

Nieuwe inzichten in freatische grondwaterkwaliteit provincie Utrecht

Marc Vissers (SWECO) & Janco van Gelderen (provincie Utrecht)

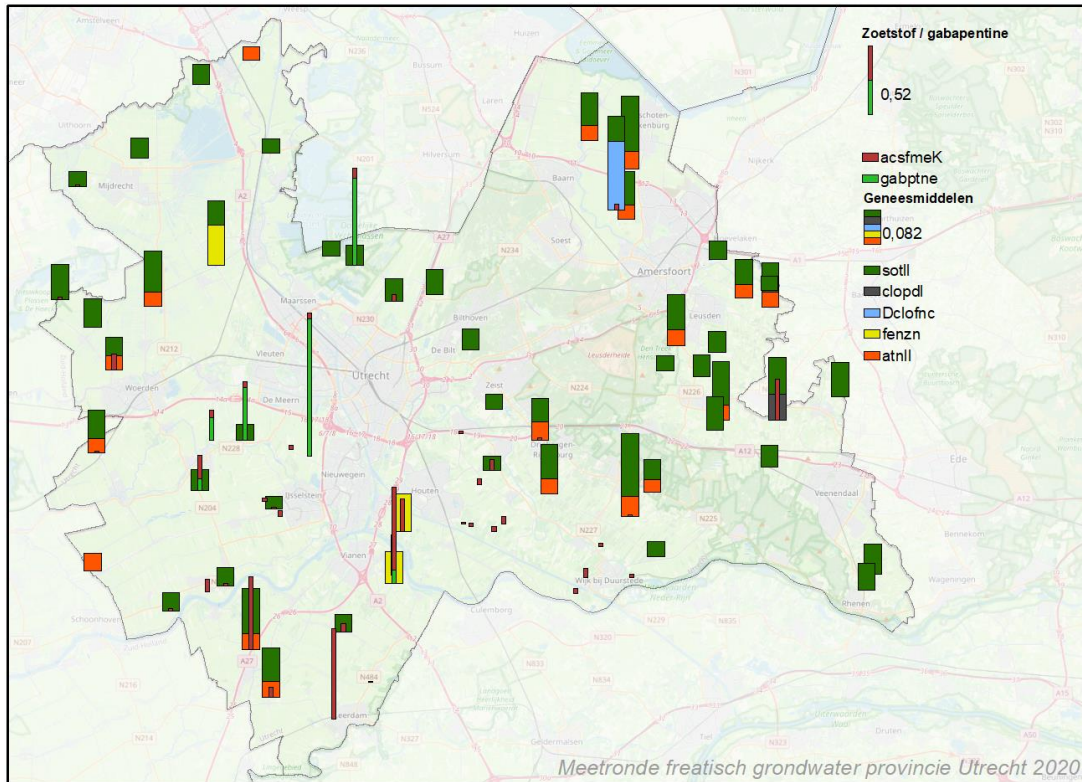
Elke drie jaar onderzoekt de provincie Utrecht de freatische grondwaterkwaliteit. In 2020 zijn medicijnresten & PFAS-stoffen extra meegenomen. Behalve dat deze stofgroepen frequent worden aangetroffen in het ondiepe grondwater, leverde de meetronde verschillende nieuwe inzichten op. In elke stofgroep is een nieuwe stof gevonden waarvan voorheen incidentele lokale bronnen werden verondersteld en die nu meer de karakteristieken van een diffuse bron blijken te hebben. Ook blijken medicijnresten via een voorspelbare groep gidsstoffen te worden aangetoond. Het freatische grondwater van de provincie laat grote invloed van oppervlaktewater zien. Het in stand houden van meetinspanning in het freatisch grondwater biedt duidelijk meerwaarde.

De provincie Utrecht beschikt over twee milieumeetnetten om de grondwaterkwaliteit te beoordelen. In 2020 is het freatische (ondiepe) grondwaterkwaliteitsmeetnet bemonsterd [1]. Op ongeveer 80, hoofdzakelijk agrarische, percelen zijn monsters genomen met de zogeheten 'verloren peilbuismethode', waarmee een mengmonster uit vier tijdelijke ondiepe peilbuizen op een perceel is samengesteld. Naast de gebruikelijke laboratoriumanalyses van nutriënten, metalen en gewasbeschermingsmiddelen zijn in deze meetronde ook farmaceutische stoffen (medicijnresten) en PFAS-stoffen onderzocht, vanuit de behoefte ook voor deze 'opkomende stoffen' inzicht in de actuele belasting van het grondwater te krijgen. In dit artikel worden kort de gevonden resultaten beschreven en wordt ingezoomd op de belangrijkste nieuw verkregen inzichten over monitoring van nieuwe stoffen.

Resultaten in beeld

Medicijnresten

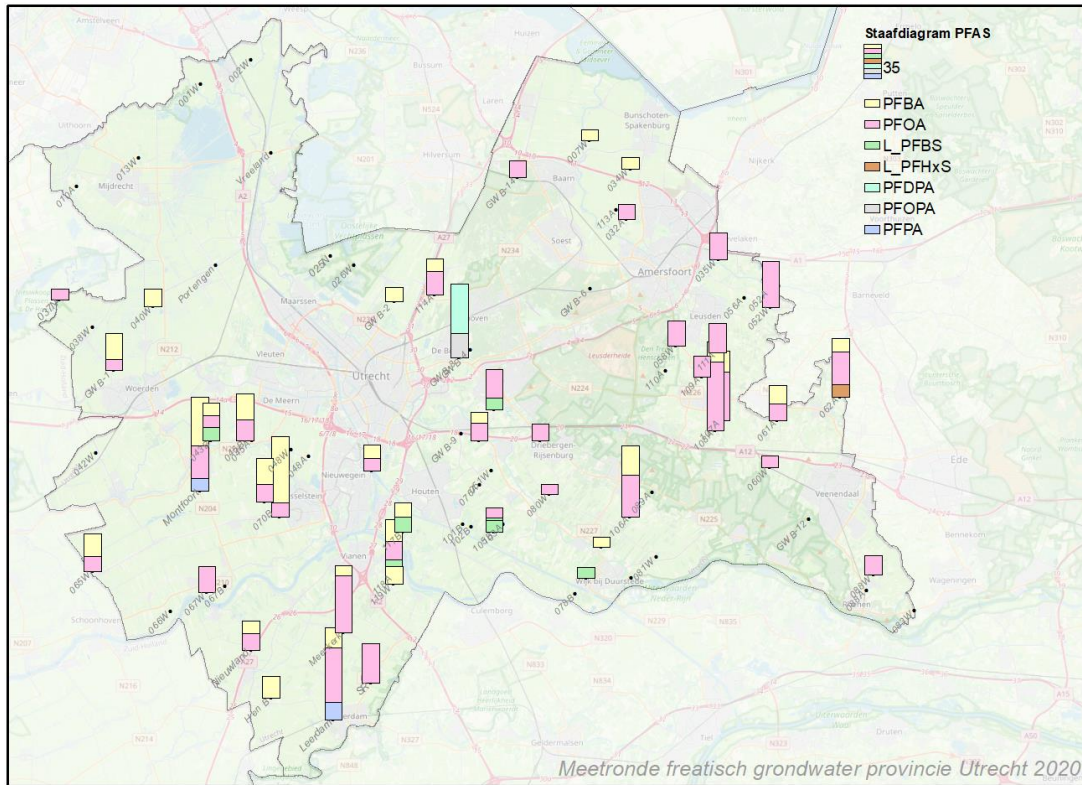
In deze meetronde 2020 is voor de medicijnresten met veel lagere rapportagegrenzen gemeten dan in de meetronde van 2017. De rapportagegrens is voor enkele stoffen zelfs lager dan de achtergrondconcentratie die in Nederlands oppervlaktewater aanwezig is [2]. Zodoende kan invloed van oppervlaktewater op het grondwater worden aangetoond. In ruim de helft van de freatische grondwatermonsters blijken medicijnresten aanwezig. Vooral de geneesmiddelen sotalol en atenolol (voor hart en bloedvaten) zijn gevonden. Deze moeten door beregening vanuit oppervlaktewater in het freatisch grondwater terecht zijn gekomen. De gevonden concentraties zijn dermate laag dat ze geen humane gezondheidsrisico's vormen. Een recente studie van het RIVM laat zien dat wel ecotoxische effecten mogelijk zijn bij deze orde-grootte concentratieniveaus [3]. Diergeneesmiddelen zijn in slechts één monster aangetroffen en net als in de vorige ronde veel minder prominent aanwezig. Röntgencontrastmiddelen zijn incidenteel aangetoond. Fenazon wordt in Duitsland voorgeschreven en in Nederland niet, en is zodoende te relateren aan invloed van rivierwater van de Rijn. Zoetstof lijkt incidenteel sterk verhoogd, vermoedelijk door lokale bronnen (met name in wegbermen).



Afbeelding 1. Kaartbeeld aangetroffen medicijnresten in het freatisch meetnet. Waarden zijn in $\mu\text{g/l}$. Zoetstof (acesulfaam-K) is ook in het geneesmiddelen-laboratoriumpakket opgenomen en ook op de kaart gepresenteerd

PFAS-stoffen

Deze groep industriële stoffen staat in de publieke belangstelling en zijn onderwerp van allerlei onderzoeken. Daarom is deze meetronde ook in Utrecht onderzocht of en in welke mate deze stoffen voorkomen in ondiep grondwater en wat de betekenis kan zijn voor het diepere grondwater. De componenten PFOA (sinds dit jaar verboden in consumentenproducten) en PFBA (vervanger van PFOS) blijken in bijna de helft van het freatische grondwater van de provincie aantoonbaar. De bron van deze stoffen in grondwater is onduidelijk en kon niet eenduidig worden herleid uit de gegevens. Vermoed wordt dat atmosferische depositie een rol speelt. Voor de individuele stoffen zijn concentraties beneden de gezondheidsrisicogrenzen van het RIVM.



Afbeelding 2. Kaart concentraties PFAS-verbindingen (ng/l) in de meetronde freatisch grondwater. De lengte van de kolommen weerspiegelt de gemeten concentratie van de betreffende PFAS-verbinding. In de zwarte punten zijn geen PFAS-verbindingen aangetoond

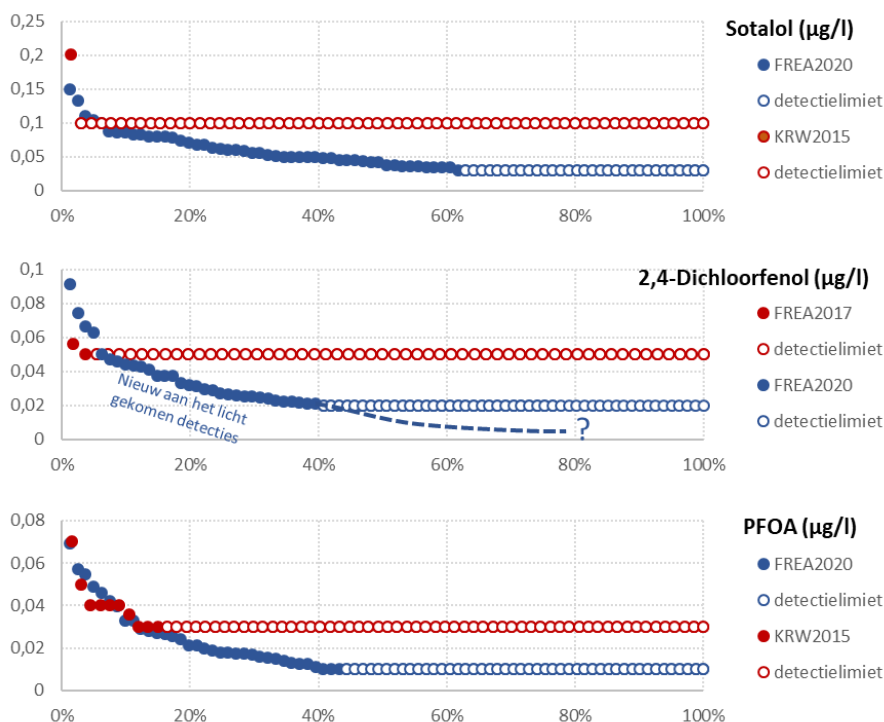
Onbeïnvloed grondwater wordt zeldzaam

Eerder heeft KWR [4] al geconcludeerd dat natuurlijk schoon grondwater zeldzamer wordt. Met deze meetronde kunnen drie stoffen worden toegevoegd aan het rijtje algemeen in grondwater voorkomende organische microverontreinigingen. Het rijtje stoffen dat in meer dan 20 procent van de grondwatermonsters is aangetroffen bestaat momenteel uit EDTA, desfenyl-chloridazon, DMS en Bisfenol-A. Naast sotalol zijn in freatisch grondwater de metaboliet van bestrijdingsmiddelen 2,4-dichloorfenol en PFOA te zien. Deze worden door de lagere rapportagegrens nu breed aangetroffen (zie afbeelding 3).

2,4-dichloorfenol is een metaboliet van verschillende herbiciden en insecticiden en is in dieper grondwater in Nederland in slechts 0,3 procent van de monsters aangetroffen [4]. Op basis van de nieuwe metingen in het freatische grondwater in Utrecht blijkt deze stof in maar liefst 40 procent van het grondwater aanwezig, voornamelijk onder gras (in tweederde deel van de monsters). In 2017 werd de stof slechts tweemaal gedetecteerd. Een licht verlaagde rapportagegrens (van 0,05 naar 0,02 µg/l) blijkt de oorzaak van deze grote verschuiving. Op basis van de huidige verdeling van concentraties mag worden verwacht dat de stof in meer dan tweederde deel van het freatische grondwater onder agrarische percelen aanwezig is.

PFOA en PFAS-stoffen werden eerder in Nederland in ruim acht procent van de locaties van de provinciale vaste grondwaterkwaliteitsmeetnetten aangetroffen [4]. In de huidige meetronde in Utrecht (zie afbeelding 3) is de stof in bijna de helft van de metingen aanwezig en mag worden verwacht dat de stof in meer dan de helft van het (diepere) grondwater zal kunnen worden aangetroffen bij metingen met deze lage rapportagegrens.

Onderstaande drie stoffen waren eerder incidenteel aangetoond in freatisch of diep grondwater en blijken nu veel algemener voor te komen. In afbeelding 3 is verder als voorbeeld in de grafiek van 2,4-dichloorfenol aangegeven welke detecties nieuw aan het licht zijn gekomen en welke mogelijk nog aan het licht zullen komen bij verdere verlaging van de rapportagegrens.



Afbeelding 3. In 2020 in het freatische meetnet aangetroffen concentraties (en rapportagegrenzen) aflopend gesorteerd voor de stoffen Sotalol, 2,4-dichloorfenol en PFOA, in relatie tot eerdere metingen in het freatische meetnet in 2017 of in het vaste peilbuizen grondwatermeetnet in 2015

Stofpakketten kunnen toegespitst worden

Omdat algemeen gebruikte medicijnen afkomstig uit rwzi's een sterke onderlinge relatie hebben, is het niet nodig om een uitgebreid stofpakket te analyseren, ook omdat van tevoren bekend is dat het grootste deel nooit boven de rapportagegrens zal komen. Er kan worden volstaan met enkele gidsstoffen om de invloed van oppervlaktewater aan te tonen en uitgebreide screening is alleen aan te bevelen bij significante verlaging van de rapportagegrens.

De in dit onderzoek meest aangetroffen geneesmiddelen zijn ook die met de grootste emissie (zie [5], [2]) en waarvan bekend is dat zij niet gemakkelijk afbreken in het milieu. In tabel 1 is weergegeven wat de gemiddelde concentratie van andere medicijnresten is bij de gemeten gemiddelde concentratie sotalol van 0,06 µg/l, op basis van gemiddelde concentraties uit de WATSON-database [6], zoals berekend in [2]. Een vergelijking met rapportagegrenzen laat zien welke stoffen aantoonbaar zouden kunnen zijn en op basis van de spreiding in concentraties kan een verwachting worden berekend hoe vaak een stof zou moeten worden aangetroffen.

Tabel 1. Verwachte concentratie in freatisch grondwater op basis van gemiddelde concentratie Sotalol, omgerekend aan de hand van de verhouding gevonden in effluenten

Genees- middel	Effluentvracht WATSON [2]	Concentratie rwzi's Utrecht [5]	Verwachting concentratie (µg/l)	Rapportage- grens 2020 (µg/l)	Emissie in ton per jaar (RIVM, 2020)
	mg pppj	µg/l	µg/l	µg/l	ton/jaar
metformine	436	NB	0,21	0,03	85
gabapentine	172	NB	0,08	0,06	4,43
metoprolol	165	1,5	0,08	0,03	0,86
sotalol	126	0,86	0,06	0,03	2,08
Carbamaze- pine	66	0,48	0,03	0,03	0,1
atenolol	44	0,33	0,02	0,05	0,25
furosemide	41	NB	0,02	0,03	1,23
oxazepam	34	NB	0,016	n.d.	NB
gemfibrozil	29	0,13	0,013	0,03	0,05
diclofenac	27	0,22	0,013	0,03	0,4
naproxen	27	0,13	0,013	0,03	0,09
temazepam	18	NB	<0,01	n.d.	NB
losartan	16	0,13	<0,01	n.d.	0,09
Sulfame- thoxazol	15	0,11	<0,01	0,03	0,36
trimethoprim	13	0,1	<0,01	0,03	
lidocaïne	11	NB	<0,01	0,03	1,54
ibuprofen	10	0,03	<0,01	0,05	0,09
erytromycine	8	NB	<0,01	0,03	1,05
paracetamol	5	NB	<0,01	0,03	0,06
clofibraat	4	NB	<0,01		NB
propranolol	2	NB	<0,01	0,03	0,03

Metformine breekt snel en volledig af en daarom wordt niet verwacht dat het in het grondwater wordt aangetroffen. Ook metoprolol breekt aantoonbaar af in oppervlaktewater en wordt niet direct verwacht. Gabapentine wordt in een iets hogere concentratie dan sotalol verwacht, maar heeft ook een hogere rapportagegrens. Op basis van de waargenomen concentratieverdeling van sotalol is de verwachting dat gabapentine tien maal boven de rapportagegrens wordt aangetroffen. De stof is echter minder vaak en met een afwijkend patroon gevonden.

Sotalol is het vaakst te verwachten geneesmiddel op basis van de combinatie van emissie, afbreekbaarheid en rapportagegrens. De stof is in meer dan 60 procent van het freatische grondwater aangetroffen. Zie voor de concentratieverdeling afbeelding 3.

Carbamazepine wordt op basis van berekeningen 20 maal hoger dan de rapportagegrens verwacht. De stof is echter niet aangetoond. Carbamazepine is persistent en mobiel. Mogelijk is de laboratoriumanalyse afwijkend. De concentratie/vracht van atenolol in rwzi-effluent komt overeen met ongeveer een derde deel van de vracht/concentratie sotalol. Daarnaast heeft atenolol een iets hogere rapportagegrens. Een logisch gevolg daarvan is dat atenolol alleen kan worden aangetoond wanneer sotalol in relatief hoge concentraties aanwezig is. Op de kaart in afbeelding 1 is dat te zien: alleen als er 'lange groene balken' zijn, dus hoge concentraties, komt ook atenolol (oranje) boven de rapportagegrens en wordt deze stof ook aangetoond. Furosemide tot slot zou een enkele keer worden verwacht, maar is niet aangetroffen. Overige medicijnresten zijn met de huidige rapportagegrenzen en emissies op voorhand niet aantoonbaar in grondwater.

De meeste medicijnen zijn aldus door de beperkte emissie niet terug te vinden in effluent, laat staan in grondwater, met daarbij een kanttekening dat op basis van het onderzoek van RIVM vooral andere stoffen zouden zijn verwacht die overigens niet zijn aangetroffen. Een klein stoffenpakket volstaat om de humane geneesmiddelen in beeld te krijgen en om (met de huidige lage rapportagegrenzen) invloed van oppervlaktewater in grondwater aan te tonen. Voor diergeneesmiddelen zouden gebruikscijfers moeten helpen om op een vergelijkbare manier een geschikt stoffenpakket samen te stellen.

De invloed van oppervlaktewater is groot

In dit onderzoek is gebleken hoe groot de werkelijke invloed van oppervlaktewater is op de freatische grondwaterkwaliteit in de provincie. De bron van de 'humane geneesmiddelen' is immers via het oppervlaktewater, dat is belast met geneesmiddelen uit rwzi-effluent.

Voorals sotalol en atenolol (voor hart en bloedvaten) zijn gevonden, in maar liefst 50 van de 80 monsters. Daarmee is de invloed van oppervlaktewater veel groter dan eerder verondersteld op basis van de typische Rijn-gerelateerde stoffen als chloride, dikegulac en bentazon. Deze stoffen moeten door beregening of via drains vanuit oppervlaktewater op het land in het freatisch grondwater terecht zijn gekomen. Voorlopig is niet duidelijk of de droge zomers voor extra grote invloed van oppervlaktewater hebben gezorgd.

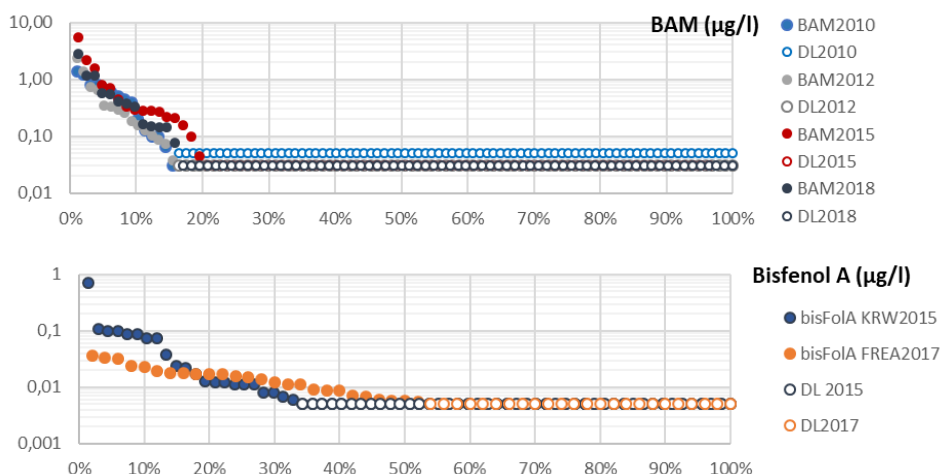
De bron van stoffen kan beter worden achterhaald

De bron van veel stoffen in het grondwater is niet evident. Het grote aantal detecties maakt het mogelijk te zoeken naar patronen en relaties, om zo de bron te achterhalen. Voor PFOA bijvoorbeeld kan door de verlaagde rapportagrens de relatie worden onderzocht met landgebruik, bestrijdingsmiddelengebruik, oppervlaktewaterinvloed (op basis van medicijnresten) en op regionale verschillen. Deze blijken geen van alle verklarend. Vermoed wordt dat atmosferische depositie een rol speelt. Op basis van een klein aantal detecties was het niet mogelijk deze relaties te onderzoeken.

Beter inzicht in actuele trends door freatische metingen

In afbeelding 4 is het aantreffen van de stof BAM (2,6-dichloorbenzamide, een metaboliet van de herbicide dichlobenil) in het diepe grondwater weergegeven. Die stof is in alle meetrondes consistent aangetroffen in grondwater en laat in het diepere grondwater nog geen trend zien. Er is goed te zien dat de lijnen van BAM veel steiler naar beneden lopen. Dit wijst erop dat dichlobenil in een beperkt gebruiksareaal is toegepast en dat het grootste deel van het grondwater deze stof geheel niet bevat, doordat deze niet met dichlobenil is belast. Er is al jaren een daling te zien in het aantreffen van BAM in freatisch grondwater. Dit jaar is de stof slechts in twee van de 82 monsters aangetroffen. Deze trend is ook voor enkele andere probleemstoffen voor drinkwaterwinningen zichtbaar.

Voor bisfenol-A is het door een gebrek aan recente metingen minder duidelijk hoe de freatische en diepe grondwaterkwaliteit aan elkaar gerelateerd zijn (zie afbeelding 4). Er kan sprake zijn van een meetfout, maar het kan ook zijn dat de in het freatisch grondwater gemeten bredere verspreiding met iets lagere niveaus de toekomstige situatie in dieper grondwater voorspellen.



Afbeelding 4. Vergelijking aantreffen algemeen voorkomende verontreinigende stoffen in grondwatermeetrondes 2012, 2015 en 2018 en (onder) voor Bisfenol A in 2015 vergeleken met de freatische concentraties in 2017

Terugblik, conclusies en doorkijk naar de toekomst

In de provincie Utrecht is het vroegtijdig volgen van de toestand en de trends voor gewasbeschermingsmiddelen al meer dan tien jaar een belangrijk meetdoel van het freatische meetnet. De provincie besteedt naast akkers en graslanden ook evenredig veel aandacht aan fruitteelt, ondanks het relatief kleine gebruiksareaal [5]. In het freatische grondwater zijn nu al trends zichtbaar voor bestrijdingsmiddelen die in het diepere grondwater nog niet zichtbaar zijn. Monitoring van freatisch grondwater geeft zo een belangrijk inzicht in de te verwachten ontwikkeling van het diepere grondwater. Dat lukt echter nog niet altijd even goed door een gebrek aan metingen in andere meetjaren of op andere diepteniveaus en door verschillen in meetnetopzet.

In de hier gepresenteerde meetronde 2020 is gebleken dat naast bestrijdingsmiddelen (en metabolieten) ook medicijnresten en PFAS wijdverspreid worden aangetroffen. Vermoed wordt dat deze stoffen in meer dan de helft van het (diepere) grondwater zullen worden aangetroffen wanneer daar gemeten wordt met lage rapportagegrenzen. Deze lagere rapportagegrenzen leveren behalve dat inzicht ook de mogelijkheid op om gevonden patronen in de ruimte en tijd te interpreteren. Voor medicijnresten kon de bron worden gevalideerd en zijn de gevonden patronen zeer goed te verklaren. Voor 2,4-dichloorfenol kan het voorkomen gerelateerd worden aan gebruik van gewasbeschermingsmiddelen in met name graslanden. Van PFAS-stoffen is de herkomst minder duidelijk. Wel worden verschillende oorzaken onwaarschijnlijk geacht op basis van de gevonden patronen.

In de komende jaren zal steeds meer informatie worden vergaard met steeds lagere rapportagegrenzen en nog beter toegespitste laboratoriumstofpakketten. Daardoor zijn bronnen van stoffen steeds beter te achterhalen en kunnen trends voor diep grondwater worden voorspeld. Voor dat laatste is behalve een geoptimaliseerd stoffenpakket ook een freatisch meetnet nodig dat aan alle typen landgebruik de juiste aandacht besteedt.

Referenties

1. Sweco (2020). *Rapportage meetronde freatische grondwaterkwaliteit Provincie Utrecht 2020; Kwaliteitscontrole en gegevensanalyse*. SWNL0269600
<https://www.provincie-utrecht.nl/sites/default/files/2020-12/Rapportage%20en%20toelichting%20meetronde%20freatisch%20grondwater%2020%20provincie%20Utrecht.pdf>, geraadpleegd op 12 december 2012
2. Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer (2017). *Landelijke hotspotanalyse geneesmiddelen rwzi's*, STOWA 2017-42, voor WATSON-gegevens;
3. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (2020). *Medicijnresten en waterkwaliteit: een update*. Rapport 2020-0088
4. KWR (2020) *Grondwaterkwaliteit Nederland 2020*, KWR 2020.067
5. Sweco (2018). *Interpretatie metingen influent en effluent RWZI's; Meetronde geneesmiddelen RWZI's en regionaal water provincie Utrecht 2017*, PN356608.
<https://www.h2owaternetwerk.nl/vakartikelen/verwijdering-van-geneesmiddelen-door-rwzi-s-in-de-provincie-utrecht>, geraadpleegd 12 december 2020.
6. WATSON-database; <http://www.emissieregistratie.nl/erpubliek/erpub/wsn/default.aspx>, geraadpleegd op 12 december 2012
7. PPO, Alterra en Grontmij (2012). *Emissieroutes van gewasbeschermingsmiddelen uit de fruitteelt in Utrecht*, Rapportnummer 2012-10