



Leo Puijker, Kiwa Water Research

Ton van Leerdam, Kiwa Water Research

Annemarie van Wezel, Kiwa Water Research

Chemische screening van grondwater voor drinkwaterbereiding

Chemisch screeningsonderzoek in geselecteerde kwetsbare grondwaterwinningen in Nederland in de jaren 2005 tot en met 2007 toont aan dat in 20 van de 25 onderzochte winningen stoffen in het grondwater voorkomen. In acht winningen ging het om meer dan tien verschillende stoffen, tot incidenteel meer dan 30. Ruw geschatte totale concentraties bedroegen op enkele locaties meer dan 25 µg/l. Een beperkt aantal van de aangetroffen stoffen is geïdentificeerd, waaronder enkele bestrijdingsmiddelen en geneesmiddelen. De aangetroffen grondwaterverontreiniging is lokaal en te relateren aan bovengronds of historisch bodemgebruik.

In het gemengde ruwe water en drinkwater zijn ook tot soms enkele tientallen stoffen gevonden, maar in beduidend lagere geschatte concentraties tot maximaal enkele µg/l. Vooral nog zijn er geen aanwijzingen dat sprake is van gezondheidsrisico's: de aangetroffen concentraties in drinkwater zijn veelal laag door verdunning en de verwijdering via zuiveringsprocessen. *In vitro* screeningstesten voor genotoxiciteit en oestrogene activiteit laten geen effecten in het drinkwater en het gemengde ruwe water zien. Desondanks is er nog wetenschappelijke onzekerheid, daar het om complexe mengsels gaat van stoffen met soms specifieke werking.

Zo'n tweederde van het Nederlandse drinkwater wordt bereid vanuit grondwater, dat op circa 200 locaties in Nederland wordt gewonnen. Bij een goede kwaliteit van het grondwater - grondwater waarvan de kwaliteit niet beïnvloed is door menselijk handelen - volstaat eenvoudige zuivering. Zo'n 30 tot 50 procent van de Nederlandse grondwaterwinningen is aan te merken als kwetsbaar voor menselijke beïnvloeding, doordat ter plekke geen of onvoldoende afdekkende klei-, leem- of veenlagen voorkomen¹⁾.

In Nederland is het bovengronds landgebruik (landbouw, verstedelijking, industrie) intensief. Het gaat gepaard met emissies van chemicaliën, zoals oplosmiddelen, componenten van brandstoffen, geneesmiddelen, persoonlijke verzorgingsmiddelen en bestrijdingsmiddelen.

Het grondwatersysteem staat zeker in laag-Nederland op veel plaatsen in direct contact met oppervlaktewater of de bovengrond, waardoor emissies van chemicaliën zich gemakkelijk verspreiden in het grondwater. Bemaling van laaggelegen polders evenals kwel kunnen deze verspreiding vergemakkelijken. Ook in de hogere gedeelten van Nederland is grondwater soms kwetsbaar voor chemische verontreiniging, bijvoorbeeld daar waar geen afdekkende klei- of leemlagen voorkomen. Ten slotte vormt verspreiding van historische verontreiniging vanuit de bodem een bedreiging voor de grondwaterkwaliteit.

Het grondwater in kwetsbare waterwinningen in Nederland, met name van freatische winningen en winningen uit kalksteenpakketten (type A en K, volgens de ABIKOU-indeling van waterwinplaatsen (zie afbeelding 1), wordt dan ook op diverse plaatsen bedreigd door de aanwezigheid

van organische stoffen van niet-natuurlijke herkomst. Relevant voor de drinkwaterproductie zijn vooral de stoffen die persistent zijn onder diverse condities in de bodem én mobiel zijn vanwege een hoge wateroplosbaarheid of polariteit. Juist deze stoffen bedreigen de ruwwaterkwaliteit en zijn moeilijk tijdens de zuivering tot drinkwater te verwijderen, en kunnen dus een probleem vormen voor de kwaliteit van het drinkwater.

Onderzoeksopzet

Hier beschrijven we recent uitgevoerd screeningsonderzoek, waaruit blijkt dat op de onderzochte locaties stoffen in grondwater aanwezig zijn waarvan tot nu toe niet bekend was dat ze daarin voorkwamen. Naast incidenteel eerder aangetroffen en bekende verontreinigingen gaat het ook om nog niet geïdentificeerde stoffen.

Locaties

Het onderzoek is uitgevoerd op circa 25

Opzet, aantal monsterlocaties en gebruikte methoden bij de chemische screening.

herkomst/type grondwater	jaar	aantal locaties	methode
pompputten, gemengd ruw	2005	58	HPLC-UV-MS screening
pompputten, ruw en rein	2005	116	HPLC-UV-MS screening
pompputten, ruw en rein	2006, 2007	24	<i>in vitro</i> effectgerichte assays identificatie m.b.v. o.a. LC-Orbitrap MS en GC-MS

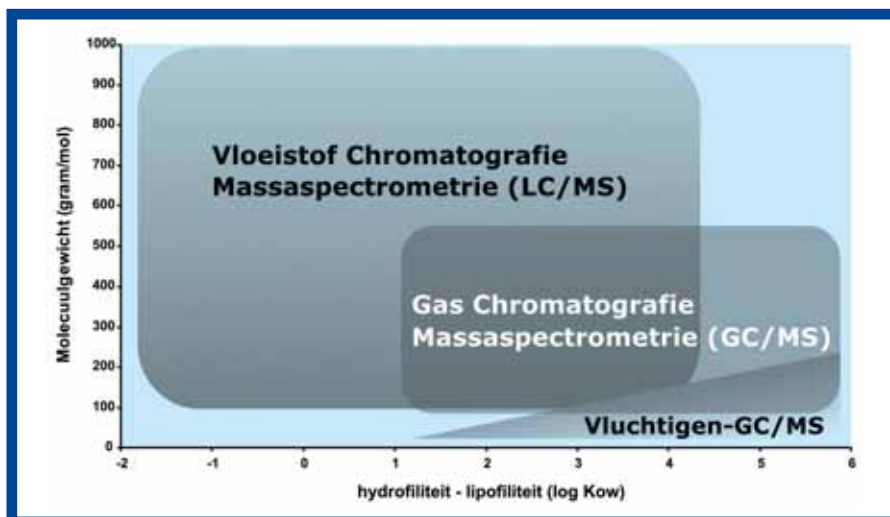


Afb. 1: Kwetsbaarheid van winningen voor verontreinigingen op basis van de ABIKOU-indeling:
O = oppervlaktewaterwinning; U = oeverinfiltratie; I = kunstmatige infiltratie; A = freatisch grondwater;
K = winning uit kalksteen; B = (semi-)spanningsgrondwater onder slecht doorlatende lagen.

geselecteerde kwetsbare grondwaterwinningen verspreid over Nederland. De winningen zijn geselecteerd op basis van kwetsbaarheid, bodemtype (aerob,

anaerob) en landgebruik en historische gegevens over aanwezigheid van verontreinigingen. Voorjaar 2005 vond een eerste screening

Afb. 2: Screening van organische stoffen met behulp van diverse screeningstechnieken⁷.



plaats van de grondwaterkwaliteit van individuele winputten van deze winningen. Najaar 2005 vond ter bevestiging een tweede screening plaats van een aantal van dezelfde winputten, aangevuld met monsters van gemengd ruwwater en reinwater. Daarbij is ook een screening uitgevoerd met behulp van *in vitro* assays op mogelijke genotoxische effecten en hormoonverstorende effecten in het gemengde ruwwater en drinkwater. In 2006 en 2007 is daarnaast op een viertal locaties aanvullend onderzoek uitgevoerd ter identificatie van aangetroffen stoffen (zie de tabel).

Gebruikte methoden

De SPE-HPLC-UV-MS screeningstechniek⁷ toont naast apolaire stoffen ook meer polaire organische stoffen aan. Het betreft een brede isolatietechniek met een combinatie van detectietechnieken. Na filtratie van het watermonster over een 0,45 µm filter, worden organische stoffen uit het water geïsoleerd door adsorptie aan een vaste fase (SPE). Na desorptie (on-line met HPLC of off-line met concentratie) vindt scheiding van de stoffen plaats met vloeistofchromatografie (HPLC). Een UV-diode array detector (DAD) neemt van de gescheiden stoffen een UV-spectrum op in het golflengtegebied van 200 tot 350 nm. Vervolgens detecteert een massaspectrometer de stoffen. Deze techniek heeft een groter bereik over hydrofobiteit en vluchtigheid dan een GC-MS analyse (zie afbeelding 2).

Aanvankelijk is gebruik gemaakt van een 'Time of Flight' massaspectrometer (Q-ToF MS) van het Rikilt voor detectie van aanwezige stoffen. Vanaf 2006 is hiervoor gebruik gemaakt van een Orbitrap massaspectrometer⁴. Met beide instrumenten kunnen zeer nauwkeurig de massa's van de (fragment)ionen van het moedermolecuul worden vastgesteld hetgeen de identificatie vergemakkelijkt. Voor de indentificatie zijn tevens GC-MS-analyses uitgevoerd.

Omdat identificatie van alle aangetoonde stoffen langdurig onderzoek vereist is voor een snelle screening van mogelijke effecten gebruik gemaakt van een tweetal bioassays, namelijk de Umu-test voor de bepaling van mutagene effecten en de ER-CALUX voor meting van oestrogene effecten. De Umu-test gebruikt een genetisch gemodificeerde bacteriestam van *Salmonella typhimurium*. Deze bacterie reageert bij activatie van het reparatiesysteem, dat in werking treedt bij DNA-schade. De ER-CALUX bioassay maakt gebruik van gemodificeerde humane borst carcinooma (T47D) cellen die reageren op activatie van de oestrogeen receptor. Beide testen worden uitgevoerd in extracten die via een 'solid phase extraction' (SPE) op identieke wijze verkregen zijn als voor de chemische screening het geval is.

Resultaten

In de ongezuiverde grondwatermonsters van 20 van de 25 voor het screeningsonderzoek geselecteerde bedreigde winningen zijn met de chemische screening stoffen

aangetroffen: in een achttal winningen meer dan tien stoffen, tot incidenteel meer dan 30. Zeer ruwe schattingen van de totale concentraties bedroegen op enkele locaties meer dan 25 µg/l. De werkelijke concentratie van de aangetroffen stoffen kan aanzienlijk afwijken, doordat de gevoeligheid van de toegepaste detectiemethoden voor de aangetroffen onbekende stoffen niet bekend is. De geschatte verontreinigingsgraad van het grondwater loopt uiteen van niet, licht (enkele stoffen in een range van 0,01 tot 0,1 µg/l), laag (meerdere stoffen met een geschatte totale concentratie tot 1 µg/l), matig (vijf tot 20 stoffen, totale concentratie tot 10 µg/l, tot hoog (meer dan 20 stoffen, totale concentraties van 10 tot meer dan 100 µg/l).

Enkele grondwatermonsters uit waarnemingsfilters waren het meest verontreinigd: hier werden meer dan 100 stoffen aangetroffen met een geschatte totale concentratie van honderden microgrammen per liter. In het gemengde ruwe water en drinkwater zijn ook een groot aantal stoffen aangetroffen, tot soms enkele tientallen stoffen, in beduidend lagere geschatte concentraties tot maximaal enkele µg/l. Deels is dit een effect van verdunning en deels van verwijdering bij de zuivering.

In vergelijkbare grondwatermonsters van weinig beïnvloede putten in de directe nabijheid werden geen milieuvreemde stoffen aangetroffen; de aangetroffen grondwaterverontreiniging is lokaal.

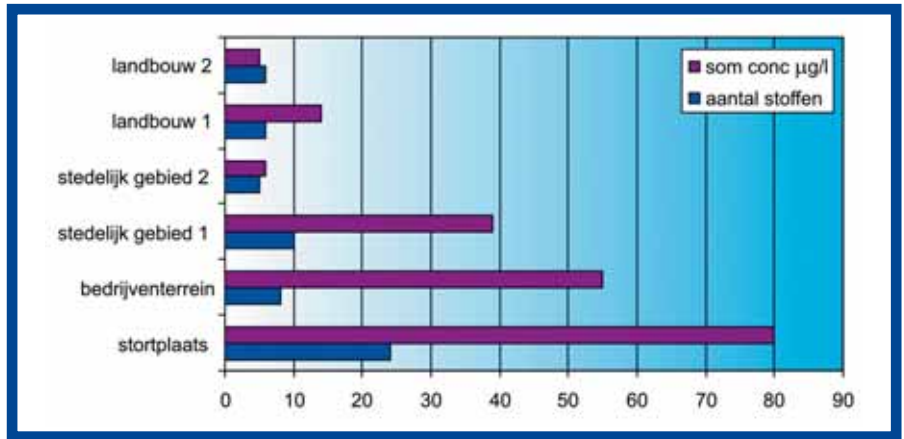
Van de stoffen die werden aangetroffen in de grondwatermonsters betrof het grootste gedeelte onbekende en niet-geïdentificeerde stoffen. De werkelijke concentraties kunnen aanzienlijk afwijken van de geschatte concentraties, doordat de respons van de UV- en MS-detectie voor deze onbekende stoffen niet bekend is.

De tot op heden met de verschillende analysetechnieken in grondwater geïdentificeerde stoffen zijn zeer divers; bestrijdingsmiddelen en hun metaboliëten, diensmiddelen, hun metamiden en andere stoffen zijn nadrukkelijk aanwezig (zie kader).

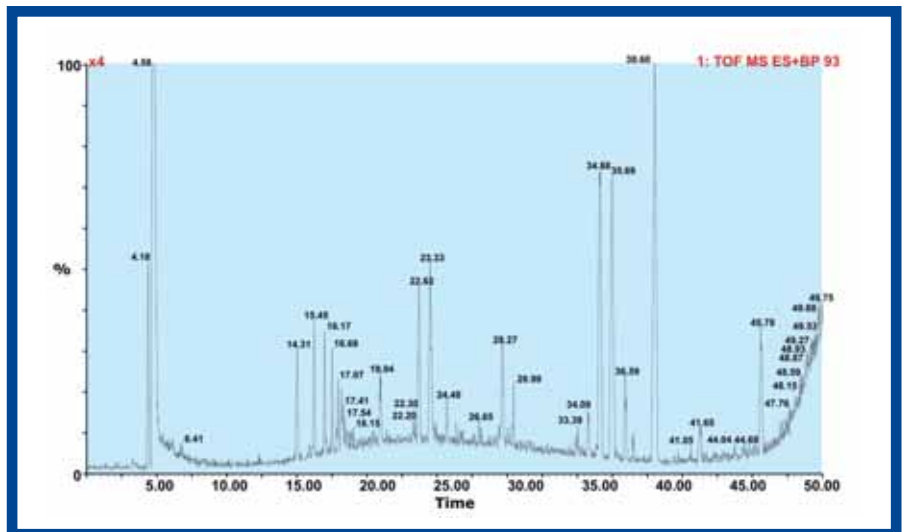
In vitro screeningstesten voor genotoxiciteit (Umu-test) en oestrogene activiteit (ER-Calux) laten geen effecten in drinkwater en het gemengde ruwe water zien. In het ruwe grondwater van een waarnemingsfilter en enkele pompputten is een zeer geringe oestrogene activiteit aangetroffen welke aanzienlijk beneden de 7 ng/l ligt die het RIVM⁶⁾ aanbeveelt als kritische waarde.

Gezondheidskundige betekenis

Het TTC-concept (Threshold of Toxicological Concern, zie kader) is bruikbaar voor de beoordeling van de gezondheidsrisico's van stoffen die niet genormeerd zijn in het Waterleidingbesluit³⁾. Vertaald naar drinkwater zijn TTC-streefwaarden voor individuele stoffen 0,1 µg/l (somwaarde 1,0 µg/l). Voor genotoxische stoffen liggen de streefwaarden lager met 0,01 µg/l



Afb. 3: Voorbeelden van relatie landgebruik/beïnvloeding en aantal en geschatte totaalconcentraties (µg/l) aan stoffen.



Afb. 4: Kwaliteitsprofiel opgenomen met HPLC MS screening van een matig verontreinigd grondwatermonster: hoe groter het aantal pieken des te meer is het water verontreinigd.

voor individuele stoffen en 0,05 µg/l als somwaarde. De concentraties van de geïdentificeerde stoffen in drinkwater in deze studie liggen beneden deze streefwaarde of de voor de stof geldende norm. Het is daarmee niet waarschijnlijk dat de aangetroffen stoffen in drinkwater de gezondheid negatief beïnvloeden. De geschatte concentraties van niet-geïdentificeerde stoffen in drinkwater liggen echter incidenteel hoger dan de streefwaarde voor individuele stoffen en de somwaarde; de hoogste geschatte

concentratie van een aangetroffen nog niet-geïdentificeerde stof bedraagt circa 1,7 µg/l.

De toxicologische risico's zijn vermoedelijk in het algemeen beperkt, gezien de uiteindelijk lage concentraties in drinkwater. Desondanks is er veel wetenschappelijke onzekerheid, daar het om complexe mengsels gaat van stoffen met soms specifieke werking. De aanwezigheid van deze verbindingen kan daarnaast het vertrouwen van consumenten in drinkwater schaden, zoals dat momenteel

De aangetroffen stoffen in grondwater zijn:

bestrijdingsmiddelen: bentazon*, metolachloor*, metazachloor, carbendazim, DEET*, BAM*(= 2,6-dichloorbenzamide)

basischemicaliën (voor onder andere productie kunststoffen): triethylfosfaat*, tributylfosfaat*, trifenylfosfineoxide, bis(chloor-isopropyl)ether, bis(chloor-n-propyl)ether

genesmiddelen: fenazon*, propyfenazon*, barbital*, fenobarbital*, meprobamaat*, amfetamine-derivaat, oxymetazoline

sulfonamides: 4-methylbenzeensulfonamide, N-methylsulfonamide, N-butylbenzeensulfonamide, andere alkylbenzeensulfonamides

vertakte lagere carbozuren, aromatische ethers en fenolen: diverse carbozuren, ethers, tertiairbutylfenol, bisfenol-A

overige stoffen: 3-cyclohexyl-1,1-dimethylureum, dicyclohexylureum, 2,3-dimethylfenylisocyaan, benzothiazolinon

*: tevens in drinkwater aangetroffen stoffen

Voor een beoordeling van de gezondheidskundige betekenis kan gebruik worden gemaakt van het principe van de Threshold of Toxicological Concern (TTC)³⁾. Met kennis van de structuur van een stof en daarmee het inzicht in het mogelijk toxicologisch werkingsmechanisme is voor niet-genormeerde stoffen waarvoor weinig toxicologische data beschikbaar zijn, toch een blootstellingsniveau vast te stellen waar beneden de gezondheidsrisico's voor de mens te verwaarlozen zijn. Inmiddels is een uitgebreid beoordelings-schema vastgesteld met TTC-waarden voor verschillende (groepen van) stoffen en toxicologische werkingsmechanismen⁵⁾, uitgedrukt in blootstelling per dag. Deze waarden zijn vertaald naar concentraties in drinkwater. Hierbij is aangenomen dat twee liter water per dag wordt geconsumeerd en de blootstelling via drinkwater maximaal tien procent bedraagt van de totale blootstelling via verschillende routes.

in de Verenigde Staten speelt naar aanleiding van wijdverbreide aanwezigheid van farmaceutica in drinkwater.

Implicaties

De geselecteerde grondwaterwinningen blijken beïnvloed door actueel of historisch bovengronds bodemgebruik en in de nabijheid gelegen verontreinigingsbronnen, zoals vuilstortlocaties, bedrijventerreinen, stedelijk gebied met bodemverontreinigingen, overstort van ongezuiverd rioolwater of landbouw (zie afbeelding 3).

Bij bereiding van drinkwater uit grondwater worden in het algemeen eenvoudige zuiveringstechnieken toegepast, zoals zandfiltratie, beluchting en soms actieve kool. Incidenteel worden nog methoden voor ontharding toegepast. De getoonde resultaten laten zien dat deze zuiveringsstechnieken aanwezige concentraties van milieuvreemde stoffen soms aanzienlijk doen verlagen. Dit laat onverlet dat op een aantal

locaties stoffen ook in lage concentraties in drinkwater zijn aangetroffen. Omdat er veel winplaatsen zijn, zijn er voor drinkwater bereid uit grondwater ook aanzienlijk meer productielocaties (20 x) dan voor drinkwater bereid uit oppervlaktewater het geval is. Het in gebruik nemen van meer geavanceerde zuiveringstechnieken zou niet in lijn zijn met de bedoeling van de Europese grondwaterrichtlijn.

Adequate bescherming grondwaterwingebieden

De resultaten tonen aan dat een adequate bescherming van grondwaterwingebieden van groot belang is. Het opstellen van gebiedsdossiers ter bescherming van winningen, waarbij de verantwoordelijkheid voor deze dossiers en de verankering daarvan in andere relevante plannen bij de provincies ligt, kan daarvoor een goed middel zijn. Diverse beleidstrajecten bieden daar het kader voor: De Europese dochterrichtlijn grondwater²⁾ heeft als doel grondwater te beschermen tegen verontreiniging. Als de verontreinigingsbron bekend is, zal bij de verantwoordelijke worden aangedrongen op sanering en preventie. Sanering zal met name via provinciale bodemsaneringsplannen vorm moeten krijgen. Het nieuwe bodemsaneringsprogramma 2010-2014 krijgt grondwaterbescherming als één van de speerpunten. Daarnaast stelt het uitvoeringsprogramma diffuse bronnen⁹⁾ emissiebeperkende maatregelen voor, vooral gericht op de prioritaire stoffen van de Kaderrichtlijn Water. Tenslotte zijn specifiek voor emissiereductie van (dier)geneesmiddelen maatregelen voorgesteld⁸⁾.

Vervolgonderzoek

De betekenis van de aangetroffen onbekende stoffen voor de kwaliteit van drinkwater wordt verder onderzocht en richt zich op:

- identificatie van aangetroffen stoffen en vaststelling van concentraties in drinkwater;
- een toxicologische evaluatie voor in drinkwater aangetroffen en geïdentificeerde stoffen met een concentratie hoger dan 0,1 µg/l;

- vaststellen voor alle aangetroffen stoffen met een concentratie hoger dan 0,01 µg/l of deze genotoxisch zijn.

Het onderzoek is inmiddels uitgebreid naar de overige kwetsbare grondwaterwinningen en oevergrondwaterwinningen. Tevens is ook een screening van polaire stoffen in drinkwater, bereid uit oppervlaktewater, uitgevoerd.

NOTEN

- 1) Van Beek C., J. Beemster, L. Bernhardt, J. Kappelhof, C. Vink en J. Mülschlegel (2002). Vermesting en grondwaterwinning, invloed van meststoffen uit de landbouw op de kwaliteit van grondwater opgepompt door waterleidingbedrijven. Kiwa Water Research. Rapport KOA 01.116.
- 2) Europese Commissie (2006). Richtlijn 2006/118/EG betreffende de bescherming van het grondwater tegen verontreiniging en achteruitgang van de toestand. Publicatieblad van de Europese Unie L372: 19-32.
- 3) Van der Hoek J-P., P. Stoks, M. Mons en D. van der Kooij (2008). Visie op en streefwaarden voor milieuvreemde stoffen in drinkwater. H₂O nr. 4, pag. 33-35.
- 4) Hogenboom A., J. van Leerdam en P. de Voogt (2008). Accurate mass screening and identification of emerging contaminants in environmental samples by liquid chromatography-LTQ FT Orbitrap mass spectrometry. Kiwa Water Research. BTO-rapport 2008.026.
- 5) Kroes R., A. Renwick, M. Cheeseman, J. Kleiner, I. Mangeldorf, A. Piersma, B. Schilter, J. Schlatter, F. van Schothorst, J. Vos en G. Würtzen (2004). Structure based thresholds of toxicological concern (TCC): Guidance for application to substances present at low levels in the diet. Food Chem. Toxicol. 42, pag. 65-83.
- 6) Mennes W. (2004). Assessment of human health risks for oestrogenic activity detected in water samples, using the ER-CALUX assay. RIVM-notitie.
- 7) Puijker L., C. van Beek, A. Brandt, M. Heringa en J. van Leerdam (2007). Veilige waterwingebieden: bedreigingen door chemische verontreinigingen, resultaten eerste fase; 2005. Kiwa Water Research. BTO-rapport 2006.049.
- 8) Tweede Kamer (2007). Brief nr. 28808.
- 9) Ministerie van VROM (2007). Uitvoeringsprogramma diffuse bronnen waterverontreiniging.