

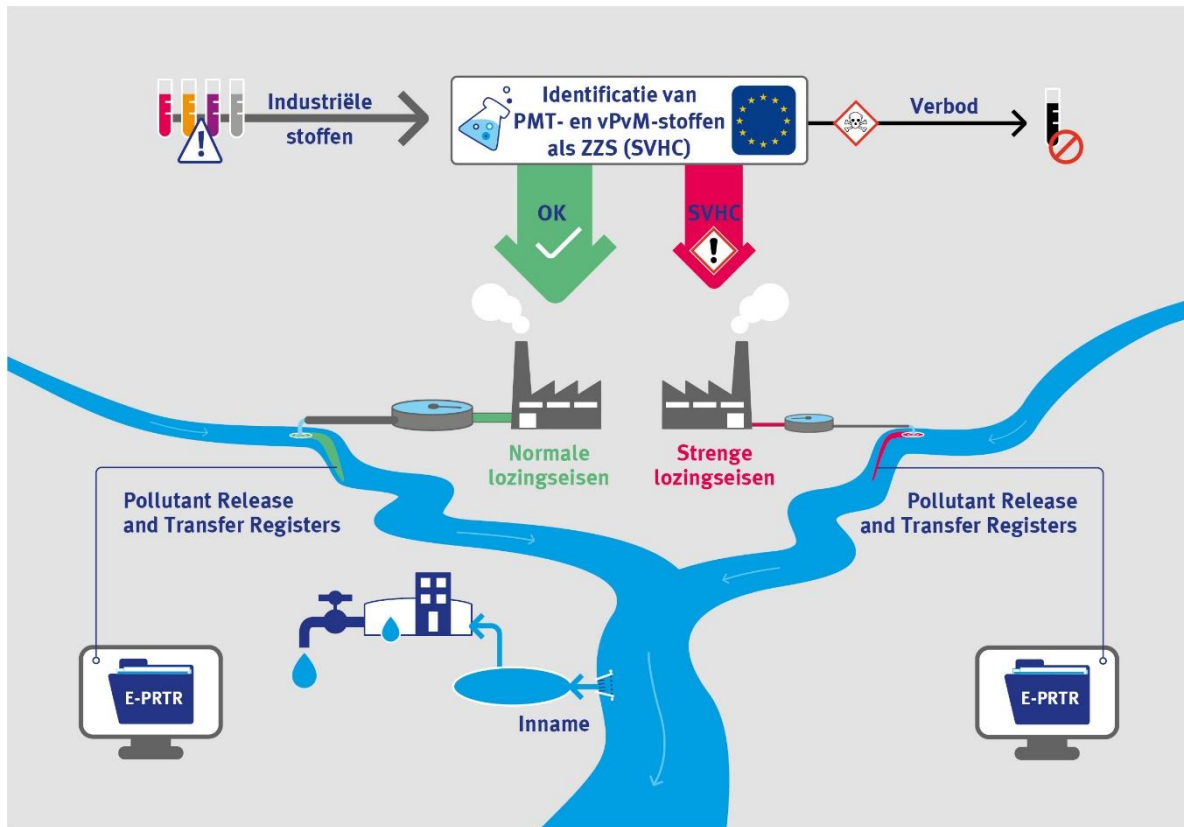
Een eenvoudige en goedkope methode om persistentie van stoffen in oppervlaktewater te meten

Roberta Hofman-Caris (KWR Water), Harrie Timmer (VEWIN), Daniela Claßen (Umweltbundesamt)

Stoffen die in het milieu terechtkomen, kunnen het oppervlaktewater, en onze drinkwaterbronnen, bedreigen. Om juridisch houdbare restricties te kunnen opleggen aan de lozing van gevaarlijke stoffen moet formeel worden vastgesteld of de stof voldoet aan de criteria van een gevaarlijke stof. De voorgeschreven testmethode voor (zeer) persistente stoffen ging uit van ¹⁴C-gelabelde stoffen. KWR en UBA hebben nu aangetoond dat een veel eenvoudigere en goedkopere methode kan worden gebruikt. Hiermee is van zeven stoffen, die al in oppervlaktewater voorkomen, aangetoond dat ze zeer persistent zijn. Op grond hiervan is één van deze stoffen, 1,4-dioxaan, nu geïdentificeerd als ‘zeer zorgwekkende stof’.

Continu worden er nieuwe chemicaliën ontwikkeld en op de markt gebracht. Een recente studie [1] toonde aan dat er meer dan 350.000 chemicaliën en mengsels van chemicaliën geregistreerd zijn voor productie en gebruik. Dat is drie keer zoveel als eerdere schattingen aangaven. Bovendien blijkt de samenstelling van ruim 50.000 van deze stoffen ‘vertrouwelijk’ te zijn, waardoor hun identiteit niet bekend wordt gemaakt, en zijn er nog ongeveer 70.000 waarvan de samenstelling bewust vaag wordt omschreven. Een groot deel van alle stoffen komt vroeg of laat op enige manier in het milieu terecht, en dan is het de vraag hoe zo’n stof zich in het milieu zal gedragen. Om problemen met grote hoeveelheden persistente stoffen in het milieu te voorkomen, is het belangrijk om al in een vroeg stadium, voordat ze op grote schaal geloosd worden, te kunnen vaststellen wat de halfwaardetijd in het milieu is. De aanwezigheid van persistente stoffen in bijvoorbeeld oppervlaktewater kan een probleem zijn voor de oppervlaktewaterkwaliteit (de Kaderrichtlijn Water) én voor de drinkwaterproductie.

Het ideaalbeeld (afbeelding 1) is dat de producent en importeur van (nieuwe) stoffen een chemische veiligheidsbeoordeling uitvoeren om vast te stellen of een stof risico’s met zich meebrengt voordat de stof onder de REACH-verordening wordt geregistreerd en op de Europese markt wordt toegelaten. REACH staat voor Registratie, Evaluatie, Autorisatie en restrictie van Chemische stoffen. Uitvoering van deze verordening is neergelegd bij het Europees Chemicaliën Agentschap (ECHA). Potentieel gevaarlijke stoffen krijgen hier het stempel ‘Substance of Very High Concern’ (SVHC), het Europese equivalent van Zeer zorgwekkende stof (ZZS). Het doel van REACH is om dergelijke stoffen te identificeren en te vervangen door minder schadelijke stoffen. Omdat met name persistente, mobiele en toxische (PMT) stoffen de kwaliteit van onze drinkwaterbronnen bedreigen (denk aan PFAS), is het voornemen van de Europese Commissie, binnen het Zero Pollution Action Plan vanuit de EU Chemicals Strategy, om deze stoffen, samen met ‘zeer persistent en zeer mobiele stoffen’ (zPzM), ook te classificeren als SVHC. Deze classificatie biedt handvatten voor het bevoegd gezag, zoals Rijkswaterstaat of een waterschap, om lozingen van deze stoffen te minimaliseren. Het Duitse Umweltbundesamt (UBA) heeft hiervoor in 2019 een uitstekende aanzet gegeven [2]. Afbeelding 1 geeft het ideaalbeeld van de samenhang tussen toelatingsbeleid, classificatie, lozingsrestricties en adequate registratie van lozingen.



Afbeelding 1. Ideaalbeeld van de samenhang tussen toelatingsbeleid, classificatie, lozingsrestricties en adequate registratie van lozingen. Bron: Jaarrapport Riwa-Maas en Riwa-Rijn 2020

Bewijs dat een stof persistent en dus potentieel gevaarlijk is

Micro-organismen kunnen diverse verbindingen afbreken, maar bij nieuwe chemicaliën is het de vraag in hoeverre de 'gewone' micro-organismen in staat zijn om die stoffen te degraderen. Volgens de REACH-wetgeving [2] wordt een stof beschouwd als 'persistent', als die in natuurlijk aeroob water een halfwaardetijd heeft van meer dan 40 dagen, en als 'zeer persistent', als dit meer dan 60 dagen is. Om deze persistentie te kunnen vaststellen, kan OECD-Richtlijn 309 (Aerobic Mineralisation in Surface Water – Simulation biodegradation Test) worden toegepast. Deze richtlijn gaat vooral uit van metingen aan ¹⁴C-gelabelde stoffen in natuurlijk aeroob water, aan de hand waarvan de biodegradeerbaarheid van die stoffen kan worden vastgesteld. Deze stoffen worden getest in concentraties van 1 tot 100 µg/L. Als niet-gelabelde stoffen worden gebruikt, kan biodegradatie volgens deze richtlijn alleen worden vastgesteld bij relatief hoge concentraties en als de belangrijkste transformatieproducten bekend zijn. Dit leidt in de praktijk tot twee praktische problemen:

1. Van veel nieuwe stoffen zijn (nog) geen ¹⁴C-gelabelde varianten verkrijgbaar
2. Van veel nieuwe stoffen is geen informatie over transformatieproducten bekend.

Daarom heeft KWR in opdracht van Vewin en in samenwerking met het Duitse UBA een test uitgevoerd die is gebaseerd op richtlijn 309, maar die in de praktijk veel eenvoudiger toepasbaar is. Deze werkwijze is toegepast op zeven bekende stoffen, die worden aangetroffen in bronnen voor drinkwater. Van deze stoffen bestaat het vermoeden dat ze op zijn minst persistent zijn in het milieu, maar formele halfwaardetijden van deze stoffen ontbraken nog. Dit betrof: melamine, urotropine, 1H-benzotriazool, DTPA (di-ethyleentriamine penta-azijnzuur), diglyme, gabapentine en 1,4-dioxaan.

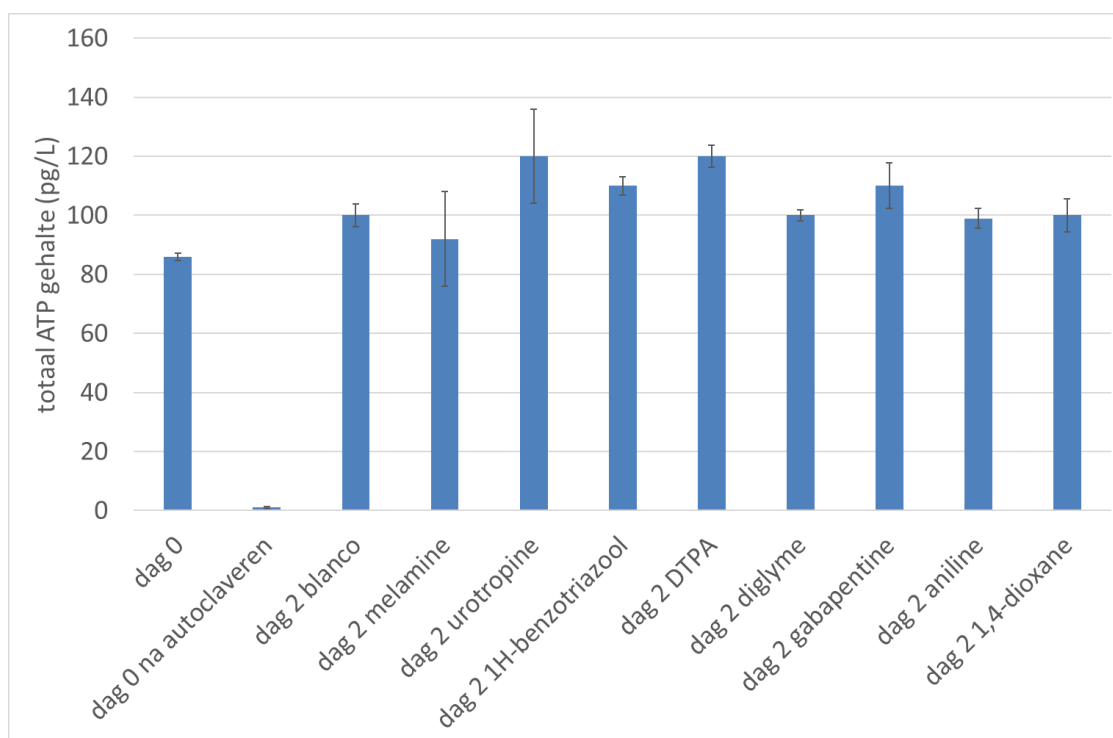
Dat er van deze stoffen (nog) geen gegevens zijn, illustreert de huidige stand van zaken van de REACH-regelgeving. Uit een inventarisatie in 2020 bleek dat in 24 procent van de onderzochte dossiers informatie over fysisch-chemische, toxicologische en ecotoxicologische eigenschappen van stoffen en blootstellingsrisico's aan die stoffen ontbrak [3]. Voor veel 'oude' stoffen blijken de door de industrie aangeleverde registratiedossiers van slechte kwaliteit te zijn en geldt er vooralsnog een ondergrens van 1000 kg/jaar voor de registratieplicht. Stoffen waarvan minder wordt geproduceerd hoeven niet geregistreerd te worden.

Keuze voor uitgangswater

Voor dit onderzoek was een natuurlijk oppervlaktewater nodig, dat niet (te veel) is beïnvloed door de lozing van effluent van industriële of rioolwaterzuiveringsinstallaties. Op deze manier kan ervan worden uitgegaan dat de micro-organismen die erin voorkomen 'natuurlijk' zijn, en niet zijn gespecialiseerd in het afbreken van antropogene verontreinigingen. De keuze viel uiteindelijk op water in een beek bij Schalterberg: een uitzonderlijk schoon oppervlaktewater dat ter plaatse ontspringt uit het Veluwemassief. Op dit water wordt inderdaad geen effluent geloosd, en de waterkwaliteit wordt nauwlettend in de gaten gehouden, omdat zich in de buurt een innamepunt van Vitens bevindt. Bestudering van de analysedata van dit water liet zien dat het water geen of slechts heel lage concentraties aan antropogene verontreinigingen bevat.

Microbiologische activiteit in het water

In eerste instantie moest worden vastgesteld of er in dit water sprake was van biologische activiteit. Daarom werd aan een monster van dit water als referentiestof aniline toegevoegd, een stof waarvan bekend is dat die goed biologisch afbreekbaar is. Vervolgens werd de concentratie hiervan in het water direct na toevoegen en na 7, 15, 30, 45 en 60 dagen gemeten. Na 30 dagen was meer dan 98 procent van de aniline verdwenen, wat erop wijst dat in dit water inderdaad micro-organismen aanwezig waren die biodegradatie konden bewerkstelligen. Als extra controle werd ook de hoeveelheid adenosinetrifosfaat (ATP) in dit water gemeten. De hoeveelheid ATP in het water is eveneens een maat voor de biologische activiteit van het water. Analyses vonden plaats direct na de monsternamen en na twee dagen, en ook nadat het water direct na monsternamen in een autoclaaf was gesteriliseerd. Het bleek dat het water op dag 0 en dag 2 vergelijkbare hoeveelheden ATP bevatte, maar dat na behandeling in de autoclaaf nauwelijks meer ATP kon worden aangetoond. Daarnaast werd op dag 0 aan aparte flessen met dit water één van de zeven modelstoffen toegevoegd, waarna eveneens op dag 2 de hoeveelheid ATP in het water werd gemeten. Het bleek dat de hoeveelheid ATP in deze monsters vergelijkbaar was met die in het oorspronkelijke monster, en dat de modelstoffen in de toegepaste concentraties dus in elk geval niet acuut toxisch waren voor de micro-organismen (zie afbeelding 2).



Afbeelding 2. ATP-gehalte in verschillende monsters

Uitvoering van de testen

Vervolgens werden voor elk van de zeven modelstoffen flessen water gevuld, waaraan die stoffen in een concentratie van 100 maal de rapportagegrens werden toegevoegd. Op die manier zou in elk geval een verwijdering van 99 procent te meten moeten zijn. Deze flesjes werden zachtjes geschud en in het donker bij een temperatuur van ongeveer 13 °C bewaard. Op dag 0, 7, 15, 30, 45 en 60 werd de concentratie van de modelstoffen bepaald. Tevens werden van het water de geleidbaarheid, pH, nitraatconcentratie, troebelheid en het zuurstofgehalte bepaald, om vast te stellen of er geen invloeden van buitenaf waren geweest, en of er nog voldoende zuurstof aanwezig was in het water om biodegradatie mogelijk te maken. In alle gevallen bleek dat de monsters in goede staat waren. Op basis van de analysedata werden de halfwaardetijden voor de zeven modelstoffen berekend. Hiervoor werd de software Computer Assisted Kinetic Evaluation (CAKE, Tessella, versie 3.1) gebruikt, die verschillende kinetische modellen kan toepassen. Details van deze methoden zijn te vinden in het rapport van dit onderzoek [4]. Voor gabapentine, 1H-benzotriazool, diglyme, 1,4-dioxaan en melamine werd een geëxtrapoleerde halfwaardetijd berekend > 10.000 dagen. Voor DTPA was de berekende halfwaardetijd 68 dagen en voor urotropine werd 128 dagen berekend. Aangezien dus voor gabapentine, 1H-benzotriazool, diglyme, 1,4-dioxaan en melamine geen afbraak werd waargenomen en de halfwaardetijden voor DTPA en urotropine langer waren dan 60 dagen, moeten deze zeven stoffen als 'zeer persistent' gekenmerkt worden volgens REACH Annex XIII [5].

Implementatie

In maart 2021 werd deze studie gepresenteerd op de derde PMT- (Persistent, Mobile, Toxic)-workshop, 'Getting control of PMT and vPvM (very persistent very mobile) substances under REACH', die werd georganiseerd door UBA en het Noors Geotechnisch Instituut (NGI). Er namen meer dan 700 mensen deel aan deze workshop: wetenschappers, mensen die betrokken zijn bij regelgeving op het gebied

van chemicaliën en water, milieu- en gezondheidsorganisaties, en vertegenwoordigers van de chemische industrie en de waterdienstensector. De rode draad van deze workshop was het belang van de bescherming van waterbronnen. Men was het erover eens dat de hierboven gepresenteerde vereenvoudigde werkwijze voor richtlijn 309 een belangrijke bijdrage kan leveren aan het vaststellen van risico's van stoffen.

Op basis van deze studie heeft het ECHA (European Chemicals Agency) in juli 2021 inderdaad 1,4-dioxaan officieel geïdentificeerd als zeer zorgwekkende stof [6], [7]. Hiermee heeft de toegepaste methode om persistentie vast te stellen zijn nut al direct bewezen.

Conclusies

De hierboven beschreven 'eenvoudige' testmethode volgens de OECD 309-richtlijn is heel goed toepasbaar voor het vaststellen van de halfwaardetijd als gevolg van biodegradatie van stoffen, waarvan vermoed wordt dat ze persistent zijn. Als stoffen wel enigszins worden afgebroken, verdient het aanbeveling om ook te analyseren welke transformatieproducten gevormd zijn. Hiervoor kan een methode als non-target-analyse worden toegepast. Aangezien voor deze methode geen ¹⁴C-gelabelde verbindingen nodig zijn, is de test praktisch veel eenvoudiger toepasbaar en ook veel goedkoper dan de reguliere bepalingen volgens richtlijn 309. Daarmee kan deze testmethode een belangrijke bijdrage leveren aan de bescherming van onze drinkwaterbronnen en wordt aanbevolen na te gaan of deze aanpak voor meer probleemstoffen waardevol kan zijn.

Referenties

1. Wang, Z., Walker, G. W, Muir, D. C. G., Nagatani-Yoshida, K. (2020). 'Toward a Global Understanding of Chemical Pollution: A First Comprehensive Analysis of National and Regional Chemical Inventories'. *Environmental Science and Technology* 54(5): 2575-2584
2. <https://data.consilium.europa.eu/doc/document/ST-11070-2021-ADD-1/en/pdf>
3. Oertel, A. et al. (2020). *REACH Compliance: Data availability in REACH registrations – Part 3: Evaluation of 100 to 1000 tpa substances*, FB000301/ENG,ANH,3, German Environment Agency, Berlin
4. Neumann, M, Schliebner, I. (2019). *Protecting the sources of our drinking water: The criteria for identifying Persistent, Mobile, and Toxic (PMT) substances and very Persistent, and very Mobile (vPvM) substances under the EU chemical legislation REACH*. UBA Texte 127/2019. ISSN: 1862-4804. German Environmental Agency (UBA), Dessau-Rosslau, Germany. https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/1410/publikationen/2019-11-29_texte_127-2019_protecting-sources-drinking-water-pmt.pdf
5. <https://echa.europa.eu/nl/regulations/reach/legislation>
6. <https://reachonline.eu/reach/en/annex-xiii.html>
7. Hofman-Caris, C. H. M., Sattler, D., Classen, D. (2020). *Persistence of gabapentin, 1H-benzotriazole, diglyme, DTPA, 1,4-dioxane, melamine and urotropin in surface water; testing of chemicals according to the OECD 309 guideline*. KWR 2020.118, KWR Water Research institute, Nieuwegein, The Netherlands.
8. [a4d99481-0b00-73de-d477-d3eed0b1ae5e \(europa.eu\)](https://a4d99481-0b00-73de-d477-d3eed0b1ae5e.europa.eu)