

# Bestrijdingsmiddelen en nieuwe stoffen en in beeld gebracht voor Maasstroomgebied

*Floris Verhagen (Royal HaskoningDHV), Roel Kruijne (Alterra) en Janneke Klein (Deltares)*

De schadelijkheid van bestrijdingsmiddelen en nieuwe stoffen – zoals geneesmiddelen – in het water staat steeds meer in de belangstelling. Hoe groot is het probleem? Worden normen overschreden? En wat is de herkomst van de verontreiniging? Voor het Maasstroomgebied zijn deze vragen in diverse studies in beeld gebracht. Dit artikel geeft een overzicht.

In het Maasstroomgebied wordt om de vier jaar een brede screening uitgevoerd naar het voorkomen van bestrijdingsmiddelen in grond- en oppervlaktewater. In de meest recente screening (meetjaar 2011-2012) zijn ook nieuwe milieuvreemde stoffen, zoals geneesmiddelen, hormonen en brandvertragers, aan het meetprogramma toegevoegd, omdat deze stoffen de laatste jaren steeds meer in de belangstelling zijn komen te staan. Daarnaast is ook voor het eerst gekeken naar het voorkomen van middelen in het effluent van rioolwaterzuiveringsinstallaties. In een bronnenanalyse is uitgezocht waar de stoffen vandaan kunnen komen. In dit artikel geven we een overzicht van de resultaten van beide studies. Ter illustratie hebben we twee interessante voorbeeldstoffen uitgekozen: het bestrijdingsmiddel imidacloprid en het geneesmiddel sotalol.

## Brede screening en bronnenanalyse

De Brede Screening [1] is een meetprogramma om bestrijdingsmiddelen en nieuwe stoffen te monitoren in grondwater, oppervlaktewater en rwzi-effluent. De metingen dekken het gehele Maasstroomgebied, met uitzondering van het grondwater in het Zuid-Hollandse gedeelte. Voor het oppervlaktewater zijn gedurende het jaar meerdere monsters genomen. Voor grondwater is eenmalig bemonsterd op een groter aantal meetpunten.

In de Bronnenanalyse Maas zijn de bronnen van verontreinigingen in het oppervlaktewater en grondwater gekwantificeerd voor 362 stoffen [2]. Voor het kwantificeren van de bestrijdingsmiddelen is gebruik gemaakt van de Nationale Milieu Indicator (NMI 3) en voor de nutriënten, metalen, geneesmiddelen, PAK's en overige stofgroepen van de EmissieRegistratie.

Er is een verband gelegd tussen de metingen en de bronnen van stoffen in het oppervlaktewater en een overzicht gemaakt van mogelijke maatregelen om de knelpunten aan te pakken [3,4].

## Aanwezigheid van bestrijdingsmiddelen in het watersysteem

In totaal is bijna de helft van de 238 gemonitorde werkzame stoffen en metabolieten van bestrijdingsmiddelen aangetoond in het oppervlaktewater van het stroomgebied van de Maas (tabel 1). Sommige stoffen, zoals terbutylazine (herbicide), carbendazim (fungicide) en metolachloor (herbicide gebruikt in akkerbouw), zijn bijna overal in het stroomgebied aanwezig, ze worden slechts bij uitzondering niet aangetoond. De meeste van de aangetoonde stoffen komen voor in het water van de Maas zelf. Dit is te verwachten, omdat het Maaswater is samengesteld uit water dat toestroomt vanuit verschillende bronnen in binnen- en buitenland.

**Tabel 1. Voorkomen van bestrijdingsmiddelen (in detecteerbare concentraties) in grond- en oppervlaktewater**

	Aantal onderzochte bestrijdingsmiddelen	Aantal aangetoonde stoffen	Aantal stoffen boven drinkwaternorm (0,1 µg/l)
<b>Oppervlaktewater (inclusief effluent): 72 meetlocaties</b>	238	115	32
<b>Grondwater: 265 meetlocaties</b>	170	34	18

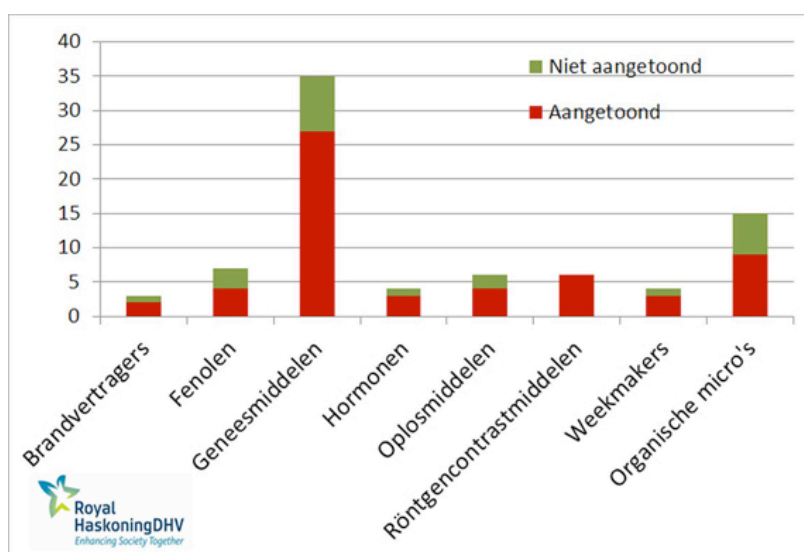
In het grondwater worden minder verschillende bestrijdingsmiddelen verwacht dan in het oppervlaktewater. Daarom is het grondwater op minder stoffen geanalyseerd. In het grondwater zijn relatief veel minder bestrijdingsmiddelen gevonden dan in oppervlaktewater: 20% ten opzichte van bijna 50%. Er zijn grondwatermonsters genomen op geringe diepte (bovenste 5 meter), 10 en 25 meter. Voor elke diepte geldt dat op ongeveer 10 tot 15% van de meetpunten minimaal één bestrijdingsmiddel wordt aangetroffen. Het is opmerkelijk dat ook bestrijdingsmiddelen worden aangetoond op een relatief grote diepte van 25 meter. De verwachting vooraf was dat door de lange transporttijd (globaal infiltreert het grondwater een meter per jaar) op deze diepte nog geen bestrijdingsmiddelen te vinden zouden zijn. In de meetronde van 2007 werden ook al bestrijdingsmiddelen op grotere diepte aangetoond. DMS (metaboliet van het fungicide tolylfluanide), BAM (metaboliet van het herbicide dichlobenil en van het fungicide fluopicolide) en bentazon zijn de drie middelen die het vaakst zijn aangetoond.

### Aanwezigheid van nieuwe stoffen

Voor het eerst is in het Maasstroomgebied uitgebreid getoetst op de aanwezigheid van 'nieuwe stoffen'. Dit zijn stoffen die al wel langer toegepast kunnen zijn, maar waar pas recent onderzoek naar gedaan wordt in het watersysteem. Het gaat om 80 stoffen, verdeeld over de groepen brandvertragers, fenolen, geneesmiddelen, hormonen, oplosmiddelen, röntgencontrastmiddelen, weekmakers en overige organische microverontreinigingen.

Van de 80 geanalyseerde stoffen zijn er 58 in detecteerbare concentraties aangetroffen in

grondwater, oppervlaktewater en/of effluent. Uit alle groepen zijn stoffen gevonden (afbeelding 1).



**Afbeelding 1. Aantal gedetecteerde 'nieuwe stoffen' in grondwater, oppervlaktewater en effluent per stofcategorie**

Tabel 1 geeft een samenvattend overzicht van de meest voorkomende nieuwe stoffen in de verschillende compartimenten.

In het grondwater zijn 24 verschillende nieuwe stoffen aangetoond. EDTA, een complexvormer die gebruikt wordt in onder andere cosmetica, shampoo, kunstmest en industriële toepassingen, is het vaakst gevonden (op 61 van de 105 meetpunten).

In de 19 meetlocaties in het oppervlaktewater zijn 51 nieuwe stoffen aangetoond. Evenals in grondwater is EDTA hier het vaakst gevonden en staat ibuprofen (pijnstiller) op de tweede plaats.

Van vier rwzi's is het effluent geanalyseerd. Hierin zijn 46 verschillende nieuwe stoffen aangetoond. In elk effluentmonster zijn minimaal 21 verschillende stoffen aangetoond.

**Tabel 1. Overzicht van in grondwater, oppervlaktewater en effluent gedetecteerde nieuwe stoffen**

Stof		Aangetoond in Brede Screening		
		grond water	opper vlakte water	effluent
Paracetamol	Geneesmiddelen			
Galaxolide (HHCB)	Overige micro's			
TCPP	Brandvertragers			
Ibuprofen	Geneesmiddelen			
Naproxen	Geneesmiddelen			
Joxitalaminezuur	Röntgencontrastmiddelen			
Carbamazepine	Geneesmiddelen			
Metoprolol	Geneesmiddelen			
Sotalol	Geneesmiddelen			
17 $\alpha$ -ethinyloestradiol	Hormonen			
EDTA	Overige omive's			
Jopamidol	Röntgencontrastmiddelen			
Metformin	Geneesmiddelen			
Bisoprolol	Geneesmiddelen			
DTPA	Geneesmiddelen			
Sulfamethoxazol	Geneesmiddelen			
Jomeprol	Röntgencontrastmiddelen			
Bisfenol-A	Hormonen			
Clarithromycine	Geneesmiddelen			
Azithromycine	Geneesmiddelen			
Chloroxylenol	Overige omive's			
Benzotriazole	Overige omive's			

- Nooit aangetoond
- 1-2% in grondwater, 1-50% in oppervlaktewater en effluent
- > 3% in grondwater, > 50% in oppervlaktewater en effluent

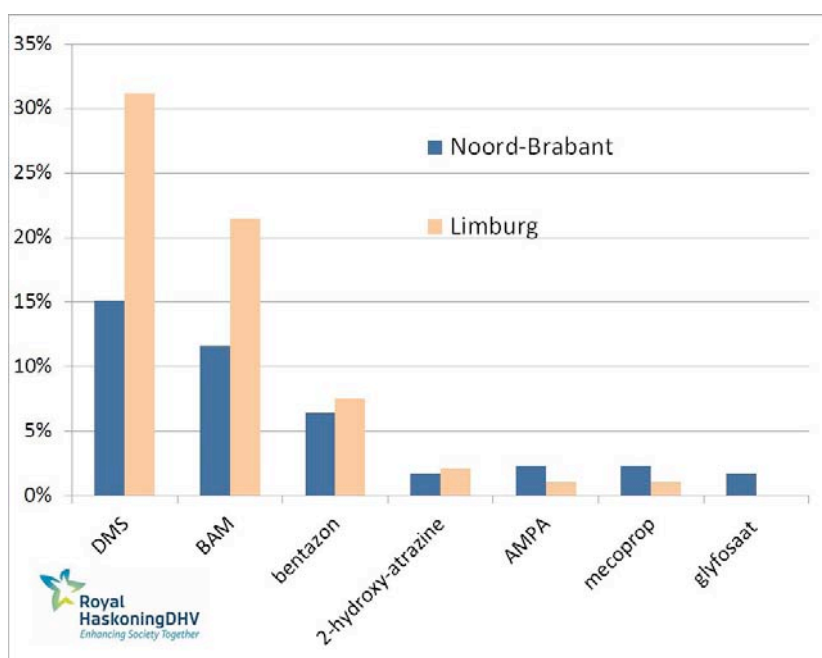
### Overschrijding van (KRW-)normen

Overschrijding van normen geeft aan dat er risico's zijn voor de kwaliteit van het watersysteem of de drinkwaterbereiding. Voor bestrijdingsmiddelen bestaan diverse normen. De wettelijke normen zijn vastgelegd in het Besluit Kwaliteitseisen en Monitoring Water (BKMW, 2009) en de onderliggende ministeriële regeling Monitoring KRW, en het Drinkwaterbesluit. De normen voor oppervlaktewater dat voor de bereiding van drinkwater wordt gebruikt, zijn alleen van toepassing op metingen bij de innamepunten voor drinkwater. De beleidsmatige normen zijn (*ad hoc*) milieukwaliteitsnormen (MKN's); deze normen heetten vroeger MTR-normen. De *ad hoc*-normen hebben minder ecotoxicologische onderbouwing en hebben daarom een grotere veiligheidsmarge ingebouwd. Voor de nieuwe stoffen zijn normen beperkt beschikbaar en moeten de Nederlandse (*ad hoc*) MKN's en streefwaarden nog bepaald worden. In dit geval wordt teruggevallen op de algemene streefwaarde van 0,1  $\mu\text{g/l}$  uit het Donau-, Maas- en

Rijnmemorandum. In dit artikel worden alleen de resultaten gepresenteerd van toetsing aan de meest relevante normen.

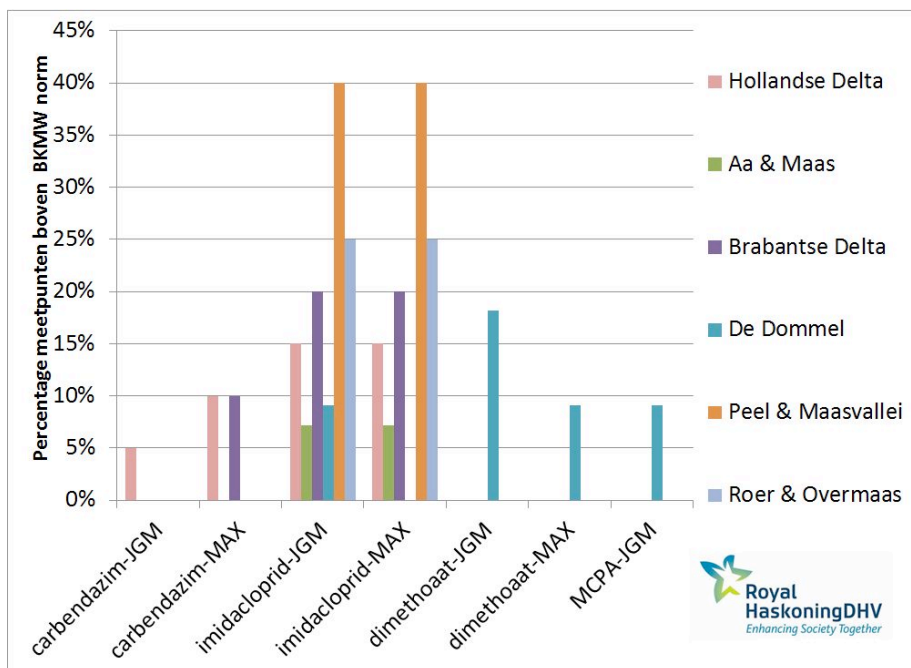
### **Bestrijdingsmiddelen**

Voor grondwater is de wettelijke normstelling vrij overzichtelijk. Bestrijdingsmiddelen worden getoetst aan een uniforme norm van 0,1 µg/l per individuele stof en 0,5 µg/l voor de som. De KRW-toets houdt in dat niet meer dan 20% van de meetpunten een overschrijding van de norm mag geven. Het KRW-grondwaterlichaam Zand is in slechte toestand voor de stof DMS, omdat in meer dan 20% van de meetpunten deze stof is aangetoond boven de norm. Het grondwaterlichaam Zand beslaat het overgrote deel van het Maasstroomgebied. DMS was in het verleden niet opgenomen in het analysepakket. Het was daarom een verrassing dat juist deze stof een slechte toestand geeft. De toets op de somnorm van alle bestrijdingsmiddelen komt met 17% in de grondwaterlichamen Zand en Krijt net onder de grenswaarde van de KRW-toets. Relatief gezien worden de normen vaker overschreden in Limburg dan in Noord-Brabant (afbeelding 2). Er is geen goede verklaring gevonden voor dit verschil.



**Afbeelding 2. Percentage van de meetpunten in Noord-Brabant resp. Limburg waar de KRW-norm voor bestrijdingsmiddelen in het grondwater wordt overschreden**

Voor het oppervlaktewater wordt onderscheid gemaakt in prioritaire en niet prioritaire KRW-stoffen. Van de negen onderzochte prioritaire KRW-stoffen wordt voor de herbiciden diuron en isoproturon en voor tributyltin (werkzame stof in aangroeiwerende verf) de norm op één of meerdere punten overschreden. Deze punten liggen in waterschap Hollandse Delta (twee punten) en Roer en Overmaas (één punt). Van de niet-prioritaire stoffen overschrijdt imidacloprid het meest frequent de KRW-norm, met name bij de twee Limburgse waterschappen (afbeelding 3).



**Afbeelding 3** Percentage van de meetpunten waar de KRW-norm (maximale waarde (MAX) en jaargemiddelde waarde JGM)) in het oppervlaktewater wordt overschreden, per waterschap

### **Nieuwe stoffen**

Voor de nieuwe stoffen zijn in Nederland maar beperkt normen afgeleid. Voor twee stoffen wordt een norm overschreden in het grondwater, voor zes stoffen in het oppervlaktewater en voor vier stoffen in het effluent. In alle compartimenten is EDTA de stof waarvan de norm het vaakst wordt overschreden. EDTA werd tot voor kort niet gezien als een gevaarlijke stof en heeft daarom een vrij hoge streefwaarde, maar vormt mogelijk toch een risico voor het grondwater omdat het als transportmiddel voor metalen kan fungeren. De BKMW norm wordt overschreden voor 17 $\alpha$ -ethinylestradiol in één monster in het oppervlaktewater en één in het effluent.

### **Uitbreiding prioritaire stoffenlijst KRW**

De Europese Commissie heeft in 2013 twaalf chemische stoffen toegevoegd aan de prioritaire-stoffenlijst. Het betreft negen bestrijdingsmiddelen (waarvan drie biociden), PFOS (o.a. gebruikt als blusmiddel), HBCDD (vlamvertrager) en de groep dioxines en PCB's met dioxineachtige werking. Oorspronkelijk was ook voorgesteld om drie farmaceutische stoffen op te nemen: de ontstekingsremmer diclofenac, het steroïdehormoon 17-beta-estradiol en 17-alfa-ethinylestradiol (bestanddeel van de anticonceptiepil). Maar hoewel deze stoffen een risico vormen voor het milieu, was er politieke bezorgdheid over de hoge kosten die gemoed zouden zijn met de uitbouw van rioolwaterzuiveringsinstallaties om deze stoffen uit het rioolwater te zuiveren. Het voorstel om ook de drie geneesmiddelen op te nemen heeft het om deze reden niet gehaald. Wel zijn deze stoffen op een zogenaamde 'watch list' geplaatst. Dit is een lijst met stoffen die aanleiding geven tot zorgen over de effecten op mens en milieu maar waarover nog maar weinig bekend is. Monitoring en onderzoek moeten uitwijzen of en in hoeverre deze stoffen bij een volgende herijking in aanmerking komen voor plaatsing op de lijst

met prioritaire stoffen. De resultaten van de brede screening in het Maasstroomgebied kunnen helpen bij het in beeld brengen van de drie genoemde stoffen.

Het goede nieuws is dat diclofenac in geen enkel monster in grondwater, oppervlaktewater of effluent is aangetroffen. 17-alfa-ethinylestradiol is opvallend genoeg meer in grondwater dan in oppervlaktewater of in effluent aangetroffen. De voorgestelde BKMW-norm voor het oppervlaktewater is ongeveer gelijk aan de detectiegrens – als de stof wordt aangetroffen is geen uitspraak over normoverschrijding mogelijk. 17-beta-estradiol was niet opgenomen in het analysepakket van de brede screening.

PFOS (perfluorooctaansulfanaat) is een nieuwe prioritaire stof die wel is onderzocht. PFOS kwam eind jaren '60 op de markt en is onder andere gebruikt als oplosmiddel in schuimvormende blusmiddelen. Begin deze eeuw bleek PFOS zeer schadelijk te zijn voor mens en milieu. De stof mag sinds 2006 in Europa niet meer worden gebruikt en heeft in 2013 een zeer lage Europese norm gekregen. In Nederland zijn omvangrijke PFOS-verontreinigingen aangetroffen op Schiphol en bij Moerdijk (brand Chemiepack). In het Maasstroomgebied is PFOS één keer in een grondwatermonster en één keer in een oppervlaktewatermonster aangetroffen (beide normoverschrijdend). In rwzi-effluent is PFOS nergens aangetoond.

#### **Uitgelicht: imidacloprid (een bestrijdingsmiddel)**

Imidacloprid is een insecticide (neonicotinoïde), met gedurende de onderzoeksperiode een brede toelating in de akkerbouw en tuinbouw, zowel in open teelten als bedekte teelten (in de grond en op substraat) en met bovendien een aantal toelatingen voor gebruik buiten de landbouw. Imidacloprid is zeer giftig voor waterleven en staat bovendien in de belangstelling wegens zorgen over bijensterfte. In Nederland is de toelating van diverse middelen op basis van imidacloprid per 30 september 2013 ingetrokken of ingeperkt.

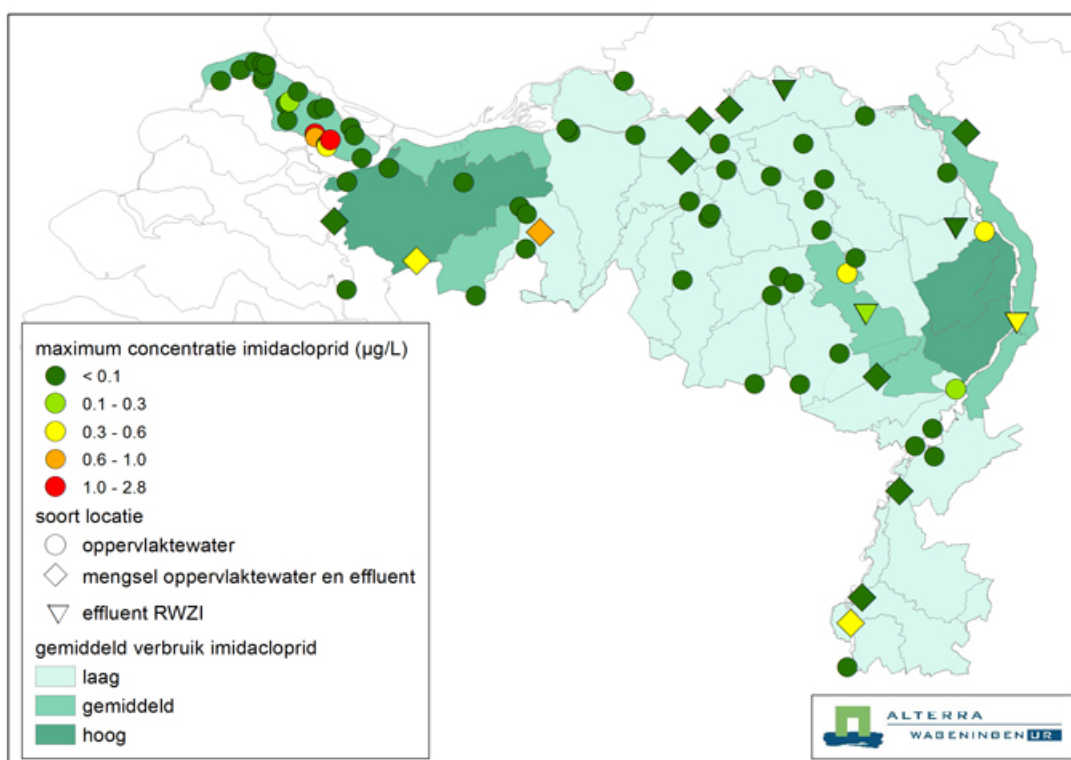
De hoogste concentraties imidacloprid zijn gemeten in de maand juni. Op Goeree zijn de hoogste concentraties gemeten in de nabijheid van kassen. In het beheergebied van de waterschappen Brabantse Delta, Peel en Maasvallei, en Roer en Overmaas zijn op enkele locaties ook relatief hoge concentraties gemeten (afbeelding 4). De intensiteit van de bemonstering verschilt per waterbeheerder en is het hoogst op Goeree.

De stof is in 23% van de oppervlaktewatermonsters aangetoond, wat vaak leidt tot overschrijding van de BKMW-norm (afbeelding 3). Op tien van de 72 locaties voldoet de waterkwaliteit niet aan de KRW-norm voor de jaargemiddelde concentratie (0,067 µg/l) en op negen locaties is de KRW-norm voor de maximum concentratie overschreden (0,2 µg/l). Afbeelding 4 geeft een beeld van de overschrijding van de KRW-norm voor de maximum concentraties. Nieuwe gegevens over de effecten van langdurige blootstelling op waterorganismen vormen aanleiding om beide KRW-normen opnieuw af te leiden. Op dit moment is het eindresultaat van deze studie nog niet bekend.

Van een aantal locaties in de provincies Limburg en Noord-Brabant is bekend dat de samenstelling van het oppervlaktewater mogelijk wordt beïnvloed door rwzi-effluent. Opvallend is dat de gemiddelde concentratie in deze monsters (0,04 µg/l; n = 40) hoger is dan

in die van de overige locaties (0,02 µg/l; n = 436). Imidacloprid is in het effluent van vier rwzi's gemeten. De gemiddelde concentratie in deze monsters is 0,09 µg/l (n = 12). Mogelijke bronnen van imidacloprid in het effluent zijn 'spui' vanuit kassen die zijn aangesloten op de riolering, lozing via schrobputjes tijdens het reinigen van spuitapparatuur, en gebruik buiten de landbouw.

Uit de bronnenanalyse zijn verschillende emissieroutes voor imidacloprid naar voren gekomen. Indicaties voor vrachten op jaarbasis zijn gebaseerd op landelijke gegevens over het landbouwkundig gebruik in 2008 (afbeelding 4). Er zijn geen gegevens beschikbaar over het gebruik buiten de landbouw. In de fruitteelt, vollegronds groenteteelt en de boomkwekerij wordt de stof toegediend door te spuiten; de belangrijkste emissieroute is drainage (uitspoeling via drainagebuizen), gevolgd door drift. In de akkerbouw wordt de stof ingewerkt in de bodem, of toegediend als granulaat of zaadcoating. Voor deze toepassingen zijn geen emissiecijfers beschikbaar. In de groenteteelt onder glas en de bloemkwekerij onder glas wordt imidacloprid toegediend met de voedingsoplossing. Dit gebeurt het meest frequent in de periode april-augustus. Hier geldt spui vanuit kassen als de belangrijkste emissieroute.



**Afbeelding 4: Hoogst gemeten concentratie imidacloprid (µg/l) in oppervlaktewater en effluent en de verdeling van het landbouwkundig gebruik volgens landelijke gegevens van 2008**

Gegeven de brede toelating en de uiteenlopende toepassingen van imidacloprid is op basis van beschikbare gegevens een overzicht gemaakt van de bronnen van verontreiniging. Er zijn aanwijzingen voor een mogelijk verband tussen de gemeten concentraties imidacloprid en de aanwezigheid van kassen op Goeree. In de provincies Limburg en Noord-Brabant zijn relatief

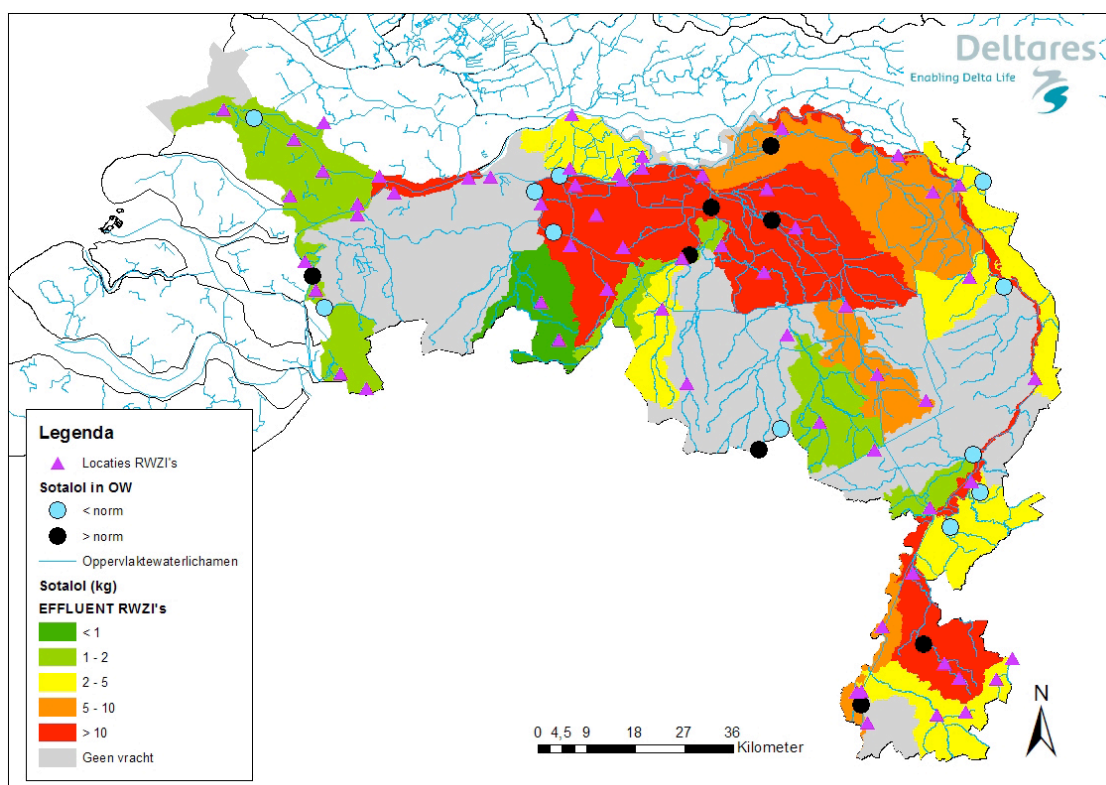
hoge concentraties gemeten op locaties waar de samenstelling van het water mogelijk wordt beïnvloed door rwzi-effluent. Gebieden met intensief gebruik van imidacloprid komen min of meer overeen met gebieden waar hoge concentraties zijn gevonden. Het is niet gelukt om een bepaalde toepassing als oorzaak van normoverschrijding aan te wijzen.

**Uitgelicht: sotalol (een bètablokker)**

Sotalol behoort tot de geneesmiddelengroep van de bètablokkers. Het verlaagt de bloeddruk, vertraagt de hartslag en vermindert de zuurstofbehoefte van het hart.

De mogelijke bronnen van sotalol in het oppervlaktewater zijn gekwantificeerd met behulp van de EmissieRegistratie. Het grootste deel van de totale emissie (> 90%) komt via de riolering vanuit woonwijken, zorginstellingen en ziekenhuizen bij rioolzuiveringsinstallaties terecht en zo via het effluent in het oppervlaktewater. Een zeer beperkt deel komt rechtstreeks door overstorten in het oppervlaktewater of vanuit huishoudens die op de regenwaterriolering zijn aangesloten (of die helemaal niet zijn aangesloten).

In afbeelding 5 is de ruimtelijke verdeling van de emissie van sotalol vanuit rwzi-effluent in 2010 over de verschillende deelstroomgebieden weergegeven, inclusief locaties van rwzi's en de meetlocaties waar sotalol is gemeten. Op de kaart is te zien dat op de meeste plaatsen waar een rwzi aanwezig is en het deelstroomgebied rood is gekleurd (grote emissievracht), de meetlocaties de norm overschrijden.



**Afbeelding 5. Ruimtelijke verdeling van de emissie van sotalol vanuit rwzi-effluent in 2010 over de verschillende deelstroomgebieden, locaties van rwzi's en oppervlaktewatermeetlocaties waarop sotalol (tweemaal) is geanalyseerd (>norm: bij minimaal één van beide metingen is de norm overschreden)**



Dit gaat echter niet altijd op, doordat bijvoorbeeld bij de grensmeetpunten sotalol uit het buitenland kan worden aangevoerd. Daarnaast worden in de EmissieRegistratie processen zoals retentie niet meegenomen, waardoor de vracht niet altijd logisch te koppelen is aan meetgegevens.

Voor sotalol (maar ook voor de overige geneesmiddelen) kunnen op twee niveaus maatregelen genomen worden: bij de bron of achteraf. Een brongerichte maatregel is bijvoorbeeld het gebruik van alternatieven voor geneesmiddelen met dezelfde werkzame stof. Daarbij kan ook rekening gehouden worden met het zuiveringsrendement van de rwzi voor de werkzame stoffen, aangezien dit sterk verschilt per stof. Daarnaast is er nog winst te halen door bewuster om te gaan met medicijnen, bijvoorbeeld door een betere inzameling van ongebruikte medicijnen en het vergroten van het bewustzijn bij de burgers over de effecten van medicijnen die in het milieu terecht komen.

Een voorbeeld van een maatregel die achteraf genomen kan worden is het aanpassen van de zuiveringsmethode specifiek voor het verwijderen van geneesmiddelen. Dit kan gebeuren zowel bij instellingen waar veel medicijnresten vandaan komen als bij een rwzi.

### **Afsluiting**

Het combineren van gegevens over het gebruik van specifieke stoffen in de bronnenanalyse en een uitgebreid meetprogramma heeft meer inzicht gegeven in de bronnen en het voorkomen van deze stoffen in het watermilieu. Het doorlopen van de monitoringcyclus geeft ook meer inzicht in hoe anders en slimmer gemeten kan worden. Monitoring kan geoptimaliseerd worden door meer te kijken naar het influent en effluent van rwzi's, gegevens te betrekken van reguliere meetprogramma's, gebruik te maken van continue bemonsteringsmethoden (passive sampling) en de nieuwe inzichten uit de bronnenanalyse te gebruiken. Risico's van nieuwe stoffen zijn nog moeilijk in te schatten, omdat een goede normstelling voor veel stoffen ontbreekt.

### **Coauteurs:**

Matthijs ten Harkel (provincie Noord-Brabant), Wim van der Hulst (waterschap Aa en Maas), Noud Kuijpers (Projectteam KRW-Maas)

### **Literatuur**

1. Verhagen, F.Th., J.M. Snijders en M. Kleintjes (2013). Feitenrapport brede screening bestrijdingsmiddelen en nieuwe stoffen Maasstroomgebied 2011-2012. Projectgroep Brede Screening Bestrijdingsmiddelen. Projectnummer 9X5223, Royal HaskoningDHV.
2. Klein, J., Kruijne, R., De Rijk, S. (2013). Bronnenanalyse van stoffen in het oppervlaktewater en grondwater in het stroomgebied Maas. Deltares-Alterra rapport 1206921-000-ZWS-0004.
3. Kruijne, R. (2013). Bronnenanalyse Maas Fase 2. Deelrapport A - Gewasbeschermingsmiddelen en biociden. Deltares-Alterra rapport 1208058-000-ZWS-0007.
4. Klein, J., Duijnhoven, N. van (2013). Bronnenanalyse Maas fase 2. Deelrapport B - Metalen, nutriënten, PAK's, geneesmiddelen en overige stofgroepen. Deltares-Alterra rapport 1208058-000-ZWS-0008.