



Organische stoffen in het Drinkwaterbesluit: 2. Monitoring van 'oude' stoffen

Corine J. Houtman, Ilona Velzeboer, Tineke Slootweg, Jan Kroesbergen (Het Waterlaboratorium)

Veel stoffen die de drinkwaterbedrijven volgens het Drinkwaterbesluit dienen te monitoren worden in de praktijk niet of nauwelijks aangetroffen in drinkwater of -bronnen. Met de meetstrategie van het Waterlaboratorium voor antropogene stoffen is, uitgaande van aanwezigheid in de bronnen, toxiciteit en verwijderbaarheid in de zuivering, beoordeeld in hoeverre de bij name genoemde organische parameters in Tabel II en IIIc van het Drinkwaterbesluit (nog) een risico vormen voor drinkwaterbereiding door Dunea, PWN en Waternet. Of voortzetting van monitoring nuttig is verschilt per stof en per bron en zuivering. Daarnaast zou voor verschillende stofgroepen monitoring via screening of bioassay doelmatiger zijn.

De kwaliteit van het drinkwater is in Nederland geregeld in het Drinkwaterbesluit 2011[1]. Het Drinkwaterbesluit stelt onder meer gezondheidkundige normen voor de aanwezigheid van chemische stoffen in drinkwater. Deze geven aan dat er bij overschrijding een potentieel gezondheidsrisico voor consumenten kan ontstaan. Ze zijn opgenomen in Tabel II van het Drinkwaterbesluit (afbeelding 1). Daarnaast zijn er voor verschillende stoffen ('signaleringsparameters') maximumwaardes vastgelegd in Tabel IIIc. Deze eisen (signaleringsnormen) gelden voor drinkwater, maar dienen vooral om de kwaliteit van de bronnen te bewaken. Bij overschrijding is er niet per se een risico voor de volksgezondheid, maar dient er wel nader onderzoek plaats te vinden naar oorzaak en gevolgen. Daarnaast legt het Drinkwaterbesluit een kwaliteitseis op voor 'overige' antropogene stoffen, zodat er een vangnet is voor alle stoffen die mogelijk een bedreiging vormen voor de drinkwatervoorziening, maar die niet bij name genoemd worden in het Drinkwaterbesluit.

Voor veel bij name genoemde stoffen gold ook al in eerdere versies van de drinkwaterwetgeving een meetverplichting, zoals voor PCB's en bestrijdingsmiddelen als dieldrin, die in het verleden ernstige milieuproblemen veroorzaakten. In de loop der tijd zijn nieuwere stoffen toegevoegd zoals aromatische amines en MTBE. Veel van de stoffen met een gezondheidkundige of signaleringsnorm worden echter tegenwoordig vrijwel nooit meer aangetroffen in drinkwater of bronnen ervan. Daarnaast kan de relevantie van een stof tussen drinkwaterbedrijven onderling ook sterk verschillen, aangezien hun bronnen en zuiveringsprocessen dat ook doen.

DIT ONDERZOEK

Het Waterlaboratorium heeft voor de drinkwaterbedrijven Dunea, PWN en Waternet (samen aangeduid als DPW) onderzocht wat de gevolgen zijn van de nieuwe regelgeving voor de waterkwaliteitsbewaking door de drinkwaterbedrijven[2]. Dit onderzoek bestond uit twee deelprojecten.

Het doel van het eerste deelproject was na te gaan hoe drinkwaterbedrijven de meetverplichting voortvloeiend uit de signaleringsnorm voor 'overige antropogene stoffen' het beste in kunnen vullen. Hiertoe is een meetstrategie opgesteld die bepaalt welke antropogene stoffen in het monitoringspakket opgenomen dienen te worden. Aan deze meetstrategie is het andere artikel van dit tweeluik gewijd.

In het tweede deelproject is onderzocht in hoeverre de bij name genoemde organische parameters uit Tabel II en IIIc van het Drinkwaterbesluit (door ons aangeduid met 'oude stoffen') (nog) een risico



vormen voor de drinkwaterbereiding door de DPW-bedrijven en derhalve relevant zijn om te monitoren. De beoordeling van deze stoffen volgens de criteria van de meetstrategie uit het eerste deelproject vormt het onderwerp van deze publicatie.

De bronnen van Dunea, PWN en Waternet in het kort

Dunea bereidt drinkwater uit water van de Afgedamde Maas, een doodlopende zijtak van de Maas. De Lek dient als noodinname. PWN heeft diverse bronnen, namelijk oppervlaktewater uit het IJsselmeer, voorgezuiverd Lekkanaalwater en grondwater van winningen in het Gooi dat wordt gemengd met drinkwater dat Waternet bereidt uit water uit de Utrechtse Bethunepolder. Waternet heeft het Lekkanaal en de al genoemde Bethunepolder als bronnen.

AANPAK

De organische stoffen uit de Tabellen II en IIIc zijn gegroepeerd in 14 stoffen of stofgroepen (Tabel 1). Per stofgroep is een factsheet gemaakt met algemene informatie over gebruik en emissie, wetgeving, gedrag in het milieu en drinkwaterzuiveringen en toxische eigenschappen. Tevens zijn de monitoringsresultaten uit de periode 2006-2012 van de verschillende bronnen en drinkwateren van de DPW-bedrijven geëvalueerd. Per productielijn is beoordeeld of het nuttig is om de stof(-groep) verder te monitoren. De beoordeling omvatte aantreffen van de stof, normoverschrijdingen en toxicologische relevantie[2]. Hiervoor zijn concentraties in bronnen en drinkwater vergeleken met (voorlopige) drinkwaterrichtwaarden (pGLV's, *provisional Guideline Values*) volgens de Benchmark Quotientmethode uit [3]. Bij ontbreken van (p)GLV's van bijvoorbeeld de Wereldgezondheidsorganisatie [4] of het RIVM zijn deze door ons afgeleid op basis van toxiciteitsstudies uit de literatuur.

Voortzetten van monitoring is nuttig – los van het argument te moeten voldoen aan de wettelijke meetverplichting – wanneer de stof(-groep) voldeed aan de criteria voor het wettelijke of het extra meetpakket volgens de in het eerste deelproject ontwikkelde meetstrategie voor antropogene stoffen (zie het andere artikel in dit tweeluik).



Tabel 1: geëvalueerde stofgroepen met hun normen uit het Drinkwaterbesluit[1]

Geëvalueerde stof(groep)	Specificering	Tabel II of IIIc	Norm (µg/L)	bijzonderheden
1. 1,2-dichloorethaan		II	3	
2. NDMA		II	0,012	
3. PAK's	Benzo(a)pyreen Som van 10 specifieke congenen	II II	0,01 0,10	
4. Polychloorbifenylen (PCB's)	Per stof Som van de congenen 28, 52, 101, 118, 138, 153 en 180	II II	0,1 0,5	Concentratie per stof >0,05 µg/L
5. Pesticiden	Aldrin, dieldrin, heptachloor en heptachloorepoxide	II	0,030	
6. tetra- en trichlooretheen		II	10 (voor de som)	
7. Trihalomethanen		II IIIc	15 (BrCl ₂ CH) 25 (90-percentiel voor de som) 50 1 µg/L	Voor drinkwatervoorzieningen op mijnbouwinstallaties geldt andere normen. Maximum voor de som bij desinfectie Zonder desinfectie; norm voor gehalogeneerde alifatische koolwaterstoffen
8. Adsorbeerbare organische halogeenverbindingen (AOX)		IIIc	Geen maximum waarde gegeven	
9. Aromatische aminen		IIIc	1	Indien metaboliet van pesticide 0,1 µg/L
10. (Chloor)fenolen		IIIc	1	Indien metaboliet van pesticide 0,1 µg/L
11. Glymen		IIIc	1	Wet spreekt van "diglyme(n)"
12. MTBE en ETBE		IIIc	1	
13. Gehalogeneerde aromatische koolwaterstoffen		IIIc	1	
14. Monocyclische koolwaterstoffen / aromaten	Benzeen	IIIc II	1 1	

EVALUATIE 'OUDE' STOFFEN

De resultaten van de veertien stofgroepen zijn onderte verdelen in vier categorieën. Hieronder worden per categorie voorbeelden besproken.

Categorie 1: Voortzetten van monitoring is zinvol: monocyclische koolwaterstoffen / aromaten

Monocyclische koolwaterstoffen, zoals benzeen, styreen, toluen en andere alkylbenzenen komen vrij via bijvoorbeeld uitlaatgassen. Benzeen is een zeer toxische variant - het is o.a. mutageen -, de overige monocyclische koolwaterstoffen zijn voor zover bekend minder toxisch. Monocyclische koolwaterstoffen zijn regelmatig aangetroffen bij innamepunten voor drinkwaterbereiding in oppervlaktewater en ook in grondwaterwinningen. Ze zijn aangetroffen in concentraties hoger dan een kwart van de signaleringsnorm enaf en toe ook in normoverschrijdende (>1 µg/L) concentraties. In drinkwater waren concentraties vrijwel altijd <0,1 µg/L. Daarnaast kwamen BQ-waarden boven de 0,01 voor. Op basis van deze twee argumenten zijn monocyclische koolwaterstoffen volgens de



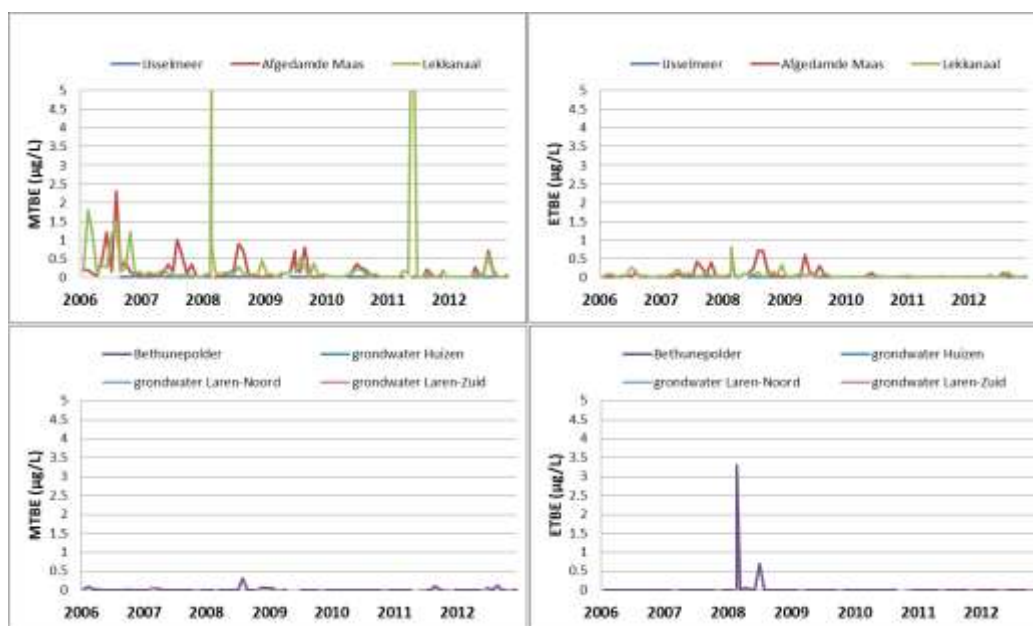
meetstrategie relevante stoffen voor de drinkwaterbereiding en is het goed de monitoring voort te zetten.

Categorie 2: Monitoring is niet langer zinvol: chloorfenolen

Chloorfenolen werden tot het verbod in 1989 gebruikt als conserveermiddelen in bijvoorbeeld verf en lijm. Ze kunnen gevormd worden als afbraakproduct van sommige bestrijdingsmiddelen. Chloorfenolen zijn toxisch voor lever en immuunsysteem, verdacht schadelijk voor de voortplanting en mogelijk carcinogeen. Concentraties boven een kwart van de signaleringsnorm – een criterium van de meetstrategie voor opname in het wettelijk meetpakket - zijn niet geconstateerd. Na 2007 zijn chloorfenolen helemaal niet meer aangetroffen in bronnen van de DPW-bedrijven. De concentraties waren dus steeds < 1% van de GLV. Chloorfenolen zijn dus duidelijk geen probleem in de bronnen van Dunea, PWN en Waternet, waardoor monitoring niet langer zinvol is.

Categorie 3: De uitkomst verschilt tussen productielijnen en bronnen: MTBE en ETBE, NDMA

Methyl-tert-butylether (MTBE) en ethyl-tert-butylether (ETBE) zijn vluchtige organische stoffen waarvan het gebruik sinds eind jaren tachtig een vlucht heeft genomen als loodvervanger in brandstoffen. Nederland is de grootste Europese producent, met productielocaties in de Botlek, Pernis, Europoort, Rotterdam en Geleen. Het wordt daarvandaan voornamelijk per trein of (binnen-)scheepvaart naar Frankrijk en Duitsland getransporteerd [5]. MTBE en ETBE hebben een lage acute en chronische toxiciteit (pGLV resp. 9.400 en 525 µg/L; [3]), maar wel een lage geur- en smaakdrempel [6]. MTBE en ETBE zijn regelmatig aangetroffen bij innamepunten voor drinkwaterbereiding in de Afgedamde Maas en het Lekkanaal. MTBE vertoont hierbij een dalende trend in de tijd. Deze bevindingen passen bij binnenscheepvaart als belangrijke emissiebron en de inspanningen die er zijn gedaan door o.a. de European Fuel Oxygenates Association en RIWA om lozingen vanaf schepen te beperken [7]. In de overige gemonitorde bronnen zijn MTBE en ETBE geen probleem. In het IJsselmeer zijn beide stoffen niet aangetroffen. In water onttrokken aan de Bethunepolder is alleen ETBE wel eens aangetroffen in 2008. In de grondwaterwinningen is alleen éénmalig een lage concentratie (0,07 µg/L) MTBE aangetroffen (afbeelding 1). Door onvolledige verwijdering in de zuivering wordt de aan-/afwezigheid van MTBE en ETBE in de bronnen duidelijk weerspiegeld in drinkwater; met name MTBE is regelmatig aangetroffen in drinkwater bereid uit water van de Afgedamde Maas of het Lekkanaal en niet of sporadisch in drinkwater bereid uit IJsselmeer, Bethunepolderwater of grondwater.



Afbeelding 1: MTBE (links) en ETBE (rechts) bij innamepunten voor drinkwaterbereiding in grote oppervlaktewateren (boven) en in polderwater en grondwater (onder). De piekconcentraties MTBE boven de schaal (linksboven) waren 6 en 9 µg/L respectievelijk

MTBE en ETBE zijn in drinkwater de laatste vijf jaar niet in concentraties boven een kwart van de signaleringsnorm aangetroffen. In de bronnen is dit wel het geval. Dit, in combinatie met de lage geur- en smaakdrempels, maakt voortzetting van de monitoring relevant voor bedrijven met de (Afgedamde) Maas en Rijn (Lekkanaal) als bronnen. Overigens bleven de BQ-waarden wel steeds onder de 0,01 µg/L, wat erop wijst dat het risico voor de gezondheid verwaarloosbaar is. Voor productielijnen met IJsselmeer- of grondwater als bron is monitoring niet relevant, omdat MTBE en ETBE daar duidelijk geen probleem zijn.

Een tweede voorbeeld van een stof waarvoor de relevantie van monitoring verschilt tussen productielijnen en bronnen is NDMA (N-nitrosodimethylamine). De verbinding is zeer kankerverwekkend. De WHO heeft voor NDMA een GLV afgeleid van 0,1 µg/L. Volgens de uitgangspunten van de Nederlandse overheid zou deze op 0,01 µg/L uitkomen*. NDMA is slechts tweemaal in oppervlaktewater aangetroffen in concentraties op de rapportagegrens (1 µg/L) en nooit in grond-, polder- en drinkwater. De BQ komt hiermee niet boven 0,1 (boven 0,01 is niet te beoordelen met de rapportagegrens van de analysemethode). NDMA vormt derhalve geen probleem in de bronnen en monitoring is niet relevant. Hierop is echter een belangrijke uitzondering: NDMA kan gevormd worden bij waterzuiveringsstappen met ozon. Monitoring in de zuivering is dus wel belangrijk is voor bedrijven met deze techniek in hun productielijn.

Categorie 4: Een alternatieve analysemethode heeft de voorkeur: AOX, PAK's

Adsorbeerbare organische halogeenvverbindingen (AOX) is de verzamelparameter voor organisch gebonden chloor, broom en jood, uitgedrukt in µg/L, adsorbeerbaar op actieve kool bij een vastgestelde pH. De parameter meet de som van een grote groep stoffen, die varieert van natuurlijk tot antropogeen, van extreem toxisch tot onschadelijk en van klein en vluchtig tot complex. AOX is tussen 2006 en 2012 altijd aangetroffen boven de rapportagegrens van 5 µg/L in



oppervlaktewaterbronnen en bijna altijd in polderwater. Ook in drinkwater is AOX regelmatig aangetroffen. Aangezien AOX een verzamelnaam is voor allerlei verbindingen met uiteenlopende toxiciteit, kan er op basis van een gemeten concentratie niets gezegd worden over de toxicologische relevantie. Er zijn bijvoorbeeld grote verschillen in toxiciteit en pGLV's tussen trihalomethanen en dioxines. De AOX-metingen signaleren alleen mogelijke verontreinigingen. Voor dit doel zijn echter tegenwoordig veel betere alternatieven voorhanden, zoals bioassays - die wèl informatie geven over toxicologische relevantie- en chemische screeningstechnieken, waarmee een brede analysekan worden gedaan van organische verbindingen in watermonsters en waarbij het van veel stoffen ook mogelijk is om de identiteit vast te stellen.

Een tweede voorbeeld in deze categorie zijn de polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK's). Ze ontstaan bij onvolledige verbranding van fossiele brandstoffen, hout en voedsel en komen overal in het milieu voor. Aangetoond is dat PAK's soms ook in kleine hoeveelheden vrij komen bij werkzaamheden aan oude gietijzeren waterleidingen die nog met koolteer of bitumen zijn gecoat [8]. PAK's bestaan uit twee of meer benzeenringen die op verschillende manieren aan elkaar gekoppeld kunnen zijn. Daardoor zijn er meer dan honderd verschillende congenen. Veel PAK's zijn toxisch en carcinogeen, vaak via een genotoxisch werkingsmechanisme. Benzo(a)pyreen is een voorbeeld van een zeer toxische, carcinogene congener waarvoor een GLV is afgeleid van 0,7 µg/L[4], maar die volgens de uitgangspunten van de Nederlandse overheid op 0,07 µg/L zou uitkomen.*

Met de huidige methode van het Waterlaboratorium kunnen er 16 PAK's gemeten worden (de zgn. EPA-PAK's). Hiervan zijn de lichtere PAK's (acenaftyleen, acenafteen en fluoreen) regelmatig aangetroffen in oppervlaktewater. In drinkwater zijn ze incidenteel waargenomen. Voor B(a)P liggen de gemeten BQ's tussen 0,1 en 1, dus monitoring hiervan is zeker nuttig. Naast B(a)P zijn het echter juist de niet genormeerde, wat lichtere PAK's die zijn aangetroffen. Verder zijn de meeste congenen niet gemeten of genormeerd, waardoor de huidige PAK-monitoring niet representatief is voor hun mogelijke aanwezigheid. Hierom is het niet zinvol de monitoring voort te zetten en zou het beter zijn PAK-toxiciteit te meten met een bioassay. Een dergelijke assay, de PAH-CALUX, is recent ontwikkeld [9]. De assay meet het effect van alle aanwezige congenen in een monster samen via het gezamenlijke werkingsmechanisme, namelijk activatie van de Arylhydrocarbonreceptor. Op het moment wordt samen met de producent nader onderzoek gedaan naar de toepasbaarheid van deze assay voor watermonsters.

DISCUSSIE

In dit project zijn de veertien stofgroepen uit het Drinkwaterbesluit geëvalueerd aan de hand van de meetstrategie voor antropogene stoffen. De uitkomsten voor Dunea, PWN en Waternet zijn samengevat in afbeelding 2.



Afbeelding 2: Samenvatting van de uitkomst van de beoordeling van de stof(groepen) voor de productielijnen van Dunea, PWN en Waternet

Voor verschillende stofgroepen blijkt monitoring voor de DPW-bedrijven dus nog steeds nuttig te zijn (in ieder geval de stoffen uit categorie 1 en daarnaast een per productielijn wisselend aantal uit categorie 3). Sommige van deze stoffen worden wel in de bronnen aangetroffen maar niet in drinkwater en daardoor is, hoewel monitoring nuttig blijft, volgens de meetstrategie een reductie van de meetfrequentie in drinkwater verantwoord. Daarnaast is voor minimaal vier stofgroepen (categorie 2 en 3) monitoring niet langer nodig.

Opvallend is het grote aantal stof(groepen) in categorie 3; deze stoffen komen niet in alle bronnen voor (1,2-dichloorethaan, glymen, MTBE, ETBE) of hun relevantie is afhankelijk van de gebruikte zuiveringsprocessen (NDMA, trihalomethanen). Dit bevestigt dat de relevantie van een stof tussen drinkwaterbedrijven onderling sterk kan verschillen en toont dat normering van een algemeen geldende stoffenlijst niet de meest doelmatige wijze van overheidsregulering van de waterkwaliteit is. Wetgeving gestoeld op een meer risk based approach, waarbij ieder bedrijf bepaalt welke stoffen voor zijn productielijnen relevant zijn heeft hierom de voorkeur. Dit principe wordt al toegepast in wetgeving aangaande *Water Safety Plans* voor microbiologische parameters. Ook de recent aangenomen herziening van de Europese Drinkwaterrichtlijn (Annexen II en III) wordt voor de meetprogramma's meer risicogestuurd.

De DPW-bedrijven willen de uitkomsten van dit onderzoek implementeren in hun monitoringsprogramma's met als oogmerk te komen tot een zo doelmatig mogelijk meetprogramma. De wet biedt openingen om in overleg met de Inspectie meetfrequenties aan te passen. Door monitoring van stoffen uit categorie 2 (en 3) te reduceren wordt dan extra ruimte gecreëerd voor monitoring van stoffen die wel relevant zijn. Hierbij kan gebruik gemaakt worden van technieken die meer nuttige informatie opleveren, zoals (hoge resolutie) screening en bioassays. Screening is ook uitermate geschikt om als vangnet te hanteren voor stoffen die niet meer standaard wettelijk gemonitord worden maar die mogelijk in de toekomst weer opkomen.

VERANTWOORDING

Dit project is uitgevoerd in opdracht van de drinkwaterbedrijven Dunea Duin en water, PWN en Waternet.



*: De WHO is bij de berekening uitgegaan van een aanvaardbaar additioneel kankerrisico van 1:100.000. Het Nederlandse overheidsbeleid houdt echter in het algemeen voor stoffen het verwaarloosbare risico van 1:1.000.000 als doelstelling aan.

REFERENTIES

1. Besluit van 23 mei 2011, houdende bepalingen inzake de productie en distributie van drinkwater en de organisatie van de openbare drinkwatervoorziening (Drinkwaterbesluit). Staatsblad van het Koninkrijk der Nederlanden 2011 [293]. 2011. 's-Gravenhage.
2. Velzeboer, I., Houtman, C.J., Slootweg, T., Kroesbergen, J. Antropogene en oude stoffen in het Drinkwaterbesluit. HWL 201501. Het Waterlaboratorium, Haarlem.
3. Schriks, M., Heringa, M.B., Van der Kooij, M.M., De Voogt, P., Van Wezel, A.P., 2009. Toxicological relevance of emerging contaminants for drinking water quality. *Water Res* 44: 461 - 476.
4. World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality. Volume 1, third edition incorporating first and second addenda. World Health Organization, Geneva, Switzerland.
5. Inspectie Verkeer en Waterstaat. Naschrift MTBE incident Arnhem. Inspectie Verkeer en Waterstaat.
6. Van Wezel, A., Puijker, L., Vink, C., Versteegh, A., De Voogt, P., 2009. Odour and flavour thresholds of gasoline additives (MTBE, ETBE and TAME) and their occurrence in Dutch drinking water collection areas. *Chemosphere* 76: 672 - 676.
7. RIWA Vereniging van Rivierwaterbedrijven. Jaarrapport 2007: De Rijn. RIWA Rijnwaterbedrijven, Nieuwegein.
8. Blokker, E.M., Van de Ven, B.M., De Jongh, C.M., Slaats, P.N., 2013. Health implications of PAH release from coated cast iron drinking water distribution systems in the Netherlands. *Environmental Health Perspectives* 121: 600.
9. Pieterse, B., Felzel, E., Winter, R., Van Der Burg, B., Brouwer, A., 2013. PAH-CALUX, an Optimized Bioassay for AhR-Mediated Hazard Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) as Individual Compounds and in Complex Mixtures. *Environmental Science & Technology* 47: 11651-11659.