer oestron accumuleert op de membraanoppervlakken (Chang *et al.*, 2002; Schäfer & Waite, 2002). Door Huang & Sedlak (2001) is een concentratie van de hormonen  $17\beta$ -oestradiol en  $17\alpha$ -ethinyloestradiol beschreven van 1,36 en 0,14 ng/L in het effluent van de tertiaire behandeling met microfiltratie van een RWZI. Hierbij vermelden ze een verwijdering van ongeveer 70% van deze hormonen uit het secundaire effluent door micro-filtratie.

#### Nanofiltratie en Omgekeerde Osmose

Door de kleine poriën kunnen endocriene stoffen fysisch worden verwijderd op basis van hun moleculaire deeltjesgrootte. Omdat nonylfenol (NP) één van de kleinste endocriene stoffen vertegenwoordigt wat betreft moleculair gewicht en NP in de studie van Wintgens *et al.* (2002) grotendeels verwijderd wordt, kan een hoge verwijdering worden verwacht van alle relevante verbindingen bij het gebruik van NF (Gallenkemper *et al.*, 2003). Wanneer gekeken wordt naar de retentie van oestron, zijn deeltjesgrootte en adsorptie belangrijke elementen bij een variëteit aan NF- en RO-membranen bij verschillende oplosingsomstandigheden (Schäfer & Waite, 2002; Schäfer *et al.*, 2003). Adsorptie-effecten blijken vooral belangrijk bij NF-membranen met een relatief lage ionenretentie (Schäfer *et al.*, 2003).

Door zijn waterstof en carbonyl functionele groepen kan oestron waterstofverbindingen maken met membranen en dus adsorberen aan de membranen (zie Figuur 5.2) (Nghiem *et al.*, 2002). Ook de andere hormonen hebben deze functionele groepen (zie Figuur 4.1), waardoor dezelfde binding aan membranen verwacht kan worden.

FIGUUR 5.2 MOGELIJKE WATERSTOFBINDING MET MEMBRAANPOLYMEER. BRON: NGHIEM ET AL. (2001).



Enkele retentiepercentages van endocriene stoffen door NF en RO zijn beschreven in de literatuur. NF gaf een initiële retentie van 70-95% van de natuurlijke en synthetische oestrogene hormonen. Bij de meeste membranen daalde deze sterk na zeer korte tijd. Voor sommige RO-membranen, was de retentie gelijk aan NF, terwijl anderen een veel hogere en stabielere retentie van de verbindingen had. (Schäfer & Waite, 2002). RO verwijdert meer dan 95% van de hormonen, waarmee een effluentconcentratie van <0.24 en <0.1 ng/L voor respectievelijk  $17\beta$ -oestradiol  $17\alpha$ -ethinyloestradiol is gevonden wanneer dit als nageschakelde techniek is gebruikt (Huang & Sedlak, 2001).

De retentie van ftalaten door NF wordt sterk beïnvloed door hydrofobe eigenschappen ( $\log K_{ow}$ ), waarbij de meer hydrofobe ftalaten ( $\log K_{ow} > 4.7$ ) voor meer dan 99% tegengehouden worden, zelfs bij het membraan met de laagste zoutretentie. Het membraan met de hoogste zoutretentie hield bijna alle ftalaten voor meer dan 96% tegen. In deze studie lagen de beginconcentraties overigens tussen de 0,5 en 1,5 mg/L, wat minstens 5 maal zo hoog is als de influentconcentratie van RWZI's. Uit de studie blijkt dat hydrofobe interacties tussen de oplossing en het membraan een grote rol spelen en dat adsorptie plaatsvindt. NF-membranen blijken goed te werken voor het verwijderen van de redelijk schadelijke ftalaten (Kiso *et al.*, 2001). De retentie van NP varieert tussen 70 en 100% bij 11 verschillende nanofiltratie membranen in een laboratoriumopzet (Wintgens *et al.*, 2002). Hierbij is de beginconcentratie niet vermeld.

### BELANGRIJKE FACTOREN

Er zijn verschillende factoren die van invloed zijn op de retentie van endocriene stoffen. De verschillende eigenschappen van zowel het membraan als de endocriene stof kunnen bijvoorbeeld een mogelijke verklaring zijn van een verschil in retentie (Gallenkemper *et al.*, 2003). Een voorbeeld hiervan is de hydrofobiciteit. Veel onderzoekers hebben laten zien dat hydrofobiciteit van membranen resulteert in een grotere adsorptie. Deze veronderstelling wordt bevestigd door de studie van Gallenkemper *et al.* (2003). Nghiem *et al.* (2002) vonden echter voor TFC ('Thin Film Composite') membranen een hogere adsorptie ondanks hun lage hydrofobiciteit. Dit laatste kan ook komen omdat deze membranen een lage weerstand hebben, doordat ze erg dun zijn. Hierdoor wordt de flux hoger en kan er meer oestron geadsorbeerd worden (Nghiem *et al.*, 2002). Ook sterische effecten (verschillen in ruimtelijke structuur van moleculen van stoffen met dezelfde samenstelling) worden beschouwd als een belangrijke factor voor splitsing bij UF, maar ook bij NF (Kiso *et al.*, 2001). De samenstelling van het voedingswater blijkt ook van invloed te zijn op de adsorptie van oestron bij sommige membranen. Wanneer de chemische eigenschappen van de oplossing veranderen, kunnen geadsorbeerde organische stoffen vrijkomen en kan de retentie gelimiteerd worden door de beschikbare adsorptieplaatsen (Nghiem *et al.*, 2002).

Bij het terugspoelen en schoonmaken van de membranen kunnen de aan het membraan geadsorbeerde verbindingen zoals natuurlijke en synthetische oestrogene hormonen desorberen (Chang *et al.*, 2002). Het gedrag van de andere endocrien actieve stoffen in dit geval is onbekend. Indien de stoffen desorberen ontstaat er een geconcentreerde reststroom.

Wanneer gekeken wordt naar de invloed van verschillende temperaturen en druk, blijkt dat effecten sterk variëren en niet simpel verklaard kunnen worden (Gallenkemper *et al.*, 2003).

## 5.3 MEMBRAANBIOREACTOR

### PRINCIPE

Het membraanbioreactor-concept (MBR) is gebaseerd op een combinatie van het actiefslibproces en membraanfiltratie. Het membraan laat het gezuiverde water door en houdt het zuiveringslil tegen dat in het biologische systeem blijft. De membranen worden ofwel ondergedompeld in de beluchtingruimte of extern naast de beluchtingruimte geplaatst. Wanneer een MBR wordt gedimensioneerd met de gebruikelijke dimensioneringsgrondslagen in Nederland, zal de sibleeftijd niet afwijken van een conventioneel systeem met nabezinktank. Wel zullen alle micro-organismen door het membraan worden tegengehouden waardoor een andere bacteriepopulatie kan ontstaan. Het is thans nog onbekend of onder dussdanige omstandigheden een hogere verwijdering kan worden bereikt voor bepaalde microverontreinigingen.

Een voordeel van MBR is dat alle zwevende stof wordt tegengehouden. Hierdoor is het effluent schoner dan van een conventioneel biologisch zuiveringssysteem. Door microfiltratie- of ultrafiltratiemembranen worden alle vervuilingen die gebonden zijn aan deeltjes verwijderd (Wintgens & Melin, 2001).

De membranen in de MBR moeten geregeld worden teruggespoeld en schoongemaakt om verstoppingen tegen te gaan.

### VERWIJDERING EDC'S

In de literatuur wordt alleen de verwijdering van nonylfenol (NP) door een MBR beschreven. Het oestrogene NP accumuleert in grote hoeveelheden in het slib door zijn hydrofobe karakter en blijft achter in de bioreactor na membraanfiltratie (Schiewer *et al.*, 2001). Een MBR configuratie met drie bioreactoren en externe ultrafiltratie (UF) voor biomassaretentie is gebruikt voor de studie naar de verwijdering van NP. Een aanzienlijke daling is waargenomen na UF en dit wordt toegewezen aan de retentie van al het gesuspendeerde materiaal waaraan het hydrofobe NP in grote hoeveelheden bindt. Dit verwijderingsprincipe werkt minder goed voor hydrofiele verbindingen. De meer polaire verbindingen kunnen zelfs lagere verwijderingsnelheden hebben door de korte hydraulische verblijftijden welke kenmerkend zijn voor MBR systemen (Wintgens *et al.*, 2002). De eerste resultaten geven een verwijdering van meer dan 90% van NP door de MBR-configuratie, waarbij gebleken is dat de MBR de meest belangrijke processtap is in deze verwijdering vergeleken met de nage-



schakelde GAC behandeling. De influentconcentratie was ongeveer 230 µg/L (Wintgens *et al.*, 2002).

Net als bij membraanfiltratie (zie § 5.3), kunnen de aan het membraan geadsorbeerde verbindingen desorberen bij het terugspoelen en schoonmaken van het membraan, waardoor er een geconcentreerde reststroom ontstaat.

## 5.4 ACTIEFKOOLFILTRATIE

### PRINCIPE

Actieve kool wordt over het algemeen gebruikt voor de verwijdering van microverontreinigingen bij de drinkwaterbehandeling (Fuerhacker *et al.*, 2001). Het zuiveren van water met behulp van actieve kool is gebaseerd op adsorptie. Actieve kool is een poreus materiaal dat hoofdzakelijk uit koolstof bestaat en een zeer groot inwendig oppervlak heeft (in de orde grootte van 500 tot 1500 m<sup>2</sup>/g). Dit grote oppervlak in combinatie met de specifieke aard ervan en de toegankelijkheid voor een groot scala van opgeloste stoffen maakt het product tot een zeer geschikt adsorbens.

De hoeveelheid stof die aan actieve kool geadsorbeerd kan worden is afhankelijk van de volgende kenmerken die per actiefkoolinstallatie en per RWZI verschillen:

- de aard van de stof;
- de oppervlaktestructuur van het kool;
- de concentratie van de stof in het water;
- de concentratie van andere stoffen in het water;
- de verhoudingen tussen deze stoffen in het water
- de temperatuur en de zuurgraad van het water.

Als stofspecifieke eigenschappen die de adsorbeerbaarheid aan actieve kool bepalen, worden genoemd:

- hydrofobiciteit: hoe groter de logK<sub>ow</sub>, des te groter de affiniteit voor actieve kool;
- molecuulgrootte: hoe groter de molecuulomvang, des te lager de stoftransportsnelheid;
- polariteit: over het algemeen adsorberen polaire stoffen slechter dan apolair stoffen;
- aanwezigheid van meervoudige bindingen: stoffen met meervoudige bindingen adsorberen beter dan stoffen met enkelvoudige bindingen.

Het gebruikte actieve kool kan geregenereerd worden op verschillende manieren. Een van die manieren is het terugwassen met stoom. Na het wassen kan het actieve kool weer worden gebruikt, de efficiëntie neemt echter wel met 5-10% af en tevens verkrumelt er een deel van de kool. Na het wassen van de eerste kolom, wordt deze als laatste geplaatst in de serie. Hierdoor kan een complete uitputting van een van de kolommen worden tegengegaan.

In de praktijk worden twee vormen van actieve kool toegepast, namelijk poederkool (PAC) en korrelkool (GAC) met diameters van respectievelijk 5-100 µm en 0,25-4,0 mm. Na de behandeling met PAC is een nabezinking of filtratiestap nodig om het gesuspendeerde materiaal te verwijderen uit de waterfase. GAC wordt over het algemeen toegepast in een vaste kolom en heeft geen nabehandelingstap nodig (Metcalf en Eddy, 2003). De effectieve contacttijd voor GAC in een RWZI varieert meestal van minuten tot uren (Fuerhacker *et al.*, 2001).

### VERWIJDERING EDC'S

Actieve kool kan micro-organische verbindingen (zoals oestron, 17β-oestradiol, oestriol, 17α-ethinyloestradiol en AP) verwijderen (Johnson & Sumpter, 2001; Brauch *et al.*, 2003). GAC en PAC kunnen een aanzienlijke hoeveelheid aan kleine verontreinigende deeltjes verwijderen (Schäfer & Waite, 2002).

17β-oestradiol wordt snel geadsorbeerd door 3 verschillende GAC systemen en na 50 tot 180 minuten zijn omstandigheden dicht bij evenwicht bereikt. De evenwichtconcentraties zijn op 49 tot 81% van de beginconcentratie in het concentratiegebied tussen 1 en 100 ng/L. De evenwichtconcentratie is 0,51 ng/L voor 1 ng/L 17β-oestradiol en tussen de 5,9 en 14,6 ng/L

voor 100 ng/L 17 $\beta$ -oestradiol als beginconcentratie. Er kan worden geconcludeerd dat geen van de GAC's in staat is om 17 $\beta$ -oestradiol zodanig te verwijderen dat het toepasbaar zou zijn voor drinkwater (Fuerhacker *et al.*, 2001). Flamink (2002) vond een grote verwijdering van 17 $\beta$ -oestradiol met actieve kool (GAC) met een evenwichtsconcentratie die lager was dan de detectielimiet van de analyse (50 ng/L). Deze detectielimiet ligt vergeleken met de gebruikelijke concentraties van 17 $\beta$ -oestradiol in het influent en effluent van RWZI's erg hoog.

In 2 RWZI's te Ebingen en Luatingen in Duitsland is een actiefkoolfiltratietechniek (GAC) achter het actiefslibproces geplaatst als extra zuiveringsstap. Filtratie met actieve kool blijkt een effectieve stap met totale verwijderingpercentages van meer dan 96% voor de natuurlijke hormonen oestron, 17 $\beta$ -oestradiol en oestriol. Alleen het synthetische hormoon 17 $\alpha$ -ethinyloestradiol was aanwezig in de effluents van de RWZI's na actiefkoolfiltratie in concentraties van respectievelijk 1.8 en 2.2 ng/L, waardoor de verwijdering van 17 $\alpha$ -ethinyloestradiol respectievelijk 91 en 96% was. Binnen de onderzochte technieken, is de combinatie van actief slib en filtratie met actiefkool efficiënt in het verwijderen van oestrogenen uit het afvalwater (Schullerer *et al.*, 2002).

Naast GAC, kan ook PAC gebruikt worden. De adsorptiecapaciteit van PAC bij concentraties variërend tussen 0.5-50 mg/L is onderzocht voor een oestronconcentratie van 100 ng/L. PAC blijkt effectief te zijn in de verwijdering van oestron. Daarna is de verwijdering met PAC gecombineerd met microfiltratie, omdat het gesuspendeerde materiaal eruit gefiltreerd dient te worden. Deze combinatie blijkt oestron tegen te kunnen houden tot 90% (Ong *et al.*, 2001).

Resultaten laten zien dat de adsorptiecapaciteit van GAC voor NP minstens 100 mg/g GAC is. Naar aanleiding van deze gegevens kan geconcludeerd worden dat een full-scale GAC filter eenheid moet kunnen volstaan om NP concentraties van 10 ug/L te reduceren tot 1 ug/L (Tanghe & Verstraete, 2001). NP, NPnEO en diethylftalaat (DEP) zijn efficiënt verwijderd door GAC (Paune *et al.*, 1998).

Ook de adsorptie aan PAC wordt beïnvloed door de watersamenstelling. Bij hogere concentraties PAC neemt deze invloed af. (Schäfer & Waite, 2002). De invloed van de temperatuur (4 of 28°C) op de adsorptie van NP aan GAC is verwaarloosbaar (Tanghe & Verstraete, 2001).

Het gedrag van EDC's tijdens het regenereren van het actieve kool wordt niet beschreven in de literatuur. Bij het regenereren kunnen de geadsorbeerde verbindingen desorberen, waardoor er een geconcentreerde afvalstroom ontstaat.

## 5.5 OZONBEHANDELING

### PRINCIPE

Ozon is een chemisch oxidatiemiddel. Ozon is een onstabiel gas dat geproduceerd wordt als zuurstofmoleculen worden gedissocieerd tot atomische zuurstof (Metcalf & Eddy, 2003). Door het sterk oxidatieve karakter van ozon zullen organische stoffen en andere oxideerbare verbindingen ook hiermee reageren.

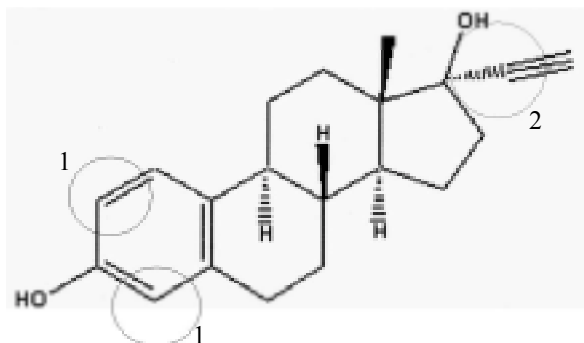
De vrije radicalen die gevormd worden tijdens ozonatie hebben erg sterke oxidatiekrachten en kunnen daardoor ook reageren met andere onzuiverheden in de wateroplossing (Metcalf & Eddy, 2003). Als bromide aanwezig is in het afvalwater kan dit door ozon geoxideerd worden tot het genotoxische bromaat.

### VERWIJDERING EDC'S

Er is in de literatuur weinig bekend over de verwijdering van de geselecteerde endocriene stoffen door ozonbehandeling, terwijl dit toch regelmatig wordt toegepast in de drinkwatersector. 17 $\alpha$ -ethinyloestradiol kan door ozon worden gesplitst in de fenolring en de ethynylgroep (zie Figuur 5.3). De halfwaardetijd van het fenolgedeelte is minder dan één seconde, terwijl dit enige minuten is voor de ethynylgroep (von Gunten *et al.*, 2003). Volgens von Gunten *et al.* (2003) kan worden aangenomen dat beide groepen geoxideerd worden tijdens drinkwaterzuivering en alleen de fenolgroep tijdens ozonbehandeling van afvalwater. En

door de afwezigheid van de fenolring zou de oestrogene activiteit van de oxidatieproducten aanzienlijk gereduceerd zijn vergeleken met de activiteit van de oorspronkelijke verbinding (von Gunten *et al.*, 2003).

FIGUUR 5.3 SCHEMATISCHE WEERGAVE VAN DE GROEPEN VAN 17 $\alpha$ -ETHINYLOESTRADIOL DIE OZON KAN SPLITSSEN, WAARBIJ 1: AANGRIJPINGS-PUNTEN IN FENOLGROEP EN 2: AANGRIJPINGPUNT IN ETHINYLGROEP. BRON: VON GUNTEN *ET AL.* (2003).



Dit moet nog verder onderzocht worden aan de hand van biologische assays (von Gunten *et al.*, 2003). In oppervlaktewater worden de hormonen (oestron, 17 $\beta$ -oestradiol en 17 $\alpha$ -ethinyloestradiol) effectief verwijderd met een verwijderingspercentage van meer dan 95% door ozon. Deze verwijdering hoeft niet representatief te zijn voor afvalwater, aangezien dit een andere samenstelling heeft (Ijpelaar *et al.*, 2003).

## 5.6 UV-BEHANDELING

### PRINCIPE

UV-behandeling heeft een reducerend karakter. Het UV-licht wordt kunstmatig opgewekt, waarbij onder meer kwikontladingslampen worden gebruikt. Bij de bestraling van het afvalwater met UV-straling worden energiepakketjes (fotonen) in het water gebracht die reageren met het DNA van micro-organismen zodat deze worden geïnactiveerd. Belangrijk is dat het water zo min mogelijk zwevende deeltjes bevat, omdat hierdoor de transmissie van het water voor UV-straling wordt verlaagd resulterend in een verminderde desinfectie. Bij de toepassing van UV kan nitriet en assimileerbare organische koolstof (AOC) gevormd worden als negatief bijproduct. Nadat in de jaren 90 ontdekt was dat bij ozonbehandeling bromaat gevormd kon worden, werd meer aandacht besteed aan het geavanceerde oxidatieproces met UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Deze behandeling doet twee dingen: oxideert microverontreinigingen tot onschadelijke producten en desinfecteert zonder de vorming van bromaat.

### VERWIJDERING EDC'S

Johnson & Sumpter (2001) zeggen dat waterzuiveringstechnieken als UV-behandeling, microverontreinigingen (zoals oestron, 17 $\beta$ -oestradiol, oestriol, 17 $\alpha$ -ethinyloestradiol en AP's) aanzienlijk kunnen verwijderen. In de literatuur is er echter niets bekend over UV-behandeling in combinatie met de verwijdering van endocriene stoffen uit afvalwater. Uit oppervlaktewater worden de hormonen (oestron, 17 $\beta$ -oestradiol en 17 $\alpha$ -ethinyloestradiol) effectief verwijderd met een verwijderingspercentage van meer dan 80% door UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Deze verwijdering hoeft niet representatief te zijn voor afvalwater, aangezien dit een andere samenstelling heeft (Ijpelaar *et al.*, 2003).

# 6

## ALGEMENE VERWIJDERINGSPRINCIPES VAN EDC'S

Wanneer de grote hoeveelheden data over het gedrag en de verwijdering van endocriene stoffen in RWZI's uit de literatuur vergeleken worden, blijkt dat verschillende aspecten het moeilijk maken de verschillende studies onderling te vergelijken. Een van de aspecten is dat de procescondities van de RWZI's meestal niet volledig beschreven zijn door de onderzoekers. Parameters als hydraulische verblijftijd (HVT), slibretentietijd (SRT), temperatuur en procesconfiguratie (denitrificatie, nitrificatie en fosfaatverwijdering) zijn bijvoorbeeld belangrijke invloedsfactoren voor de verwijderingsefficiëntie van EDC's in de RWZI. Ook de monsternamen en analysemethoden kunnen verschillen tussen de studies, waardoor de resultaten lastig te vergelijken zijn. Een belangrijk aspect bij het interpreteren van batch-experimenten is dat er vaak hoge beginconcentraties van stoffen gebruikt worden, waardoor er andere microbiologische populaties kunnen ontstaan dan er onder de normale condities in een RWZI aanwezig zijn. Door Johnson & Sumpter (2001) zijn dezelfde problemen bij de interpretatie van de literatuur gevonden.

Het grootste deel van de gevonden literatuur gaat over de natuurlijke en synthetische oestrogene hormonen en de alkylfenol(ethoxylat)en. Deze literatuur is niet altijd volledig wat betreft de beschrijving van de conjugaten en metabolieten. Er zijn aanzienlijk minder referenties gevonden over het gedrag en de verwijdering van de ftalaten en de PBDE's in RWZI's. Literatuur over de verwijdering van EDC's met geavanceerde technieken is schaars.

### 6.1 VERWIJDERINGSPRINCIPES

#### ADSORPTIE

Adsorptie aan anorganisch en biologische deeltjes is een belangrijk verwijderingsmechanisme omdat adsorptie aan cellulair materiaal meestal de eerste stap in biologische afbraak van deze verbindingen is. Organische verbindingen worden geadsorbeerd aan de deeltjes in het ruwe afvalwater gedurende voorbezinking en aan biologisch slib gedurende de behandeling. Er zijn verschillende mechanismen verantwoordelijk voor de accumulatie van verbindingen in biologisch slib. Dit zijn adsorptie in bacteriële lipide structuren, adsorptie op polysaccharide structuren gesitueerd aan de buitenkant van bacteriecellen en chemische binding aan bacterie-eiwitten en nucleïnezuuren (Langford & Lester, 2002).

In secundair slib zorgen de grote hoeveelheden levende en dode micro-organismen voor een groot oppervlak (0,8-1,7 m<sup>2</sup>/g). EDC's adsorberen bij voorkeur aan deze onopgeloste deeltjes door hun hydrofobe eigenschappen. De graad van binding tussen de organische stof en de vaste fase correleert vaak met de logK<sub>ow</sub> waarde. Een logK<sub>ow</sub> minder dan 2,5 houdt een laag adsorptiepotentieel in en een logK<sub>ow</sub> groter dan 4 betekent een hoog adsorptiepotentieel (Langford & Lester, 2002).

Het blijkt dat het organisch koolstofgehalte van de vaste fase, de polariteit en de compositie van organisch materiaal van groot belang zijn voor de meerderheid van de organische verbindingen. De logK<sub>oc</sub> is de maat voor de hechting van stoffen aan het organisch koolstof in het organisch materiaal. Over het algemeen neigen verbindingen met een hoge logK<sub>oc</sub> te adsorberen aan zuiveringsslib, terwijl die met lagere waarden in oplossing blijven (Langford & Lester, 2002).

Naast adsorptie aan onopgeloste deeltjes, is het mogelijk dat verbindingen zich binden aan het non-polaire vet en lipide materiaal in ruw afvalwater. Huishoudelijk afvalwater bevat over het algemeen vetten, minerale oliën en oppervlakteactieve stoffen. Sommige van deze verbindingen zijn resistent tegen afbraak en kunnen het oppervlaktewater bereiken via het uiteindelijke effluent (Langford & Lester, 2002).

Een verhoging van de SRT vermindert de hoeveelheid slibafvoer van het actiefslibstelsel. Volgens Langford en Lester (2002) resulteert dit in een afname van endocriene actieve stoffen in het uiteindelijke effluent door een toenemende adsorptie en afbraak. Een lage SRT zorgt voor een grotere slibafvoer, waardoor de endocriene actieve stoffen voornamelijk verwijderd worden door adsorptie. Een reductie in de sedimentatie kan veroorzaakt worden door een toename in het influentdebiet (Langford & Lester, 2002).

### **BIOLOGISCHE AFBRAAK**

Biologische afbraak kan aëroob gebeuren door biologische oxidatie in actief slib en biologische filters of anaëroob in het rioolsysteem of anaërobe slibvergisters. Verschillende chemische factoren, zoals structureigenschappen van de stof en milieufactoren, beïnvloeden de afbraak. Over het algemeen zijn moleculen met sterk vertakte koolwaterstofketens minder ontvankelijk voor biologische afbraak dan onvertakte ketens en worden kortere ketens minder snel afgebroken dan langere ketens. Er zijn bepaalde surrogaten die de verbinding resistent maken tegen afbraak, zoals halogeengroepen, sulfonaten, methoxygroepen en nitrogroepen. Ook zijn de molecuulmassa of -grootte, de oplosbaarheid en toxiciteit van belang. Belangrijke milieufactoren zijn de zuurstofconcentratie, de temperatuur, de pH, licht en de concentraties aan nutriënten en sporelementen (Langford & Lester, 2002).

Een hoge HVT in RWZI's zorgt voor meer tijd voor afbraak. Een grote SRT zou de biota en de fysische natuur van vlokdeeltjes kunnen beïnvloeden, waardoor de mate van biologische afbraak toeneemt bij hogere SRT. Daarnaast is een lange SRT nodig voor erg hydrofobe verbindingen. Wanneer de afbraak gereduceerd is, kan adsorptie één van de meest belangrijke verwijderingsmechanismen worden. (Langford & Lester, 2002).

De biologische afbraak neemt toe bij een hogere  $\log K_{ow}$  tot een maximum bij  $\log K_{ow}$  van 3 tot 3,5 en neemt dan snel af, omdat dan adsorptie aan het slib de afbraak domineert voor de meer hydrofobe verbindingen. Verbindingen die onderhevig zijn aan adsorptie zijn onder andere NP. Afbraak is belangrijker voor verbindingen met  $\log K_{ow}$  in het gebied van 1,5 tot 4, zoals oestradiol met  $\log K_{ow}$  3,94 (Langford & Lester, 2002).

### **CHEMISCHE AFBRAAK**

Reductieve dehalogenase is waarschijnlijk een belangrijk mechanisme voor de afbraak van gebromeerde verbindingen, omdat hiermee de broomatomen vervangen wordt door waterstofatomen. Alhoewel dit meestal een biologisch proces is, kan het ook niet-biologisch verlopen (door z.g. nucleofiele substituties). Factoren die van belang kunnen zijn op de chemische afbraaksnelheden zijn de pH, de temperatuur, de vochtigheid en het gehalte aan anorganisch materiaal (Langford & Lester, 2002).

### **VERDAMPING**

Verdamping is de overgang van een verbinding van de vloeistoffase naar de atmosfeer. Dit gebeurt in de RWZI aan de oppervlakte van open tanks zoals bezinkers. De meeste verliezen gebeuren echter door lucht strippen in aëratietanks (Langford & Lester, 2002).

Stoffen met lage molecuulgewichten, lage wateroplosbaarheden en/of een lage dampdruk staan bekend om hun verdamping in de aëratietanks van RWZI's. Hoewel, door de statische natuur van sedimentatieprocessen zijn de verliezen door verdamping klein. Een maximum verwijderingsnelheid is waargenomen voor verbindingen met een  $\log K_{ow}$  van ongeveer 2, bij minder dan 2 inhijbeert de verhoogde wateroplosbaarheid de verdamping. Over het algemeen gezien kunnen verbindingen met een Henrycoëfficiënt ( $H_c$ ) groter dan  $10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ m}^{-3}$  verwijderd worden via verdamping (Langford & Lester, 2002).

Volgens Langford & Lester (2002) suggereren recente studies dat lucht strippen van vluchtige verbindingen minder significant is dan hun biologische afbraak gedurende de zuivering.

## 6.2 NATUURLIJKE EN SYNTHETISCHE HORMONEN

### CONJUGATEN

De geglucuronideerde hormonen kunnen snel omgezet worden naar vrije hormonen. Dit gebeurt tijdens het transport naar de RWZI, tijdens de voorbezinking en anders tijdens contact met het actiefslib. Hierdoor komen er geen glucuronides voor in het effluent van een RWZI. Over de gesulfoneerde hormonen is weinig bekend wat betreft de omzetting voor en in de RWZI, maar ook wat betreft de oestrogene activiteit. In de literatuur wordt de indicatie gegeven dat de sulfaten in de RWZI gedeeltelijk kunnen worden omgezet naar de vrije hormonen.

### OESTRON

De origine van oestron in de RWZI kan variëren. Naast vrij oestron in het influent, wordt geglucuronideerd oestron volledig en gesulfoneerd oestron gedeeltelijk gedeconjugerd naar vrij oestron en wordt oestron gevormd bij de afbraak van  $17\beta$ -oestradiol. In de literatuur is een grote variatie in de mate van verwijdering in de RWZI gevonden, wat gedeeltelijk kan samenhangen met het feit dat oestron niet alleen afgebroken wordt, maar ook vrij kan komen of gevormd kan worden in de RWZI. Over het algemeen is de verwijdering lager dan van de andere natuurlijke hormonen en varieert deze sterk. Er zijn verwijderingen waargenomen van 94%, maar ook van 61%, waardoor het lastig is een goed oordeel te geven over de mate van verwijdering. In de literatuur wordt het verwijderingsprincipe niet beschreven, maar op basis van de  $\log K_{ow}$ -waarde en de literatuur kan een matige adsorptie verwacht worden en zal biologische afbreekbaarheid een grotere rol spelen.

### OESTRIOL

In de literatuur wordt een verregaande verwijdering van oestriol gevonden met verwijderingspercentages van 95-97%. Aangezien beschreven wordt dat oestriol een slechtere adsorptie heeft dan  $17\beta$ -oestradiol en de  $\log K_{ow}$ -waarde laag is, kan worden aangenomen dat adsorptie nauwelijks een rol speelt en biologische afbraak het belangrijkste verwijderingsprincipe is.

### $17\beta$ -OESTRADIOL

$17\beta$ -oestradiol wordt verregaand verwijderd in de RWZI (85-100%), hierbij is een lage adsorptie waargenomen bij lage concentraties (ng/L range). Op basis van de  $\log K_{ow}$  waarde kan een matige adsorptie verwacht worden. Hierdoor wordt aangenomen dat er vooral biologische afbraak plaatsvindt. Bij de afbraak van  $17\beta$ -oestradiol wordt oestron gevormd.

### $17\alpha$ -ETHINYLOESTRADIOL

$17\alpha$ -ethinyloestradiol wordt beschreven als misschien wel de belangrijkste endocriene stof vergeleken met de andere natuurlijke en synthetische hormonen.  $17\alpha$ -ethinyloestradiol is slechter afbreekbaar dan de natuurlijke hormonen. De verwijderingrendementen die worden genoemd in de literatuur variëren sterk, er zijn verwijderingrendementen van 85% beschreven, maar ook van 19%. In de literatuur wordt een goede adsorptie beschreven, maar wanneer gekeken wordt naar de  $\log K_{ow}$  kan een matige adsorptie verwacht worden. De adsorptie is gezien de iets hogere  $\log K_{ow}$  echter groter voor  $17\alpha$ -ethinyloestradiol dan voor de natuurlijke oestrogene hormonen.  $17\alpha$ -ethinyloestradiol wordt wel biologisch afgebroken, maar is relatief persitent.

### TESTOSTERON

Over de verwijdering en het bijbehorende principe is er voor testosteron niets gevonden in de literatuur. De  $\log K_{ow}$  is hoger dan van oestriol, maar lager dan van de andere oestrogene hormonen. Dit kan wijzen op een matige tot slechte adsorptie.

## 6.3 ALKYLFENOL(ETHOXYLAT)EN

De oorspronkelijke alkylfenolpolyethoxylaten (APnEO's) met lange ethoxyketens zijn goed afbreekbaar. Naarmate de ethoxyketens korter worden, worden ze echter lastiger afbreekbaar. NP en OP worden als meest persistent beschouwd. De verwijderingrendementen van NP en OP variëren sterk. Doordat sommige van de afbraakproducten, met name AP, AP1EO en AP2EO hydrofobe eigenschappen bezitten, adsorberen ze aan slib. Naast adsorptie wordt

er in de literatuur ook gesproken over biologische afbraak, zowel aëroob als anaëroob waarbij het uiteindelijk gevormde NP en OP als zeer persistent beschouwd worden in de afwezigheid van zuurstof. De groep CAPnEC's wordt beschreven als persistent. Er is echter niets bekend over hun verwijdering en over hun hormoonverstorende werking.

#### 6.4 FTALATEN

Er is beperkt informatie gevonden over de verwijdering van ftalaten in een RWZI. De ftalaten met lange alkylzijketens (met name DEHP) komen het meeste voor in het afvalwater. Deze adsorberen goed aan deeltjes en slib, waardoor ze in de voorbezinking en/of het actief-slibproces uit de waterfase verwijderd worden. De ftalaten met lange alkylzijketens zijn echter nauwelijks afbreekbaar, zowel in het actief-slibproces als in de vergisting. De ftalaten met korte alkylzijketens hebben een aanzienlijk lagere adsorptie en een betere biologische afbraak.

#### 6.5 GEBROMEERDE BRANDVERTRAGERS (PBDE'S)

PBDE's zijn erg hydrofoob en adsorberen daardoor goed aan deeltjes en slib. Hierdoor kunnen ze tijdens de voorbezinking en het actief-slibproces uit het water worden verwijderd. Er is in de literatuur niets gevonden over eventuele biologische afbraak van PBDE's.

#### 6.6 ROL VAN DE RWZI EN GEAVANCEERDE TECHNIEKEN

##### VOORBEHANDELING

Voor de ftalaten en PBDE's adsorberen aan deeltjes in het influent. Als er een voorbehandeling aanwezig is op de RWZI, zal een gedeelte van deze stoffen hier verwijderd worden. Anders worden deze verbindingen alsnog verwijderd in de nabezinking. Optimalisatie van dit proces kan een mogelijkheid zijn om de bezinking van deze endocriene stoffen te verhogen. Dit zal minder of geen invloed hebben op de verwijdering van de hormonen en APnEO's die goed oplosbaar zijn in het afvalwater.

##### PROCESCONDITIES

Uit de literatuur kan geen directe aanleiding gevonden worden tot aanpassing van RWZI's voor een betere verwijdering van endocriene stoffen. Dit komt doordat de mate van afbraak en de afhankelijkheid van onder andere de hydraulische verblijftijd niet bekend is. Johnson & Sumpter (2001) stellen dat volgens de literatuur de 'Europese' RWZI met een HVT niet groter dan 14 uur, oestrogene hormonen en alkylfenol(ethoxylat)en niet volledig kan verwijderen. De RWZI's in Nederland zoals bestudeerd tijdens LOES hebben een HVT van ongeveer 12 tot 24 uur en in deze installaties worden ook niet alle endocriene stoffen volledig verwijderd. In de literatuur wordt beschreven dat des te hoger de HVT is, des te beter de verwijdering. Ook een hogere SRT en een hogere watertemperatuur blijken positief te zijn voor de verwijdering. De invloed van deze factoren is echter nog niet eenduidig vastgesteld en zal met nader onderzoek nog bevestigd moeten worden.

##### SLIBVERWERKING

Tijdens de slibverwerking (vergisting) worden de ftalaten met korte alkylzijketens goed en de ftalaten met langere ketens (met name DEHP) nauwelijks of niet afgebroken. Deze laatste groep is echter wel de groep die in de hoogste concentraties in het influent, effluent en het slib voorkomt. De APnEO's worden tijdens de vergisting omgezet naar NP en OP, welke niet verder worden afgebroken. In de literatuur is niets beschreven over de invloed van vergisting op de afbraak van aan slib geadsorbeerde hormonen en PBDE's. In de literatuur is beschreven dat een gedeelte van de geadsorbeerde hormonen via de waterstromen uit de slibverwerking weer de RWZI kan ingaan. Over deze mogelijkheid is niets bekend wat betreft de APnEO's, ftalaten en PBDE's.

De gewoonte in Nederland om slib in ovens te verbranden is uiteraard gunstig voor de uiteindelijke verwijdering van persistente geadsorbeerde hormoonverstoorders uit het milieu.

### **GEAVANCEERDE TECHNIEKEN**

De op de verwijdering van zwevende stof gebaseerde zand-, micro-, en ultrafiltratie technieken zijn net als MBR geschikt om de ftalaten en PBDE's die geadsorbeerd zijn aan deeltjes en slib te verwijderen. Het gedeelte van de hormonen en de APnEO's met korte ethoxyketens en AP's die geadsorbeerd zijn aan het slib kunnen ook op deze manier verwijderd worden.

Nanofiltratie, omgekeerde osmose, actiefkoolfiltratie, UV- en ozonbehandeling kunnen de opgeloste hormonen en APnEO's grotendeels verwijderen. In de literatuur zijn de technieken voornamelijk beschreven voor de verwijdering van hormonen.





# 7

## BIOLOGISCHE METINGEN EN EFFECTEN

### 7.1 VERWIJDERING VAN OESTROGENE ACTIVITEIT

#### SOORT STUDIES

Er zijn meerdere studies waarin de verwijdering van EDC's tijdens de afvalwaterzuivering niet (alleen) chemisch is bepaald, maar waarin (mede) van biologische detectiemethoden gebruik is gemaakt.

In Bijlage 8 worden een zevental studies naar de verwijdering van oestrogene en androgene activiteit in waterzuiverings-installaties samengevat. Het betreft studies naar RWZI's en afvalwaterzuiveringen, waarbij de oestrogene of androgene activiteit zowel in het influent als het effluent door middel van biologische effectmetingen is onderzocht (in dit geval zogenaamde *in vitro* bioassays, testen met ééncelligen of celweekmateriaal die meestal in reageerbuizen of in Petrischalen worden uitgevoerd). De gegevens uit Bijlage 8 worden in Tabel 7.1 samengevat.

Naast de in de bijlage vermelde studies is er een groot aantal studies uitgevoerd waarin uitsluitend de oestrogene of androgene activiteit in het effluent of in het ontvangende water bij RWZI's is onderzocht. Deze studies zijn niet meegenomen omdat de activiteit van het effluent en de effecten van effluent op de oestrogene activiteit in het ontvangende water reeds veelvuldig zijn aangetoond en voor de huidige vraagstelling geen toegevoegde waarde hebben.

#### GEBRUIKTE BIOASSAYS

In de bestudeerde studies zijn een viertal *in vitro* bioassays gebruikt voor het bepalen van de oestrogene activiteit en één voor de androgene activiteit. Voor de oestrogene activiteit betreft het de ER-CALUX assay, de ER-binding assay, de YES test en de E-screen assay. De assay voor het bepalen van de androgene activiteit werkt volgens hetzelfde principe als de YES-test, met dat verschil dat de assay op androgene stoffen reageert in plaats van op oestrogenen. Het principe van de testen wordt hieronder kort toegelicht.

#### ER-CALUX

In de ER-CALUX assay wordt een humane borstkankercellijn gebruikt. In deze cellen is de receptor voor oestrogenen (ER) ingebouwd. Als oestrogene stoffen binden aan deze receptor gaat de cel een enzym, luciferase, maken. Dit enzym kan de stof luciferine omzetten, welke na omzetting licht gaat uitzenden. De hoeveelheid licht die wordt uitgezonden is dus een maat voor de binding aan de oestrogenreceptor én de reactie van de cel daarop.

#### ER-BINDING ASSAY

Bij de ER-binding assay wordt uitsluitend de binding aan de oestrogenreceptor bepaald. Hiervoor wordt een cellijn van baarmoedercellen van ratten gebruikt, die op platen is gebracht. Deze cellijn wordt tegelijkertijd blootgesteld aan verschillende verdunningen van het te testen monster en radioactief gelabeld E2. Oestrogenen en het radioactieve E2 gaan concurreren om de bindingsplaatsen aan de oestrogenreceptor. Na blootstelling wordt de plaat schoongespoeld en wordt de achtergebleven radioactiviteit bepaald. Hoe meer oestrogenen in het monster zitten, hoe minder radioactief gelabeld E2 zal binden dus hoe minder radioactiviteit wordt gemeten. Met deze test wordt uitsluitend de binding aan de oestrogenreceptor bepaald en niet de verdere reactie in de cel. Ook anti-oestrogenen stoffen binden aan deze receptor en worden derhalve 'opgeteld' bij de oestrogene activiteit. Ook stoffen die het celmembraan niet kunnen passeren geven een respons in de ER-binding test. Dit betekent dat de activiteit hoger ligt dan bij de bioassays die ook de (oestrogene) reactie van de cel meten.

**YES**

In de YES assay (Yeast Estrogen Screen) worden gistcellen gebruikt waarin de oestrogeen- of androgeenreceptor is ingebouwd. In deze bioassays komt binding van aan de oestrogeen of androgeenreceptor tot uitdrukking door productie van het enzym  $\beta$ -galactosidase. Dit enzym zet een stof om, die normaal geel van kleur is en door omzetting rood wordt. Dus hoe meer binding aan de receptor, hoe roder de te testen oplossing wordt. De rode kleur wordt spectrofotometrisch gemeten. De mate van roodkleuring is een maat voor de binding aan de oestrogenenreceptor én de reactie van de cel daarop.

**E-SCREEN**

In de E-screen assay wordt een humane borstkankercellijn gebruikt. Deze cellijn gaat harder groeien onder invloed van oestrogenen, bijvoorbeeld bij blootstelling aan influent of effluent. Deze celgroei wordt gemeten door de bepaling van het totale eiwitgehalte aan het einde van de test. Hoe harder de cellen gegroeid zijn, hoe meer oestrogenen in het monster zitten. Ook met deze assay wordt de binding aan de oestrogeenreceptor én de reactie van de cel daarop bepaald.

Bij de beschreven bioassays worden de totale oestrogene en androgene activiteit uitgedrukt in  $17\beta$ -oestradiol equivalenten (EEQ) respectievelijk dihydrotestosteron equivalenten (DHT). Om de equivalenten te bepalen wordt een bekende  $17\beta$ -oestradiol concentratie of dihydrotestosteron als interne standaard meegenomen in de testen. De respons van het monster wordt dan uitgedrukt als het aantal malen de respons van deze standaarden.

TABEL 7.1

SAMENVATTING VAN DE IN- EN EFFLUENTCONCENTRATIES EN DE VERWIJDERING VAN OESTROGENE EN ANDROGENE ACTIVITEIT IN WATERZUIVERINGSINSTALLATIES VOOR BEHANDELING VAN HUISHOUDELIJK EN/OF INDUSTRIËEL AFVALWATER (BIJLAGE 8). DE INFLUENT- EN EFFLUENTCONCENTRATIES ZIJN UITGEDRUKT IN NG  $17\beta$ -OESTRADIOL EQUIVALENTEN (EEQ) OF NG DIHYDROTESTOSTERON (DHT) PER LITER.

Bioassay	Land	Aantal metingen	Influent concentratie	Effluent concentratie	Verwijdering
<i>Oestrogenen (ng EEQ/L)</i>					
ER-CALUX	NL	12	1.1 - 120	0.03- 16	90-95% (RWZI); ca. 50% (AWZI)
ER-binding	NL	12	<d.l. - 1433	<d.l. - 63	90-95% (RWZI); ca. 50% (AWZI)
YES	NL	12	<d.l. - 86	<0.1 - 16	90-95% (RWZI); ca. 50% (AWZI)
YES	UK	10	niet vermeld	<d.l. - 40	80-100% (natte periode); 70-95% (droge periode); 7-10% (alleen primaire behandeling)
YES	Japan	15	36 - 170	2.9 - 35	0.6 - 99.9%
E-screen	DL	5	13 - 82	0.2 - 6.4	89 - 99%
<i>Androgenen (ng DHT/L)</i>					
'YES androgeen'	UK	10	niet vermeld	<d.l. - 4033	93-100% (natte en droge periode) bij alleen primaire behandeling 7% in droge periode, >4 keer toename in natte periode

NL = Nederland, UK = Verenigd Koninkrijk, DL = Duitsland, d.l. = detectielimiet.

**VOORBEHANDELING**

Door voorbehandeling door middel van bijvoorbeeld sedimentatie en mechanische verwijdering van grove delen neemt de activiteit in de meeste gevallen nauwelijks af. Door Kirk *et al.* (2002), Matsui *et al.* (2000), Tanaka *et al.* (2001) en Bolz *et al.* (2002) werd een afname van de activiteit van slechts 7 tot 20% gevonden. In een enkele zuivering wordt echter wel een aanzienlijk reductie bereikt door voorbehandeling, tot wel 85% (Bolz *et al.*, 2002; Kirk *et al.*, 2002). De hogere reductie wordt waarschijnlijk veroorzaakt door de langere verblijftijd in de voorbehandeling (Kirk *et al.*, 2002). Opmerkelijk is ook dat door Kirk *et al.* (2002) tijdens veel regen een toename van de androgene activiteit is waargenomen van meer dan vier keer in plaats van de verwachte afname terwijl in dezelfde zuivering tijdens een periode met weinig regenval wel conform de verwachting een afname van de activiteit met 7% ten opzichte van het influent werd waargenomen.

### BIOLOGISCHE ZUIVERING

De meest toegepaste biologische zuiveringsstap is actief slibbehandeling. Bij de meeste zuiveringsinstallaties blijkt bij deze stap het overgrote deel van de oestrogene of androgene activiteit verwijderd te worden. De totale verwijderingspercentages na voorbehandeling en biologische zuivering liggen veelal rond de 90 tot 95%, hoewel in één Japanse studie door Onda *et al.* (2002) ook veel lagere percentages, tot slechts 0,6%, zijn gevonden. Een verklaring voor de slechte zuiveringspercentages in deze studie wordt niet gegeven.

Naast biologische zuivering door middel van actief slib zijn ook andere biologische zuiveringstechnieken toegepast, waaronder filtratie (Kirk *et al.*, 2002), nitrificatie en denitrificatie (Bolz *et al.*, 2002; Körner *et al.*, 2000; Matsui *et al.*, 2000) en fosfaatverwijdering (Bolz *et al.*, 2002; Körner *et al.*, 2000). Het effect van deze additionele zuiveringstappen op de verwijdering van oestrogene of androgene activiteit is niet afzonderlijk vermeld.

### GEAVANCEERDE ZUIVERING

Bij zuiveringen in het Verenigd Koninkrijk, Duitsland en Japan zijn diverse geavanceerde technieken toegepast om het water na de secundaire behandeling verder te zuiveren. Deze technieken betreffen UV-behandeling (Kirk *et al.*, 2002), ammonium-verwijdering door middel van het Biostyr biofilter systeem (Kirk *et al.*, 2002), een 'biological aerated filtration' gevolgd door behandeling met ozon en waterstofperoxide (Onda *et al.*, 2002), ozonbehandeling gevolgd door actieve kool behandeling (Onda *et al.*, 2002) en behandeling met alleen actieve kool (Bolz *et al.*, 2002). Het effect van de additionele behandeling is niet altijd apart vermeld zodat niet altijd duidelijk is wat de toegevoegde waarde is van de extra zuiveringsstap(pen). Wel is duidelijk dat met aanvullende zuivering soms zeer hoge verwijderingspercentages worden gehaald.

### ACTIVITEIT VAN RESTSLIB

Körner *et al.* (2000) maakten een input en output balans van een RWZI. De reductie in oestrogene activiteit tussen influent en effluent was 89%. Omdat slechts 2,8% van de activiteit achterbleef in het slib moet 86% van de verwijdering door afbraak zijn veroorzaakt.

### VERANTWOORDELIJKE STOFFEN

Door Matsui *et al.* (2000) kan de oestrogene activiteit in het influent slechts voor een beperkt deel worden toegeschreven aan 17 $\beta$ -oestradiol, maar in het effluent voor het overgrote deel van de activiteit. Vergelijkbare resultaten zijn gevonden door Onda *et al.* (2002).

## 7.2 EFFECTEN EN RISICO'S VAN RESTLOZINGEN

### RISICO-ANALYSE

Om in te schatten of de na de zuivering overgebleven EDC's in de effluenten nog biologische effecten kunnen veroorzaken is een ruwe risico-analyse uitgevoerd. De gevonden effluentconcentraties voor de diverse stoffen uit Hoofdstuk 4 en de bijlagen worden hier kort vergeleken met drempelconcentraties waarboven biologische effecten op organismen kunnen optreden. Het gaat hierbij vooral om effecten op levende vissen (*in vivo*) en niet om resultaten van *in vitro* testen (zie § 7.1). Een dergelijke risico-analyse is in het kader van LOES (Vethaak *et al.*, 2002) ook al eens uitgevoerd en hier is van min of meer van dezelfde gegevens gebruik gemaakt. Er is geen aanvullende literatuursearch naar recent gepubliceerde ('no-') effectniveau's uitgevoerd. Het resultaat van de analyse is weergegeven in Tabel 7.2.

**TABEL 7.2 RUWE VERGELIJKING VAN CONCENTRATIES EDC'S IN RESTLOZINGEN VAN RWZI'S MET CONCENTRATIES WAARBIJ *IN VIVO* BIOLOGISCHE EFFECTEN KUNNEN GAAN OPTREDEN. RANGES CONCENTRATIES UIT HOOFDSTUK 4. DREMPELWAARDEN GEBASEERD OP § 8.7 UIT VETHAAK *ET AL.*, (2002) AANGEVULD MET NIEUWE GEGEVENS VOOR EE2 EN E2 UIT EA (2003).**

Stof	Effluentconcentraties		Drempelconcentratie(s) biologische effecten op organisme-niveau	Risiko*	
	Nederland	Elders		Nederland	Elders
<i>Hormonen (ng/L)</i>					
EE2	<0.3-7.5	<d.l.-15	0.1**	groot	groot
E2	<0.8-12	< d.l.-12	1**	groot	groot
E1	<0.3-47	<d.l.-82	9.9-25	aanwezig	aanwezig
E1-3G	niet gevonden	0.7 ± 1	?	?	?
E1-3S	'niet gevonden'	9 ± 13	?	?	?
E3	'niet gevonden'	<0.2-28	?	?	?
E3-3S	'niet gevonden'	2.2 ± 3	?	?	?
<i>Alkylfenol(ethoxylat)en (µg/L)</i>					
4-t-OP	<0.5-1.3	<d.l.-1.3	5-30	gering	gering
OPnEO (n=1-20)	<0.7	<d.l.-6.5	?	?	?
OP1EC	-	<d.l.-25	?	?	?
OP2EC	-	<d.l.-19	?	?	?
NP	<0.6-1.5	<d.l.-12	0.5-10	aanwezig	aanwezig
NPnEO (n=1-20)	<1.9-2.2	<d.l.-25	10 (NP2EO)	gering	aanwezig
NP1EC	-	<d.l.-58	?	?	?
NP2EC	-	<d.l.-22	?	?	?
CAPnEC (n=3-8)	-	7.3-42	?	?	?
<i>Ftalaten (µg/L)</i>					
BBP	-	0.13 ± 0.09	14**	?	gering
DEHP	<0.5-2.4	0.96 ± 0.94	>3**	gering	gering
DBP	<0.4-0.8	0.91 ± 1.09	10**	gering	gering
DEP	<0.3-0.9	-	?	?	?
DMPP	<1.0-2.0	-	?	?	?
DOP	-	0.013 ± 0.014	?	?	?

- \* 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 waarden (zogenaamde 'Predicted No Effect Concentrations' oftewel PNEC's)
- ? = geen gegevens over biologische effecten

Het eerste dat opvalt in Tabel 7.2 is dat er zeer weinig bekend lijkt te zijn over de effecten van conjugaten en metabolieten van de EDC's waarvoor zuiveringsgegevens werden gevonden. Ook dient vermeld te worden dat de gegeven drempelwaarden vaak werden gevonden in overzichten van stoffen (Groshart *et al.*, 2000, 2001; Okkerman *et al.* 2001) en dat de kwaliteit van de onderliggende publicaties niet voor deze rapportage geverifieerd is. De uitkomsten van deze korte analyse moeten dus vooral als een ruwe indicatie worden gezien.

### HORMONEN

Bij de hormonen is duidelijk te zien dat de hoeveelheid EE2 (17 $\alpha$ -ethinyloestradiol, 'de pil') en E2 (17 $\beta$ -oestradiol) in het effluent van RWZI's kan leiden tot biologische effecten. De hoogst gemeten concentraties in effluenten zijn aanzienlijk groter dan de bekende 'geen-effect'-drempel. Het risico van E1 (oestron) lijkt iets minder groot maar is wel degelijk aanwezig.

Voor de effectconcentraties van oestriol (E3) en de diverse glucuroniden en sulfaten van de genoemde vrouwelijke hormonen waren geen gegevens voorhanden. Afhankelijk van hun oestrogene potentie kunnen deze vormen ook een bijdrage leveren aan het optreden van biologische effecten. In § 4.1 is gevonden dat de restlozingen van sulfaten soms aanzienlijk zijn. Ook kunnen deze conjugaten na lozing sterkere effecten veroorzaken wanneer zij in het oppervlaktewater weer omgezet zouden worden in de meer actieve gedeconjugeerde vorm.

Eveneens moet worden onderstreept dat de risico-analyse hier plaats vindt 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 E1 en E2 in vis (Gezondheidsraad, 1999).

### ALKYLFENOL(ETHOXYLAT)EN

Dat de gevonden ranges aan octylfenol in effluenten biologische effecten zouden veroorzaken lijkt op basis van de risico-analyse niet waarschijnlijk (Tabel 7.2).

Voor octylfenoethoxylaten en -carboxylaten werden door Vethaak *et al.* (2002) geen effectgegevens in de geraadpleegde samenvattingen gevonden.

De hoeveelheden nonylfenol(en) die zich in RWZI-effluenten bevinden zijn echter wel degelijk 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. Voor nonylfenolcarboxylaten en de CAPnEC's zijn geen effectgegevens gevonden.

### FTALATEN

Voor enkele ftalaten vermelden Vethaak *et al.* (2002) door de Europese Unie voorspelde 'No-Effect Concentrations' (PNEC's) voor vis. Uit Tabel 7.2 blijkt dat concentraties van de ftalaten BBP, DEHP en DBP gevonden in RWZI-effluenten waarschijnlijk geen effecten op vissen zullen veroorzaken.

### PBDE'S

Er zijn geen effectconcentraties voor PBDE's bekend waar de in § 4.4 vermelde totale PBDE-concentraties in effluenten mee kunnen worden vergeleken. Dit zal ook niet goed mogelijk zijn omdat PBDE's voornamelijk aan het zwevende stof in effluenten geadsorbeerd zullen zijn. Deze concentraties zijn niet eenduidig door te rekenen naar blootstellingsniveaus voor organismen.

### GEAVANCEERDE TECHNIEKEN

Het is met de in Hoofdstuk 5 gevonden gegevens moeilijk vast te stellen in welke mate geavanceerde zuiveringstechnieken het risico dat voor sommige stoffen na de conventionele RWZI bestaat voldoende verder kunnen reduceren. Zeker is echter wel dat een aantal nageschakelde technieken waaronder microfiltratie, nanofiltratie, reverse osmosis, actiefkoolfiltratie en ozon- of UV behandeling de potentie hebben om moeilijk verwijderbare stoffen verder te zuiveren.

In Hoofdstuk 5 wordt gerapporteerd dat de concentraties E2 en EE2 na een nageschakelde zandfiltratie respectievelijk 0.8 en 0.3 ng/L bedroegen en na een nageschakelde microfiltra-

tie respectievelijk 1.36 en 0.14 ng/L (Huang & Sedlak, 2001). Deze concentraties zijn nog steeds boven de PNEC drempelwaarden (zie Tabel 7.2) en er is dus nog steeds sprake van een risico. Reverse osmosis verwijdert beide stoffen wél tot onder de PNEC-waarden. Een actiefkoolfiltratie na een RWZI zou volgens Schullerer *et al.* (2002, zie Hoofdstuk 5) resulteren in EE2-concentraties van 1.8 tot 2.2 ng/L. Dit zijn nog steeds concentraties waarbij biologische effecten in water verwacht worden. In dezelfde studie worden door actiefkoolfiltratie E1, E2 en E3 volledig verwijderd.

De hoeveelheid gevonden gegevens over (nageschakelde) geavanceerde technieken is echter nog te gering om over hun risicoreducerend vermogen al definitieve conclusies te kunnen trekken.

# 8

## CONCLUSIES & AANBEVELINGEN

### 8.1 CONCLUSIES

- In de literatuurscan is voor de onderzochte stoffen een grote variëteit gevonden in concentraties en verwijderingrendementen van de RWZI's tussen de verschillende referenties. Ook werd weinig gevonden over het gedrag van mannelijke hormonen in de waterzuivering. Desalniettemin kan een algemeen beeld gevormd worden van de belangrijkste verwijderingsmechanismen van de onderzochte stoffen.

#### VERWIJDERING VAN EDC'S

- Hormonen worden door mensen en dieren in zogenaamde geconjugeerde vorm uitgescheiden. Dit soort glucuroniden of sulfoniden is goed oplosbaar en minder biologisch actief. Geglucuronideerde hormonen worden snel omgezet naar de vrije hormonen vóór of in de RWZI. In het effluent komen glucuroniden daarom niet meer voor. Gesulfoneerde hormonen worden hoogstwaarschijnlijk slechts gedeeltelijk omgezet in vrije hormonen in de RWZI en dus mogelijk wel geloosd.
- Adsorptie is het belangrijkste verwijderingsprincipe voor ftalaten, polybroomdifenylethers (PBDE's), alkylfenolen (AP's) en de minder goed oplosbare alkylfenoethoxylaten (APnEO's) met korte ethoxyketens. De natuurlijke en synthetische hormonen vertonen over het algemeen een matige adsorptie, waardoor maar een klein gedeelte op deze wijze verwijderd wordt.
- Biologische afbraak is het belangrijkste verwijderingsmechanisme voor de natuurlijke hormonen en de goed oplosbare APnEO's (met lange ethoxyketens). De natuurlijke hormonen, met uitzondering van oestron, en de APnEO's zijn goed en snel biologisch afbreekbaar en worden over het algemeen grotendeels afgebroken in de RWZI. Met betrekking tot de afbreekbaarheid van oestron is het lastig een goede conclusie te trekken, omdat de gevonden resultaten in de literatuur sterk variëren. De afbreekbaarheid is echter meestal lager dan van de andere natuurlijke hormonen. Het synthetische 17 $\alpha$ -ethinyloestradiol is slechter afbreekbaar dan de natuurlijke hormonen.
- De APnEO's worden in de slibverwerking (vergisting) omgezet naar nonylfenol (NP) en octylfenol (OP), welke persistent zijn. De ftalaten met korte alkylzijketens worden goed en de ftalaten met langere ketens (met name DEHP) worden nauwelijks of niet afgebroken in de slibverwerking. Over de invloed op de afbraak van aan slib geadsorbeerde hormonen en PBDE's is niets bekend. Een gedeelte van de geadsorbeerde hormonen kan via de waterstromen uit de slibverwerking weer de RWZI ingaan. Over deze mogelijkheid is niets bekend wat betreft de APnEO's, ftalaten en PBDE's. De gewoonte in Nederland om slib in ovens te verbranden is uiteraard gunstig voor de uiteindelijke verwijdering van persistente geadsorbeerde hormoonverstoorders uit het milieu.
- Over geavanceerde zuiveringstechnieken is weinig gepubliceerd in relatie tot de verwijdering van endocriene stoffen. De op zwevende stof verwijdering gebaseerde zand-, micro-, en ultrafiltratie zijn net als de membraanbioreactor (MBR) geschikte technieken om de ftalaten en PBDE's die geadsorbeerd zijn aan deeltjes en slib te verwijderen. Een gedeelte van de hormonen, de APnEO's met korte ethoxyketens en AP's die eveneens geadsorbeerd zijn aan het slib kunnen ook op deze manier verwijderd worden. Nanofiltratie, omgekeerde osmose, actiefkoolfiltratie, UV- en ozonbehandeling kunnen de opgeloste hormonen en APnEO's verder verwijderen. In de literatuur zijn de technieken voornamelijk beschreven voor de verwijdering van hormonen. Door de schaarse informatie over geavanceerde technieken in relatie tot hun vermogen om endocriene stoffen te verwijderen, is het moeilijk om op dit moment al een weloverwogen keuze te maken



voor één of meerdere technieken die de probleemstoffen voldoende verwijderen om effecten te voorkomen.

- Zuiveringsrendementen die bepaald zijn aan de hand van biologische metingen van oestrogene activiteit zijn vergelijkbaar met de verwijderingpercentages die in conventionele RWZI's worden gevonden voor bekende oestrogene stoffen (vaak > 85%), met name de natuurlijke en synthetische hormonen, maar ook voor alkylfenolen. Dit suggereert dat deze groepen stoffen in belangrijke mate bijdragen aan de totale oestrogeniteit van effluenten.

#### **RISICO'S RESTLOZINGEN**

- Restlozingen van conventionele RWZI's kunnen ook in het geval van hoge zuiveringsrendementen nog voldoende oestrogene hormonen (met name 17 $\alpha$ -ethinyloestradiol, 'de pil') en nonylfenolen bevatten om vervrouwelijkende effecten bij vissen te veroorzaken. Uiteraard vormt het overstorten van rioolstelsels een bijzonder groot risico.

## **8. 2 AANBEVELINGEN**

#### **OPVULLING KENNISHIATEN**

- Over de vorming van metabolieten van hormoonverstorende stoffen is weinig bekend. In enkele referenties wordt daar wel op ingegaan, maar vaak wordt alleen naar één bepaalde stof bekeken. Met name de vorming van de persistente CAPnEC's als metabolieten van alkylfenolen (zie Hoofdstuk 4) verdient enige aandacht.
- Ook over de deconjugatie van hormonen in de RWZI is nog niet alles bekend. Uit de literatuurscan blijkt dat geglucuronideerde verbindingen volledig worden omgezet en niet via het effluent in het oppervlaktewater terechtkomen, maar over het gedrag en de verwijdering van gesulfoneerde verbindingen is niets bekend. Het is belangrijk naar deze goed oplosbare verbindingen extra onderzoek te doen, vooral omdat deze waarschijnlijk maar gedeeltelijk omgezet worden in de RWZI. De gesulfoneerde verbindingen kunnen eventueel in het oppervlaktewater gedeconjugueerd worden waarbij de vrije, biologisch actievere hormonen vrijkomen.
- Over de mate van hormoonverstorende werking van sommige geconjugeerde hormonen en vooral van de eerder genoemde metabolieten is weinig bekend. Het is belangrijk te weten of deze verbindingen hormoonverstorende effecten hebben en zo ja in welke mate. CAPnEC's bijvoorbeeld lijken erg persistent te zijn, maar over de eventuele hormoonverstorende eigenschappen is niets gevonden.
- Van niet alle stofgroepen is bekend hoe het gedrag en de verwijdering in de slibverwerking zijn. Het is mogelijk dat de endocriene actieve stoffen door de slibverwerking in de waterstroom terechtkomen en vervolgens weer de RWZI ingaan met het influent met alle gevolgen van dien. Het is daarom aan te bevelen de slibverwerking nader te onderzoeken en hier per stof balansen voor op te stellen om te kijken hoeveel van de endocriene actieve stoffen in de waterstroom terechtkomt en daarmee opnieuw het zuiveringsproces ingaat.

#### **HUIDIGE ZUIVERINGSPRAKTIJK**

- De monsters uit de 4 RWZI's van het Nederlandse LOES project geven een aardige eerste indruk van de concentraties aan endocriene stoffen in Nederlandse RWZI's. Het is echter wenselijk om in navolging van LOES meer RWZI's door te meten om een beter beeld te krijgen van de verwijdering en het gedrag van EDC's in de Nederlandse zuiveringspraktijk en de mogelijkheden tot optimalisatie. Bij zo'n vervolgonderzoek wordt aanbevolen om meerdere representatieve RWZI's te selecteren en deze vaker te bemonsteren op endocriene stoffen. Daarnaast zouden er met name monsters genomen moeten worden in de verschillende procesonderdelen om het gedrag van endocriene stoffen in

de verschillende zuiveringsstappen van de RWZI in meer detail te bestuderen en stofbalansen voor deze verbindingen op te stellen.

- De opzet van een dergelijke meetcampagne dient bij voorkeur vergezeld te gaan van een duidelijke visie in relatie met de optimalisatie van de huidige zuiveringsprocessen. Zo zou het onderzoek zich vooral kunnen richten op de verwijdering van hormoonontregelende effecten. Dit betekent dat in eerste instantie van biologische meetmethoden gebruik zou kunnen worden gemaakt voor de beoordeling van het zuiveringsrendement in plaats van de meting van een grote hoeveelheid individuele stoffen. Onderzoek naar aanpassingen of aanvullingen van het zuiveringsproces dient zich vervolgens vooral te richten op de verwijdering van de echte probleemstoffen en de effecten die deze veroorzaken.

#### **GEAVANCEERDE TECHNIEKEN VOOR DE VERWIJDERING VAN PROBLEEMSTOFFEN**

- De RWZI's van de huidige Nederlandse generatie bewerkstelligen een redelijke afbraak en adsorptie van endocrien actieve stoffen. De geadsorbeerde hydrofobe verbindingen worden over het algemeen goed verwijderd door het contact met het slib en de (voor- en) nabezinking. De probleemstoffen zijn de verbindingen die moeilijker afbreekbaar zijn, beter oplossen en/of een sterke hormoonverstorende werking hebben. Voor zover nu bekend zijn dit sommige natuurlijke en synthetische vrouwelijke steroidhormonen en mogelijk APnEO's met langere ethoxyketens. Voor de verwijdering van deze stoffen en hun biologische effecten kunnen mogelijk geavanceerde technieken ingezet worden, maar dit dient nader onderzocht te worden. Deze technieken kunnen ook gunstig zijn voor de verwijdering van andere verontreinigingen dan hormoonverstoorders.
- Ondanks dat er nog te weinig bekend is om een weloverwogen keuze te maken voor één of meerdere technieken die de probleemstoffen verwijdert, kunnen er wel enkele opties gegeven worden voor combinaties van technieken. Hiervan wordt verwacht dat deze de endocrien actieve stoffen goed kunnen verwijderen, alhoewel nader onderzoek, bijvoorbeeld door middel van batchexperimenten, aanbevolen wordt alvorens deze technieken in de praktijk te brengen. Enkele mogelijkheden zijn om zandfiltratie met actiefkool of ultrafiltratie met actieve kool achter de huidige RWZI te plaatsen. Eventueel zou in plaats van de RWZI een MBR met actieve kool een optie zijn. In de RWZI of de MBR worden bij de drie geschetste scenario's de verbindingen die biologisch afbreekbaar zijn (zoals de hormonen en APnEO's met lange ethoxyketens) gedeeltelijk verwijderd, net als de goed adsorberende verbindingen (ftalaten, PBDE's, AP's en APnEO's met korte ethoxyketens en een kleine hoeveelheid geadsorbeerde hormonen). De nog op de fijne zwevende stof in het effluent overgebleven goed adsorberende hormoonverstoorders worden hierna verwijderd met zandfiltratie of ultrafiltratie, terwijl de nog overgebleven beter oplosbare en/of meer persistente verbindingen (zoals sommige hormonen en APnEO's met lange ethoxyketens) met actieve kool verwijderd worden. Doordat veel gesuspendeerd materiaal reeds met de zandfiltratie of ultrafiltratie verwijderd wordt, hoeft het nageschakelde actiefkoolfilter minder vaak geregenereerd te worden. De hier beschreven opties sluiten andere mogelijkheden (behandeld in Hoofdstuk 5) echter niet uit.

#### **HANDWENKEN BIJ VERDER ONDERZOEK**

- Het is vaak lastig om de bestaande literatuur goed te interpreteren, onder andere doordat de RWZI's en de monsternamemethoden niet of onvolledig worden beschreven. Daarom is het van belang bij de verslaglegging van vervolgonderzoek dat hier extra aandacht aan besteed wordt. Met name de procesconfiguratie, de aard van de zuivering (huishoudelijk of industrieel), het aantal inwoner equivalenten, de hydraulische verblijftijd (HVT), de slib retentietijd (SRT) en de watertemperatuur zijn belangrijke parameters bij de beschrijving van een RWZI.

- Daarnaast is de frequentie of de manier van monsternamen en de analysemethode belangrijk. Wat betreft monsternamen kan met name gedacht worden aan bijvoorbeeld meerdere 24-uurs (debietproportionele) monsters gespreid over de tijd in plaats van een eenmalige bemonstering. Bij de keuze van de analysemethoden, zowel biologisch als chemisch, is het van belang technieken te gebruiken die onder andere een voldoende lage detectielimiet hebben en goed reproduceerbaar zijn.
- Bij de analytische bepaling van de hormoonconcentraties is in de Nederlandse studies rekening gehouden met geglycuronideerde verbindingen, maar onbekend is of dit bij de buitenlandse onderzoeken ook is gebeurd. Of de monsters voor het meten ook gesulfoneerd zijn of dat de gesulfoneerde vormen van de hormonen meegemeten worden, is niet bekend. In het vervolg moet bij het meten van concentraties van endocriene stoffen rekening gehouden worden met zowel geglycuronideerde als gesulfoneerde verbindingen. Aan te bevelen is om bij vervolgonderzoek naast de meest bekende endocriene stoffen ook de concentraties van hun metabolieten te meten, met name de metabolieten die eveneens een hormoonverstorende werking hebben.

# 9

## LITERATUUR

- Ahel, M., W. Giger & M. Koch (1994). Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment – I. occurrence and transformation in sewage treatment. *Wat. Res.* 28(5): 1131-1142.
- Ahel, M., E. Molnar, S.Ibric & W. Giger (2000). Estrogenic metabolites of alkylphenol polyethoxylates in secondary sewage effluents and rivers. *Wat. Sci. Techn.* 42(7-8): 15-22.
- Alcock, R.E., A.Sweetman & K.C. Jones (1999). Assessment of organic contaminants fate in waste water treatment plants – I: Selected compounds and physicochemical properties. *Chemosphere* 38(10): 2247-2262.
- Bakker, L. (2002). Uitvoeringsdocument onkruidbestrijding verhard oppervlak. FWVO-nota nr. 02.03, Rijkswaterstaat, Functionele Werkgroep Verontreiniging oppervlaktewateren & Directie Zuid-Holland.
- Ball, H.A., M. Reinhard & P.L. McCarty (1989). Biotransformation of halogenated and nonhalogenated octylphenol polyethoxylate residues under aerobic and anaerobic conditions. *Env. Sci. Tech.* 23(8): 951-961.
- Baronti, C., R. Curini, G. d'Ascenzo, A. di Corcia, A. Gentili & R. Amperi (2000). Monitoring natural en synthetic estrogens at activated sludge sewage treatment plants and in a receiving river water. *Env. Sci. Tech.* 34(24): 5059-5066.
- Bates, A. Overview of UK research and treatment technologies (2000). In: Endocrine disruptors and pharmaceutical active compounds in drinking water workshop, Center for health effects of environmental contamination, Chicago, IL, USA.
- Belfroid, A.C., A.J. Murk, P. de Voogt, A.J. Schäfer, G.B.J. Rijs & A.D. Vethaak (1999a). Hormoonontregelaars in water. Oriënterende studie naar de aanwezigheid van oestrogeen-actieve stoffen in watersystemen en afvalwater in Nederland. RIZA/RIKZ-rapport nr. 99.007/99.024. Lelystad/Den Haag, 1999.
- Belfroid, A.C., A. van der Horst, A.D. Vethaak, A.J. Schäfer, G.B.J. Rijs, J. Wegener & W.P. Cofino (1999b). Analysis and occurrence of estrogenic hormones and their glucuronides in surface water and waste water in The Netherlands. *Sci. Total Env.* 225: 101-108.
- BKH/TNO (2000). Towards the establishment of a priority list of substances for further evaluation of their role in endocrine disruption. Preparation of a candidate list of substances as a basis for priority setting. Final report. BKH Consulting Engineers/TNO Nutrition and Food Research, Delft/Zeist.
- Boer, J. de, P.G. Wester. A. van der Horst & P.E.G. Leonards (2003). Polybrominated diphenyl ethers in influents, suspended particulate matter, sediments, sewage treatment plant and effluents and biota from the Netherlands. *Environmental Pollution* 122(1): 63-74.
- Bolz, U., B. Kuch, J.W. Metzger & W. Körner (2002). Eintrag/Austrag-Bilanzierung der estrogenen Gesamtaktivität in Kläranlagen mit unterschiedlicher technischer Ausstattung mittels eines Bioassay. *Vom Wasser* 98: 81-90.
- Brauch, H.-J., F. Sacher, B. Haist-Gulde & P. Marcus (2003). Removal of EDC in drinking water by activated carbon filtration. In: IWA Leading conference Drinking water & wastewater treatment technologies, programme & abstracts, Noordwijk/Amsterdam, 26-28 mei: 27.
- Byrns, G. (2001). The fate of xenobiotic organic compounds in wastewater treatment plants. *Wat. Res.* 35(10): 2523-2533.
- Canton J.H., J.B.H.J. Linders, R. Luttik, B.J.W.G. Mensink, E. Panman, E.J. van de Plassche, P.M. Sparenburg & J. Tuinstra (1991). Catch-up operation on old pesticides. Rapport nr. 678801002, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM), Bilthoven.
- Chang, S., T.D. Waite, A.I. Schäfer & A.G. Fane (2002). Adsorption of trace steroid estrogens to hydrofobic hollow fibre membranes. *Desalination* 146: 381-386.
- Cheng, H.F., S.Y. Chen & J.G. Lin (2000) Biodegradation and bioconversion - Biodegradation of di-(2-ethylhexyl) phthalate in sewage sludge. *Wat. Sci. Tech.* 41 (12): 1-6.
- D'Ascenzo, G., A. Gentili, R. Mancini, R. Mastropasqua, M. Nazzari & R. Samperi (2003). Fate of estrogen conjugates in municipal sewage transport and treatment facilities. *Sci. Total. Env.* 302: 199-209.

- Desbrow, C., E.J. Routledge, G.C. Brighty, J.P. Sumpter & M. Waldock (1998). Identification of estrogenic chemicals in STW effluent. 1. Chemical fractionating and in vitro biological screening. *Env. Sci. Technol.* 32(11): 1549-1558.
- Di Corcia, A., R. Cavallo, C. Crescenzi & M. Nazzari (2000). Occurrence and abundance of dicarboxylated metabolites of nonylphenol polyethoxylate surfactants in treated sewages. *Environ. Sci. Technol.* 34(18): 3914-3919.
- Ejlertsson, J., M.L. Nilsson, H. Kylin, Å. Bergman, L. Karlson, M. Öquist & B.H. Svensson (1999). Anaerobic degradation of nonylphenol mono- and diethoxylates in digester sludge, landfilled municipal solid waste, and landfilled sludge. *Env. Sci. Tech.* 33(2): 301-306.
- ENDS (2002). Regulating oestrogens: effluent controls on the horizon. ENDS Report 327, April 2002: 24-28.
- EA (2003). Proposed predicted-no-effect-concentrations (PNECs) for natural and synthetic steroid oestrogens in surface waters. Report no. P2-T04/1/TR, Environment Agency (EA), UK. (gegevens uit 'summary' op <http://www.eareports.com>).
- Fausser, P., J. Vikeløe, P.B. Sørensen & L. Carlsen (2003). Phthalates, nonylphenols and LAS in an alternately operated wastewater treatment plant - fate modelling based on measured concentrations in wastewater and sludge. *Wat. Res.* 37: 1288-1295.
- Fawell, J.K., D. Sheahan, H.A. James, M. Hurst & S. Scott (2001). Oestrogens and oestrogenic activity in raw and treated water in severn trent water. *Wat. Res.* 35(5): 1240-1244.
- Flamink, C.M.L. (2002). Verwijdering van (xeno)oestrogenen uit afvalwater. MSc. Thesis. Sectie Gezondheidstechniek, TU Delft.
- Fromme, H., T. Kuchler, T. Otto, K. Pilz, J. Müller & A. Wenzel (2002). Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment. *Wat. Res.* 36: 1429-1438.
- Fuerhacker, M., A. Dürauer & A. Jungbauer (2001). Adsorption isotherms of 17 $\beta$ -ethinyloestradiol on granular activated carbon (GAC). *Chemosphere* 44: 1573-1579.
- Fujita, M., M. Ike, K. Mori, H. Kaku, Y. Sakaguchi, M. Asano, H. Maki & T. Nishihara (2000). Behaviour of nonylphenol ethoxylates in sewage treatment plants in Japan - biotransformation and ecotoxicity. *Wat. Sci. Tech.* 42(7): 23-30.
- Fürhacker, M., A. Breidhofer & A. Jungbauer (1999). 17 $\beta$ -estradiol: behaviour during waste water analysis. *Chemosphere* 39(11): 1903-1909.
- Gallenkemper, M., F. Salehi, S. Lyko, T. Wintgens & T. Melin (2003) Retention and transport of endocrine disrupters by nanofiltration membranes. In: IWA Leading conference Drinking water & wastewater treatment technologies, programme & abstracts, Noordwijk/Amsterdam, 26-28 mei: 119-120.
- Gentili, A., D. Perret, S. Marchese, R. Mastropasqua, R. Curini & A. Di Corcia (2002). Analysis of Free Estrogens and their Conjugates in Sewage and River Waters by Solid-Phase Extraction then Liquid Chromatography-Electrospray-Tandem Mass Spectrometry. *Chromatographia* 56 (1-2): 25-32.
- Gezondheidsraad (1999). Hormoonontregelaars in ecosystemen. Rapport nr. 1999/3, Gezondheidsraad, Den Haag.
- Groshart C.P., W.B.A. Wassenberg & R.W.P.M. Laane (2000). Chemical study on brominated flame retardants. Rapport nr. 2000.017, Rijksinstituut voor Kust en Zee (RIKZ), Den Haag.
- Groshart C.P., P.C. Okkerman, W.B.A. Wassenberg & A.M.C.M. Pijnenburg (2001). Chemical study on alkylphenols. Rapport nr. 2001.029, Rijksinstituut voor Kust en Zee (RIKZ), Den Haag.
- Gunten, U. von, M. Huber, T. Ternes & A. Ried (2003). Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of drinking water and wastewater. In: IWA Leading conference Drinking water & wastewater treatment technologies, programme & abstracts, Noordwijk/Amsterdam, 26-28 mei: 82-83.
- Hesseløe, M., D. Jensen, K. Skals, T. Olesen, P. Moldrup, P. Roslev, G. Krog Mortensen & K. Hendriksen (2001). Degradation of 4-nonylphenol in homogeneous mixtures of soil and sewage sludge. *Env. Sci. Tech.* 35: 3695-3700.
- Huang, C.-H. & D.L. Sedlak (2001). Analysis of estrogenic hormones in municipal wastewater effluent and surface water using enzyme-linked immunosorbent assay and gas chromatography/tandem mass spectrometry. *Env. Tox. Chem.* 20(1): 133-139.
- Ijpelaar, G.F., E.F. Beerendonk & W.G. Siegers (2003). EDC's in water: a quick scan of the removal efficiency of practical water treatment processes. In: IWA Leading conference Drinking water & wastewater treatment technologies, programme & abstracts, Noordwijk/Amsterdam, 26-28 mei: 28.

- Jensen, R.L. & A.I. Schäfer (2001). Adsorption of estrone and 17 $\beta$ -oestradiol by particulates – activated sludge, bentonite, hematite and cellulose. In: A.I. Schäfer, P. Sherman, T.D. Waite (eds.). Recent advantages in water recycling technologies, workshop proceedings, Brisbane, Australia November 26: 93-102.
- Jianlong, W., L. Ping & Q. Yi (1996). Biodegradation of phthalic acid esters by acclimated activated sludge. *Environment International* 22(6): 737-741.
- Johnson, A.C., A. Belfroid & A. Di Corcia (2000a). Estimating steroid oestrogen inputs into activated sludge treatment works and observation on their removal from the effluent. *Sci. Total Env.* 256:163-173.
- Johnson, A.C. & J.P. Sumpter (2001). Removal of endocrine-disrupting chemicals in activated sludge treatment works. *Env. Sci. Tech.* 35(24): 4697-4703.
- Junesson, C., O.P. Ward & A. Singh (2002). Biodegradation of dimethyl phthalate with high removal rates in a packed-bed reactor. *J. Microbiol. & Biotechn.* 18: 7-10.
- Jürgens, M.D., K.I.E. Holthaus, A.C. Johnson, J.J.L. Smith, M. Hetheridge & R.J. Williams (2002). The potential for estradiol and ethinylestradiol degradation in English rivers. *Env. Tox. Chem.* 21(3): 480-488.
- Kiso, Y., T. Kon, T. Kitao & K. Nishimura (2001). Rejection properties of alkyl phthalates with nanofiltration membranes. *J. of Membrane Science* 182: 205-214.
- Kirk, L.A., C.R. Tyler, C.M. Lye & J.P. Sumpter (2002). Changes in estrogenic and androgenic activities at different stage of treatment in wastewater treatment works. *Environmental Toxicology and Chemistry* 21(5): 972-979.
- Kobuke, Y. H. Tanaka & Y. Magara (2003). Research in Japan: Nationwide and regional river monitoring studies as well as bioassays and treatment of EDs in Waterworks. In: B.N. Jacobsen & A.I. Schäfer (eds.). IWA world water congress Melbourne 2002, workshop endocrine disruptors proceedings, Melbourne, Australia April 9: 52-63.
- Kolpin, D.W., E.T. Furlong, M.T. Meyer, E.M. Thurman, S.D. Zaugg, L.B. Barber & H.T. Buxton (2002). Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: a national reconnaissance. *Env. Tox. Chem.* 36: 1202-1211.
- Körner, W., U. Bolz, W. Süßmuth, G. Hiller, W. Schuller, V. Hanf & H. Hagenmaier (2000): Input/output balance of estrogenic active compounds in a major municipal sewage plant in Germany. *Chemosphere* 40: 1131-1142.
- Lai, K.M., K.L. Johnson, M.D. Scrimshaw & J.N. Lester (2000). Binding of waterborne steroid estrogens to solid phases in river and estuarine systems. *Environ. Sci. Technol.* 34(18): 3890-3894.
- Langford, K.H. & J.N. Lester (2002). Fate and behaviour of endocrine disrupters in wastewater treatment processes. In: Birket J.W. & J.N. Lester (eds). *Endocrine disrupters in wastewater and sludge treatment processes*. IWA Publishing, UK, 103-143 p.
- Layton, A.C., B.W. Gregory, J.R. Seward, T.W. Schultz & G.S. Saylor (2000). Mineralization of steroidal hormones by biosolids in wastewater treatment systems in Tennessee U.S.A.. *Environ. Sci. Technol.* 34(18): 3925-3931.
- Lee, H.-B. & T.E. Peart (1995). Determination of 4-nonylphenol in effluents and sludge from sewage treatment plants. *Anal. Chem* 67: 1976-1980.
- Lee, H.-B., T.E. Peart, D.T. Bennie & R.J. Maguire (1997). Determination of nonylphenol polyethoxylates and their carboxylic acid metabolites in sewage treatment plant sludge by supercritical carbon dioxide extraction. *J. Chromatography A.* 785: 385-394.
- Lee, H.B. & D. Liu (2002). Degradation of 17 $\beta$ -estradiol and its metabolites by sewage bacteria. *Wat. Soil Air Poll.* 134: 353-368.
- Link, A., P. Spengler & J.W. Metzger (2002). Formation of 4-Nonylphenoxy Acetic (NPIEC) from 4-Nonylphenol Polyethoxylates (NPnEO) in Wastewater - One Line-Coupling of an Activated Sludge Batch Reactor with HPLC-MS-MS. *Vom Wasser* 98: 13-28.
- Madsen, T., H.B. Ramussen & L. Nilsson (1995). Anaerobic biodegradation potentials in digested sludge, a freshwater swamp and a marine sediment. *Chemosphere* 31(10): 4243-4258.
- Martinen, S.K., R.H. Kettunen, K.M. Sormunen & J.A. Rintala (2003). Removal of bis(2-ethylhexyl)phthalate at a sewage treatment plant. *Wat. Res.* 37: 1385-1393.
- Matsui, S., H. Takigami, T. Matsuda, N. Taniguchi, J. Adachi, H. Kawami & Y. Shimizu (2000). Estrogen and estrogen mimics contamination in water and the role of sewage treatment. *Water Science and Technology* 42(12): 173-179.
- Metcalf & Eddy (2003). *Wastewater engineering, treatment and reuse*. International edition, McGraw-Hill Companies, Inc., New York. 1819 p.
- Murk, A.J., J. Legler, M.M.H. van Lipzig, J.H.N. Meerman, A.C. Belfroid, A. Spenkeliink, B. van der Burg, G.B.J. Rijs & D. Vethaak (2002). Detection of estrogenic potency in

- wastewater and surface water with three in vitro bioassays. *Environmental Toxicology and Chemistry* 21(1): 16-23.
- Onda, K., S.-Y. Yang, A. Mlya & T. Tanaka (2002). Evaluation of estrogen-like activity on sewage treatment processes using recombinant yeast. *Water Science and Technology* 46(11-12): 367-373.
- Nasu, M., M. Goto, H. Kato, Y. Oshima & H. Tanaka (2001). Study on endocrine disrupting chemicals in wastewater treatment plants. *Wat. Sci. Tech.* 43(2): 101-108.
- Nghiem, L.D., A.I. Schäfer & T.D. Waite (2001). Removal of natural hormones using nanofiltration and reverse osmosis membranes. In: A.I. Schäfer, P. Sherman, T.D. Waite (eds.). *Recent advantages in water recycling technologies, workshop proceedings, Brisbane, Australië, 26 november*: 65-80.
- Nghiem, L.D., A.I. Schäfer & T.D. Waite (2002). Adsorption of estrone on nanofiltration and reverse osmosis membranes in water and wastewater treatment. *Wat. Sci. Tech.* 46(4-5): 265-272.
- Öberg, K., K. Warman & T. Öberg (2002). Distribution and levels of brominated flame retardants in sewage sludge. *Chemosphere* 48: 805-809.
- Ong, P.E.A., S. Chang, T.D. Waite, A.I. Schäfer & A.G. Fane (2001). Removal of contaminants using coagulation, PAC and microfiltration hybrid processes. In: A.I. Schäfer, P. Sherman, T.D. Waite (eds.). *Recent advantages in water recycling technologies, workshop proceedings, Brisbane, Australia November 26*: 55-64.
- Okkerman P.C., C.P. Groshart & A.M.C.M. Pijnenburg (2001). Chemical study on estrogens. Rapport nr. 2001.028, Rijksinstituut voor Kust en Zee (RIKZ), Den Haag.
- Paune, F., J. Caixach, I. Espadaler, J. Om & J. Rivera (1998). Assessment on the removal of organic chemicals from raw and drinking water at a Llobregat river water works plant using GAC. *Wat. Res.* 32(11): 3313-3324.
- Petrovic, M., A. Diaz, F. Ventura & D. Barceló (2001). Simultaneous determination of halogenated derivatives of alkylphenol ethoxylates and their metabolites in sludges, river sediments, and surface, drinking, and wastewaters by liquid chromatography-mass spectrometry. *Anal. Chem.* 73:5886-5895.
- Pickering A.D. (2002). Community Programme of Research on Environmental Hormones and Endocrine Disruptors (COMPREHEND). Subject: Programme Environment and Climate 1994-1998, Topic 2.2.1.2. Contract No. ENV4-CT98-0798. Final Report, Centre for Ecology & Hydrology, Natural Environment Research Council, Ambleside, Cumbria, Groot-Brittannië.
- Rogers, H.R. (1996). Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges. *Sci. Total. Env.* 185:3-26.
- Routledge, E.J. & J.P. Sumpter (1996). Estrogenic activity of surfactants and some of their degrading products assessed using a recombinant yeast screen. *Env. Tox. Chem.* 15(3): 241-248.
- Schäfer, A.I. & T.D. Waite (2002). Removal of endocrine disruptors in advanced treatment, the Australian approach. In: B.N. Jacobsen & A.I. Schäfer (eds.). *IWA world water congress Melbourne 2002, workshop endocrine disruptors proceedings, Melbourne, Australia April 9*: 37-51.
- Schäfer, A.I., L.D. Nghiem & T.D. Waite (2003). Removal of the natural hormone estrone from aqueous solutions using nanofiltration and reverse osmosis. *Environ. Sci. Technol.* 37: 182-188.
- Schiewer, S., K. Meuser & T. Wintgens (2001). Process aspects of the behaviour of endocrine disruptors in sewage treatment plants. *Wasser & Boden* 53(1-2): 10-15.
- Schullerer, S., P. Spengler & J.W. Metzger (2002). Influence of the different water treatment steps in sewage plant technology on the concentration of estrogens in sewage. *Vom Wasser* 98: 65-80.
- Scrimshaw, M.D. & J.N. Lester (2002). Fate and behaviour of endocrine disruptors in sludge treatment and disposal. In: Birket J.W. & J.N. Lester (eds). *Endocrine disruptors in wastewater and sludge treatment processes*. IWA Publishing, UK, 145-176.
- Shao, B., J. Hu & M. Yang (2003). Nonylphenol ethoxylates and their biodegradation intermediates in water and sludge of a sewage treatment plant. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 70: 527-532.
- Shelton, D.R., S.A. Boyd & J.M. Tiedje (1984). Anaerobic biodegradation of phthalic acid esters in sludge. *Environ. Sci. Technol.* 18:93-97.
- Solé, M., M.J. Lopez de Alda, M. Castillo, C. Porte, K. Ladegaard-Petersen & D. Barceló (2000). Estrogenicity determination in sewage waters from the catalonian area (NE Spain). *Environ. Sci. Technol.* 34: 5076-5083.

- Spengler P. Körner & J.W. Metzger (2001). Substances with estrogenic activity in effluents of sewage treatment plants in southwestern Germany. 1. Chemical analysis.
- Staples, C.A., D.R. Peterson, T.F. Parkerton & W.J. Adams (1997). The environmental fate of phthalate esters: a literature review. *Chemosphere* 35(4): 667-749.
- STOWA (2003). Review oestrogenen en geneesmiddelen in het milieu. Stand van zaken en kennislacunes. Rapport nr. 2003-09. Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer (STOWA), Utrecht.
- Tanaka, H. Y.Yakou, A. Takahashi, T. Higashitani & K.Komori (2001). Comparison between estrogenicities estimated from DNA recombinant yeast assay and from chemical analyses of endocrine disruptors during sewage treatment. *Water Science and Technology* 43(2): 125-132.
- Tanghe, T., G. Devriessse & W. Verstraete (1998). Nonylphenol degradation in lab scale activated sludge units is temperature dependent. *Wat. Res.* 32(10): 2889-2896.
- Tanghe, T. & W. Verstraete (2001). Adsorption of nonylphenol onto granular activated carbon. *Wat. Air Soil Poll* 131: 61-72.
- Ternes, T.A., M. Stumpf, J. Mueller, K. Haberer, R.-D. Wilken & M. Servos (1999a). Behaviour and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants – I. Investigations in Germany, Canada en Brazil. *Sci. Total Env.* 225: 81-90.
- Ternes, T.A., P. Kreckel & J. Mueller (1999b). Behaviour and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants – II. Aerobic batch experiments with activated sludge. *Sci. Total Env.* 225: 91-99.
- UKWIR (2002). Endocrine disrupting chemicals in wastewater: a review of occurrence and removal. Report ref. No. 02/TX/04/5. UK Water Industry Research Limited, London, UK: 97 p.
- Vethaak, A.D., G.B.J. Rijs, S.M. Schrap, H. Ruiten, A. Gerritsen & J. Lahr (2002). Estrogens and xeno-estrogens in the aquatic environment of the Netherlands. Occurrence, Potency and Biological Effects. Rapport nr. 2002.00, Rijksinstituut voor Integraal Waterbeheer en Afvalwaterbehandeling (RIZA), Lelystad, en Rijksintituut voor Kust en Zee (RIKZ), Den Haag.
- Wintgens, T. & T. Melin (2001). Removing endocrine-disrupting compounds from wastewater. *Membrane Technology* 138: 11-12.
- Wintgens, T., M. Gallenkemper & T. Melin (2002). Endocrine disrupter removal from wastewater using membrane bioreactor and nanofiltration technology. *Desalination* 146: 387-391.





# BIJLAGEN



# BIJLAGE 1

**SCHEMATISCHE WEERGAVE VAN DE LITERATUURRECHERCHE IN PICARTA.**

**Literatuurrecherche in PiCarta (via bibliotheek UvA)**

*Stoffen*

\*estradiol OR \*estrone OR mestranol OR \*testosterone OR \*estriol OR steroid\*

phthal\* OR 'DEHP' OR 'DEP' OR 'BBP' OR 'DMP' OR 'DOP' OR 'DBP' OR 'DCHP' OR 'DMPP'

\*nonylphenol\* OR \*octylphenol\* OR \*alkylphenol\*

brominated flame retardants' OR 'flame retardants' OR \*brominated diphenyl\* OR 'PBDE'

Vinchlorzolin OR Maneb OR Thiram OR Zineb OR Linuron OR Amitrol (*ten tijde van de search waren nog niet alle bestrijdingsmiddelen afgevallen*)

endocrine disrupt\* OR hormone\* OR \*estrogen\* OR androgen\* OR 'thyroid' OR 'pituitary'

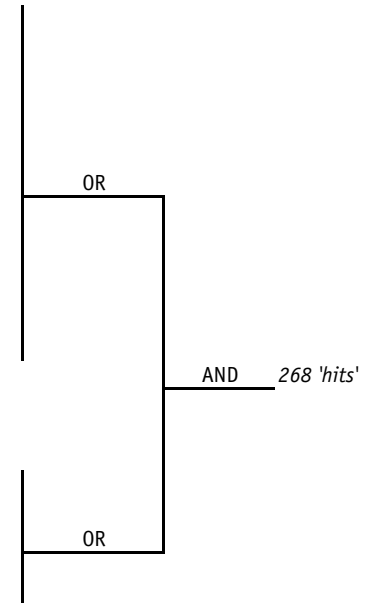
glucuronid\*

*Processen*

effluent OR influent OR sewage\* OR wastewater OR 'waste water' OR sludge OR 'STP' OR 'STW' OR 'SWTP'

(waste OR water) AND (treatment OR removal OR breakdown OR biodegradation)

MBR' OR 'membrane bioreactor' OR 'reverse osmosis' OR nanofilt\* OR microfilt\* OR ozon\* OR 'activated carbon' OR 'GAC' OR 'PAC' OR sand fil\* OR 'UV'



# BIJLAGE 2

**SELECTIE VAN HORMOONVERSTORENDE STOFFEN VOOR DE LITERATUURSCAN.**

**Selectie van stoffen ten behoeve van de literatuurscan**

Stof(fen)	Gebruik	Effect op ...	Europese Unie (1)			Gezondheidsraad klasse (2)	Stof uit LOES? (3)	In database CTB? (4)	Gemeten in effluënten WS Fryslân? (5)	Geselecteerd? (ja/nee)	Motivatie keuze (6)
			categorie ecologisch	categorie humaan	oordeel bezorgdheid						
<b>Bestrijdingsmiddelen</b>											
Chlooranen	insecticiden	voortplanting/voortplantingsorganen	2	1	hoog	1			nee	'oude' bestrijdingsmiddelen	
Mirex	insecticide/brandvertrager	voortplanting/voortplantingsorganen	2	1	hoog	4			nee	'oud' bestrijdingsmiddel	
Toxafeen	insecticide	voortplanting/voortplantingsorganen	2	1	hoog	1			nee	'oud' bestrijdingsmiddel	
DDT's	insecticiden	voortplanting/voortplantingsorganen	1	1/2	hoog	1			nee	'oude' bestrijdingsmiddelen	
Lindaan (gamma-HCH)	insecticide	voortplanting/voortplantingsorganen	2	1	hoog	1	ja	lager dan detectielimiet	nee	geen toepassingen meer toegelaten	
Kepoon (chlordecoon)	fungicide	voortplanting/voortplantingsorganen	1	1	hoog	2			nee	'oud' bestrijdingsmiddel	
Vinchlorolin	fungicide	voortplanting/voortplantingsorganen	3	1	hoog	2	ja	sporadisch tot 0,33 µg/L	nee	door RWS niet genoemd voor verharde oppervlakten	
Maneb	fungicide	voortplanting/voortplantingsorganen	3	1	hoog	3	ja		nee	door RWS niet genoemd voor verharde oppervlakten	
Metam Natrium	fungicide/nematicide/herbicide	hypofyse	3	1	hoog	3?			nee	'oud' bestrijdingsmiddel	
Thiram	fungicide/antifouling/houtconservering	schildklier/schildklierhormonen	3	1	hoog		ja		nee	door RWS niet genoemd voor verharde oppervlakten	
Zineb	fungicide/antifouling/houtconservering	schildklier/schildklierhormonen	3	1	hoog	4	ja		nee	door RWS niet genoemd voor verharde oppervlakten	
Hexachloorbenzeen	fungicide	voortplanting/voortplantingsorganen	3	1	hoog	4			nee	'oud' bestrijdingsmiddel	
Linuron	herbicide	voortplanting/voortplantingsorganen	3	1	hoog	4	ja	sporadisch tot 1,7 µg/L	nee	door RWS niet genoemd voor verharde oppervlakten	
Amitrol	herbicide	schildklier/schildklierhormonen	3	1	hoog	4	ja		ja	door RWS genoemd voor verharde oppervlakten	
Atrazin	herbicide	voortplanting/voortplantingsorganen	2	1	hoog	2	ja	sporadisch tot 1 µg/L	nee	geen toepassingen meer toegelaten	
Acetochloor	herbicide	schildklier/schildklierhormonen	3	1	hoog				nee	'oud' bestrijdingsmiddel	
Alachloor	herbicide	schildklier/schildklierhormonen	2	1	hoog	4		lager dan detectielimiet	nee	'oud' bestrijdingsmiddel	
Nitrofen	herbicide	schildklier/schildklierhormonen	3	1	hoog	4			nee	'oud' bestrijdingsmiddel	
Organotin verbindingen	fungiciden/molluscicide/antifouling	voortplanting/voortplantingsorganen	1	2/3	hoog	1			nee	geen toepassingen meer toegelaten	
<b>Industriële &amp; huishoudelijke chemicaliën</b>											
Tetrabutyltin	productie andere organotins	voortplanting/voortplantingsorganen	1	2	laag				nee	niet meer geproduceerd?	
Bisfenol-A	kunstthars	voortplanting/voortplantingsorganen	1	1	hoog	2	ja		nee	alleen in industr. effluent aangetoond	
4-terf -octylfenol	productie detergenten/spermicide	voortplanting/voortplantingsorganen	1	1	middelmatig	1			ja	in in-/effluënten aangetoond	
Nonylfenol	productie detergenten/spermicide	voortplanting/voortplantingsorganen	1	1	middelmatig	1	ja		ja	in in-/effluënten aangetoond	
Octylfenoethoxylaten	detergenten	voortplanting/voortplantingsorganen					ja		ja	in in-/effluënten aangetoond	
Nonylfenoethoxylaten	detergenten	voortplanting/voortplantingsorganen					ja		ja	in in-/effluënten aangetoond	
Bytylbenzylftalaat (BBP)	weekmaker	voortplanting/voortplantingsorganen	3	1	hoog	3	ja		ja	in in-/effluënten aangetoond	
Di-(2-ethylhexyl)ftalaat (DEHP)	weekmaker	voortplanting/voortplantingsorganen	3	1	hoog	3	ja		ja	in in-/effluënten aangetoond	
Di-n-butylftalaat (DBP)	weekmaker	voortplanting/voortplantingsorganen	3	1	hoog	3	ja		ja	in in-/effluënten aangetoond	
Diethylftalaat (DEP)	weekmaker	voortplanting/voortplantingsorganen?					ja		ja	in in-/effluënten aangetoond	
Dimethylpropylftalaat (DMPP)	weekmaker	voortplanting/voortplantingsorganen?					ja		ja	in in-/effluënten aangetoond	
Dipropylftalaat (DPP)	weekmaker	voortplanting/voortplantingsorganen?					ja		ja	lage concs. in influent	
Dicyclohexylftalaat (DCHP)	weekmaker	voortplanting/voortplantingsorganen?					ja		ja	lage concs. in influent	
Di-n-octylftalaat (DOP)	weekmaker	voortplanting/voortplantingsorganen?	3	1	hoog		ja		ja	lage concs. in influent	
Dimethylftalaat (DMP)	weekmaker	voortplanting/voortplantingsorganen?					ja		ja	lage concs. in influent	
PCB's	weekmakers/isolatoren	voortplanting & schildklier		1	hoog				nee	al veel bestudeerd	
Dioxinen/dibenzofuranen	verbrandingsproducten	voortplanting & schildklier		1	hoog				nee	waarschijnlijk geen route via rwi's	
PBB's	brandvertragers	voortplanting & schildklier		1	hoog	2	ja		nee	nauwelijks in in-/effluënten aangetoond	
PBDE's	brandvertragers	schildklier & mogelijk voortplanting				2	ja		ja	in in-/effluënten rwi's aangetoond	
3,4-Dichlooraniline	industr. tussenprod./metab. linuron	voortplanting/voortplantingsorganen	1	2	hoog				nee	waarschijnlijk alleen in industr. effluent	
4-Nitrotolueen	industriel tussenproduct	voortplanting/voortplantingsorganen	3	1	laag				nee	waarschijnlijk alleen in industr. effluent	
Styreen	industr. tussenprod./smaakstof	voortplanting & hypofyse	3	1	hoog	4			nee	waarschijnlijk alleen in industr. effluent	
Resorcinol	industriel tussenproduct	schildklier/schildklierhormonen	3	1	hoog				nee	waarschijnlijk alleen in industr. effluent	
<b>Natuurlijke hormonen</b>											
17-beta-oestradiol (E2)	natuurlijk vrouwelijk hormoon	voortplanting/voortplantingsorganen					ja		ja	in in-/effluënten aangetoond	
17-alfa-oestradiol (E2)	natuurlijk vrouwelijk hormoon	voortplanting/voortplantingsorganen					ja		ja	in in-/effluënten aangetoond	
oestron (E1)	natuurlijk vrouwelijk hormoon	voortplanting/voortplantingsorganen					ja		ja	in in-/effluënten aangetoond	
oestriol (E3)	natuurlijk vrouwelijk hormoon	voortplanting/voortplantingsorganen							ja	aanverwante stof	

16-alfa-hydroxyoestron e.a.	natuurlijk vrouwelijk hormoon	voortplanting/voortplantingsorganen	<input type="checkbox"/> ja	metabolieten
testosteron	natuurlijk mannelijk hormoon	voortplanting/voortplantingsorganen	<input type="checkbox"/> ja	interessante 'nieuwe' stof
dihydrotestosteron	natuurlijk mannelijk hormoon	voortplanting/voortplantingsorganen	<input type="checkbox"/> ja	interessante 'nieuwe' stof
11-ketotestosteron	natuurlijk mannelijk hormoon	voortplanting/voortplantingsorganen	<input type="checkbox"/> ja	interessante 'nieuwe' stof
fyto-oestrogenen	oestrogene stoffen uit planten	voortplanting/voortplantingsorganen	<input checked="" type="checkbox"/> nee	niet belangrijk geacht voor rwz's
<b>Synthetische hormonen</b>				
17-alfa-ethynyl-oestradiol	synthetisch vrouwelijk hormoon (de 'pil')	voortplanting/voortplantingsorganen	<input type="checkbox"/> ja	in in-/effluënten aangetoond
<b>Geneesmiddelen</b>				
tamoxifen	middel tegen kanker	voortplanting/voortplantingsorganen	<input checked="" type="checkbox"/> nee	niet belangrijk geacht voor rwz's

(1) BKH/TNO (2003):

- Categorie 1 = hormoonregeling in tenminste één studie
- Categorie 2 = potentiële hormoonontregelaar
- Categorie 3 = geen wetenschappelijke basis voor hormoonontregeling
- Klasse 1 = hormoonontregelaars in Nederland
- Klasse 2 = potentiële hormoonontregelaars in Nederland
- Klasse 3 = van hormoonontregeling verdachte stoffen in Nederland
- Klasse 4 = onvoldoende gegevens

- (3) Stoffen gemeten/bestudeerd tijdens het Landelijk Onderzoek oEstrogene Stoffen (LOES; Verhaar et al., 2002)
- (4) Database van Colleges voor de Toelating van Bestrijdingsmiddelen (CTB) [www.CTB-Wageningen.nl](http://www.CTB-Wageningen.nl)
- (5) Gegevens van het Wetenschap Fysica ter inzage gegeven aan Aquadense
- (6) Bestrijdingsmiddelen die Rijkswaterstaat (RWS) aanwendt op verharde oppervlakten staan in Bakker (2002)





# BIJLAGE 3

**FYSISCHE EN CHEMISCHE EIGENSCHAPPEN VAN GESELECTEERDE HORMOONVERSTORENDE  
STOFFEN.**

**Overzicht stoffeigenschappen**

Stoffen	CAS nr.	Molecuulgewicht (g/mol)	Oplosbaarheid in water (mg/l)	Dampspanning (Pa)	Henry coefficient atm*m3/mol	log Kow	log Koc
<b>Natuurlijke hormonen</b>							
17-alfa-oestradiol (E2-17alfa)	57-91-0	272	82 (berekend)	1.68*10 <sup>-6</sup>	5.6*10 <sup>-6</sup> - 3.64*10 <sup>-11</sup> (berekend)	4,01	4.2; 20-67
17-beta-oestradiol (E2)	50-28-2	272	3.6; 12.96	1.68*10 <sup>-6</sup>	6.3*10 <sup>-7</sup> - 3.64*10 <sup>-11</sup> (berekend)	3.94-4.01	4.2; 20-67
Oestron (E1)	53-16-7	270	30; 12.42	1.42*10 <sup>-7</sup>	6.2*10 <sup>-7</sup> - 3.8*10 <sup>-10</sup> (25°C)	3.13-3.43	
Oestriol (E3) 16-alfa-hydroxyoestron e.a.			13		2*10 <sup>-11</sup>	2,81	
Testosteron Dihydrotestosteron 11-ketotestosteron	58-22-0	288 290	23.4 (25°C)	2.97*10 <sup>-6</sup> (25°C)	3.53*10 <sup>-9</sup>	3,32	
<b>Synthetische hormonen</b>							
17-alfa-ethynyl-oestradiol	57-63-6	296	4.75 - 4.83; 11.3 (27°C)	3.6*10 <sup>-7</sup>	3.8*10 <sup>-7</sup> - 7.94*10 <sup>-12</sup> (berekend)	3.67-4.15	
Mestranol	72-33-3	310	'zeer slecht'				
<b>Alkyfenol(ethoxylat)en</b>							
Octylfenol	67554-50-1	206	12-12.6	0.21-1	1.6*10 <sup>-4</sup>	4,1	3,42
4-tert-octylfenol	140-66-9; 99561-03-02	206	slecht	4.8*10 <sup>-4</sup> (25°C)	6.9*10 <sup>-6</sup>	3.7 - 5.3	4.26 (geschat)
Octylfenoethoxylaten	9002-93-1	250-4600 (n>40)	10 - hoog (n>40)			4.86 (geschat)	
Nonylfenol	25154-52-3	220	5-11	<1-10; 3.2*10 <sup>-3</sup> (25°C)	(3.1-4.3)*10 <sup>-3</sup>	2.9-6.4	3.73-4.78 (geschat)
4-Nonylfenol	104-40-5; 84852-15-3	220	5-5.4	10	1.6*10 <sup>-6</sup>	3.28-4.48	
Nonylfenoethoxylaten (NPnEO)	26027-38-3	264-4600 (n>40); 308	10 - hoog (n>40)				
NP1EO			3,02		verwaarloosbaar	4.17-4.21	3.5-3.71
NP2EO			3,38		verwaarloosbaar	4.12-4.21	3.41-3.5
NP3EO			5,88			4,20	
NP1EC (carboxylaat)							
NP2EC (carboxylaat)					verwaarloosbaar		3,16

**Ftalaten**

Butylbenzylftalaat (BBP)		312	matig; 2.7		7.61*10-7	4,59	
Di-(2-ethylhexyl)ftalaat (DEHP)		391	slecht; 3*10-3 (20°C) - 1.3 (25°C)	3.4*10-5	1.71*10-5	4.8- 7.9	
Di- <i>n</i> -butylftalaat (DBP)		278	slecht; 8-13		8.83*10-7	4.45-5.38	2,7
Diethylftalaat (DEP)	84-66-2	222	1100		2.66*10-7	2,38	
Dimethylpropylftalaat (DMPP)							
Dipropylftalaat (DPP)	131-18-0	250	108		3.05*10-7	3,63	
Dicyclohexylftalaat (DCHP)	84-61-7						
Di- <i>n</i> -octylftalaat (DOP)	-	391	5*10-4		1.63*10-4	8,06	
Dimethylftalaat (DMP)		194	4200		1.22*10-7	1,61	

**Polybroomdifenylethers (PBDE's)**

2,4,2',4'-tetrabroomdifenylether (BDE 47)	-	486	0,011		1.6*10-4	5.9-6.2	
2,3,4,2',4'-pentabroomdifenylether (BDE 85)		565	2.4*10-3		4.9*10-5	6.5-7.0	
2,4,5,2',4'-pentabroomdifenylether (BDE 99)		565	2.4*10-3		4.9*10-5	6.5-7.0	
2,4,6,2',4'-pentabroomdifenylether (BDE 100)		565	2.4*10-3		4.9*10-5	6.5-7.0	
2,3,4,2',4',5'-hexabroomdifenylether (BDE 138)		644	1.9*10-3		2.3*10-5	6.9-7.9	
2,4,5,2',4',5'-hexabroomdifenylether (BDE 153)		644	1.9*10-3		2.3*10-5	6.9-7.9	
2,3,4,5,6,2',3',4',5',6'-decabroomdifenylether (BDE 209)		959	<1*10-4		3.0*10-7	6.27-9.97	
tetrabroomdifenylether (mengsel)		486	0,011	(250-330)*10-6	1.6*10-4	5.9-6.2	4,97
pentabroomdifenylether (mengsel)	-	565	2.4*10-3	(29-73)*10-6	4.9*10-5	6.5-7.0	5,54
hexabroomdifenylether (mengsel)		644	1.9*10-3	6.9*10-6	2.3*10-5	6.9-7.9	6,09
heptabroomdifenylether (mengsel)		723	1*10-3	1.1*10-6	8.0*10-6	8	6,59
octabroomdifenylether (mengsel)	-	801	5*10-4	1.75*10-7	2.8*10-6	8.4-8.9	7,09
nonabroomdifenylether (mengsel)		880	2*10-4	2.4*10-8	9.1*10-7	9,3	7,63
decabroomdifenylether (mengsel)	-	959	<1*10-4	3*10-9	3.0*10-7	6.3-10	8,18

Geraadpleegde bronnen:

Birkett &amp; Lester (2003)

BKH/TNO (2000)

Groshart *et al.* (2000, 2001)Okkerman *et al.* (2001)Vethaak *et al.* (2002)HSDB-database (<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>)CHEMFINDER (<http://www.chemfinder.com>)



# BIJLAGE 4

**CONCENTRATIES VAN NATUURLIJKE EN SYNTHETISCHE HORMONEN IN DE WATERZUIVERING.**

### Influentconcentratie natuurlijke en synthetische hormonen met metabolieten (ng/L)

Land	Opmerkingen RWZI en monsternamen	EE2	E2	E2-17 $\alpha$	E1	E1-20H	E3	Mestranol	16 $\alpha$ - hydroxy-oestron	Analyse methode	Referentie
DL	1 RWZI Frankfurt/Main; huishoudelijk afvalwater; voor- en nabezinking, aëratietank met P verwijdering (Fe(II)Cl); 312000 i.e.; 6 dagen verzamel monsters	1.3	15		27				14	GC/MS <sup>2</sup>	Ternes <i>et al.</i> , 1999a
DL	1 RWZI Karlsruhe; denitrificatie, nitrificatie en P-verwijdering; 875000 i.e.; monsternamen nov. 2000	55	32		130		85			GC/MS	Schullerer <i>et al.</i> , 2002
IT	6 RWZI's (actief slib); 40000-1200000 i.e.; 12-14 uur HVT; maandelijks bemonsterd gedurende 5 maanden dmv 24 uren verzamel monsters.	0.40-13 3.0 $\pm$ 0.6	4.0-25 12 $\pm$ 5		25-132 52 $\pm$ 22		24-188 80 $\pm$ 48			LC/MS <sup>2</sup>	Baronti <i>et al.</i> , 2000
IT	5 RWZI's (actief slib); momentopname monsters; detectielimiet influent: 0.4-0.5 ng/L	dl-10	dl-17		dl-75		2-120			LC/MS <sup>2</sup>	Johnson <i>et al.</i> , 2000a
IT	1 RWZI in Rome (actief slib); mei 2000.	20	2		100	15	100		27	LC/MS <sup>2</sup>	Gentili <i>et al.</i> , 2002
IT	6 RWZI's; meeste huishoudelijk; geen additionele filterstap aan het einde; 24 uren verzamel monsters 1x per mnd over 3 mnd eind 2001.		11 $\pm$ 8		44 $\pm$ 17		72 $\pm$ 27			LC/ES/MS <sup>2</sup>	D'Ascenzo <i>et al.</i> , 2003
NL	3 RWZI's, huishoudelijk; ieder 2x bemonsterd in okt/dec '97;	dl-8.8	9-48		11-140					GC/MS <sup>2</sup>	Belfroid <i>et al.</i> , 1999; Johnson <i>et al.</i> , 2000a
NL	4 RWZI's, huishoudelijk met max. 25% industrieel; 10 000-750 000 i.e.; 12 3-uren verzamelmonsters mrt/apr 1999	<0.3-5.9 3.2 <sup>a</sup>	17-150 36.2 <sup>a</sup>	<0.7-15 4.9 <sup>a</sup>	20-130 60.5 <sup>a</sup>						Vethaak <i>et al.</i> , 2002
VK	7 RWZI's met verschillende typen behandeling van huishoudelijk afvalwater; 31200-796000 i.e.; monsternamen op 3 verschillende dagen in '95 en '96.									GC/MS	Desbrow <i>et al.</i> , 1998
VK	2 RWZI's; Church Wilne en Strensam	dl	<0.3 - 25		0.8 - 1.8					GC/MS <sup>2</sup>	Fawel <i>et al.</i> , 2001
JP	47 RWZI's in 2000		81 <sup>a</sup>		43 <sup>a</sup>					LC/MS <sup>2</sup>	Kobuke <i>et al.</i> , 2003
JP	27 RWZI's huishoudelijk afvalwater; meeste conventioneel actief slib, sommige met geavanceerde behandeling voor nitraat en fosfor verwijdering. Disinfectie met ozon, UV, en chloor; herfst '98 en winter '99.		20-94 45 <sup>a</sup>							Solid extractie methode ELISA	Nasu <i>et al.</i> , 2001

**Effluentconcentratie natuurlijke en synthetische hormonen met metabolieten (ng/L)**

Land	Opmerkingen RWZI en monstername	EE2	E2	E2-17 $\alpha$	E1	E1-20H	E3	Mestranol	16 $\alpha$ - hydroxy-oestron	Analyse methode	Referentie
DL	16 RWZI's voornamelijk behandeling van huishoudelijk afvalwater (voor- en nabezinking en aëratietank); 2 verschillende monsternames. Detectielimiet: 1 ng/L	1 <sup>a</sup> , 4 <sup>b</sup> , 15 <sup>c</sup>	dl <sup>a</sup> , 2 <sup>b</sup> , 3 <sup>c</sup>		9 <sup>a</sup> , 22 <sup>b</sup> , 70 <sup>c</sup>			dl <sup>a</sup> , 1 <sup>b</sup> , 4 <sup>c</sup>	1 <sup>a</sup> , 4 <sup>b</sup> , 5 <sup>c</sup>	GC/MS <sup>2</sup>	Ternes <i>et al.</i> , 1999a
DL	18 RWZI's; meeste huishoudelijk met actiefslibproces, nitrificatie en fosfaat verwijdering; 10000-1000000 i.e.; '98-'99.	dl -12 0.4 <sup>a</sup>	dl-15 1.6 <sup>a</sup>		dl-22 1.4 <sup>a</sup>			dl-2.7		GC/MS	Spengler <i>et al.</i> , 2001
DL	1 RWZI Karlsruhe; denitrificatie, nitrificatie en P-verwijdering; 875000 i.e.; monstername nov. 2000	7.0	2.9		11		7.1			GC/MS	Schullerer <i>et al.</i> , 2002
IT	6 RWZI's; actiefslib; 40000-1200000 i.e.; 12-14 uur HVT; maandelijks bemonsterd gedurende 5 maanden dmv 24 uren verzamel monsters.	dl-1.7 0.45 <sup>a</sup>	0.35-3.5 1.0 <sup>a</sup>		2.5-82.1 9.3 <sup>a</sup>		0.43-18			LC/MS <sup>2</sup>	Baronti <i>et al.</i> , 2000
IT	5 RWZI's (actief slib); momentopname monsters; detectielimiet effluent: 0.2-0.25 ng/L	dl-2.2	dl-7		dl-54		dl-28			LC/MS <sup>2</sup>	Johnson <i>et al.</i> , 2000a
IT	1 RWZI in Rome; actief slib; mei 2000.	5	dl		5	dl	0.5		dl	LC/MS <sup>2</sup>	Gentili <i>et al.</i> , 2002
IT	6 RWZI's; meeste huishoudelijk; geen additionele filterstap aan het einde; 24 uren verzamel monsters 1x per mnd over 3 mnd eind 2001.		1.6 $\pm$ 1.9		17 $\pm$ 7		2.3 $\pm$ 3			LC/ES/MS <sup>2</sup>	D'Ascenzo <i>et al.</i> , 2003
NL	3 RWZI's, huishoudelijk; ieder 2x bemonsterd in okt/dec '97;	dl-7.5 dl <sup>a</sup>	dl-12 0.9 <sup>a</sup>		dl-47 4.5 <sup>a</sup>					GC/MS <sup>2</sup>	Belfroid <i>et al.</i> , 1999; Johnson <i>et al.</i> , 2000a
NL	4 RWZI's, huishoudelijk met max. 25% industrieel; 10 000-750 000 i.e.; 10 3-uurs verzamelmonsters mrt/apr 1999	<0.3-2.0 2.6 <sup>a</sup>	<0.8 - <sup>a</sup>	<0.4 -	<0.3-11 3.4 <sup>a</sup>						Vethaak <i>et al.</i> , 2002
SP	4 RWZI's; 24 uren verzamel monsters	dl	dl		dl		dl			LC/MS	Solé <i>et al.</i> , 2000
VK	7 RWZI's met verschillende typen behandeling van huishoudelijk afvalwater; 31200-796000 i.e.; monstername op 3 verschillende dagen in '95 en '96.	dl-4.3	1-12		1-76					GC/MS	Desbrow <i>et al.</i> , 1998
VK	2 RWZI's; Church Wilne en Strensam	dl	dl		dl					GC/MS <sup>2</sup>	Fawel <i>et al.</i> , 2001
CA	10 RWZI's; voornamelijk behandeling van huishoudelijk afvalwater; voor- en nabezinking en aëratietank; 2 verschillende monsternames.	9 <sup>a</sup> , 29 <sup>b</sup> , 42 <sup>c</sup>	6 <sup>a</sup> , 14 <sup>b</sup> , 64 <sup>c</sup>		3 <sup>a</sup> , 10 <sup>b</sup> , 48 <sup>c</sup>			dl <sup>a</sup> , dl <sup>b</sup> , dl <sup>c</sup>		GC/MS <sup>2</sup>	Ternes <i>et al.</i> , 1999a
US	4 RWZI's met verschillende behandelingprocessen, zoals secundaire en tertiaire behandeling, microfiltratie en RO.	0.13-2.4 0.6 <sup>a</sup>	0.2-4.05 1.9 <sup>a</sup>							Immuno-assay	Huang & Sedlak, 2001
US	2 RWZI's, actiefslib	3.9 $\pm$ 1.4 0.27 $\pm$ 0.2								GC/MS <sup>2</sup>	Huang & Sedlak, 2001



### Influentconcentratie geconjugeerde hormonen (ng/L)

Land	Opmerkingen RWZI en monstername	E2-3G	E2-17G	E2-3S	E1-3G	E1-3S	E3-3G	E3-16G	E3-3S	Analytische methode	Referentie
IT	6 RWZI's; meeste huishoudelijk; geen additionele filterstap aan het einde; 24 uurs verzamel monsters 1x per mnd over 3 mnd eind 2001.	5.2±4	dl	3.3±4	4.3±3	25±29	dl	19 ±16	14 ±12	LC/ES/MS <sup>2</sup>	D'Ascenzo <i>et al.</i> , 2003
IT	1 RWZI in Rome (actief slib); mei 2000.				6	8				LC/MS <sup>2</sup>	Gentili <i>et al.</i> , 2002

### Effluentconcentratie geconjugeerde hormonen (ng/L)

Land	Opmerkingen RWZI en monstername	E2-3G	E2-17G	E2-3S	E1-3G	E1-3S	E3-3G	E3-16G	E3-3S	Analytische methode	Referentie
IT	6 RWZI's; meeste huishoudelijk; geen additionele filterstap aan het einde; 24 uurs verzamel monsters 1x per mnd over 3 mnd eind 2001.	dl	dl	dl	0.7±1	9±13	dl	dl	2.2±3	LC/ES/MS <sup>2</sup>	D'Ascenzo <i>et al.</i> , 2003
IT	1 RWZI in Rome (actief slib); mei 2000.				3	3				LC/MS <sup>2</sup>	Gentili <i>et al.</i> , 2002

DL: Duitsland, IT: Italië NL: Nederland, SP: Spanje, VK: Verenigd Koninkrijk, CA: Canada, JP: Japan, US: USA

dl: detectielimiet

<sup>a</sup>: Mediaan

<sup>b</sup>: 90-percentiel

<sup>c</sup>: Maximum waarde

# BIJLAGE 5

**CONCENTRATIES VAN ALKYLFENOLETHOXYLATEN EN ALKYLFENOLEN IN DE WATERZUIVERING.**

### Influentconcentraties OP, OPnEO en OPnEC (µg/L)

Land	Opmerkingen RWZI en monstername	4-n-OP	4-tert-OP	OPEO	OP1EC	OP2EC	Analyse methode	Referentie
DL	Huishoudelijke RWZI; 350 000 i.e.; 24 uurs verzamelmonster maart '98.		0.321± 0.117				GC/MS	Körner et al., 2000
DL	Huishoudelijke RWZI; 350 000 i.e.; 24 uurs verzamelmonster juni '98.		0.183				GC/MS	Körner et al., 2000
NL	4 RWZI's, huishoudelijk met max. 25% industrieel; 10 000-750 000 i.e.; 12 influent en 9 effluent monsters: 3-uurs verzamelmonsters		<0.3-13 0.7 <sup>a</sup>	<1.1-24 24 <sup>a</sup>				Vethaak et al., 2002
SP	1 huishoudelijke RWZI Barcelona		0.12	1.2	dl	dl	HPLC/MS	Petrovic et al., 2001
SP	1 RWZI Igualada		3.9	78	2.0	8.5	HPLC/MS	Petrovic et al., 2001
JP	27 RWZI's huishoudelijk afvalwater; conventioneel actief slib, sommige met geavanceerde behandeling voor nitraat en fosfor verwijdering. Desinfectie met ozon, UV en ook met chloor; herfst '98 en winter '99	dl-0.4 dl <sup>a</sup>	dl-4.6 0.3 <sup>a</sup>				Solid extractie HPLC	Nasu et al., 2001

### Effluentconcentraties OP, OPnEO en OPnEC (µg/L)

Land	Opmerkingen RWZI en monstername	4-n-OP	4-tert-OP	OPEO	OP1EC	OP2EC	Analyse methode	Referentie
DE	1 RWZI te Roskilde, afwisselend BIO-DENIPHO: 80 000 i.e.; 7 verzamelmonsters; mei '99		0.50 ± 0.32	0.65 ± 0.25			GC/MS	Fausser et al., 2003
DL	Huishoudelijke RWZI; 350 000 i.e.; 24 uurs verzamelmonster maart '98.		0.281±0. 011				GC/MS	Körner et al., 2000
DL	Huishoudelijke RWZI; 350 000 i.e.; 24 uurs verzamelmonster juni '98.		0.357				GC/MS	Körner et al., 2000
NL	4 RWZI's, huishoudelijk met max. 25% industrieel; 10 000-750 000 i.e.; 12 influent en 9 effluent monsters: 3-uurs verzamelmonsters		<0.5-1.3 0.7 <sup>a</sup>	<0.7 - <sup>a</sup>				Vethaak et al., 2002
SP	1 huishoudelijke RWZI Barcelona		dl	dl	dl	dl	HPLC/MS	Petrovic et al., 2001
SP	1 RWZI Igualada		1.2	6.5	25	19	HPLC/MS	Petrovic et al., 2001
CA	4 RWZI's; totaal effluent		0.12-17				GC/MS	Lee & Peart, 1995
JP	27 RWZI's huishoudelijk afvalwater; conventioneel actief slib, sommige met geavanceerde behandeling voor nitraat en fosfor verwijdering. Desinfectie met ozon, UV en ook met chloor; herfst '98 en winter '99	dl-0.4 dl <sup>a</sup>	dl-0.2 dl <sup>a</sup>				Solid extractie- HPLC	Nasu et al., 2001

### Slibconcentraties OP, OPnEO en OPnEC (µg/L)

Land	Opmerkingen RWZI en monstername	4-n-OP	4-tert-OP	OPEO	OP1EC	OP2EC	Analyse methode	Referentie
SP	1 RWZI Igualada; zuiverings-slib			172	dl	dl	HPLC/MS	Petrovic et al., 2001
CA	2 RWZI's; vergist slib		9.2-12.1				GC/MS	Lee & Peart, 1995

**Influentconcentraties NP, NPnEO en NPnEC (µg/L)**

Land	Opmerkingen RWZI en monstername	NP	NPnEO n=									NPnEC n=					Analyse methode	Referentie
			1-20	1	2	1-2	3-20	1-3	4-18	1-4	5-20	1-20	1	2	1-3	1-2		
DE	1 RWZI te Roskilde, afwisselend BIO-DENIPHO: 80 000 i.e.; 7 verzamelmonsters; mei '99	7.15 ± 2.46			118± 63.1												GC/MS	Fauser <i>et al.</i> , 2003
DL	Huishoudelijke RWZI; 350 000 i.e.; 24 uurs verzamelmonster maart '98.	2.13 ±1.4 9															GC/MS	Körner <i>et al.</i> , 2000
DL	Huishoudelijke RWZI; 350 000 i.e.; 24 uurs verzamelmonster juni '98.	2.59															GC/MS	Körner <i>et al.</i> , 2000
IT	5 RWZI's in Rome; 20 4-uurs verzamelmonsters	29- 145 75.7 <sup>a</sup>															LC/ES/MS	Di Corcia <i>et al.</i> , 2000
NL	4 RWZI's, huishoudelijk met max. 25% industrieel; 10 000-750 000 i.e.; 12 influent en 9 effluent monsters: 3-uurs verzamelmonsters	<0.2 -19 3.0 <sup>a</sup>	<0.8 -125 37 <sup>a</sup>															Vethaak <i>et al.</i> , 2002
SP	1 huishoudelijke RWZI Barcelona	0.45		12.9									2.2	2.9			HPLC/MS	Petrovic <i>et al.</i> , 2001
SP	1 RWZI Igualada	82		1850									13	6.5			HPLC/MS	Petrovic <i>et al.</i> , 2001
CH	1 RWZI (Oxidation ditch type); met gedeeltelijk afvalwater electronics; maart 2001	9.27	49.3	3.22	27.6		9.23										HPLC/MS	Shao <i>et al.</i> , 2003
JP	47 RWZI's in 1998; detectielimiet 0.1en 0.2 voor resp. NF en andere	6.7 <sup>a</sup>								150 <sup>a</sup>	25 <sup>a</sup>						LC/MS <sup>2</sup>	Kobuke <i>et al.</i> , 2003
JP	47 RWZI's in 1999; detectielimiet 0.1en 0.2 voor resp. NF en andere	4.7 <sup>a</sup>								81 <sup>a</sup>	29 <sup>a</sup>						LC/MS <sup>2</sup>	Kobuke <i>et al.</i> , 2003
JP	47 RWZI's in 2000; detectielimiet 0.1en 0.2 voor resp. NF en andere	3.4 <sup>a</sup>								62 <sup>a</sup>	23 <sup>a</sup>						LC/MS <sup>2</sup>	Kobuke <i>et al.</i> , 2003
JP	27 RWZI's; huishoudelijk; actief slib, soms extra behandeling voor nitraat en fosfor; desinfectie met ozon, UV en chloor; herfst '98 en winter '99	1.3- 75 4 <sup>a</sup>								6.1- 92 23 <sup>a</sup>	9.5- 810 153 <sup>a</sup>						Solid extractie-HPCL	Nasu <i>et al.</i> , 2001

**Effluentconcentraties NP, NPnEO en NPnEC (µg/L)**

Land	Opmerkingen RWZI en monstername	NP	NPnEO n=								NPnEC n=					Analyse methode	Referentie	
			1-20	1	2	1-2	3-20	1-3	4-18	1-4	5-20	1-20	1	2	1-3			1-2
DE	1 RWZI te Roskilde, afwisselend BIO-DENIPHO: 80000 i.e.; 7 verzamelmonsters; mei '99	0.33 ± 0.18			2.01 ± 0.82									1.00 ± 0.08			GC/MS	Fauser <i>et al.</i> , 2003
DL	Huishoudelijke RWZI; 350 000 i.e.; 24 uurs verzamelmonster maart '98.	0.32 ± 0.09															GC/MS	Körner <i>et al.</i> , 2000
DL	Huishoudelijke RWZI; 350 000 i.e.; 24 uurs verzamelmonster juni '98.	1.57															GC/MS	Körner <i>et al.</i> , 2000
DL	18 RWZI's; meeste huishoudelijk; actief slib, nitrificatie en fosfaat verwijdering; 10000-1000000 i.e.; '98-'99.	0.56 1 <sup>b</sup> 2.3 <sup>c</sup>	dl- 5.5 0.32 <sup>b</sup>														GC/MS	Spengler <i>et al.</i> , 2001
IT	5 RWZI's in Rome; 20 4-uurs verzamelmonsters	1.7- 6.6 4.4 <sup>a</sup>										0.6- 15 7.2 <sup>a</sup>				7.3- 41.6 23.6 <sup>a</sup>	LC/ES/MS	Di Corcia <i>et al.</i> , 2000
NL	4 RWZI's, huishoudelijk met max. 25% industrieel; 10 000-750 000 i.e.; 12 influent en 9 effluent monsters: 3-uurs verzamelmonsters	<0.6 -1.5 1.5 <sup>a</sup>	<1.9 -2.2 2.2 <sup>a</sup>															Vethaak <i>et al.</i> , 2002
NL	29 RWZI's, 87 effluentmonsters; 2002-2003	dl-14 dl <sup>a</sup>																Wetterskip Fryslân
SP	1 huishoudelijke RWZI Barcelona	dl	dl									dl	dl				HPLC/MS	Petrovic <i>et al.</i> , 2001
SP	1 RWZI Igualada	12	25									58	22				HPLC/MS	Petrovic <i>et al.</i> , 2001
CA	4 RWZI's; primair effluent	2.8- 30															GC/MS	Lee & Peart, 1995
CA	4 RWZI's; totaal effluent	0.8- 15															GC/MS	Lee & Peart, 1995
CH	1 RWZI (Oxidation ditch type); met gedeeltelijk afvalwater electronics; maart 2001	1.46	15.2	0.04	11.4		2.25										HPLC/MS	Shao <i>et al.</i> , 2003
JP	47 RWZI's in 1998; detectielimiet 0.1en 0.2 voor resp. NF en andere	0.4 <sup>a</sup>								1.6 <sup>a</sup>	1.3 <sup>a</sup>						LC/MS/M S	Kobuke <i>et al.</i> , 2003
JP	47 RWZI's in 1999; detectielimiet 0.1en 0.2 voor resp. NF en andere	dl <sup>a</sup>								dl <sup>a</sup>	0.7 <sup>a</sup>						LC/MS <sup>2</sup>	Kobuke <i>et al.</i> , 2003
JP	47 RWZI's in 2000; detectielimiet 0.1en 0.2 voor resp. NF en andere	dl <sup>a</sup>								dl <sup>a</sup>	0.9 <sup>a</sup>						LC/MS <sup>2</sup>	Kobuke <i>et al.</i> , 2003
JP	27 RWZI's; huishoudelijk; actief slib, soms extra behandeling voor nitraat en fosfor; desinfectie met ozon, UV en chloor; herfst '98 en winter '99	dl- 1.0 0.4 <sup>a</sup>								dl- 24 1.6 <sup>a</sup>	dl- 18 2.2 <sup>a</sup>						Solid extractie HPCL	Nasu <i>et al.</i> , 2001

JP	40 RWZI's; voorbezinktank, aeratie tank, nabezinking en meestal een desinfectiestap; '95-'96.	n.w.- 1.7 0.2 <sup>a</sup>	dl- 60 8.7 <sup>a</sup>	dl- 245 44.3 <sup>a</sup>	dl- 1119 34.1 <sup>a</sup>	HPLC & GC-MS	Fujita <i>et al.</i> , 2000
----	---	----------------------------------	-------------------------------	---------------------------------	----------------------------------	-----------------	-----------------------------

### Slibconcentraties NP, NPnEO en NPnEC (µg/g ds)

Land	Opmerkingen RWZI en monstername	NP	NPnEO n=					NPnEC n=			Analyse methode	Referentie		
			1-20	1	2	1-2	3-20	1-4	5-20	1-20			1	2
DE	1 RWZI te Roskilde, afwisselend BIO-DENIPHO: 80 000 i.e.; primair slib monsters; mei '99	11.95 ± 1.85			39.12 ± 3.81								GC/MS	Fauser <i>et al.</i> , 2003
DE	1 RWZI te Roskilde, afwisselend BIO-DENIPHO: 80 000 i.e.; secundair slib monsters; mei '99	0.19 ± 0.01			1.28 ± 0.12								GC/MS	Fauser <i>et al.</i> , 2003
SP	1 RWZI Iqualada; slib mg/kg; ug/g	7.5		12	135						2.4	dl	HPLC/ MS	Petrovic <i>et al.</i> , 2001
CA	2 RWZI's; vergist slib	137- 470											GC/MS	Lee & Peart, 1995
CA	9 RWZI's vergist slib			28-304	4-118		9-169				dl-25	dl-38	GC/MS	Lee <i>et al.</i> , 1997)
CH	1 RWZI (Oxidation ditch type); met gedeeltelijk afvalwater electronics; maart 2001	0.020	0.733		0.596								HPLC/ MS	Shao <i>et al.</i> , 2003
US	5 RWZI's in New York; anaëroob vergist slib	1300- 1540 1500 <sup>a</sup>											GC/MS	Pryor <i>et al.</i> , 2002

### Effluentconcentraties NP, NPnEC en CAPnEC (µg/L)

Land	Opmerkingen RWZI en monstername	NP	NPnEC (n=1-20)	CAnPEC (n=3-8)	CA8EC	CA7EC	CA6EC	CA5EC	CA4EC	CA3EC	Analyse methode	Referentie
IT	5 RWZI's in Rome; 4-uurs verzamelmonsters	1.7-6.6 4.4 <sup>a</sup>	0.6-15 7.2 <sup>a</sup>	7.3-41.6 23.6 <sup>a</sup>	2.5-24 11.86 <sup>a</sup>	0.29-2.0 1.02 <sup>a</sup>	2.3-16 8.96 <sup>a</sup>	0.3-2.1 1.07 <sup>a</sup>	0.07-1.4 0.49 <sup>a</sup>	0.05-0.65 0.24 <sup>a</sup>	LC/ES/MS	Di Corcia <i>et al.</i> , 2000

DE: Denemarken, DL: Duitsland, IT: Italië NL: Nederland, SP: Spanje, CA: Canada, CH: China, JP: Japan, US: USA

dl: detectielimiet

<sup>a</sup>: Mediaan

<sup>b</sup>: 90-percentiel

<sup>c</sup>: Maximum waarde



# BIJLAGE 6

**CONCENTRATIES VAN FTALATEN IN DE WATERZUIVERING.**



### Influentconcentratie ftalaten (µg/L)

Land	Opmerkingen RWZI en monsternaam	BBP	DEHP	DBP	DEP	DMPP	DPP	DCHP	DOP	Analyse	Referentie
DE	1 RWZI te Roskilde, afwisselend BIO-DENIPHO: 80 000 i.e.; 7 verzamelmonsters; mei '99.	0.39 ± 0.30	35.4 ± 10.6	1.03			0.07 ± 0.05		0.57 ± 0.19	GC/MS	Fauser <i>et al.</i> , 2003
FI	1 RWZI te Espoo; voor -aëratie en bezinking, actief slib met denitrificatie en nitrificatie, P verwijdering en nabezinking; 250000 i.e.		110 ± 17							GC/MS	Marttinen <i>et al.</i> , 2003
NL	4 RWZI's, huishoudelijk met max. 25% industrieel; 10 000-750 000 i.e.; 12 influent monsters: 3-uurs verzamelmonsters		<13-101 32 <sup>a</sup>	<0.4-51 0.3 <sup>a</sup>	<4.1-44 13 <sup>a</sup>	1.9-15 5.0 <sup>a</sup>					Vethaak <i>et al.</i> , 2002
JP	47 RWZI's in 1998; detectielimiet 0.2 µg/L		17 <sup>a</sup>	2.1 <sup>a</sup>	5.9 <sup>a</sup>					LC/MS <sup>2</sup>	Kobuke <i>et al.</i> , 2003
JP	47 RWZI's in 1999; detectielimiet 0.2 µg/L		13 <sup>a</sup>	3.6 <sup>a</sup>	2.6 <sup>a</sup>					LC/MS <sup>2</sup>	Kobuke <i>et al.</i> , 2003
JP	47 RWZI's in 2000; detectielimiet 0.2 µg/L		6.9 <sup>a</sup>								Kobuke <i>et al.</i> , 2003
JP	27 RWZI's; huishoudelijk afvalwater; actief slib, sommige met geavanceerde behandeling voor nitraat en fosfor verwijdering. Desinfectie met ozon, UV en chloor; herfst '98 en winter '99	dl-1.9 0.2 <sup>a</sup>	0-48 16 <sup>a</sup>	dl-11 2.0 <sup>a</sup>	1.2-8.9 5.9 <sup>a</sup>		dl dl <sup>a</sup>	dl-0.3 dl <sup>a</sup>		Solvent GC/MS	Nasu <i>et al.</i> , 2001

### Effluentconcentratie ftalaten (µg/L)

Land	Opmerkingen RWZI en monsternaam	BBP	DEHP	DBP	DEP	DMPP	DPP	DCHP	DOP	Analyse	Referentie
DE	1 RWZI te Roskilde, afwisselend BIO-DENIPHO: 80 000 i.e.; 7 verzamelmonsters; mei '99.	0.13 ± 0.09	0.96 ± 0.94	0.91 ± 1.09			0.008 ± 0.009		0.013 ± 0.014	GC/MS	Fauser <i>et al.</i> , 2003
DL	18 RWZI's; meeste huishoudelijk met actief slib proces, nitrificatie en P-verwijdering; 10000-1000000 i.e.; '98-'99.	dl-0.45 0.12 <sup>a</sup>		dl-1.00 5.31 <sup>a</sup>						GC/MS	Spengler <i>et al.</i> , 2001
DL	34 RWZI's losse monsters en 5 RWZI's in Berlijn met 24 uur verzamelmonsters		1.8-200	0.2-10.0						GC/MS <sup>2</sup>	Fromme <i>et al.</i> , 2002
FI	1 RWZI te Espoo; voor -aëratie en bezinking, actief slib met denitrificatie en nitrificatie, P verwijdering en nabezinking; 250000 i.e.		6 ± 1							GC/MS	Marttinen <i>et al.</i> , 2003
NL	4 RWZI's, huishoudelijk met max. 25% industrieel; 10 000-750 000 i.e.; 9 effluent monsters: 3-uurs verzamelmonsters		<0.5-2.4 1.5 <sup>a</sup>	<0.4-0.8 0.3 <sup>a</sup>	<0.3-0.9 0.8 <sup>a</sup>	<1.0-20 0.7 <sup>a</sup>					Vethaak <i>et al.</i> , 2002
NL	29 RWZI's, 87 effluentmonsters; 2002-2003	dl-0.5 dl <sup>a</sup>	dl-7 dl <sup>a</sup>	dl-5 1 <sup>a</sup>	dl-6 dl <sup>a</sup>				dl-5 dl <sup>a</sup>		Wetterskip Fryslân
JP	47 RWZI's in 1998; detectielimiet 0.2 µg/L		0.8 <sup>a</sup>	dl <sup>a</sup>	dl <sup>a</sup>					LC/MS <sup>2</sup>	Kobuke <i>et al.</i> , 2003
JP	47 RWZI's in 1999; detectielimiet 0.2 µg/L		0.3 <sup>a</sup>	dl <sup>a</sup>	dl <sup>a</sup>					LC/MS <sup>2</sup>	Kobuke <i>et al.</i> , 2003
JP	47 RWZI's in 2000; detectielimiet 0.2 µg/L		0.4 <sup>a</sup>								Kobuke <i>et al.</i> , 2003
JP	27 RWZI's; huishoudelijk afvalwater; actief slib, sommige met geavanceerde behandeling voor nitraat en fosfor verwijdering. Desinfectie met ozon, UV en chloor; herfst '98 en winter '99	dl dl <sup>a</sup>	dl-4.6 0.3 <sup>a</sup>	dl dl <sup>a</sup>	dl dl <sup>a</sup>		dl dl <sup>a</sup>	dl dl <sup>a</sup>		Solvent GC/MS	Nasu <i>et al.</i> , 2001

met ozon, UV en chloor; herfst '98 en winter '99

**Slibconcentratie ftalaten ( $\mu\text{g/g ds}$ )**

Land	Opmerkingen RWZI en monsternaam	BBP	DEHP	DBP	DEP	DMPP	DPP	DCHP	DOP	Analyse methode	Referentie
DE	1 RWZI te Roskilde, afwisselend BIO-DENIPHO: 80 000 i.e.; primair slib monsters; mei '99	0.50 ± 0.32	61.11 ± 3.20	0.65 ± 0.25			0.01		1.00 ± 0.08	GC/MS	Fauser <i>et al.</i> , 2003
DE	1 RWZI te Roskilde, afwisselend BIO-DENIPHO: 80 000 i.e.; secundair slib monsters; mei '99	0.01 ± 0.0	3.51 ± 0.03	0.16			dl		0.05 ± 0.0	GC/MS	Fauser <i>et al.</i> , 2003
DL	31 slibmonsters			0.2-1.8						GC/MS <sup>2</sup>	Fromme <i>et al.</i> , 2002
DL	31 slibmonsters		28-170							GC/MS <sup>2</sup>	Fromme <i>et al.</i> , 2002
FI	1 RWZI te Espoo; voor -aëratie en bezinking, actief slib met denitrificatie en nitrificatie, P verwijdering (ijzersulfaat) en nabezinking; 250000 i.e.		163±10							GC/MS	Marttinen <i>et al.</i> , 2003
TA	2 RWZI's huishoudelijk afvalwater; anaërobe vergisting		105-153							GCD	Cheng <i>et al.</i> , 2000
TA	1 RWZI huishoudelijk afvalwater; aërobe vergisting		143							GCD	Cheng <i>et al.</i> , 2000

DE: Denemarken, DL: Duitsland, FI: Finland, NL: Nederland, JP: Japan, TA: Taiwan

dl: detectielimiet

<sup>a</sup>: Mediaan



# BIJLAGE 7

**CONCENTRATIES VAN POLYBROOMDIFENYLETERS IN DE WATERZUIVERING.**

**Influentconcentratie PBDE's (ng/g ds)**

Land	Opmerkingen RWZI en monsternamen	PBDE	BDE47	PeBDE	BDE85	BDE99	BDE138	BDE153	BDE209	Referentie
NL	4 RWZI's, huishoudelijk met max. 25% industrieel; 10 000-750 000 i.e.; 10 3-uurs verzamelmonsters		0.7-13 2.0 <sup>a</sup>			0.5-14 2.9 <sup>a</sup>		<5.3-1 1 <sup>a</sup>	<20-140 24 <sup>a</sup>	Vethaak <i>et al.</i> , 2002
NL	9 RWZI's; 14 monsters; '99	1.0-366 28.3 <sup>a</sup>	<0.1-68 2.3 <sup>a</sup>		<0.03-<0.9 <0.2 <sup>a</sup>	0.3-33 5.2 <sup>a</sup>	<0.03-1.5 <0.2 <sup>a</sup>	<0.02-2.6 <0.9 <sup>a</sup>	<0.5-330 24 <sup>a</sup>	de Boer <i>et al.</i> , 2003

**Effluentconcentratie PBDE's (ng/g ds)**

Land	Opmerkingen RWZI en monsternamen	PBDE	BDE47	PeBDE	BDE85	BDE99	BDE138	BDE153	BDE209	Referentie
NL	4 RWZI's, huishoudelijk met max. 25% industrieel; 10 000-750 000 i.e.; 3 3-uurs verzamelmonsters		14-35 25 <sup>a</sup>		<0.1-<1.3 1.1 <sup>a</sup>	18-29 28 <sup>a</sup>	<0.2-<0.3 - <sup>a</sup>	<4.0-7.1 6.1 <sup>a</sup>	310-920 350 <sup>a</sup>	Vethaak <i>et al.</i> , 2002
NL	9 RWZI's; 14 monsters; '99	348-981 422 <sup>a</sup>	14-35 25 <sup>a</sup>		<1.0-<1.3 <1.1 <sup>a</sup>	18-29 28 <sup>a</sup>	<0.3-<2.1 <1.1 <sup>a</sup>	<4-<7 <5 <sup>a</sup>	310-920 350 <sup>a</sup>	de Boer <i>et al.</i> , 2003

**Slibconcentratie PBDE's (ng/g ds)**

Land	Opmerkingen RWZI en monsternamen	PBDE	BDE47	PeBDE	BDE85	BDE99	BDE138	BDE153	BDE209	Referentie
NL	9 RWZI's; 3 monsters; '99	96-219 205 <sup>a</sup>	9.5-40 11 <sup>a</sup>		<0.4-<0.7 <0.7 <sup>a</sup>	11-38 14 <sup>a</sup>	<0.8-4 <2 <sup>a</sup>	<2.2-4.8 <2.6 <sup>a</sup>	8.6-190 180 <sup>a</sup>	de Boer <i>et al.</i> , 2003
ZW	22 huishoudelijk RWZI's; 116 monsters; '99-'00	dl-450								Öberg <i>et al.</i> , 2002
ZW			72-130	21-40						Langford & Lester, 2002
ZW			15	19						Alcock <i>et al.</i> , 1999

NL: Nederland, ZW: Zweden

<sup>a</sup>: mediaan

# BIJLAGE 8

**VERWIJDERING VAN OESTROGENE EN ANDROGENE ACTIVITEIT IN DE WATERZUIVERING.**

**Verwijdering van oestrogene of androgene activiteit in waterzuiveringsinstallaties**

Referentie	huish.	industr.	land	aantal wz'i's	assay	influent conc. (ng EEQ of DHT/l)	n=	effluent conc. (ng EEQ of DHT/l)	n=	primaire zuivering	% reductie na 1e stap	secundaire zuivering	% reductie na 2e stap	tertiaire zuivering	% reductie na laatste stap
<i>Oestrogenen</i>															
Belfroid et al. (1999a) & Murk et al. (2002)	x	x	NL	4 rwzi, 2 awzi	ER-calux	1.1 - 120	12	0.03 - 16.0	12	n.n.a.	-	n.n.a.	-	-	90-95% (rwzi); circa 50% (awzi)
Belfroid et al. (1999a) & Murk et al. (2002)	x	x	NL	4 rwzi, 2 awzi	ER-binding	<d.l - 1433	12	<d.l - 62.6	12	n.n.a.	-	n.n.a.	-	-	90-95% (rwzi); circa 50% (awzi)
Belfroid et al. (1999a) & Murk et al. (2002)	x	x	NL	4 rwzi, 2 awzi	YES	<d.l - 86.2	12	<0.10 - 15.8	12	n.n.a.	-	n.n.a.	-	-	90-95% (rwzi); circa 50% (awzi)
Kirk et al. (2002)	x	x	UK	4	YES	niet vermeld	-	<d.l. - 13	8	n.n.a.	aanzienlijk deel (n=2)	filtratie of actief slib	-	UV-behandeling (n=1) of NH4-verwijdering (Biostyr; n=1)	80-100% (droge periode); 70-95% (natte periode)
Kirk et al. (2002)	x	x	UK	1	YES	niet vermeld	-	40	2	n.n.a.	-	-	-	-	7-10%
Matsui et al. (2000)	x	x	Japan	infl. 1, effl. 3	YES	144	1	5 - 13	3	sedimentatie, zandfiltratie	ca 10%	actief slib, nitrificatie, denitrificatie	>96%	-	>96%
Onda et al. (2002)	x	x?	Japan	4	YES	35.5 - 72	4	3.9 - 35.3	4	onbekend	-	actief slib	0.6 - 90.7%	-	0.6 - 90.7%
Onda et al. (2002)	x	x?	Japan	pilot	YES	66	1	2,9	1	onbekend	-	actief slib	95,6%	-	95,6%
Onda et al. (2002)	x	x?	Japan	pilot	YES	74	1	30,6	1	onbekend	-	actief slib	58,6%	biofilter & O3/H2O2 of O3 & 'biological activated carbon'	97 - 99.9%
Tanaka et al. (2001)	x	-	Japan	9	YES	40 - 170; mediaan 100	9	<d.l. - 60; mediaan 10	9	n.n.a.	20% o.b.v. mediaan (conc. 40 - 270 ng EEQ/l)	actief slib	95% o.b.v. mediaan (conc. <d.l. - 10 ng EEQ/l)	-	90% o.b.v. mediaan
Bolz et al. (2002)	x	-	DL	6	E-screen	13-82	6	0.19 - 2.6	5	mechanisch	gemiddeld 20%, één rwzi 85%	actief slib, nitrificatie, denitrificatie, fosfaatverwijdering en/of oxidatiebed	89-95%	actief kool	99% (door actief kool 10% extra)
Körner et al. (2000)	x (60%)	x	DL	1	E-screen	58-70	2	5.6 - 6.4	2	mechanisch	-	actief slib, nitrificatie, denitrificatie, fosfaatverwijdering, bezinktank	-	-	89 - 92%
<i>Androgenen</i>															
Kirk et al. (2002)	x	x	UK	4	gist assay (vergelijkbaar met YES)	niet vermeld	-	<d.l. - 143	8	n.n.a.	-	filtratie of actief slib	-	UV-behandeling (n=1) of NH4-verwijdering (Biostyr; n=1)	93-100% (droge en natte periode)
Kirk et al. (2002)	x	x	UK	1	gist assay (vergelijkbaar met YES)	niet vermeld	-	488- 4033	2	n.n.a.	-	-	-	-	7% (droge periode); >4 keer toename DHT (natte periode)

EEQ = 17 beta oestradiol equivalenten, maat voor oestrogene activiteit

DHT = dihydrotestosteron equivalenten, maat voor androgene activiteit

% reductie = % van totaal influent activiteit

n.n.a. = niet nader aangeduid

d.l. = detectielimiet

trofokörper = een in Nederland niet gangbare biologische voorbehandeling met actief slib op drager materiaal

n = aantal metingen (voor zover dit uit de tekst of tabellen kon worden gehaald)