

De chemische toestand van de waterlichamen van Wetterskip Fryslân

Toetsing van de jaren 2011 – 2014





De chemische toestand van de waterlichamen van Wetterskip Fryslân

Toetsing van de jaren 2011-2014

Datum:	12 mei 2015
Opdrachtgever:	Wetterskip Fryslân
Contactpersonen opdrachtgever:	Dhr. R. Veeningen Mevr. M. de Vries
Projectnummer:	73
Auteurs:	J.F. Postma & C.M. Keijzers
Status:	Eindrapport

Ecofide

Singel 105
1381 AT Weesp
Telefoon: 0294 450282
KvK: 32134487
info@ecofide.nl
www.ecofide.nl



Inhoudsopgave



Samenvatting	1
1 Inleiding	3
2 Richtlijnen monitoring en huidig meetplan	5
2.1 Richtlijn Monitoring en protocol Toetsen en Beoordelen	5
2.2 Normenkader	7
2.3 Meetplan Wetterskip Fryslân, 2011-2014.....	9
2.4 Aandachtspunten voor de toetsing.....	12
3 Het toetsen van de chemische toestand	15
3.1 Huidige toestand	15
3.2 Toekomstig normenkader.....	21
3.3 Probleemstoffen en eerdere jaren.....	22
4 Probleemstoffen nader beschouwd.....	27
Prioritaire stoffen	27
4.1 Pak's.....	27
4.2 Heptachloor en heptachloorepoxide	37
4.3 Kwik	40
4.4 Irgarol	42
4.5 Hexachloorbutadien	42
Specifiek verontreinigende stoffen	43
4.6 Kobalt	43
4.7 Ammonium.....	48
4.8 Arseen	52
4.9 Uranium.....	55
4.10 Zink.....	58
4.11 Vanadium.....	62
4.12 Barium	65
4.13 Metolachloor.....	67
4.14 Triazofos	68
5 Eindoordeel en aanbevelingen	69
5.1 Eindoordeel	69
5.2 Conclusies en aanbevelingen	70
5.3 Toekomstige monitoring.....	72
6 Referenties.....	75
7 Bijlagen	77

Samenvatting



In de afgelopen vier jaar heeft Wetterskip Fryslân een uitgebreid monitoringsprogramma uitgevoerd om de chemische toestand van haar waterlichamen te kunnen beoordelen. Verdeeld over 22 locaties en 33 verschillende prioritaire stoffen zijn meer dan 25000 analyses uitgevoerd. Daarnaast zijn ook een negental nieuwe prioritaire stoffen alsmede een kleine honderd specifiek verontreinigende stoffen in het monitoringsprogramma opgenomen. Al deze resultaten zijn met behulp van Aquokit getoetst aan de normen voor de komende planperiode¹.

Huidige toestand

In het eindoordeel over de probleemstoffen wordt onderscheid gemaakt tussen de bestaande prioritaire stoffen (deze bepalen het huidige eindoordeel over de chemische toestand), de 12 nieuwe prioritaire stoffen (deze hebben vanaf 2018 invloed op de chemische toestand en spelen nu nog geen rol) en de specifiek verontreinigende stoffen. Deze laatste wegen mee in het eindoordeel over de ecologische toestand. Dit onderscheid is in tabel 5.1 aangegeven.

Uit dit overzicht blijkt dat de chemische toestand in zes van de twaalf waterlichamen niet aan alle doelen voldoet: vier keer als gevolg van een normoverschrijding door Pak's en twee keer door een normoverschrijding door kwik.

Tabel 1 Eindoordeel over de probleemstoffen in 2012-2014.

Code	Waterlichaam	Locatie nr.	KRW type	Chemische toestand	Specifiek verontreinigende stoffen binnen de ecologische toestand
NL02L4	Koningsdiep	68 ¹⁾	R5		Co
NL02V9	Sneekerveergebied	75	M14		Co
NL02L9a	Friese boezem, grote ondiepe kanalen	10	M6b	Pak	Co, As, U, NH ₄ , sHpCl ₂ , Pak
NL02L9b	Friese boezem, grote diepe kanalen	26	M7b	Pak	Co, As, U, V, NH ₄ , Pak
NL02V4	Laagveenplassen	221	M27	Pak	NH ₄ , Pak, Tazfs
NL02V5a	Nanneewijd	246	M14		NH ₄ , sHpCl ₂
NL02V5b	Kleine Wielen	290	M14	Hg	
NL02L9	Fr. kleigebied, zoete polderkanalen	982	M3		Co, As, NH ₄
NL02L10a	ZO Friesland, vaarten met recr. vaart	81 ¹⁾	M3		Co, Zn, NH ₄
NL02L14	Polderveenvaarten	79	M10	Hg	Co, NH ₄ , sHpCl ₂
NL02L12	Polder eilanden	471	M1b		Co, As, V, Zn, NH ₄
NL02L13	Kleigebied, zwak brak polderkanaal	414	M30	Pak	Co, As, U, NH ₄ , Pak, metlcl
-	Inlaat	127 ²⁾	-		U, Ba, NH ₄
-	"	140 ²⁾	-		Co, U, NH ₄
-	Waterakkoord	117 ²⁾	-		Co, As ⁴⁾
-	"	129 ²⁾	-		Co
-	-	70 ³⁾	-		Co, As, U, NH ₄
-	-	106 ³⁾	-		
-	-	507 ¹⁾	-		Co, As, NH ₄

¹⁾ Hier zijn alleen metalen en ammonium geanalyseerd

²⁾ Gebaseerd op twee metingen / jaar. Op deze locaties zijn geen Pak's geanalyseerd

³⁾ Naast metalen zijn hier ook drie keer meerdere bestrijdingsmiddelen geanalyseerd

⁴⁾ Afhankelijk van afronding binnen Aquokit. Drie jaargemiddelde ligt op de JG-MKN
Tazfs = triazofos

¹ Getoetst conform de normgroep "EU voorstel nieuwe prioritaire stoffen 2012-zoet" en "Nationaal kader overig relevante stoffen - zoet".

Binnen de groep van specifiek verontreinigende stoffen zijn er voor meer stoffen en in vrijwel alle waterlichamen normoverschrijdingen vastgesteld. De enige uitzondering is waterlichaam NL02V5b. Kobalt, ammonium en arseen zijn de meest frequent voorkomende probleemstoffen en beïnvloeden op vrijwel alle locaties het oordeel. Koper en zink, die in eerdere toestandsbepalingen veelvuldig als probleemstoffen werden gesignaleerd, zijn dat momenteel niet meer. Dit is het gevolg van het beschikbaar komen van een tweedelijns toetsing, waarbij de effecten van koper en zink worden gecorrigeerd voor de biologische beschikbaarheid.

Hoe nu verder?

Het Wetterskip Fryslân heeft met het uitgebreide vierjarige onderzoek een goed inzicht verkregen in de chemische toestand van het oppervlaktewater en zo een betrouwbare toestandsbeoordeling mogelijk gemaakt. De geconstateerde normoverschrijdingen brengen enerzijds verplichtingen met zich mee ten aanzien van operationele monitoring (richtlijn KRW monitoring). Anderzijds zijn er ook aanvullende verplichtingen of wensen ten aanzien van biotanormen, de 12 nieuwe prioritaire stoffen en momenteel nog niet beoordeelde stoffen. Bovendien wordt in de Europese kwaliteitsborging (EU, 2009) gesteld dat de rapportagegrens ten hoogste $\frac{1}{3}$ van de norm mag zijn. Voor een groot aantal stoffen betekent dit dat voor een betrouwbare toetsing de rapportagegrens verder verlaagd moet worden dan wel dat uitgekeken moet worden naar andere vormen van monitoring zoals meting in biota, passieve sampling of wellicht totaal-effect metingen, zoals die momenteel binnen de sleutelfactor "toxiciteit" worden ontwikkeld (ESF8). Ten slotte wordt er in verschillende gremia ook al gediscussieerd over de volgende generatie stoffen die aandacht vergen.

Dit zijn allemaal belangrijke, goed doordachte ontwikkelingen, die terecht aandacht vragen. Tegelijkertijd moet voorkomen worden dat hierdoor zoveel middelen worden besteed dat er geen tijd meer is om na te denken over hoe de al geconstateerde problemen met microverontreinigingen kunnen worden aangepakt. Ook dit vergt nader onderzoek en een extra inzet op kennisopbouw en –uitwisseling om zo meer inzicht in de bronnen en de daadwerkelijke risico's (eventuele 2^{de} stap in de beoordeling) te krijgen. De in §5.2 opgenomen aanbevelingen zijn te zien als een eerste aanzet hiertoe en zijn als volgt samen te vatten:

- Ontwikkel in landelijk verband een visie op het samenspel tussen de opties om i) de rapportagegrenzen verder te verlagen, ii) het opzetten van biota-monitoring (als 1^{ste} of 2^{de} lijns) en iii) gebruik te maken van nieuwe technieken als passieve samplers of effect-metingen. Integreer hierbij zowel de verplichtingen uit de huidige regelgeving als de verwachte ontwikkelingen op het gebied van milieuverontreinigingen in de nabije toekomst.
- Verzamel en interpreteer de veelal losse informatie over de kwaliteit van de toplaag van de waterbodem met als doel inzicht krijgen in de actuele kwaliteit, eventuele regionale verschillen en de mogelijke bijdrage van de waterbodem bij het tot stand komen van normoverschrijdingen van met name Pak's, kwik en heptachloor.
- Voer in samenwerking met de provincie nader onderzoek uit naar het aandeel dat grondwater kan hebben als bron van arseen en (wellicht) uranium om zo zicht te krijgen op de mogelijke oplossingsrichtingen.
- Vraag het RIVM in hoeverre er in de nabije toekomst een uitbreiding is te verwachten van de al bestaande tweedelijns toetsing voor koper, zink en nikkel door bijvoorbeeld ook naar de beschikbaarheid van kobalt te kijken en de MAC-MKN voor zink te kijken.
- Continueer het al bestaande nutriëntenbeleid (en scherp wellicht aan) om het aantal normoverschrijdingen voor ammonium in de toekomst te verminderen. Dit geldt niet alleen voor N maar ook voor P.
- Onderzoek de mogelijke bronnen van vanadium (waaronder kunstmest) via een bronnenanalyse.
- Vraag bij de politiek aandacht voor het verschil in de methodiek tussen het toelatingscriterium en het afleiden van JG-MKN normen met betrekking tot gewasbeschermingsmiddelen en agendeer daarmee opnieuw de gewenste harmonisatie van Europese regelgeving op het gebied van normstelling tussen toelating en waterkwaliteit.

1 Inleiding



Inzicht in de chemische toestand van oppervlaktewater is een belangrijk element van het waterkwaliteitsbeheer. Om dit inzicht te krijgen monitort Wetterskip Fryslân al jarenlang de concentraties van een groot aantal verbindingen in haar beheergebied, zowel prioritaire als specifiek verontreinigende stoffen. Deze kunnen vervolgens aan de geldende waterkwaliteitsnormen getoetst worden. In 2011 is Wetterskip Fryslân begonnen met een uitgebreide monitoring van de chemische toestand van de waterlichamen in haar beheergebied. Deze gegevens zijn in 2014 getoetst aan de toen geldende waterkwaliteitsnormen (Ecofide, 2014), waarbij is aangegeven dat deze doelen voor de komende planperiode zouden wijzigen. Naast deze wijziging in de doelen is in 2014 ook het protocol Toetsen en Beoordelen aangepast, waarbij onder meer de werkwijze voor de tweedelijns toetsing voor metalen is herzien. Door deze veranderingen heeft het Wetterskip Fryslân behoefte aan een aangepast overzicht van de chemische toestand van haar waterlichamen, zoals die voor de komende planperiode geldt.

Doelstelling

De hoofddoelstelling van het project is het opstellen van een rapportage over de chemische toestand van de KRW waterlichamen voor de komende planperiode, waarin zowel de prioritaire als de specifiek verontreinigende stoffen worden beschouwd². De analyses en toetsingen leiden daarbij tot een duidelijk beeld over de ernst en omvang van eventuele normoverschrijdingen. Als nevendoelelstelling wil het Wetterskip Fryslân de bijdrage van haar RWZI's aan de belasting van het oppervlaktewater met probleemstoffen in beeld brengen.

Leeswijzer

In hoofdstuk 2 wordt een overzicht gegeven van het monitoringsprogramma van Wetterskip Fryslân en de hiervoor geldende richtlijnen binnen de KRW. Er wordt stilgestaan bij de geanalyseerde stoffen en de frequentie van monsternamen alsmede bij de vraag of er eventueel afwijkingen van de voorschriften zijn opgetreden waar men bij de toetsing rekening mee moet houden.

In hoofdstuk 3 worden de resultaten van de toetsingen besproken, waarbij zowel de afzonderlijke jaren als het drie jaarsgemiddelde over 2012-2014 zijn getoetst.

Voor stoffen die tussen 2011 en 2014 in een normoverschrijdende concentratie zijn aangetroffen, zijn de analyseresultaten in hoofdstuk 4 in een breder perspectief geplaatst als eerste aanzet in overwegingen tot het eventueel nemen van maatregelen.

In hoofdstuk 5 is het eindoordeel over de chemische toestand opgenomen en zijn de belangrijkste conclusies en aanbevelingen samengevat.

² Andere stoffen (zoals de gewasbeschermingsmiddelen) en overig water zijn niet in de beoordeling meegenomen.

2 Richtlijnen monitoring en huidig meetplan



Monitoring en toetsing van de chemische waterkwaliteit onder de KRW dient te voldoen aan de eisen zoals omschreven in de "Richtlijn KRW Monitoring Oppervlaktewater en protocol Toetsen en Beoordelen" (RWS, 2014). Deze eisen en richtlijnen zijn hieronder samengevat (§2.1). In §2.2 is het normenkader nader beschreven, terwijl §2.3 ingaat op het door Wetterskip Fryslân uitgevoerde monitoringsonderzoek. In §2.4 wordt ten slotte stilgestaan bij eventuele verschillen tussen dit meetplan en de Richtlijn Monitoring en de vraag in hoeverre dit consequenties heeft voor de uit te voeren toetsingen.

2.1 Richtlijn Monitoring en protocol Toetsen en Beoordelen

In de richtlijn Monitoring wordt beschreven hoe men representatieve monitoringslocaties kan kiezen en wat de verschillen zijn tussen Toestand & Trend (T&T) en Operationele monitoring. De belangrijkste elementen zijn hieronder samengevat. Hierbij is speciale aandacht gegeven aan de mogelijkheden om de monitoring te optimaliseren als de toetsresultaten daar aanleiding toe geven.

T&T monitoring

T&T monitoring heeft tot doel het vaststellen en beoordelen van lange-termijntrends voor zowel de effecten van menselijke activiteiten als veranderingen in natuurlijke omstandigheden. Bij T&T monitoring wordt binnen elk geselecteerd waterlichaam in principe één meetlocatie (=meetpunt) gekozen, maar clustering van waterlichamen is mogelijk als deze vergelijkbaar zijn qua geografie, hydrologie, geomorfologie, trofiegraad en mate van menselijke belasting. Een voor de monitoring geselecteerd waterlichaam wordt dan representatief geacht voor een cluster van waterlichamen.

Overigens wordt in deze richtlijn ook gesteld dat "de meeste T&T-locaties gelegen zijn in de rijkswateren, aangevuld met een aantal belangrijke regionale wateren, waarvan duidelijk is dat zij een significante bijdrage leveren voor wat betreft lozingen". Ook binnen Wetterskip Fryslân werd aanvankelijk gekozen om gebruik te maken van een T&T meetpunt in een nabijgelegen rijkswater. Vanuit praktische overwegingen is echter toch besloten om daar van af te zien. Momenteel kent Wetterskip Fryslân drie T&T meetpunten voor de chemische toestand (0026, 0221 en 0075).

Voor T&T-monitoring is de minimale frequentie 1* per 6 jaar (planperiode) en tijdens dit jaar dienen de prioritaire stoffen minimaal iedere maand en de specifiek verontreinigende stoffen ieder kwartaal gemeten te worden.

De algemene regel is dat bij T&T-monitoring alle stoffen (en kwaliteitselementen) worden gemeten. Voor de prioritaire stoffen is aanvullend bepaald dat deze niet in iedere planperiode gemeten hoeven te worden indien onderbouwd kan worden dat ze niet in het stroomgebied voorkomen.

Operationele monitoring

De operationele monitoring heeft twee doelstellingen, namelijk de toestand vaststellen in waterlichamen waarvan is gebleken dat ze de (milieu)doelstellingen niet halen én vaststellen wat het gezamenlijke effect is van de combinatie van allerlei maatregelen. Operationele monitoring richt zich dan ook op stoffen (of kwaliteitselementen) die niet aan de normen voldoen of die (veranderingen in) de slechte toestand het beste indiceren en kan gestopt worden zodra overtuigend is aangetoond dat de doelstellingen wel worden gehaald.

Ook voor de operationele monitoring geldt dat niet ieder waterlichaam dat "at risk"³ is, gemonitord moet worden. Er kan clustering van waterlichamen plaatsvinden op basis van gelijkheid in stroomgebied, druk en ecologisch en (hydro)morfologisch functioneren.

In tegenstelling tot T&T monitoring kunnen er bij OM-monitoring meer dan één meetlocatie in het waterlichaam opgevoerd worden. Meer dan één locatie is nodig als de ruimtelijke variatie in het waterlichaam groot is. Maar meerdere meetpunten in verschillende waterlichamen binnen één cluster is niet toegestaan.

Voor alle prioritaire en specifiek verontreinigende stoffen, die niet aan de doelstelling voldoen (probleemstoffen), geldt als monitoringsfrequentie een richtwaarde van 6 meetjaren per planperiode (oftewel jaarlijks). Binnen ieder jaar dienen eventuele prioritaire stoffen iedere maand en specifiek verontreinigende stoffen ieder kwartaal geanalyseerd te worden. Ten slotte dient de operationele monitoring ook rekening te houden met de resultaten van de relevante T&T meetpunten. Als stoffen op een T&T meetpunt de doelstelling niet halen, dienen deze in ten minste één van de waterlichamen uit het cluster opgenomen te worden in de operationele monitoring.

Protocol Toetsen en Beoordelen

Bij de daadwerkelijke toetsing (die door Aquokit geautomatiseerd wordt uitgevoerd) worden een aantal stappen doorlopen, namelijk i) het omzetten van rapportagegrenzen, ii) het aggregeren naar een toetswaarde en iii) de feitelijke toetsing.

Rapportagegrenzen omzetten

Overeenkomstig met de werkwijze in de afgelopen planperiode worden waarden onder de rapportagegrens vervangen door de helft van deze rapportagegrens. Alleen bij som-parameters geldt dit niet. In dat geval wordt voor parameters, die onder de rapportagegrens liggen, de waarde nul gehanteerd.

Dit betekent dat wijzigingen in de rapportagegrens, zoals die over de jaren 2011-2014 zijn opgetreden (zie bijlage 3) invloed kunnen hebben op de kans waarmee een normoverschrijding wordt aangetroffen (de lagere rapportagegrens in 2014 levert bij eenzelfde aantal "<-waarnemingen" een lager jaargemiddelde). Wetterskip Fryslân wordt daarom aangeraden om bij keuzes over eventuele vervolgacties en maatregelen niet alleen aandacht te besteden aan de hier gerapporteerde normoverschrijding, maar aanvullend ook naar de achterliggende metingen te kijken (zoals het aantal keren dat de stof in aangetroffen in een concentratie boven de rapportagegrens).

Aggregeren

Alle individuele meetwaarden moeten worden geaggregeerd naar een toetswaarde. Dit betreft aggregatie binnen één jaar, tussen jaren en (eventueel) tussen locaties in één waterlichaam. Overigens is deze aggregatie alleen relevant voor de JG-MKN normen. De Mac-waarde geldt automatisch over alle beschikbare individuele metingen. Aggregeren binnen een jaar vindt plaats door het middelen van een serie met minimaal 12 meetwaarden voor prioritaire stoffen of een serie van minimaal 4 meetwaarden voor alle specifiek verontreinigende stoffen. Om te komen tot een periode oordeel worden de metingen ook over de jaren geaggregeerd (vooral relevant voor Operationele monitoring). Hiertoe worden de toetswaarden van de laatste drie jaren over de jaren gemiddeld (dus niet het gemiddelde van alle individuele metingen). Als er ook een MAC-MKN norm aanwezig is, moeten alle individuele metingen in de periode van drie jaar ook aan deze norm voldoen. In de vorige versie van het protocol Toetsen en Beoordelen stond verder dat als er sprake is van een significante trend over de jaren, het periode oordeel gebaseerd wordt op het oordeel van het laatste jaar of op de geschatte waarde op basis van een trendlijn. Deze werkwijze is niet langer van toepassing. Voor de komende planperiode wordt de toetswaarde altijd gebaseerd op het gemiddelde van de afgelopen drie meetjaren.

Als er binnen een waterlichaam meerdere meetlocaties opgevoerd zijn, dan worden de toetswaarden gemiddeld, waarna dit gemiddelde met de norm wordt vergeleken. Voor een eventuele MAC-MKN blijft echter gelden dat ook in dat geval alle individuele metingen aan de norm moeten voldoen.

De feitelijke toetsing

Het toetsen is het vergelijken van de toetswaarden met de geldende normen. Hierbij gelden specifieke regels voor het omgaan met rapportagegrenzen:

-Als alle metingen onder de rapportagegrens liggen en het MAC oordeel is 'voldoet niet', dan wordt het MAC oordeel buiten beschouwing gelaten

³ At risk: zolang de chemische en ecologische kwaliteitselementen niet aan de normen cq. doelstellingen voldoen, of als verwacht wordt dat als gevolg van autonome ontwikkelingen deze normen cq. doelstellingen niet gehaald worden, is een waterlichaam 'at-risk'.

-Als het berekende jaargemiddelde onder de rapportagegrens ligt, wordt dit jaargemiddelde betiteld als 'lager dan de rapportagegrens' en buiten beschouwing gelaten als de aard van de beoordeling "voldoet niet" is.

Dit laatste is een wijziging ten opzichte van de vorige planperiode, die vooral gevolgen kan hebben voor het toetsen van stoffen met een rapportagegrens die groter is dan de norm. Een éénmalige vaststelling van zo'n stof op de rapportagegrens leidde in de afgelopen planperiode automatisch tot een oordeel "voldoet niet", terwijl dat in de komende planperiode niet langer het geval is. Gezien deze wijze van toetsing is het altijd van belang om niet alleen naar de uitslag van de toetsing te kijken maar ook naar de onderliggende gegevens.

Ten slotte moet vermeld worden dat er specifieke regels en normen zijn voor beschermde gebieden, zoals Natura2000 gebieden (waar de strengere N2000 eisen aan de waterkwaliteit een KRW-oordeel kunnen overrulen), zwemwater (hiervoor gelden onder meer aparte protocollen en parameterlijsten) en wateren bestemd voor drinkwaterwinning (deze kennen aparte milieukwaliteitsnormen). Door Wetterskip Fryslân is aangegeven dat er in deze beschermde gebieden geen extra of bijzondere eisen gelden t.a.v. de chemische waterkwaliteit. Wel zijn er aanvullende ecologische doelen opgenomen in de Natura2000 beheerplannen maar deze stellen geen extra eisen aan de chemische waterkwaliteit onder de KRW. Voor zwemwater gelden aanvullende doelen t.a.v. de hygiënische kwaliteit en de blauwalgen. Ook deze doelen stellen echter geen nadere eisen aan de chemische oppervlaktewater kwaliteit (anders dan BKMW en regeling Monitoring KRW)).

2.2 Normenkader

De waterkwaliteitsnormen voor de prioritair en prioritair gevaarlijke stoffen zijn op Europees niveau afgeleid en in Nederland geïmplementeerd via het Besluit kwaliteitseisen en monitoring water (BKMW). De normen voor de specifiek verontreinigende stoffen zijn een onderdeel van de beoordeling van de ecologische toestand. Deze is uitgewerkt in de Ministeriele Regeling monitoring kaderrichtlijn water.

Beide lijsten worden periodiek herzien, zowel voor wat betreft de opgenomen stoffen als de hoogte van de bijbehorende normen. Zo zijn in de beschikking 2013/39/EU van 12 augustus 2013 twaalf nieuwe stoffen aan de lijst van 33 prioritaire stoffen toegevoegd en zijn ook enkele normwaarden van de bestaande prioritaire stoffen herzien. Voor de 12 nieuwe prioritaire stoffen moet Nederland in 2018 een voorlopig monitoring- en maatregelenprogramma hebben opgesteld. In het protocol Toetsen en Beoordelen is opgenomen dat gewijzigde normen voor bestaande prioritaire stoffen vanaf 2015 in de toetsing worden opgenomen, terwijl de toetsing van de 12 nieuwe prioritaire stoffen vanaf 2018 in de formele toetsing worden meegenomen. In het huidige rapport zijn deze toetsingen al wel uitgevoerd, maar spelen ze geen rol in het eindoordeel. Daarnaast is recent besloten (zie huidige Stroomgebiedbeheerplannen) dat Nederland gebruik maakt van een extra mogelijkheid in de richtlijn prioritaire stoffen. Hierin wordt bepaald dat lidstaten de mogelijkheid krijgen om in plaats van de voorgestelde norm voor biota, een norm voor water af te leiden mits deze hetzelfde beschermingsniveau biedt. Deze wijziging is in maart 2015 in de Aquokit aangepast en heeft betrekking op kwik, hexachloorbenzeen en hexachloorbutadien.

Verder heeft het RIVM in 2012 een evaluatie uitgevoerd van de lijst met specifiek verontreinigende stoffen (Smit & Wuijts, 2012). Dit betrof enerzijds het waar mogelijk de-selecteren van stoffen die niet langer relevant geacht worden, maar anderzijds ook het selecteren van mogelijk nieuwe probleemstoffen. Deze laatste (de zogenaamde Nederlandse "watchlist") zijn nog niet in de lijst specifiek verontreinigende stoffen opgenomen en maken daarmee ook nog geen onderdeel uit van de formele toetsingen cf. de KRW. De binnen Wetterskip Fryslân beschikbare monitoringsresultaten zijn recent echter al wel beoordeeld (Ecofide, 2015). Ten slotte zijn voor meerdere specifiek verontreinigende stoffen recent ook de norm-waarden herzien. Deze wijzigingen kunnen bijvoorbeeld betrekking hebben op normen die nog niet cf. de KRW-methode waren afgeleid ('oude' MTR waarden) of keuzes in het omgaan met achtergrondwaarden voor metalen. De geactualiseerde normenlijst wordt opgenomen in de herziene Regeling Monitoring Kaderrichtlijn Water horend bij de herziening van het Besluit Kwaliteitseisen en Monitoring Water (BKMW; vóór 22 december 2015). De meest recente lijst is beschikbaar via de site van de helpdeskwater en is als bijlage opgenomen in de Ontwerp Stroomgebiedbeheerplannen. Conform het protocol Toetsen en Beoordelen is de huidige toetsing gebaseerd op deze gewijzigde MKN-waarden. Naast de feitelijke getalswaarde beschrijven de genoemde documenten ook in welk compartiment gemeten moet

worden (water of biota), of het een totaal concentratie betreft dan wel een meting in gefiltreerd oppervlaktewater en of de norm is gebaseerd op een jaargemiddelde of een maximale concentratie.

De normen zijn geïmplementeerd in Aquokit, dat via internet bereikt kan worden voor het geautomatiseerd uitvoeren van toetsingen. De in dit rapport beschreven toetsingen zijn uitgevoerd in januari-februari 2015 met de aangepaste Aquokit versie, waardoor alle bovenstaande veranderingen in normen en/of toetsprocedures automatisch zijn geïmplementeerd. In Aquokit zijn de normen voor de komende planperiode in twee groepen opgenomen en er wordt dan ook twee keer getoetst, namelijk conform de normgroep "EU voorstel nieuwe prioritaire stoffen 2012-zoet" en "Nationaal kader overig relevante stoffen - zoet". Hierbij zijn allereerst alle jaren afzonderlijk getoetst. Daarna zijn de gegevens van de jaren 2012-2014 gecombineerd tot een eindoordeel over de drie laatste meetjaren. De lijsten met normen zijn ook in Aquokit opgenomen.

Tweedelijns toetsing

Volgens de KRW en de dochterrichtlijn Prioritaire stoffen is het toegestaan om bij de beoordeling van oppervlaktewater rekening te houden met de biobeschikbaarheid van metalen. Als de waterbeheerder een normoverschrijding constateert, kan een 2^{de}-lijnsbeoordeling worden uitgevoerd om de daadwerkelijke risico's in beeld te brengen. In de BKMW is die mogelijkheid in algemene termen overgenomen. Voor cadmium bevat de 1^{ste}-lijnstoetsing in feite al een element van biobeschikbaarheid, aangezien de verschillende normen afhankelijk zijn van de hardheid van het water. In het protocol Toetsen en Beoordelen (RWS, 2014) is vastgelegd hoe de tweedelijns toetsing voor de andere metalen dient plaats te vinden. Deze tweedelijns toetsing kan op twee manieren worden uitgevoerd, namelijk door rekening te houden met de natuurlijke achtergrondconcentratie óf door een correctie voor de biobeschikbaarheid uit te voeren. Het toepassen van beide correcties op één toetswaarde is niet toegestaan. In Nederland kan de waterbeheerder voor drie metalen een correctie voor biobeschikbaarheid uitvoeren (de zogenaamde BLM-systematiek⁴ voor koper, zink en nikkel). Voor andere metalen vindt een correctie op de natuurlijke achtergrondconcentratie plaats.

Gebruik van BLMs (Cu, Ni, Zn)

Voor het uitvoeren van een biobeschikbaarheidscorrectie is naast de opgeloste metaalconcentratie ook de DOC concentratie een verplichte invoerparameter. Aanbevolen wordt echter om ook enkele andere parameters mee te nemen (pH, Ca, Mg en Na) om zo de betrouwbaarheid van de toetsing te vergroten. Deze parameters moeten gelijktijdig met de metaalmeting zijn uitgevoerd. De toetsing wordt uitgevoerd cf. het model PNECpro, waarbij de rekenregels ondertussen in de Aquokit zijn ingebouwd. Het model PNECpro berekent een RCR (Risk Characterization Ratio). Dit is een maat voor het al dan niet overschrijden van de norm. Voor koper en nikkel wordt de norm overschreden als de gemiddelde RCR groter dan of gelijk is aan 1. Voor zink wordt de norm overschreden als de gemiddelde RCR groter dan of gelijk is aan 0,5.

Gebruik van achtergrondconcentraties (overige metalen)

Deze correctie vraagt geen aanvullende metingen, omdat er een landelijk vaste waarde wordt gehanteerd (zie bijlage 4 van het protocol Toetsen en Beoordelen). Overigens mag een regionale waterbeheerder ook een lokale achtergrondconcentratie afleiden, mits hij daarvoor dezelfde methodiek gebruikt (Osté et al, 2012) en de afleiding wetenschappelijk getoetst en in orde is bevonden.

Hardheid van het water bij toetsing van cadmium

Bij het vaststellen van de normen voor prioritaire stoffen (EU 2013/39) is er voor cadmium een onderscheid gemaakt in vijf categorieën op basis van de hardheid van het water. Omdat deze hardheidsklasse binnen de maandelijkse metingen kan variëren, is ook de toetsing voor cadmium aangepast. Hierbij wordt niet langer gewerkt met jaargemiddelden (vorige planperiode), maar wordt voor iedere cadmium meting vastgesteld in welke hardheidsklasse deze valt en wordt de jaargemiddelde toetswaarde vervolgens berekend uit de maandelijkse verhouding tussen de gemeten waarde en de bijbehorende norm. Naast deze correctie op hardheid mag voor cadmium overigens ook een correctie op achtergrondconcentratie worden toegepast. Deze correctie wordt uitgevoerd voordat de maandelijkse waarde met de norm wordt vergeleken.

Voor een toetsing aan de MAC-MKN mag men altijd rekening houden met de natuurlijke achtergrondconcentraties. Dit geldt dus ook voor koper, zink en nikkel, aangezien de BLMs alleen zijn gevalideerd

⁴ BLM = Biotic Ligand Model

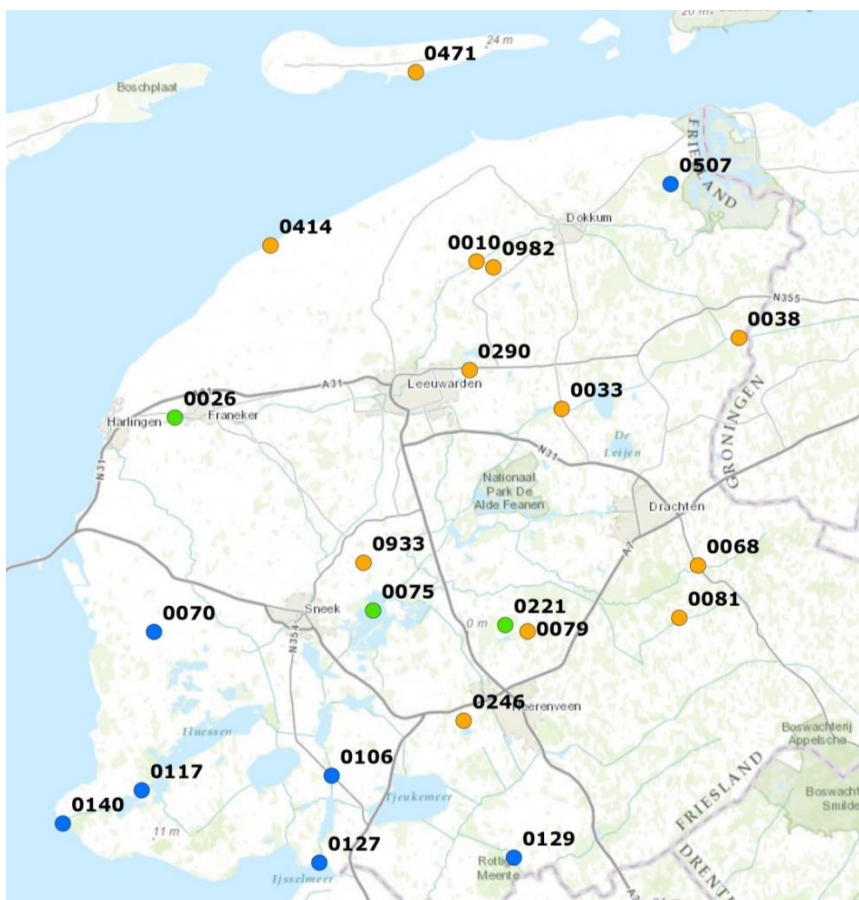
voor jaargemiddelde concentraties. Verder geldt dat voor een aantal metalen de achtergrondconcentratie al in de norm is verdisconteerd. Dit zijn veelal metalen waarbij de waterkwaliteitsdoelstelling is gebaseerd op een bioaccumulatie risico, waarbij de mate van bioaccumulatie in het veld is vastgesteld (en dus in aanwezigheid van de natuurlijke achtergrond). In deze gevallen kan men logischerwijs niet (nogmaals) op de natuurlijke achtergrondconcentratie corrigeren.

2.3 Meetplan Wetterskip Fryslân, 2011-2014

Vanwege de aanpassing van de monitoring aan de KRW en vanwege de voortdurende druk om een meetnet efficiënt in te richten, is het meetnet van Wetterskip Fryslân met ingang van 1 januari 2011 herzien. In 2013 zijn de ervaringen met dit nieuwe meetplan geëvalueerd en is een geactualiseerde versie van het meetplan vastgelegd (Meetplan waterkwaliteit 2013, Wetterskip Fryslân [2013]). Onderstaande informatie is hieruit afkomstig. De huidige rapportage heeft alleen betrekking op de prioritaire en specifiek verontreinigende stoffen. Onderzoek naar het vóórkomen van bijvoorbeeld gewasbeschermings- en geneesmiddelen worden in andere kaders gerapporteerd.

Bemonsterde locaties

De chemische monitoring die Wetterskip Fryslân in de jaren 2011-2014 heeft uitgevoerd is in drie delen op te splitsen, namelijk het meetnet T&T, het meetnet operationele monitoring en enkele meetpunten uit de waterakkoorden incl. een tweetal inlaatpunten. Deze drie onderdelen zijn hieronder in meer detail toegelicht. De ligging van de locaties is geïllustreerd in figuur 2.1. Daarnaast is bij het onderzoek ook aandacht besteed aan de rol van RWZI-effluenten als mogelijke emissiebron. De hiervoor gebruikte gegevens zijn toegelicht onder punt 4.



Figuur 2.1 Ligging van de meetpunten waar de chemische waterkwaliteit in de jaren 2011-2014 is gemonitord.
 ● = T&T punten; ● = Operationele meetpunten; ● = Waterakkoord & inlaatpunten

1) Meetnet T&T

Waterlichamen komen voor T&T monitoring in aanmerking indien het waterlichaam i) belangrijk is gezien de omvang en functie in het stroomgebied district; ii) grensoverschrijdend en significant van omvang is of iii) tot een van de dominante of belangrijke watertypen behoort. Op basis van deze criteria zijn in het beheergebied van Wetterskip Fryslân drie locaties aangewezen als T&T meetpunt voor de chemische toestand, namelijk 26 (NL02L9b; Friese boezem, grote diepe kanalen), 75 (NL02V9; Sneekermeergebied) en 221 (NL02V4; Laagveenplassen Friesland).

De zwak brakke wateren (L12 en L13) voldoen aan geen van de genoemde criteria en komen daarmee niet in aanmerking voor T&T monitoring. Bij de laaglandbeken was het aanvankelijk de bedoeling gebruik te maken van een meetpunt van Waterschap Noorderzijlvest. Daar is later vanuit praktische overwegingen toch vanaf gezien. Vanwege de redelijk natuurlijke omgeving van de beken en vanwege de nabije ligging van de Deelen, wordt het meetpunt in de Deelen (locatie 221) voorsnag representatief geacht voor de beekdalen. Of er een apart T&T punt moet komen voor de beken wordt in 2015 nader onderzocht aan de hand van metingen op locatie 99 in de Tjonger.

Naast de T&T-locatie 26 worden de milieuverontreinigingen in dit waterlichaam NL02L9b ook op de locaties 33 en 38 gemonitord. De chemische toestand van waterlichaam NL02L9b wordt echter alleen op de resultaten van locatie 26 gebaseerd. Locaties 33 en 38 worden gebruikt als zogenaamde reserve T&T punten⁵.

Op deze locaties zijn zowel de prioritare als de specifiek verontreinigende stoffen geanalyseerd. Daarnaast zijn ook de meeste nieuwe prioritare stoffen (nrs 34-45) geanalyseerd (zie §3.2). Voor deze stoffen bestaan al wel normen, maar de toetsing en monitoring is pas vanaf 2018 verplicht. De lijst met alle geanalyseerde stoffen is opgenomen in bijlage 1. Verder zijn, met enkele uitzonderingen, alle drie de stofgroepen op alle vier de locaties 13* per jaar geanalyseerd. De belangrijkste verschillen zijn:

*Bij locatie 221 is een langere lijst parameters geanalyseerd en zijn onder meer de prioritare stoffen trichloorbenzenen, benzeen en chloroform bepaald. Daarnaast is ook de lijst geanalyseerde specifiek verontreinigende stoffen uitgebreid. Deze prioritare stoffen zijn in 2009-2010 al op de meetpunten 26 en 75 gemeten en daar niet aangetroffen. De huidige monitoring op locatie 221 dient om dit beeld te completeren.

*Sommige stoffen, zoals de prioritare diuron, isoproturon en pentachloorfenol maar ook verscheidene specifiek verontreinigende stoffen, zijn op de locaties 26, 33 en 75 vier keer per jaar geanalyseerd, terwijl deze op locatie 221 13 keer zijn geanalyseerd.

*Irgarol⁶ is op alle locaties drie keer in 2012 en maandelijks in 2013 en 2014 geanalyseerd. Dicofof is op locaties 26, 33 en 221 eenmalig in 2011 geanalyseerd. Beide stoffen behoren tot de categorie "nieuwe prioritare stoffen".

2) Meetnet Operationele monitoring

Operationele monitoring heeft twee doelstellingen, namelijk i) het vaststellen van de toestand van waterlichamen waarvan is gebleken dat ze gevaar lopen de milieudoelstellingen niet te halen en ii) het beoordelen van wijzigingen in de toestand van waterlichamen als gevolg van de uitvoering van maatregelen en autonome ontwikkelingen. Voor de biologische toestand heeft Wetterskip Fryslân besloten om de operationele monitoring op al haar waterlichamen toe te passen en waterlichamen niet te clusteren. Voor de chemische monitoring is wel een clustering toegepast. Deze clustering is gebaseerd op gegevens zoals opgenomen in de factsheet uit 2009 en heeft geleid tot een keuze voor 11 locaties voor operationele monitoring, in aanvulling op de vier bovenstaande T&T-meetpunten. Dit zijn de locaties:

10	NL02L9a	Friese boezem, grote ondiepe kanalen
38 ⁷	NL02L9b	Friese boezem, grote diepe kanalen (T&T punten 33 & 26 liggen ook in dit waterlichaam)
68	NL02L4	Koningsdiep
79	NL02L14	Midden Friesland; polderveenvaarten
81	NL02L10a	ZO Friesland, vaarten met recreatievaart
246	NL02V5a	Nannewijd
290	NL02V5b	Kleine Wielen
414	NL02L13	Fries kleigebied, zwak brakke kanalen

⁵ Meetpunt 33, Pr. Margrietkanaal, is het T&T-meetpunt voor de biologie maar niet voor de chemie. Om de onderlinge aansluiting te behouden wordt de chemische oppervlaktewater kwaliteit ook op dit meetpunt beoordeeld. Meetpunt 38 wordt gemonitord om zicht te krijgen op de waterkwaliteit zoals Wetterskip Fryslân die aan WS Noorderzijlvest aanlevert.

⁶ Irgarol is een handelsnaam van de stof cybutryne. In de EU-normstelling wordt de stof als cybutryne aangeduid, maar bij IHW moet de stof als Irgarol worden getoetst. In dit rapport is daarom irgarol als naam aangehouden.

471	NL02L12	Polder eilanden, zwak brakke sloten
933 & 982	NL02L9	Fries kleigebied (933=2011 en 2014 (alleen Pak's en metalen); 982=2012 t/m 2014) Voor de chemische toestand bepaling worden beide meetpunten als één meetpunt gezien. Het eindoordeel over de chemische toestand wordt echter gebaseerd op de laatste drie meetjaren en is daarom alleen gebaseerd op meetpunt 982.

Op deze manier ontstaat een meetnet met in ieder waterlichaam of clustering van waterlichamen een meetpunt. De enige uitzondering is waterlichaam NL02L16 (NW wouden, regionale zandkanalen) omdat daar in het verleden geen normoverschrijdingen zijn geconstateerd.

Op hoofdlijn is op deze locaties eenzelfde analysepakket en frequentie gehanteerd als hierboven beschreven bij de T&T monitoring (zie bijlage 1). Ook hiervoor gelden enkele uitzonderingen:

*Op de locaties 68 en 81 zijn alleen metalen geanalyseerd (inclusief de ondersteunende parameters die voor een eventuele tweedelijns toetsing nodig zouden zijn zoals DOC en pH) omdat in het verleden alleen enkele zware metalen de norm overschreden.

*De lijst geanalyseerde stoffen komt redelijk overeen met locaties 26, 33 en 75, maar is voor de meeste locaties iets minder uitgebreid. Dit geldt voor zowel prioritaire als specifiek verontreinigende stoffen.

*Ook voor deze locaties geldt dat dicofol eenmalig in 2011 is geanalyseerd en irgarol drie keer in 2012 en maandelijks in 2013 en 2014.

3) Overige meetpunten (o.a. waterakkoord en inlaatpunten)

In het kader van de waterakkoorden zijn de prioritaire en specifiek verontreinigende stoffen ook op de locaties 117 en 129 gemeten. Daarnaast zijn deze stoffen ook gemeten bij de inlaten van Wetterskip Fryslân bij Stavoren (140) en Lemmer (127). Voor alle vier locaties geldt dat de geanalyseerde verbindingen op hoofdlijn overeenkomen met de hiervoor vermelde locaties. De meetfrequentie is echter 2* per jaar.

Ten slotte zijn er chemische analyses beschikbaar van de locaties 70, 106 en 507. Dit zijn respectievelijk de Workumer trekvaart, het Pr. Margrietkanaal bij Spannenburg en de Anjumerkolken. In 2013 en 2014 zijn op deze drie locaties maandelijks de metaalconcentraties gemeten, terwijl op locaties 70 en 106 aanvullend ook drie keer een aantal bestrijdingsmiddelen is gemeten.

4) Chemisch onderzoek aan RWZI-effluenten

In 2012, 2013 en 2014 heeft Wetterskip Fryslân ook onderzoek gedaan naar de concentraties van een groot aantal microverontreinigingen in RWZI-effluenten. De analyses zijn uitgevoerd in water en slib, maar voor het huidige onderzoek zijn alleen de watermonsters geïnterpreteerd. Het onderzoek is uitgevoerd op zeven RWZI's, namelijk Drachten (alleen 2012 en 2013), Franeker (alleen 2013 en 2014), Grou, Joure, Leeuwarden, Oosterwolde en Workum. Er zijn in totaal 238 verschillende stoffen geanalyseerd, waarbij ieder effluent meestal 4 keer per jaar is bemonsterd. De geanalyseerde stoffen bestonden onder andere uit een groot aantal prioritaire en specifiek verontreinigende stoffen zoals diverse metalen, Pak's, bestrijdingsmiddelen en geneesmiddelen.

Geanalyseerde verbindingen

In bijlage 1 zijn overzichten opgenomen van alle geanalyseerde verbindingen en de frequentie waarmee deze op de verschillende locaties zijn geanalyseerd. De belangrijkste aspecten zijn hieronder samengevat.

Prioritaire stoffen

De meeste prioritaire stoffen zijn op alle locaties met de juiste frequenties gemeten. Er zijn echter enkele uitzonderingen:

* De volgende prioritaire stoffen zijn niet geanalyseerd, waardoor niet getoetst kan worden of voor deze stoffen de goede chemische toestand wordt gehaald: Gebromeerde difenylethers, C10-13 chlooralkanen en TBT⁸. Voor de nieuwe prioritaire stoffen (voorstel april 2013) geldt dit voor PFOS, dioxine en hexabroomcyclododecaan. Ook zijn er geen analyses in biota beschikbaar en kunnen bepaalde normen daarom niet getoetst worden. Dit geldt

⁸ In 2009-2010 zijn deze stoffen eenmalig geanalyseerd. Op basis van de resultaten en brononderzoek zijn ze uit de lijst met te analyseren verbindingen gehaald.

voor zowel de huidige prioritaire stoffen (Hg, Hcb en Hcbd) als enkele nieuwe prioritaire stoffen.

* Acht stoffen zijn alleen geanalyseerd op locatie 221 (benzeen, tetrachloormethaan, dichloormethaan, 1,2-dichloorethaan, tetrachlooretheen, trichlooretheen, trichloorbenzeen en chloroform). Op de andere TT-locaties zijn deze vluchtige verbindingen in 2010 geanalyseerd en nergens normoverschrijdend aangetroffen. In 2011-2014 zijn deze analyses daarom niet herhaald. TT-locatie 221 is echter pas later toegevoegd en is in 2010 niet bemonsterd. In het huidige onderzoek zijn deze vluchtige stoffen daarom alleen voor locatie 221 opgenomen. De T&T locatie 221 in De Deelen wordt ook representatief geacht voor de waterkwaliteit in de beekdalen, waar de andere drie T&T locaties representatief zijn voor alle andere waterlichamen in het beheergebied van Wetterskip Fryslân (m.u.v. de zwak brakke wateren).

* Ten slotte zijn er enkele stoffen op alleen de 4 T&T locaties gemeten met (soms) een afwijkende meetfrequentie (4 keer per jaar). Dit betreft diuron, isoproturon en pentachloorfenol. Aangezien de T&T locaties representatief zijn voor het gehele beheergebied (m.u.v. zwak brakke wateren) is de toestandsbepaling voor deze stoffen voldoende nauwkeurig.

Specifiek verontreinigende stoffen

In totaal zijn er analysegegevens van 83 verschillende specifiek verontreinigende stoffen beschikbaar. Ook voor deze groep stoffen geldt dat niet alle stoffen op alle locaties met eenzelfde frequentie zijn opgenomen. Zie bijlage 1 voor een overzicht. Ook voor deze groep stoffen geldt verder dat op locatie 221 een meer uitgebreide lijst is geanalyseerd en dat enkele andere stoffen op de 4 T&T locaties zijn bepaald.

Ten slotte zijn voor de komende planperiode een groot aantal specifiek verontreinigende stoffen niet langer genormeerd. In bijlage 1 is daarom niet alleen een lijst opgenomen van alle specifiek verontreinigende stoffen waar momenteel een norm voor bestaat én die niet zijn geanalyseerd maar is in deze lijst ook aangegeven welke stoffen hiervan voor de komende planperiode niet langer relevant zijn.

2.4 Aandachtspunten voor de toetsing

In de verschillende fasen van het project, beginnend bij de datacontrole tot en met de controle van Aquokit, zijn er enkele aspecten geconstateerd die relevant zijn voor de nu uitgevoerde toetsing alsmede toekomstige toetsingen. Deze zijn hieronder puntsgewijs samengevat.

Data-beschikbaarheid en verwerking

- **Meetfrequentie**

In de meeste gevallen voldoet de meetfrequentie aan de eisen zoals gesteld in Richtlijn Monitoring en het protocol Toetsen en Beoordelen, namelijk een maandelijkse analyse van de prioritaire stoffen en ten minste één meting per kwartaal voor de specifiek verontreinigende stoffen. De grootste afwijking betreffen de twee inlaatpunten (127 en 140) en de twee locaties vanuit de waterakkoorden (117 en 129), die ieder slechts twee keer per jaar zijn bemonsterd. De andere uitzonderingen betreffen vooral enkele individuele stoffen. Deze afwijkingen zijn opgenomen in bijlage 1.

- **Missende parameters en zogenaamde aandachtstoffen**

In §2.3 is besproken voor welke stoffen er wel normen maar geen metingen beschikbaar zijn. Deze stoffen kunnen dus niet getoetst worden. Daarnaast wordt in §3.1 aangegeven voor welke stoffen het jaargemiddelde onder de rapportagegrens lag, terwijl de rapportagegrens groter was dan de norm. Ook voor deze categorie stoffen, die veelal als aandachtstoffen worden aangeduid, geldt dat een juiste toetsing van het JG-MKN niet mogelijk is (als alle analyses onder de rapportagegrens liggen kan ook het MAC-MKN niet getoetst worden). Voor deze stoffen zijn meerdere oplossingen mogelijk. Zo kan voortgaande ontwikkeling van analysetechnieken er voor zorgen dat de rapportagegrenzen voldoende verlaagd worden. Een andere optie is dat er vanuit een bronnen-analyse wordt onderbouwd of de betreffende stof in het beheergebied een probleemstof zal vormen of er kan worden overgestapt op een monitoring aan de hand van biotanormen.

- **Ondersteunende parameters voor tweedelijns toetsing koper, nikkel en zink**

Alhoewel het niet vaak voorkomt blijkt er niet voor iedere zink, koper of nikkel meting een DOC-meting op dezelfde dag te zijn uitgevoerd. In de meeste van die gevallen is er wel een meting op een dag eerder of later. In die gevallen is deze DOC-meting gebruikt bij de tweedelijns toetsing. Als het verschil groter was dan 1 dag, is de gebruikte DOC-waarde gebaseerd op het gemiddelde van alle metingen van die locatie in het

betreffende jaar (die is een standaard optie binnen Aquokit). Voor locaties 70 en 507 ontbraken DOC-metingen en werd de tweedelijns toetsing uitgevoerd met een DOC-concentratie van 9 mg/l, de laagste DOC-concentratie uit de hele dataset.

Toetsingen

- **Meerdere locaties in één waterlichaam**

In de Richtlijn Monitoring is vermeld dat er normaliter slechts één meetpunt per waterlichaam is. Alleen als de ruimtelijke variatie voor de betreffende parameter binnen een waterlichaam te groot wordt geacht, kan er beredeneerd van deze regel worden afgeweken. Binnen waterlichaam NL02L9b, grote diepe kanalen in de Friese boezem, zijn momenteel drie meetpunten bemonsterd, namelijk 26, 33 en 38. Locatie 26 wordt gebruikt voor het vastleggen van de chemische toestand (formele rapportage aan EU). De chemische analyses van de andere twee meetpunten zullen in het huidige rapport wel getoetst en beoordeeld worden, maar dit is te zien als aanvullende informatie voor het Wetterskip zelf, die verder geen rol speelt in de formele toestand bepaling.

- **PCB**

De PCB's zijn telkens gemeten in totaal water en de concentraties liggen vrijwel altijd onder de rapportagegrens. De norm voor PCB's was echter gebaseerd op een gehalte in zwevende stof en PCB's kunnen daarom niet goed getoetst worden. Uit eerdere data-analyses voor bijv. de Utrechtse Vecht (Ecofide, 2010) of de Nederrijn (Ecofide, 2011) blijkt dat PCB's in veel gevallen de norm van 8 µg/kg zwevende stof overschrijden. Ook voor Wetterskip Fryslân zou deze groep stoffen daarom extra aandacht verdienen, temeer daar er in de afgelopen 10 jaar een aantal keren vervuiling van zuiveringsslib met PCB's is geconstateerd (mond. mededeling Wetterskip Fryslân).

Bij de herziening van de lijst specifiek verontreinigende stoffen voor de komende planperiode is echter besloten om de PCB's niet langer in deze lijst op te nemen. De redenering hierachter is dat men vanwege de prioritaire stof "dioxine" toch al een monitoring moet uitvoeren op de dioxine-achtige PCB's (overigens vindt deze monitoring plaats in biota en niet in water of zwevende stof) en dat men met het meten van dioxine-achtige PCB's (met name ook PCB118) kan inschatten hoe hoog de concentraties van de overige PCB's zullen zijn (info RWS).

Conclusies

Bij het interpreteren van de toetsresultaten, zoals die in het volgende hoofdstuk zijn opgenomen, is het van belang om de volgende aspecten te memoreren:

- **Missende stoffen**
Sommige prioritaire en specifiek verontreinigende stoffen zijn niet in de monitoring opgenomen. Voor deze stoffen kan de chemische toestand niet getoetst worden. Ditzelfde geldt voor de zogenaamde biotanormen (die zijn opgesteld voor gehalten in dieren als vis of schelpdieren).
- **Lage meetfrequentie**
Sommige stoffen zijn niet met de verplichte meetfrequentie (prioritair: 12/jaar; specifiek: 4/jaar) geanalyseerd. Ook in dat geval kan er formeel geen sluitend oordeel over de chemische toestand gegeven worden.
- **Aandachtsstoffen**
Voor sommige stoffen is de momenteel gehanteerde rapportagegrens groter dan de JG-MKN of MAC-MKN norm. Als tegelijkertijd alle analyses voor deze stoffen onder de rapportagegrens liggen, is een betrouwbare toetsing niet mogelijk. Deze stoffen worden als aandachtstof aangeduid, omdat er geen oordeel over de toestand gevormd kan worden.

Ondanks deze kanttekeningen moet echter vooral gezegd worden dat er een gedegen monitoringsonderzoek is uitgevoerd. Voor veruit het grootste deel van de geanalyseerde stoffen en bemonsterde locaties wordt (ruim) voldaan aan de minimum eisen door niet 4 of 12 maar 13 keer per jaar te analyseren, door een groot aantal locaties te bemonsteren en door vier achtereenvolgende jaren in het onderzoek te betrekken. Bovenstaande opmerkingen zijn daarmee niet minder belangrijk. Tegelijkertijd kan ook geconcludeerd worden dat het Wetterskip Fryslân met dit onderzoek een goed inzicht heeft verkregen in de chemische toestand van het oppervlaktewater en zo een betrouwbare toestandsbeoordeling mogelijk maakt.

In bijlage 1 zijn overzichtstabellen opgenomen waarin de genoemde stoffen, frequenties en locaties nader zijn licht.

3 Het toetsen van de chemische toestand

Alle meetresultaten uit het vierjarige monitoringsonderzoek zijn via de internet-applicatie in Aquokit getoetst. De toetsingen zijn uitgevoerd conform het normkader voor de komende planperiode (§3.1) om zo een oordeel te vormen over de vraag of de chemische toestand in de waterlichamen als "goed" beoordeeld kan worden⁹.

Allereerst zijn de toetsingen voor alle vier de jaren afzonderlijk uitgevoerd. Daarnaast zijn de drie laatste jaren ook gecombineerd om zo te komen tot een formeel eindoordeel over het waterlichaam (voor JG-MKN is gemiddeld; voor een MAC-MKN is het maximum over de meetperiode genomen). Ten slotte zijn de toetsresultaten vergeleken met de beschikbare informatie uit eerdere jaren (§3.2).

In het protocol toetsen en beoordelen (RWS, 2014) vormt de tweedelijns toetsing van de metalen (correctie op de achtergrondconcentratie of biobeschikbaarheid) een integraal onderdeel van de toetsing. De toetsresultaten, die in dit hoofdstuk zijn beschreven, hebben daarom alleen betrekking op het eindresultaat incl. deze tweedelijns toetsing. Dit betekent dat een stof als koper, die in eerdere toetsingen geregeld de norm overschreed maar na een 2^{de} fase toetsing als geen probleem werd beoordeeld (zie Ecofide, 2014), nu niet meer in de overzichten naar voren komt, terwijl voor bijvoorbeeld zink alleen nog enkele overschrijdingen van de MAC-MKN resteren.

Stoffen waarvoor in de vier onderzoeksjaren één of meer normoverschrijdingen zijn geconstateerd, zijn in hoofdstuk 4 nader beschouwd. Bij het eindoordeel over de chemische toestand moet men een onderscheid maken tussen de prioritaire stoffen en de specifiek verontreinigende stoffen aangezien deze laatste formeel onder de toestandsbepaling van de ecologie horen. Dit onderscheid is aangebracht.

3.1 Huidige toestand

In Aquokit zijn de normen in twee groepen opgenomen en er is dan ook twee keer getoetst, namelijk conform de normgroep "EU voorstel nieuwe prioritaire stoffen 2012-zoet" en "Nationaal kader overig relevante stoffen - zoet".

Toetsing per jaar

De resultaten van de toetsingen zijn samengevat in tabel 3.1¹⁰. Binnen de prioritaire stoffen hebben de overschrijdingen vooral betrekking op Pak's en de som van heptachloor en -epoxide en meer incidenteel op kwik, irgarol en hexachloorbutadieen. Overigens zijn zowel heptachloor als irgarol zogenaamde 'nieuwe' prioritaire stoffen, waardoor deze stoffen pas vanaf 2018 een rol spelen in de formele bepaling van de chemische toestand (heptachloor weegt momenteel mee als specifiek verontreinigende stof). Bij de specifiek verontreinigende stoffen worden de meeste overschrijdingen veroorzaakt door kobalt, ammonium en arseen met in totaal 62, 53 en 38 overschrijdingen respectievelijk. Daarnaast zijn er normoverschrijdingen vastgesteld voor uranium (20 keer), zink (6 keer), vanadium (6 keer), barium (4 keer), metolachloor (3 keer), triazofos (2 keer) en imidacloprid (éénmalig in 2011). Niet onverwacht zijn er in de bemonsterde meren minder overschrijdingen aangetroffen dan in de kanalen. Ook de twee inlaatpunten van het Wetterskip Fryslân bij Stavoren (140) en Lemmer (127) laten minder frequent én minder ernstige overschrijdingen zien. Dit betekent dat voor de stoffen met een normoverschrijding lokale bronnen in het beheergebied van Wetterskip Fryslân geregeld een (aanvullende) rol spelen en dat er mogelijk maatregelen genomen moeten worden om de belasting met deze stoffen verder te verlagen.

⁹ Door wijzigingen in de normstelling verschilt dit eindoordeel met de resultaten zoals die eerder zijn gerapporteerd (Ecofide, 2014).

¹⁰ In bijlage 5 zijn de gegevens nogmaals gepresenteerd, maar dan per stof zijn geordend.

Tabel 3.1 Overzicht van de aangetroffen normoverschrijdingen in de jaren 2011-2014. Om enig inzicht te geven in de mate van overschrijding is in de 2^{de} kolom aangegeven of de overschrijding meer of minder dan een factor 5 bedroeg.
Grijze arcering indiceert dat er op die locatie en in dat jaar geen metingen zijn uitgevoerd. Een witte cel indiceert dat er wél metingen zijn uitgevoerd, maar geen overschrijdingen zijn geconstateerd.

Locatie	KRW type	JGM	2011 MAC	JGM	2012 MAC	JGM	2013 MAC	JGM	2014 MAC
Meren									
75	<5	M14	Co		Co		Co		Co
221	<5	M27				NH4	Flu	BghiPe, BkF, Flu, Chr, NH4	
	≥5						BaP, BaA, Chr	BbF	Tazfs
246	<5	M14		NH4		sHpCl2		NH4	
	≥5				sHpCl2				NH4
290	<5	M14			Co		Co		Hg
Sloot en rivier									
68 ¹⁾	<5	R5	Co		Co		Co		Co
471	<5	M1b	Co, V	As, NH4	As, Co, V	sHpCl2 ⁵ , Zn	As, Co, V	As	As, Co, V
	≥5		As		sHpCl2 ⁵				As, NH4
Kanalen zonder scheepvaart									
79	<5	M10	Co, NH4	NH4	Co, NH4	NH4	Co, NH4	Hg, NH4	Co
	≥5						sHpCl2	sHpCl2	NH4
414	<5	M30	Co, U, NH4	As, NH4	Flu, Chr, Co, U	BbF, BkF, Flu, As, metlCl, NH4	Flu, As, BaA, Co, U	NH4	Flu, BaA, Co, U, NH4
	≥5		As		BaP, As, BaA	BghiPe			As
933 ⁴⁾	<5	M3	As, Co, metlCl, U, NH4	BbF, BkF, BghiPe, metlCl, NH4					Flu, As, BaA, Co, NH4
	≥5		BaP, BaA						BghiPe, NH4
982	<5	M3			As, Co		As, Co	sHpCl2 ⁵	As, Co
	≥5						sHpCl2 ⁵		NH4

KRW type			2011		2012		2013		2014	
Locatie		JGM	MAC	JGM	MAC	JGM	MAC	JGM	MAC	
Kanalen met scheepvaart										
10	<5	M6b	As, Co, U	As, Zn, NH4	Flu, As, Co	BghiPe, BbF, NH4	Flu, As, Chr, Co, U, NH4	BghiPe, BbF	As, Co, U, NH4	NH4
	≥5				BaP, BaA		BaP, sHpCl2, BaA, HxCltbDen	irgrl, sHpCl2, NH4	BaA	
26	<5	M7b	Co, imdcpd, U, NH4	As, NH4	Co, U, V	As, NH4	As, BaA, Co, U	As	Flu, As, Chr, Co, U, V, NH4	As, NH4
	≥5		As		As			irgrl	BaA	
33	<5	M7b	Co	NH4	As, Co		BaA, Co	irgrl, NH4	Flu, BaA, Co	NH4
38	<5	M7b	Co	BghiPe, BbF, NH4	Co	NH4	Co	NH4	Co	
	≥5								BaA	
81 ¹⁾	<5	M3	Co	Zn	Co	Zn	Co	Zn	Co	Zn
	≥5						NH4	NH4		
Andere locaties (waterakkoorden; inlaatpunten)										
117 ²⁾	<5	-	Co		As, Co		Co	irgrl	Co	
127 ²⁾	<5	-	Ba, U	NH4	Ba, U	NH4	U		Ba, NH4	NH4
129 ²⁾	<5	-	Co		Co		Co		Co	
140 ²⁾	<5	-	Ba, U	NH4	U	NH4	U		Co	
	≥5						HxCltbDen			
70 ^{3,6)}	<5						As, Co, U	NH4	As, Co, U	
	≥5									
106 ³⁾	<5									
507 ^{1,6)}	<5						As, Co	Co, NH4	As, Co	Co, NH4
	≥5									

¹⁾ Hier zijn alleen metalen en ammonium geanalyseerd. De scheepvaart op locatie 81 betreft een beperkte recreatievaart in met name de zomerperiode.

²⁾ Gebaseerd op twee metingen / jaar. Op deze locaties zijn geen Pak's geanalyseerd.

³⁾ Naast metalen zijn hier ook drie keer meerdere bestrijdingsmiddelen geanalyseerd.

⁴⁾ In 2014 alleen metalen en Pak's geanalyseerd.

⁵⁾ Getoetst aan norm als prioritaire stof (geldt vanaf 2018); Geen overschrijding als specifiek verontreinigende stof (geldt <2018)

⁶⁾ Op locatie 70 en 507 zijn geen DOC-metingen uitgevoerd, terwijl de standaard toetsing tot een normoverschrijding voor koper (locatie 70) en nikkel (locatie 507) leidt. Om de tweedelijns toetsing mogelijk te maken zijn beide getoetst met een DOC-gehalte van 9 mg/l, de laagste waarde uit de hele dataset over alle locaties. Na deze correctie is niet langer sprake van een normoverschrijding.

Eindtoetsing over drie onderzoeksjaren (2012-2014)

Het eindoordeel over de chemische toestand van de waterlichamen wordt verkregen door de toetswaarden van de afzonderlijke jaren te middelen (bij een norm op basis van een JGM) of door de maximale waarde van alle drie de onderzoeksjaren te toetsen (bij een MAC-MKN). De resultaten zijn opgenomen in tabel 3.2.

De in tabel 3.1 geconstateerde overschrijdingen voor irgarol en heptachloor + -epoxide zijn in dit meerjaren overzicht niet of deels opgenomen. Overschrijdingen van irgarol zijn in het geheel niet opgenomen, omdat dit één van de 12 nieuwe prioritaire stoffen is, die nog geen rol spelen in de formele toestandsbepaling. Ditzelfde geldt ook voor heptachloor. Echter, heptachloor was in de vorige planperiode een specifiek verontreinigende stof. De normoverschrijdingen in tabel 3.2 zijn daarom gebaseerd op de toetsing van heptachloor aan de normen als specifiek verontreinigende stof. Hierbij was nog geen MAC-MKN van toepassing.

Tabel 3.2 Overzicht van de aangetroffen normoverschrijdingen op basis van de gemiddelde toetswaarde van de laatste drie onderzoeksjaren (2012-2014; JGM) of de maximale waarde uit deze meetreeks (MAC-MKN).

Locatie	type	Prioritair		Specifiek verontreinigend		
		JG-MKN	MAC-MKN	JG-MKN	MAC-MKN	
Meren						
75	<5	M14			Co	
221	<5	M27	Pak			NH4
	≥5			Pak	Pak, Tazfs	Pak, Tazfs
246	≥5	M14			sHpCl2	NH4
290	<5	M14		Hg		
Sloot en rivier						
68 ¹⁾	<5	R5			Co	
471	<5	M1b			Co, As, V	NH4, As, Zn
Kanalen zonder scheepvaart						
79	<5	M10		Hg	Co, NH4	NH4
	≥5				sHpCl2	
414	<5	M30	Pak		Co, NH4, U	NH4, As, metlCl
	≥5			Pak	Pak, As	
982	<5	M3			Co, As	NH4
Kanalen met scheepvaart						
10	<5	M6b	Pak	Pak	Co, NH4, As, U	
	≥5				Pak, sHpCl2	NH4
26	<5	M7b	Pak		Co, As, U, V	NH4, As
	≥5				Pak	
33	<5	M7b			Co, Pak	NH4
38	<5	M7b			Co, Pak	NH4
81 ¹⁾	<5	M3			Co, NH4	Zn
	≥5					NH4
Andere locaties (waterakkoorden; inlaatpunten)						
117 ²⁾	<5	-			Co, As ⁵	
127 ²⁾	<5	-			U, Ba	NH4
129 ²⁾	<5	-			Co	
140 ²⁾	<5	-			Co, U	NH4
70 ^{3,4)}	<5				Co, As, U	NH4
106 ^{3,4)}						
507 ^{1,3)}	<5				Co, As	Co, NH4

¹⁾ Hier zijn alleen metalen geanalyseerd. De scheepvaart op locatie 81 betreft een beperkte recreatievaart in met name de zomerperiode.

²⁾ Gebaseerd op twee metingen / jaar. Op deze locaties zijn geen Pak's geanalyseerd.

³⁾ Alleen in 2013 en 2014 bemonsterd.

⁴⁾ Naast metalen zijn hier ook drie keer meerdere bestrijdingsmiddelen geanalyseerd.

⁵⁾ Afhankelijk van afronding binnen Aquokit. Drie jaargemiddelde ligt op de JG-MKN

De verschillen tussen de meetjaren zijn relatief beperkt. Het gezamenlijke oordeel over de drie laatste meetjaren (tabel 3.2) vertoont dan ook weinig verschillen met het beeld van de drie jaren afzonderlijk (tabel 3.1). Op onderdelen zijn er altijd enkele verschillen. De in 2012 geconstateerde overschrijding van arseen op locatie 33 en de overschrijdingen van kobalt in 2012 en 2013 op locatie 290 zijn in het gemiddelde beeld bijvoorbeeld verdwenen. Overigens is het goed om te melden dat er voor waterlichaam (NL02L9; Fries kleigebied) twee locaties zijn gemonitord (933 in 2011 en beperkt in 2014 en 982 in 2012, 2013 en 2014) en dat het eindoordeel over de chemische toestand uitsluitend op de jaren 2012-2014 van locatie 982 is gebaseerd, aangezien dit een complete meetreeks is. Ook is soms sprake van een vermindering in de mate van overschrijding (bijv. As op locatie 26 of NH4 op locatie 81).

Aandachtstoffen

In de monitoring zijn een aantal stoffen geanalyseerd, die nergens boven hun rapportagegrens zijn aangetroffen. Als de rapportagegrens onder de betreffende norm ligt kan Aquokit deze waarden toetsen en concludeert dan dat de locatie "voldoet". Als de rapportagegrens echter boven de norm ligt, geeft Aquokit deze stof de kwaliteitscode 55 met als omschrijving "<det. grens & > norm". Een betrouwbare toetsing is dan niet mogelijk. Deze groep stoffen wordt vaak aangeduid als aandachtstoffen. Verder blijken sommige rapportagegrenzen gedurende de onderzoeksperiode verder te zijn verlaagd, waardoor deze stoffen in 2014 niet langer een aandachtstof vormen. De stoffen, die ook met de nieuwe, verlaagde rapportagegrenzen uit 2014, als aandachtstof zijn te kenmerken, betreffen:

dicofol	bifenox	cypermethrin
ethylparathion	heptenofos	mevinfos
fenitrothion	fenthion	trichloorfon
methylazinfos	methylpirimifos	ethylazinfos
dichloorvos	deltamethrin	esfenvaleraat
lambda-cyhalothrin	irgarol	malathion
methylparathion	seleen	triazofos

Andere stoffen zijn weliswaar op sommige locaties aangetroffen, maar met een rapportagegrens die eigenlijk te hoog is voor een betrouwbare toetsing (de rapportagegrens is bij voorkeur maximaal 1/3 van de norm). Voor locaties waar de stof niet is aangetroffen kan in die gevallen evengoed niet met zekerheid worden geconcludeerd dat er geen probleem is. Dit betreft meerdere Pak's zoals benzo(a)pyreen, chryseen en benzo(a)anthraceen, maar bijvoorbeeld ook uranium of imidacloprid, waarvoor de JG-MKN norm recent is verlaagd van 0,067 naar 0,0083 µg/l.

RWZI-effluenten

Om inzicht te krijgen in de mogelijke bijdrage van RWZI-effluenten als emissiebron van prioritaire of specifiek verontreinigende stoffen zijn ook deze monitoringsresultaten door Aquokit getoetst alsof het oppervlaktewater betrof. Voor stoffen die in RWZI-effluent aan de norm voldoen, is het onwaarschijnlijk dat de emissie vanuit RWZI-effluent tot een normoverschrijding in oppervlaktewater leidt, aangezien er meestal (maar niet altijd) een significante verdunning van effluent plaatsvindt. In tabel 3.3 is een overzicht opgenomen van alle vastgestelde normoverschrijdingen in de verschillende effluenten over de jaren. Daarnaast is voor iedere probleemstof in hoofdstuk 4 in meer detail naar de monitoringsresultaten van de effluenten gekeken om deze mogelijke bron nader te kunnen beoordelen.

Tabel 3.3 Overzicht van de monitoringsresultaten van zeven verschillende RWZI-effluenten over de jaren 2012-2014, waarbij de metingen zijn getoetst aan de normen voor oppervlaktewater. Alleen de normoverschrijdende stoffen zijn aangeduid.

Grijze arcering indiceert dat er op die locatie en in dat jaar geen metingen zijn uitgevoerd. Een witte cel indiceert dat er wél metingen zijn uitgevoerd, maar geen overschrijdingen zijn geconstateerd.

Locatie		2012		2013		2014	
		JGM	MAC	JGM	MAC	JGM	MAC
Drachten ¹	<5	Co, Cu, Zn	sHpCL2, Zn				
	≥5	Imdcpd, sHpCL2					
Franeke	<5			As, Cu, Flu, propxr, Zn	Co, imdcpd, sHpCL2, Zn	As, BaA, Cu, Flu, Zn	Co, Zn
	≥5			Co, imdcpd, sHpCL2		Co, imdcpd	
Grou	<5	As, Co, Zn	Zn	As, Co, Cu, Zn	sHpCL2, Zn	Chr, Zn	Zn
	≥5	imdcpd		Imdcpd, sHpCL2		BaA, imdcpd	
Joure	<5	imdcpd	Co	imdcpd	Co, sHpCL2	Cu, Pb	Co, heptnfs
	≥5	Co, Cu, Zn	Zn	Co, Cu, sHpCL2, Zn	Zn	Co, heptnfs, imdcpd, Zn	Zn
Leeuwarden	<5	As, Co	Zn	As, Co	Zn	As, Co, Zn	Zn
	≥5	Imdcpd, Zn		Imdcpd, Zn		imdcpd	
Oosterwolde	<5	Co, Cu	Zn	Co	sHpCL2, Zn	Chr, Co, Flu, Zn	Zn
	≥5	Imdcpd, sHpCL2, Zn	sHpCL2	Imdcpd, sHpCL2, Zn		BaA, BaP, imdcpd	
Workum	<5	Co, Cu, imdcpd	Zn	Co, Cu, Pb		Cu, Flu	Co
	≥5	Zn		Zn	Zn	Co, Zn	Zn

¹ in 2013 zijn er wel analyses uitgevoerd maar niet van prioritaire of specifieke stoffen

In dit overzicht vallen een aantal zaken op. Zo zijn er veelvuldig overschrijdingen van koper (11 keer) en vooral zink (36 keer) vastgesteld. Dit duidt enerzijds op de bron die RWZI-effluenten kunnen vormen (bijvoorbeeld gelet op de overschrijdingen van de MAC-MKN voor zink). Anderzijds zijn er in deze effluenten geen DOC-analyses uitgevoerd. De huidige toetsingen konden daarom niet gecorrigeerd worden voor de biobeschikbaarheid en leveren daarmee een overschatting. Verder valt het grote aantal overschrijdingen voor imidacloprid op (17 keer). Overigens wordt de aanwezigheid van imidacloprid in RWZI-effluent vaker gemeld. In H2O online van 26-2-2014 beschrijven Verhagen et al bijvoorbeeld de resultaten van een onderzoek naar bestrijdingsmiddelen en nieuwe stoffen in het Maasstroomgebied. Zij constateren onder meer dat "Imidacloprid in het effluent van vier rwzi's is 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". In de effluenten van de zeven RWZI's uit Friesland variëren de imidacloprid concentraties tussen de 0,01 en 0,25 µg/l met een gemiddelde van 0,05 µg/l. Concentraties die zich redelijk verhouden met dit onderzoek in het Maasstroomgebied. De in de effluenten aanwezige normoverschrijdingen voor kobalt (23*), heptachloor (12*), Pak's (10*) en arseen (7*) zijn in de respectievelijke paragrafen van hoofdstuk 4 in meer detail besproken.

3.2 Toekomstig normenkader

Zoals hierboven toegelicht zijn negen van de twaalf nieuwe prioritaire stoffen al wel door Wetterskip Fryslân gemeten, maar speelt het toetsoordeel nog geen rol in de formele toestandsbepaling in 2015. Voor deze stoffen dient er in 2018 een monitoringsprogramma te zijn opgesteld, waarna de toetsoordelen ook een rol gaan spelen in het vaststellen van de chemische toestand. Voor ieder van de nieuwe prioritaire stoffen is hieronder een kort overzicht van de monitoringsresultaten gegeven. Een meer uitgebreide bespreking van deze nieuwe prioritaire stoffen is opgenomen in Ecofide (2015).

Stof	Beeld over 2011-2014
34) Dicofol	Op 10 locaties éénmalig in 2011 gemeten Is een aandachtstof: alle metingen zijn kleiner dan rapportagegrens maar de rapportagegrens > norm. Geen toetsing mogelijk.
35) PFOS	Niet geanalyseerd
36) Quinoxyfen	Op meerdere locaties een paar keer in 2012 en maandelijks in 2013 en 2014 gemeten Alle 332 metingen liggen onder de rapportagegrens van 0,05 µg/l, terwijl de JG-MKN norm 0,15 µg/l is. Geen probleemstof dus.
37) Dioxines en dioxine-achtige stoffen	Niet geanalyseerd, maar norm heeft ook uitsluitend betrekking op gehalten in biota
38) Aclonifen	Op meerdere locaties en in alle jaren gemeten. Alle 632 metingen liggen onder de rapportagegrens van 0,03 of 0,05 µg/l, terwijl de JG-MKN norm 0,12 µg/l is. Geen probleemstof dus.
39) Bifenox	Op meerdere locaties en in alle jaren gemeten Is een aandachtstof: alle 632 metingen zijn kleiner dan rapportagegrens maar de rapportagegrens > norm. Geen toetsing mogelijk.
40) Cybutryne (andere naam: irgarol)	Op meerdere locaties een paar keer in 2012 en maandelijks in 2013 en 2014 gemeten. Elf keer gemeten op 368 analyses. Rapportagegrens is 0,05 maar de norm is veel lager (JG-MKN=0,0025 µg/l; MAC-MKN=0,016 µg/l). Met metingen in de range van 0,05 - 0,14 µg/l overschrijdt iedere meetwaarde dus de MAC-MKN. Zie §4.4 voor meer details.
41) Cypermethrin	Op meerdere locaties en in alle jaren gemeten Is een aandachtstof: alle 632 metingen zijn kleiner dan rapportagegrens maar de rapportagegrens > norm. Geen toetsing mogelijk.
42) Dichloorvos	Op meerdere locaties en in alle jaren gemeten Is een aandachtstof: alle 660 metingen zijn kleiner dan rapportagegrens maar de rapportagegrens > norm. Geen toetsing mogelijk.
43) Hexabromocyclododecaan HBCDD	Niet geanalyseerd
44) Heptachloor en heptachloorepoxide	Op meerdere locaties en in alle jaren gemeten. Heptachloor ligt zelf altijd onder de rapportagegrens van 0,001 µg/l. Cis en trans-heptachloorepoxide zijn 2 resp. 5 keer gemeten, maar leiden daarbij direct tot een normoverschrijding omdat de JG-MKN $2 \cdot 10^{-7}$ µg/l is en de MAC-MKN $3 \cdot 10^{-4}$ µg/l. Zie §4.2 voor meer details.
45) Terbutrin	Op meerdere locaties en in alle jaren gemeten Alle 632 metingen liggen onder de rapportagegrens van 0,04 of 0,05 µg/l, terwijl de JG-MKN norm 0,065 µg/l is. Geen probleemstof dus.

3.3 Probleemstoffen en eerdere jaren

In tabel 3.2 is het samenvattend oordeel over de huidige chemische toestand van de verschillende waterlichamen gegeven. Hieruit blijkt dat in ieder waterlichaam of monitoringspunt (locatie 106 uitgezonderd) ten minste één stof in een normoverschrijdende concentratie is aangetroffen. Voor deze stoffen is in hoofdstuk 4 de actuele situatie nader bestudeerd. Daarnaast is een vergelijking gemaakt met de situatie in eerdere jaren (tabel 3.4). De waarde van deze vergelijking wordt beperkt door inhoudelijke verschillen in de wijze van monitoring en beoordeling. Zo zijn er verschillen in de analysepakketten, zijn in eerdere jaren niet voor alle metalen ook de opgeloste concentraties gemeten, is de DOC-concentratie niet simultaan geanalyseerd en zijn er wijzigingen in de normstelling opgetreden.

Dit overzicht van probleemstoffen uit de KRW-factsheets van 2009 is nader toegelicht in het basisdocument KRW (Wetterskip Fryslân, 2009). Hierbij werden de volgende opmerkingen gemaakt:

- * De toetsing is gebaseerd op een beperkt aantal metingen in 2005 en geeft een gemiddeld beeld voor alle waterlichamen in het beheergebied van Wetterskip Fryslân. Voor de gewasbeschermingsmiddelen zijn ook metingen van de periode 2000-2005 in beschouwing genomen op basis van de "toetsing bestrijdingsmiddelen 2001-2005" (Oranjewoud, 2006)
- * Voor een beperkt aantal stoffen waren nog geen geschikte analysetechnieken beschikbaar en voor andere stoffen was de rapportagegrens hoger dan de norm
- * Bij de zware metalen werd nog geen rekening gehouden met biobeschikbaarheid

De analyse leidde tot het volgende overzicht van stoffen, die na 2009 mogelijk nog in normoverschrijdende concentraties konden voorkomen.

Prioritaire stoffen	Probleemstof
Zware metalen	Cadmium, lood
Organische micro's	diethylhexylftalaat (weekmaker), simazine
Rijnrelevante stoffen	Probleemstof
Zware metalen	Koper, zink
Overige stoffen	Probleemstof
	diazinon, linuron, metolachloor, pirimicarb

Bron: Tabel 4.1 uit het basisdocument KRW van Wetterskip Fryslân (2009)

Verder werd ook geconcludeerd dat er in de periode 2001-2005 aanmerkelijk minder normoverschrijdingen waren vastgesteld voor gewasbeschermingsmiddelen dan in de periode 1991-2000 en meer in het algemeen dat de chemische kwaliteit van het oppervlaktewater de laatste decennia aanzienlijk was verbeterd. De genoemde probleemstoffen vroegen echter wel om aanvullende aandacht om er voor te zorgen dat ook deze in de toekomst aan de norm zouden gaan voldoen. Ten slotte werd in 2009 opgemerkt dat door bovenstaande beperkingen de lijst met probleemstoffen de komende jaren nog kon gaan wijzigen.

Tabel 3.4 Samenvattend overzicht van de normoverschrijdingen over de jaren 2012-2014 in vergelijking met de inschatting uit 2009. Groen gearceerde stoffen zijn in 2012-2014 als probleemstof aangetroffen NB. Heptachloor is voor dit overzicht getoetst aan de huidige normstelling als specifiek verontreinigende stof. De normoverschrijding als prioritaire stof op locaties 982 en 471 (tabel 3.1) is daarom niet opgenomen. Deze normen gaan vanaf 2018 meetellen.

Code	Waterlichaam	Locatie Nr	KRW type	Probleemstoffen	
				2009 ¹⁾	2012-2014
NL02L4	Koningsdiep	68 ²⁾	R5	Cu	Co
NL02V9	Sneekmeergebied	75	M14	Cu, Ba, Pak	Co
NL02L9a	Friese boezem, grote ondiepe kanalen	10	M6b	Cu, Cd, Pak, DDT _x	Pak, Co, As, U, sHpCl ₂ , NH ₄
NL02L9b	Friese boezem, grote diepe kanalen	26	M7b	- ⁴⁾	Pak, Co, As, U, V, NH ₄
	"	33	"	V, Cd, Zn, Pak, DDT _x , DEHP	Co, Pak, NH ₄
	"	38	"	- ⁴⁾	Co, Pak, NH ₄
NL02V4	Laagveenplassen	221	M27	Cu, Pak	Pak, NH ₄ , Tazfs
NL02V5a	Nanneveld	246	M14	Cu, Pak	sHpCl ₂ , NH ₄
NL02V5b	Kleine Wielen	290	M14	Cd, Pak, DDT _x	Hg
NL02L9	Fr. kleigebied, zoete polderkanalen	982	M3	V, Cd, Zn, Pak	Co, As, NH ₄
NL02L10a	ZO Friesland, vaarten met recr. vaart	81 ²⁾	M3	Cu, Zn	Co, Zn, NH ₄
NL02L14	Polderveenvaarten	79	M10	- ⁴⁾	Hg, Co, NH ₄ , sHpCl ₂
NL02L12	Polder eilanden	471	M1b	Cu, V, Cd, Pak, DDT _x	Co, As, V, Zn, NH ₄
NL02L13	Kleigebied, zwak brak polderkanaal	414	M30	- ⁴⁾	Pak, Co, U, As, NH ₄ , metlCl
-	Inlaat	127 ³⁾	-	-	U, Ba, NH ₄
-	"	140 ³⁾	-	-	Co, U, NH ₄
-	Waterakkoord	117 ³⁾	-	-	Co, As
-	"	129 ³⁾	-	-	Co
-	-	70	-	-	Co, As, U, NH ₄
-	-	106	-	-	
-	-	507	-	-	Co, As, NH ₄

¹⁾ Gebaseerd op factsheets uit 2009

²⁾ Hier zijn alleen metalen geanalyseerd

³⁾ Gebaseerd op twee metingen / jaar

⁴⁾ Dit waterlichaam is in 2009 op een andere locatie bemonsterd

Als voorbereiding op het emissiebeheerplan 2011-2015 is door Wetterskip Fryslân in de periode 2010 een nieuwe emissieanalyse uitgevoerd (De Vries & Veeningen, 2011). Hierbij zijn alle beschikbare waterkwaliteitsmetingen in de periode 2005-2009 opnieuw beschouwd en is de lijst met probleemstoffen geactualiseerd. Deze nadere beoordeling van de ernst en omvang van normoverschrijdingen leverde het volgende beeld:

Koper	Voldoende metingen, maar nog geen correctie op beschikbaarheid
Zink	Onvoldoende metingen voor de opgeloste concentratie en ook hier nog geen correctie op beschikbaarheid
Cadmium	Redelijk betrouwbaar beeld. Geen probleemstof meer omdat de normen na 2005 niet meer zijn overschreden.
Ba, Co, V	Onvoldoende metingen. Daarom aandachtstof
Pak's	Per jaar wisselende resultaten maar redelijk in beeld
DEHP ¹¹⁾	Overschrijding redelijk in beeld
Bestrijdingsmiddelen	Er zijn voldoende metingen. De omvang van de normoverschrijding is beperkt, maar inzicht is onvoldoende gebied- & teeltgericht om de ernst goed in beeld te brengen.

¹¹⁾ di(2-ethyl-hexyl)ftalaat

Overigens werd in deze analyse ook geconstateerd dat de overschrijdingen voor koper een dalende trend vertoonden over de periode 2005-2009. Te samen leverde deze emissieanalyse het volgende overzicht van probleemstoffen op:

Nutriënten	Totaal fosfor
	Totaal stikstof
Zware metalen	Koper, Zink
Organische micro's	PAK, DEHP
Bestrijdingsmiddelen	Meerdere

Al met al zijn er in de afgelopen jaren op meerdere momenten overzichten opgesteld van de probleemstoffen in het beheergebied van Wetterskip Fryslân. Deze overzichten vertonen overeenkomsten maar ook verschillen, die als volgt zijn samen te vatten.

Beoordeeld in:				Toelichting
	Factsheet 2009 (data 2005)	Emissieanalyse 2010-2011	KRW-toetsing 2011-2013	
Koper	X	X	O	KRW-toetsing 2014: Na 2 ^{de} fase toetsing geen probleemstof meer
Zink	X	X	O	Emissieanalyse 2011: Te weinig analyses voor opgeloste concentraties KRW-toetsing 2014: Na 2 ^{de} fase toetsing geen probleemstof meer (§4.10)
Cadmium ¹⁾	X	O	O	Emissieanalyse 2011: Na 2005 geen overschrijdingen meer
Lood ²⁾	X		O	KRW-toetsing 2014: Norm is versoepeld tov concept norm uit 2004
Kwik	?	?	X	Factsheet 2009: Kwik is een aandachtstof door de hoge detectiegrens
Co, V, Ba	X	?	X	Emissieanalyse 2011: Te weinig analyses KRW-toetsing 2014: Normoverschrijdend op meerdere locaties
Se	X	?	?	Emissieanalyse 2011: Te weinig analyses KRW-toetsing 2014: Aandachtstof (te hoge rapportagegrens)
As			X	KRW-toetsing 2014: Normoverschrijdingen op meerdere locaties Stof wordt vanaf 2010 gemeten
U			X	KRW-toetsing 2014: Normoverschrijdingen op meerdere locaties. Norm recent verlaagd. Stof wordt vanaf 2010 gemeten
PAK	X	X	X	
DDT _x ³⁾	X		O	KRW-toetsing 2014: Veel gemeten, maar overal ruim onder de norm
DEHP ³⁾	X	X	O	KRW-toetsing 2014: Veel gemeten met af en toe een piek; gem. echter <JG-MKN
Ammonium		?	X	Emissieanalyse 2011: Hoge rapportagegrens KRW-toetsing 2014: Veel overschrijdingen
Bestrijdingsmiddelen	X	X	X	

X: Probleemstof; O: geen probleemstof; ?: Aandachtstof

¹⁾ Data van 2005 zijn getoetst aan concept normen uit zowel 2004 als 2006 (zie bijlage 2 van KRW Basisdocument van Wetterskip Fryslân). Dit betrof een JGM-norm van 0,16 µg/l zonder de huidige differentiatie naar hardheid. Voor sommige locaties is de hardheid >200 mg CaCO₃/l waardoor er nu aan een hogere norm wordt getoetst. Dit zal de gunstiger toetsing over 2011-2013 ten dele hebben beïnvloed.

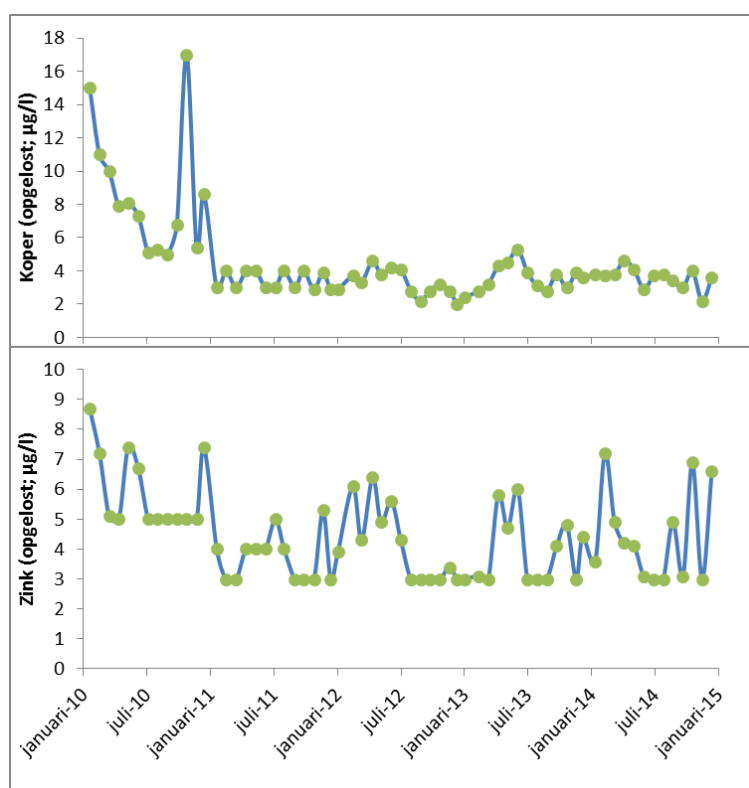
²⁾ Data van 2005 zijn getoetst aan concept normen uit zowel 2004 als 2006 (zie bijlage 2 van KRW Basisdocument van Wetterskip Fryslân). Dit betrof een JGM-norm van 0,6 µg/l (2004) resp. 7,4 µg/l (2006). De huidige JG-MKN bedraagt 7,2 µg/l. De afname van het aantal normoverschrijdingen heeft dus deels met een wijziging in de norm te maken. Er lijkt echter ook sprake van een verbetering in de waterkwaliteit aangezien de toetsing in 2009 aan de norm van 7,4 nog steeds enkele overschrijdingen liet zien.

³⁾ Er is geen wijziging in de norm opgetreden tussen 2004 en 2011

Voor meerdere stoffen blijkt het oordeel over de chemische toestand te zijn verbeterd. Dit hoeft niet perse te betekenen dat de waterkwaliteit is verbeterd. Voor koper en zink is het uitvoeren van een tweedelijns toetsing bijvoorbeeld de belangrijkste reden waarom beide metalen in de huidige beoordeling niet langer als probleemstof worden gezien (zie §4.10). Toch lijkt ook voor deze metalen de waterkwaliteit wel degelijk te verbeteren. In figuur 3.1 zijn bijvoorbeeld de opgeloste koper en zink concentraties op de T&T locatie 26 geïllustreerd vanaf 2010. Voor zowel koper als zink zijn de opgeloste concentraties in 2010 (iets) hoger dan in 2011-2014. Voor zink moet hier wel aan worden toegevoegd dat het gepiekte voorkomen het afleiden van een heldere trend bemoeilijkt.

Voor opgeloste metaalconcentraties kan echter geen gedetailleerde, lange termijn trendanalyse worden uitgevoerd, omdat er pas recent met deze analyses werd begonnen. Een dergelijke trendanalyse is wel mogelijk voor de totaal concentraties. Dergelijke trendanalyses zijn aan te bevelen voor alle probleemstoffen, aangezien deze inzicht geven in de effectiviteit van het autonome beleid en eventueel in het verleden al genomen specifieke maatregelen.

Ook voor DEHP is de toestand verbeterd. Er zijn in de jaren 2011-2014 meerdere keren verhoogde concentraties gemeten (bijv. 7,1 µg/l op locatie 26 op 5-6-2013), maar alle jaargemiddelde waarden lagen onder de JG-MKN norm van 1,3 µg/l, terwijl deze norm vanaf 2005 niet is veranderd.



Figuur 3.1

Opgeloste koper en zink concentraties op het T&T punt 26 over de jaren 2010-2014.

4 Probleemstoffen nader beschouwd

In hoofdstuk 3 is een overzicht gegeven van alle stoffen, die ergens tijdens de vier onderzoeksjaren in een normoverschrijdende concentratie zijn aangetroffen (tabel 3.1). Dit zijn in totaal 15 verschillende stoffen of stofgroepen (zoals Pak's). In sommige gevallen betreft het een incidentele overschrijding die geen invloed op de uiteindelijke toetsing heeft, aangezien het eindoordeel wordt gebaseerd op het gemiddelde over de laatste drie jaren (althans voor de JG-MKN). Dit geldt bijvoorbeeld voor de imidacloprid overschrijding in 2011 op locatie 26. Voor de resterende stoffen, die wel een invloed op het eindoordeel hebben, zijn de resultaten hieronder nader beschouwd. Hierbij worden allereerst de normoverschrijdende prioritaire stoffen beschouwd (Pak's, heptachloor, kwik, irgarol en hexachloorbutadien) en daarna de specifiek verontreinigende stoffen. Beide op volgorde van het aantal overschrijdingen.

In het huidige hoofdstuk zijn voor alle probleemstoffen tabellen opgenomen met daarin een overzicht van de concentraties en toetsresultaten op de verschillende locaties. Aanvullend hierop zijn in bijlage 4 meer gedetailleerde overzichten gepresenteerd, waarbij de concentraties van alle individuele metingen in grafieken zijn opgenomen. Deze grafieken zijn illustratief voor de omvang en aard van de overschrijdingen als mede voor verhoudingen tussen de rapportagegrenzen en de normen. Ook illustreren ze beter dan onderstaande tabellen in hoeverre de vastgestelde normoverschrijdingen zijn gebaseerd op incidentele uitschieters of meer consistent verhoogde concentraties.

Prioritaire stoffen

4.1 Pak's

Uit de toetsingen (zie tabel 3.1) blijkt dat er bij meerdere locaties normoverschrijdingen voor Pak's zijn geconstateerd. Deze overschrijdingen betreffen zowel prioritaire als specifiek verontreinigende Pak's. Een samenvattend overzicht van de normoverschrijdende Pak's is hieronder opgenomen, waarbij de Pak's uit de groep specifiek verontreinigende stoffen **blauw** zijn gekleurd.

Locatie	2011	2012	2013	2014
10		BghiPe, BbF, BaP, Flu BaA	Flu, BghiPe, BbF, BaP Chr, BaA	BaA
26			BaA	Flu, Chr, BaA
33			BaA	Flu, BaA
38	BghiPe, BbF			BaA
221			BaP, BghiPe, BkF, Flu, BbF BaA, Chr	
414		Flu, BaP, BbF, BkF, BghiPe BaA, Chr	Flu BaA	Flu BaA
933	BbF, BkF, BghiPe, BaP BaA			Flu, BghiPe BaA

Aanvullend op bovenstaande locaties zijn Pak's ook geanalyseerd op de locaties 75, 79, 246, 290, 471, 982. Hierbij zijn geen normoverschrijdingen vastgesteld.

Al met al zijn er in de vierjarige monitoring voor zeven verschillende Pak's in totaal 32 overschrijdingen van de JG-MKN en 19 van de MAC-MKN vastgesteld. Deze zeven Pak's betreffen benzo(b)fluorantheen, benzo(ghi)peryleen, benzo(k)fluorantheen (alleen overschrijdingen van de MAC-MKN), benzo(a)antraceen, benzo(a)pyreen (alleen overschrijdingen van de JG-MKN) en fluorantheen en chryseen (zowel overschrijdingen van de JG-MKN als MAC-MKN). Op de twee inlaatpunten bij Lemmer en Stavoren zijn geen Pak's geanalyseerd. Daarmee is onduidelijk in hoeverre de bovenstroomse belasting heeft bijgedragen aan de normoverschrijdingen¹².

De normoverschrijdingen zijn hieronder nader toegelicht en besproken aan de hand van drie voorbeeld Pak's; fluorantheen, benzo(a)pyreen en benzo(ghi)peryleen. Deze drie Pak's zijn geselecteerd omdat er overschrijdingen van de JG-MKN en/of MAC-MKN zijn vastgesteld, omdat de normen van deze Pak's voor de komende planperiode zijn gewijzigd en omdat ze een verschillend milieuchemisch gedrag hebben (hun log Koc-waarden zijn 4.6, 5.8 en 6.5 respectievelijk). Daarnaast zijn de concentraties van de verschillende Pak's sterk aan elkaar gecorreleerd (de correlatiecoëfficiënten tussen de zeven normoverschrijdende Pak's variëren tussen de 0,61 en 0,98) en is in de EU-normstelling van enkele prioritaire Pak's (zoals benzo[ghi]peryleen en benzo[b]fluorantheen) aangegeven, dat de JG-MKN en biotanorm is afgeleid van benzo(a)pyreen. In de huidige analyse zijn de Pak's daarom integraal besproken aan de hand van de drie genoemde voorbeeld Pak's en zijn deze niet nogmaals besproken onder de specifiek verontreinigende stoffen.

Tabel 4.1 Fluorantheen concentraties (JG-MKN en MAC-MKN; µg/l) op de verschillende locaties en jaren.

Grijze arcering indiceert dat er op die locatie en in dat jaar geen metingen zijn uitgevoerd.

Normen: JG-MKN = 0,0063 µg/l; MAC-MKN = 0,12 µg/l. Rapportagegrens in 2014: 0,005 µg/l.

Locatie	JG-MKN				MAC-MKN			
	2011	2012	2013	2014	2011	2012	2013	2014
Meren								
75	< rg ¹	0,0047	0,0046	0,0045	< rg	0,010	0,021	0,013
221	< rg ¹	< rg	0,013	0,0032	< rg	< rg	0,13	0,011
246	< rg ¹	0,0049	0,0028	0,0030	0,023	0,010	0,0062	0,0063
290	< rg ¹	0,0049	< rg	< rg	< rg	0,010	< rg	< rg
Sloot en rivier								
471	< rg ¹	0,0045	< rg	0,0028	< rg	0,010	< rg	0,0068
Kanalen zonder scheepvaart								
79	< rg ¹	0,0057	0,0033	0,0028	< rg	0,013	0,0088	0,0065
414	< rg ¹	0,030	0,024	0,020	0,036	0,15	0,039	0,040
933	< rg ¹			0,0071	0,056			0,016
982		0,0045	0,0028	0,0028		0,010	0,0064	0,0059
Kanalen met scheepvaart								
10	< rg ¹	0,012	0,015	0,0047	< rg	0,068	0,056	0,013
26	< rg ¹	< rg ¹	0,0054	0,0084	0,024	0,014	0,021	0,021
33	< rg ¹	< rg ¹	0,0044	0,0067	< rg	0,022	0,014	0,013
38	< rg ¹	0,0053	0,0043	0,0051	0,043	0,010	0,013	0,014

¹⁾ waarde < rapportagegrens & > norm

¹² In 2015 zal Wetterskip Fryslân de PAK-concentraties ook bij de inlaatpunten gaan analyseren.

Tabel 4.2 Benzo(a)pyreen concentraties (JG-MKN en MAC-MKN; µg/l) op de verschillende locaties en jaren.
Grijze arcering indiceert dat er op die locatie en in dat jaar geen metingen zijn uitgevoerd.
Normen: JG-MKN = 0,00017 µg/l; MAC-MKN = 0,27 µg/l. Rapportagegrens in 2014: 0,005 µg/l.

	 < JG of MAC-MKN				 <5* JG of MAC-MKN				 ≥5* JG of MAC-MKN				 Niet toetsbaar			
Locatie	2011	2012	2013	2014	2011	2012	2013	2014	2011	2012	2013	2014	2011	2012	2013	2014
Meren																
75	< rg ¹	< rg ¹	< rg ¹	< rg ¹	0,0084	< rg	0,0059	0,0053								
221	< rg ¹	< rg ¹	0,0072	< rg ¹	< rg	< rg	0,063	< rg								
246	< rg ¹	< rg ¹	< rg ¹	< rg ¹	0,0061	< rg	< rg	< rg								
290	< rg ¹	< rg ¹	< rg ¹	< rg ¹	< rg	< rg	< rg	< rg								
Sloot en rivier																
471	< rg ¹	< rg ¹	< rg ¹	< rg ¹	< rg	< rg	< rg	< rg								
Kanalen zonder scheepvaart																
79	< rg ¹	< rg ¹	< rg ¹	< rg ¹	< rg	< rg	< rg	< rg								
414	< rg ¹	0,0059	< rg ¹	< rg ¹	< rg	0,047	0,0063	< rg								
933	0,010			< rg ¹	0,037			0,0082								
982		< rg ¹	< rg ¹	< rg ¹		< rg	< rg	< rg								
Kanalen met scheepvaart																
10	< rg ¹	0,0053	0,0052	< rg ¹	0,0076	0,030	0,023	0,0085								
26	< rg ¹	< rg ¹	< rg ¹	< rg ¹	0,0090	0,0054	0,0094	0,011								
33	< rg ¹	< rg ¹	< rg ¹	< rg ¹	0,0067	0,011	< rg	0,0053								
38	< rg ¹	< rg ¹	< rg ¹	< rg ¹	0,021	0,0063	< rg	0,0060								

¹⁾ waarde < rapportagegrens & > norm

Tabel 4.3 Benzo(ghi)peryleen concentraties (JG-MKN en MAC-MKN; µg/l) op de verschillende locaties en jaren.
Grijze arcering indiceert dat er op die locatie en in dat jaar geen metingen zijn uitgevoerd.
Normen: MAC-MKN = 0,0082 µg/l. Rapportagegrens in 2014: 0,01 µg/l.

	 < MAC-MKN				 <5* MAC-MKN				 ≥5* MAC-MKN				 Niet toetsbaar			
Locatie	2011 MAC	2012 MAC	2013 MAC	2014 MAC	2011 MAC	2012 MAC	2013 MAC	2014 MAC	2011 MAC	2012 MAC	2013 MAC	2014 MAC	2011 MAC	2012 MAC	2013 MAC	2014 MAC
Meren																
75	0,0054	< rg	< rg	< rg												
221	< rg	< rg	0,012	< rg												
246	< rg	< rg	< rg	< rg												
290	< rg	< rg	< rg	< rg												
Sloot en rivier																
471	< rg	< rg	< rg	< rg												
Kanalen zonder scheepvaart																
79	< rg	< rg	< rg	< rg												
414	< rg	0,043	< rg	< rg												
933	0,035			0,011												
982		< rg	< rg	< rg												
Kanalen met scheepvaart																
10	0,0055	0,024	0,017	< rg												
26	< rg	< rg	< rg	< rg												
33	< rg	< rg	< rg	< rg												
38	0,014	< rg	< rg	< rg												

In de tabellen 4.1, 4.2 en 4.3 zijn de jaargemiddelden en maximale concentraties van fluorantheen, benzo(a)pyreen en benzo(ghi)peryleen per locatie en jaar gespecificeerd en is geïllustreerd waar normoverschrijdingen optreden. De meeste overschrijdingen zijn vastgesteld in kanalen maar ook in meren (locatie 221) vinden af en toe overschrijdingen plaats.

Het overall beeld met 51 normoverschrijdingen voor Pak's verschilt sterk van het beeld uit de vorige planperiode (Ecofide, 2014) aangezien het eindoordeel over de chemische toestand in de vorige periode op slechts twee locaties door Pak's werd bepaald (locaties 10 en 933/982). Om dit verschil te begrijpen wordt hieronder eerst

ingegaan op de verschillende normen. Daarna wordt stilgestaan bij de relatie met rapportagegrenzen, zwevende stof en het milieuchemische gedrag van Pak's om ten slotte een overzicht te geven van de emissies vanuit RWZI's.

Normstelling

Binnen zowel de prioritaire als de specifiek verontreinigende stoffen zijn voor verschillende Pak's normen beschikbaar. Binnen de prioritaire stoffen zijn dit antracene, benzo(a)pyreen, fluorantheen, naftaleen, benzo(ghi)peryleen, benzo(b)fluorantheen en benzo(k)fluorantheen. Daarnaast zijn er in de groep specifiek verontreinigende stoffen normen opgesteld voor fenantreen, chryseen en benzo(a)anthracene.

De normen voor deze Pak's zijn op verschillende punten gewijzigd ten opzichte van de normen, zoals die in de afgelopen planperiode zijn gehanteerd. Deze wijzigingen zijn hieronder samengevat en betreffen vooral een aanscherping van de normen (in sommige gevallen met meer dan een factor 10). Dit heeft als gevolg dat het aantal normoverschrijdingen voor de komende planperiode hoger is. De normen, die in onderstaande tabel oranje zijn gemarkeerd, betreffen een aanscherping van de huidige normen. Daarnaast is het goed om te realiseren dat er voor meerdere Pak's nu ook biotannormen worden gehanteerd.

Parameter	Vorige planperiode			Komende planperiode		
	JGM µg/l	MAX µg/l	P ₉₀ µg/l	JGM µg/l	MAX µg/l	Biota µg/kg
Prioritaire stoffen						
antracene	0,1	0,4		0,1	0,1	
benzo(a)pyreen	0,05	0,1		0,00017	0,27	5
fluorantheen	0,1	1		0,0063	0,12	30
naftaleen	2,4			2	130	
som benzo(b)fluorantheen en benzo(k)fluorantheen	0,03			vervallen		
som benzo(ghi)peryleen en indeno(1,2,3-cd)pyreen	0,002			vervallen		
benzo(ghi)peryleen					0,0082	
benzo(b)fluorantheen					0,017	
benzo(k)fluorantheen					0,017	
Specifiek verontreinigende stoffen						
benzo(a)antracene			0,03	0,00064	0,28	3
chryseen			0,9	0,0029	0,17	30
fenantreen			0,3	1,2	7,2	

De grootste wijzigingen betreffen de verlaging van de JG-MKN van benzo(a)pyreen en fluorantheen met respectievelijk een factor 29 en 16. De oude JG-MKN voor benzo(a)pyreen van 0,05 µg/l (opgesteld in 2005) was gebaseerd op de laagste, chronische NOEC-waarde van 0,5 µg/l en een veiligheidsfactor van 10, waardoor de norm op 0,05 µg/l uitkwam¹³. Deze norm was alleen gebaseerd op de negatieve effecten voor het aquatische ecosysteem. Eventuele effecten via doorvergiftiging of bij de humane consumptie van vis of schelpdieren zijn toentertijd niet meegenomen, mede omdat de benodigde gegevens niet beschikbaar waren. Bij de huidige herziening zijn de humane risico's wel meegenomen, terwijl de doorvergiftiging naar predatoren hoger op in de aquatische voedselketen nog steeds niet zijn beoordeeld door een gebrek aan gegevens. Overigens waren er ook nu geen specifieke risicobeoordelingen voor de humane consumptie mogelijk. Als vertrekpunt in de uitgevoerde risicobeoordeling zijn daarom de PAK-gehalten gebruikt, die in EU-richtlijn 1881/2006 als maximum waarde voor voedsel zijn gespecificeerd. Hier is de huidige biotannorm van 5 µg/kg vers op gebaseerd. Deze waarden zijn vervolgens teruggerekend naar een JG-MKN voor oppervlaktewater door gebruik te maken van een bioconcentratiefactor. Ditzelfde geldt min of meer ook voor fluorantheen. De oude JG-MKN van 0,1 µg/l was gebaseerd op de directe effecten van fluorantheen op de aquatische gemeenschap, waarbij eventuele humane risico's niet zijn beoordeeld. Bij de herziening van de normen bleek dat deze humane risico's groter waren en is er diensgevolge een biotannorm opgesteld (30 µg/kg vers) om deze vervolgens via een bioconcentratiefactor terug te rekenen naar de JG-MKN voor oppervlaktewater van 0,0063 µg/l.

¹³ Voor directe effecten op het water ecosysteem wordt de norm gebaseerd op de laagste NOEC- waarde voor het meest gevoelige organisme. De NOEC-waarde is de hoogste concentratie waarbij nog geen significant effect is waargenomen. In dit geval betreft het experimenten met de watervlo *Ceriodaphnia dubia*.

Overigens is het van belang om op te merken, dat men bij de afleiding van normen in het algemeen rekent met opgeloste concentraties (zoals die in onderzoekslaboratoria worden geanalyseerd; dit in tegenstelling tot de totaal-bepaling bij de 'routine' laboratoria van de waterschappen). Onder veldomstandigheden zal een deel van de Pak's niet in opgeloste vorm, maar gebonden aan zwevende stof voorkomen. In het EU-rapport over de normafleiding (EU, 2011) is dan ook beschreven dat men óf de norm zou moeten toetsen aan de *opgeloste* concentraties óf, indien men er de voorkeur aan geeft om de monitoring te richten op totaal water (dus incl. zwevende stof; zoals Nederland), men de normen zou moeten omrekenen. De huidige werkwijze zoals opgenomen in het protocol Toetsen en Beoordelen, is daarmee te zien als een goede eerste screening: Als er geen normoverschrijdingen zijn vastgesteld, weet men zeker dat er voor die stof geen probleem is; als er echter wel een normoverschrijding is geconstateerd weet men niet zeker of deze overschrijding ook daadwerkelijk een risico betekent. Het uitvoeren van een tweede stap in de beoordeling lijkt dan wenselijk, alhoewel de KRW-richtlijn daar nog niet expliciet de mogelijkheid voor biedt.

Relatie met rapportagegrenzen

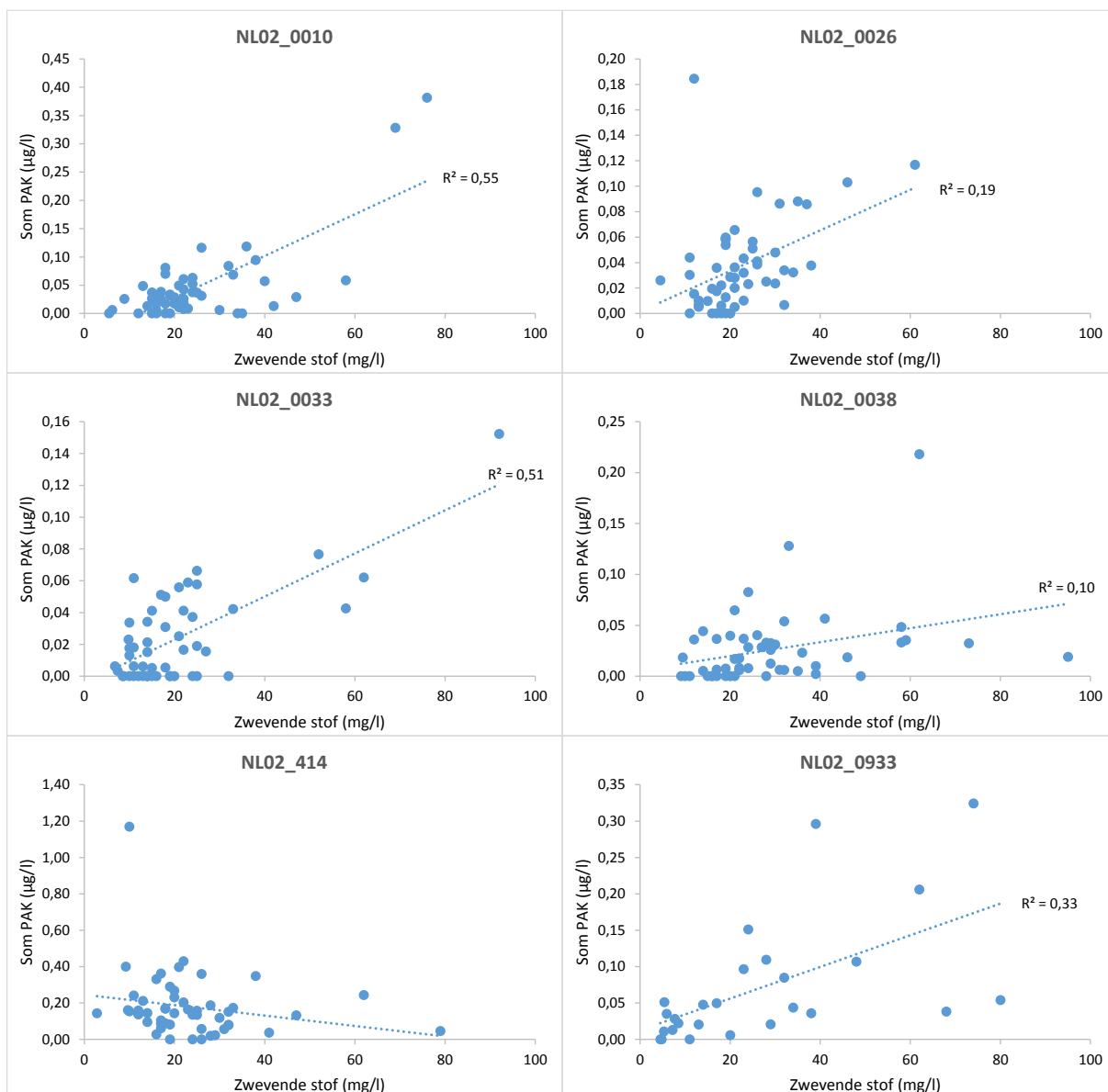
Nu sommige normen sterk zijn verlaagd, ontstaan er bij de toetsing meer problemen met de rapportagegrenzen. In veel gevallen voldoet de rapportagegrens niet (langer) aan de Europese QA/QC grens, die stelt dat deze grens ten hoogste 1/3 van de normwaarde mag bedragen (EU, 2009). Hieronder zijn de rapportagegrenzen van het laboratorium van Wetterskip Fryslân (voor 2014) en de normwaarden met elkaar vergeleken. Normen die bij de huidige rapportagegrenzen onvoldoende betrouwbaar getoetst kunnen worden zijn gemarkeerd. Hieruit blijkt dat van de zeven normoverschrijdende Pak's er vijf niet voldoende nauwkeurig geanalyseerd kunnen worden.

Parameter	Norm overschrijding vastgesteld?	Normen		Rapportagegrens µg/l
		JGM µg/l	MAC µg/l	
Prioritaire stoffen				
antraceen	Nee	0,1	0,1	0,002
benzo(a)pyreen	Ja	0,00017	0,27	0,005
fluorantheen	Ja	0,0063	0,12	0,005
naftaleen	Nee	2	130	0,01
benzo(ghi)peryleen	Ja		0,0082	0,01
benzo(b)fluorantheen	Ja		0,017	0,005
benzo(k)fluorantheen	Ja		0,017	0,002
Specifiek verontreinigende stoffen				
benzo(a)antraceen	Ja	0,00064	0,28	0,002
chryseen	Ja	0,0029	0,17	0,005
fenantreen	Nee	1,2	7,2	0,005

Relatie met zwevende stof

De mate waarin Pak's aan organische stof kunnen binden verschilt. Zo hebben Pak's met 6 aromatische ringen, zoals benzo(ghi)peryleen, veel hogere logKoc-waarden dan een Pak als fluorantheen met 3 ringen. Dit betekent dat van fluorantheen met een logKoc van 4,6 gemiddeld zo'n 10% aan zwevende stof is gebonden (afhankelijk van de hoeveelheid zwevende stof in water), terwijl voor benzo(a)pyreen (logKoc=5,8) en benzo(ghi)peryleen (logKoc=6,5) gemiddeld zo'n 50 resp. 80% aan zwevende stof is gebonden.

De relatie tussen Pak-concentraties en zwevende stof is in figuur 4.1 geïllustreerd aan de hand van enkele locaties in kanalen waar meerdere keren normoverschrijdingen voor Pak's zijn geconstateerd. Zoals verwacht, wordt in vrijwel alle gevallen een positieve correlatie tussen zwevende stof en de gesommeerde Pak-concentraties aangetroffen, waarbij de sterkte van deze correlatie per locatie verschilt. De enige uitzondering is locatie 414. De reden voor deze uitzondering is niet bekend, maar zou te maken kunnen hebben met het feit dat dit een gemaal betreft. Zwevende stof zal hierbij vooral door de debieten worden gestuurd, waarbij er wellicht nog onvoldoende tijd is geweest voor de benodigde instelling van milieuchemische evenwichten.



Figuur 4.1 Relatie tussen de hoeveelheid zwevende stof en de gesommeerde PAK-concentratie in oppervlaktewater (µg/l) voor enkele locaties. Alleen Pak-concentraties boven de rapportagegrens zijn hierbij opgeteld. NB. De schaal van de y-assen verschilt.

Deze relatie met zwevende stof leidt tot twee vervolgvragen:

- * Veranderen de normoverschrijdingen in aantal of ernst als er een tweedelijns toetsing wordt uitgevoerd op basis van het PAK-gehalte aan zwevende stof?
- * Is er een vergelijking tussen water concentraties en biotanormen mogelijk?

Zou het beeld van de normoverschrijdingen veranderen indien rekening met zwevende stof wordt gehouden?

In het EU-rapport over normaafleiding (EU, 2011) is aangegeven hoe een norm voor totaal water kan worden berekend, uitgaande van de vastgestelde norm voor opgeloste concentraties. Naast een stofspectifieke evenwichtsconstante ($K_{p,susp}$, te berekenen uit $\log K_{oc}$) speelt hierin vooral de hoeveelheid zwevende stof een rol. Met de beschreven formule zijn vervolgens indicatieve normwaarden bij verschillende zwevende stof concentraties berekend:

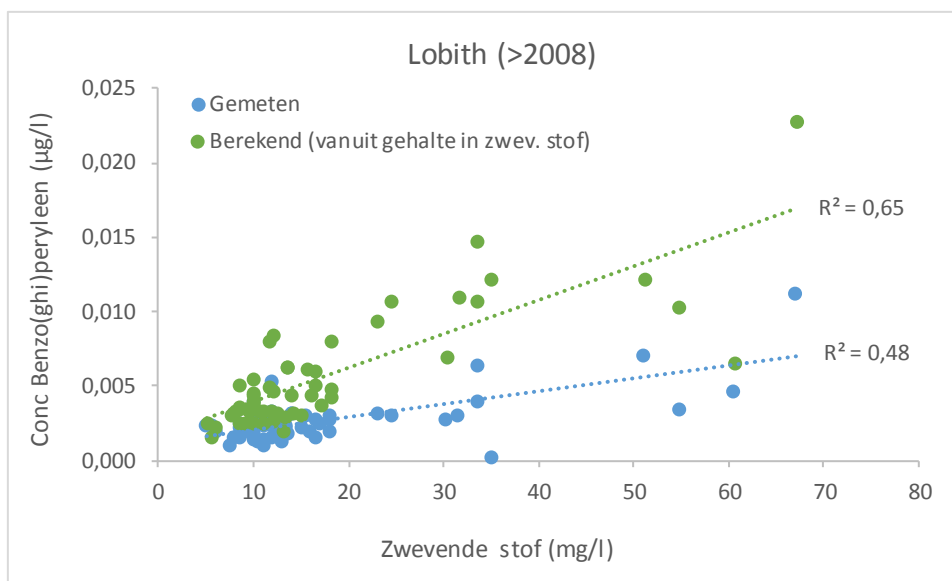
Parameter	Norm ($\mu\text{g/l}$)	Omgekende norm ($\mu\text{g/l}$) bij zwevende stof van		
		10	30	60
fluorantheen	JGM = 0,0063	0,0066 (+4%)	0,0071 (+12%)	0,0078 (+24%)
benzo(a)pyreen	JGM = 0,00017	0,00028 (+66%)	0,00051 (+198%)	0,00084 (+396%)
benzo(ghi)peryleen	MAC = 0,0082	0,0324 (+295%)	0,0808 (+885%)	0,1534 (1771%)

Zoals verwacht blijkt hieruit dat het effect voor fluorantheen vrij klein is, terwijl het effect voor benzo(ghi)peryleen zeer groot kan zijn. In deze berekeningen zit nog wel een aanname. De binding aan zwevende stof hangt namelijk niet alleen af van de hoeveelheid zwevende stof maar ook van de hoeveelheid organisch koolstof in het zwevende stof. In de normstelling wordt hiervoor veelal een constante waarde verondersteld (10%), maar in werkelijkheid kan deze fractie zowel hoger als lager zijn. Deze gegevens zijn voor Wetterskip Fryslân echter niet bekend¹⁴.

Vervolgens kunnen de jaargemiddelden en maximale concentraties, zoals Aquokit die heeft berekend, met deze indicatieve normen vergeleken worden. Hieruit blijkt dat alle overschrijdingen van de MAC-MKN voor benzo(ghi)peryleen verdwijnen als de gemeten concentratie wordt vergeleken met de berekende norm, rekening houdend met het gehalte zwevende stof dat op die dag aanwezig was (voor benzo(ghi)peryleen is alleen een MAC-MKN beschikbaar). Voor benzo(a)pyreen neemt de mate van normoverschrijding af, maar verdwijnt deze niet en voor fluorantheen is de invloed verwaarloosbaar.

Aanvullend op deze resultaten van Wetterskip Fryslân, wordt door Rijkswaterstaat op enkele monitoringslocaties (zoals Lobith) niet alleen gekeken naar de PAK-concentratie in het oppervlaktewater, maar worden de Pak's ook in het zwevende stof zelf geanalyseerd. Aangezien ook de hoeveelheid zwevende stof bekend is, kan er een vergelijking worden gemaakt tussen de gemeten concentratie in oppervlaktewater en de berekende concentratie (gehalte in zwevende stof * hoeveelheid zwevende stof per liter). Die is voor benzo(ghi)peryleen geïllustreerd in figuur 4.2. Hieruit blijkt een opvallend verschil tussen de gemeten en berekende concentraties, waarbij de totaal water concentratie berekend uit het gehalte in zwevende stof (gehalte in zwevende stof (mg/kg) * hoeveelheid zwevende stof in mg/l) consequent hoger ligt dan de directe meting in oppervlaktewater. Dit verschil wordt door verschillende factoren beïnvloed zoals het feit dat een steekmonster van het oppervlaktewater de pieken en dalen in het zwevende stof over de dag minder accuraat meeneemt dan een continucentrifuge, waarmee het zwevende stof gedurende meerdere uren wordt verzameld. Daarnaast is het rendement van de continucentrifuge niet volledig, waardoor de hiermee berekende zwevende stof gehalten een onderschatting van de werkelijke hoeveelheid zijn. Overigens zijn de precieze oorzaken van dit verschil minder relevant dan de constatering dat veruit het grootste deel van benzo(ghi)peryleen in het oppervlaktewater inderdaad aan zwevende stof is gebonden. Deze metingen bevestigen daarmee het belang om de factor zwevende stof mee te nemen in een soort tweedelijns toetsing op de normoverschrijdingen van benzo(ghi)peryleen.

¹⁴ Wetterskip Fryslân heeft aangegeven dat zij deze analyses in 2015 gaan uitvoeren.



Figuur 4.2 Benzo(ghi)perylene concentraties in oppervlaktewater bij Lobith (µg/l). Gegevens zijn alleen opgenomen van dagen waarop zowel in oppervlaktewater totaal is geanalyseerd als in zwevende stof.

Is er een vergelijking tussen waterconcentraties en biotanormen mogelijk?

Een aanvullende illustratie op deze problematiek van Pak's is de vergelijking tussen Pak's in water en mosselen. De JG-MKN voor benzo(a)pyreen in de komende planperiode is 0,00017 µg/l. Deze ligt onder de rapportagegrens voor oppervlaktewater (veelal 0,002 tot 0,01 µg/l). In 2007 is de benzo(a)pyreen concentratie in Lobith 13 keer geanalyseerd, waarvan 10 keer kleiner dan de rapportagegrens. De berekende jaargemiddelde concentratie komt uit op 0,0146 µg/l, ligt daarmee boven de gemiddelde rapportagegrens (0,01 µg/l) en kan dus getoetst worden. Dit jaargemiddelde overschrijdt de JG-MKN met een factor 86. Tegelijkertijd zijn er uit 2007 (wellicht ook van latere jaren maar die hebben wij niet) gegevens van benzo(a)pyreen in mosselen (RWS biologische monitoring). Deze mosselen bevatten 3,4 µg/kg nat en voldoen daarmee aan de KRW-biotanorm van 5 µg/kg nat. Ten slotte moet men bij deze evenwichts- en bioaccumulatieprocessen er ook nog rekening mee houden dat een deel van de Pak's in zwevende stof waarschijnlijk niet beschikbaar is. Dit heeft verband met de herkomst van het zwevende stof. In kanalen met scheepvaart maar ook in bijv. meren als gevolg van wind- en golfwerking zal een deel van het zwevende stof bestaan uit opgewerveld sediment en uit allerlei onderzoek aan sediment is bekend dat van de totaal Pak-gehalten in sediment veelal slechts 5 – 20% biobeschikbaar is (Postma & Den Besten, 2001; Ten Hulscher et al., 2003). Het is daarmee niet uitgesloten dat een aantal van de nu geconstateerde normoverschrijdingen van benzo(a)pyreen in water niet langer relevant zijn als op deze locaties wordt getoetst aan de biotanorm.

Al met al een complexe dynamiek, die ook nog tussen de Pak's onderling en tussen locaties kan verschillen. Ondanks deze complexiteit wordt Wetterskip Fryslân aangeraden om, bij het afwegen van eventuele maatregelen om de Pak-concentraties in oppervlaktewater te verlagen, deze dynamiek nader in kaart te brengen. Als eerste stap is hiervoor gekeken naar de waterbodem als mogelijk secundaire bron.

Waterbodem als mogelijke secundaire bron

Helaas zijn er momenteel binnen Wetterskip Fryslân weinig actuele gegevens over de kwaliteit van de toplaag van de waterbodem beschikbaar. Hieronder is daarom als voorbeeld gekeken naar de Dokkumer Ee, waarin locatie 10 is gelegen. In 1998 zijn hier 20 waterbodemmonsters geanalyseerd. Negen daarvan hebben betrekking op de toplaag, de anderen op de rest van de sliblaag of de ondergrond. Het gemiddelde gehalte aan benzo(ghi)perylene in de toplaag monsters was 0,36 mg/kg ds. Of deze monsters daadwerkelijk in de nabijheid van locatie 10 zijn verzameld is onzeker. Evengoed kunnen deze gegevens een voorspelling vormen voor de kwaliteit van de toplaag bij locatie 10. Met deze gegevens kan een eerste inschatting van de invloed van de waterbodem op het oppervlaktewater gemaakt worden. Het gemiddelde gehalte van benzo(ghi)perylene in de

toplaag bedraagt zoals gezegd 0,36 mg/kg, terwijl de MAC-MKN 0,0082 µg/l is. Omgerekend betekenen deze getallen dat er in iedere mg van het sediment 0,36 ng van deze Pak zit en dat er bij 8,2 ng/l sprake is van een normoverschrijding. Als er dus gemiddeld 22,7 mg/l uit de toplaag van het sediment opwervelt naar de waterkolom zal alleen deze bron al tot een normoverschrijding leiden ($22,7 \times 0,36 = 8,2$ ng/l). Het gemiddeld zwevende stof gehalte op locatie 10 is 25 mg/l. Voor een kanaal met scheepvaart als de Dokkumer Ee is het opwervelen van slib door scheepvaart een realistisch uitgangspunt. Zeker gezien het feit dat uit figuur 4.1 blijkt dat de hoogste Pak-concentraties zijn vastgesteld bij zwevende stof gehalten tussen de 60-80 mg/l. Dit geldt ook voor de benzo(ghi)peryleen concentraties, die in 2012 en 2013 de MAC-MKN overschreden: In 2012 0,024 µg/l bij een zwevende stof concentratie van 76 mg/l en in 2013 0,017 µg/l bij een zwevende stof concentratie van 69 mg/l. Het lijkt dan ook waarschijnlijk dat de oorsprong van deze verhoogde zwevende stof gehalten, althans ten dele, in opwervelend slib uit de toplaag van de waterbodem ligt.

Uit deze analyse blijkt dat de waterbodem een belangrijke factor kan zijn bij het optreden van normoverschrijdingen voor sommige Pak's. Feit blijft dat dit een secundaire bron is. Een kwaliteitsverbetering van de toplaag maar bijvoorbeeld ook een verdieping (en daarmee een grotere kielspeling) zou een effectieve maatregel kunnen zijn, mits ook de primaire bronnen voldoende zijn gesaneerd.

RWZI's als mogelijke primaire bron

In de periode van 2012 tot 2014 heeft Wetterskip Fryslân onderzoek gedaan naar de concentraties van een groot aantal verontreinigingen in het effluent van de RWZI's van Drachten, Franeker, Grou, Joure, Leeuwarden, Oosterwolde en Workum.

In géén van deze 72 effluentmonsters is benzo(ghi)peryleen in concentraties boven de rapportagegrens van 0,01 µg/l aangetroffen. Ook voor andere Pak's geldt dat het aantal waarnemingen met een concentratie op of boven de rapportagegrens relatief beperkt is; bijvoorbeeld benzo(a)pyreen in 3% van de monsters; chryseen in 7% van de monsters; benzo(a)antracene in 14% van de monsters en fluorantheen in 18% van de monsters. Tegelijkertijd is hierboven ook al aangegeven dat voor meerdere van deze Pak's de norm in oppervlaktewater onder de rapportagegrens ligt. Een betrouwbare toetsing is daarom niet mogelijk. Desondanks leiden de aangetroffen concentraties ook tot normoverschrijdingen¹⁵. Deze zijn hieronder geïllustreerd aan de hand van fluorantheen en benzo(a)pyreen. Daarnaast zijn er ook overschrijdingen voor chryseen en benzo(a)anthracene aangetroffen. Dit betreft een vijftal overschrijdingen in 2014 in de effluenten van Franeker, Oosterwolde en Grou.

Tabel 4.4 Overzicht van de fluorantheen concentraties in zeven RWZI-effluenten (gemiddelde van 4 analyses per jaar; µg/l).

Normen: JG-MKN = 0,0063 µg/l; MAC-MKN = 0,12 µg/l. Rapportagegrens in 2014: 0,005 µg/l.

	< JG-MKN of MAC-MKN			<5*JG-MKN of MAC-MKN		≥5*JG-MKN of MAC-MKN	
RWZI	2012	JG-MKN 2013	2014	2012	MAC-MKN 2013	2014	
Drachten	< rg			< rg			
Franeker		0,022	0,023		0,060	0,043	
Grou	< rg	< rg	0,0042	< rg	< rg	0,0093	
Joure	< rg	< rg	0,0043	< rg	< rg	0,0096	
Leeuwarden	< rg	< rg	< rg	< rg	< rg	< rg	
Oosterwolde	< rg	< rg	0,0076	< rg	< rg	0,023	
Workum	< rg ¹	0,0036	0,0088	0,012	0,0067	0,022	

¹⁾ waarde < rapportagegrens & > norm

¹⁵ De concentraties in effluent zijn getoetst aan de norm in oppervlaktewater. De term normoverschrijding dient daarom gelezen te worden als "effluent concentraties die groter zijn dan de norm voor oppervlaktewater".

Tabel 4.5 Overzicht van de benzo(a)pyreen concentraties in zeven RWZI-effluenten (gemiddelde van 4 analyses per jaar; µg/l).
Normen: JG-MKN = 0,00017 µg/l; MAC-MKN = 0,27 µg/l. Rapportagegrens in 2014: 0,005 µg/l.

< JG-MKN of MAC-MKN <5*JG-MKN of MAC-MKN ≥5*JG-MKN of MAC-MKN						
RWZI	2012	JG-MKN 2013	2014	2012	MAC-MKN 2013	2014
Drachten	< rg			< rg		
Franeker		< rg	< rg		< rg	< rg
Grou	< rg	< rg	< rg ¹	< rg	< rg	0,010
Joure	< rg	< rg	< rg	< rg	< rg	< rg
Leeuwarden	< rg	< rg	< rg	< rg	< rg	< rg
Oosterwolde	< rg	< rg	0,0054	< rg	< rg	0,014
Workum	< rg	< rg	< rg	< rg	< rg	< rg

¹⁾ waarde < rapportagegrens & > norm

De fluorantheen en benzo(a)pyreen concentraties in de effluenten zijn op orde grootte vergelijkbaar met die in oppervlaktewater. Wel valt op dat de frequentie waarmee fluorantheen in oppervlaktewater wordt aangetroffen duidelijk hoger is. Deze gegevens geven aan dat RWZI-effluenten niet tot de belangrijkste emissiebronnen van Pak's behoren. Dit komt overeen met de inschatting van primaire bronnen door Deltares (verantwoord in het rapport Belasting per KRW waterlichaam voor probleemstoffen in Nederland incl. de bijbehorende Excel tabellen). Voor de meeste Pak's is de procentuele bijdrage van RWZI's meestal <5% (en vaak 0). Afgezien van de voorbelasting (die op zo'n 20% wordt geschat) verklaren de twee categorieën "overig" en "runoff" het grootste deel van de directe belasting, af en toe aangevuld met de categorie "verkeer" (bijv. voor fluorantheen). Binnen de categorie "overig" vormt vooral de atmosferische depositie een belangrijk aandeel. Onder "runoff" vallen directe lozingen op het oppervlaktewater, zoals afstromend wegwater dat niet door het riool wordt opgevangen en regenwater dat via regenwaterriolen ongezuiverd het oppervlaktewater bereikt. De belangrijkste emissieoorzaken zijn slijtage van banden, remmen en wegdek, lekkage van motorolie en het afsteken van vuurwerk.

Conclusie Pak's

- Normoverschrijdingen door Pak's spelen een belangrijke rol in het eindoordeel over de chemische toestand. Op de 13 locaties waar gedurende de jaren 2011-2014 Pak's zijn geanalyseerd zijn in totaal 51 normoverschrijdingen geconstateerd door in totaal zeven verschillende Pak's en worden de chemische doelen voor Pak's in 7 locaties niet gehaald (met name in kanalen). Dit beeld betekent een wijziging ten opzichte van de vorige planperiode; hetgeen wordt veroorzaakt doordat de normen voor meerdere Pak's zijn aangescherpt.
- Mede door deze aangescherpte normen kunnen vijf van de zeven normoverschrijdende Pak's in oppervlaktewater onvoldoende nauwkeurig geanalyseerd worden.
- De Pak-concentraties in oppervlaktewater vertonen een positieve correlatie met het zwevende stof gehalte. Van de lichte Pak's (zoals fluorantheen) zal gemiddeld zo'n 10% aan zwevende stof zijn gebonden, terwijl dit percentage voor zwaardere Pak's als benzo(a)pyreen en zeker benzo(ghi)peryleen tot 50 resp. 80% kan oplopen.
- Als de PAK-metingen, als een soort tweedelijs toetsing, worden vergeleken met normen, waarin de rol van zwevende stof is verdisconteerd, dan blijkt dat de normoverschrijdingen voor benzo(ghi)peryleen allen verdwijnen, dat de overschrijdingen voor benzo(a)pyreen in omvang afnemen terwijl voor lichte Pak's als fluorantheen er nauwelijks sprake is van een significante invloed.
- Er zijn aanwijzingen dat de biotanorm in mosselen niet overschreden hoeft te worden, terwijl de hiervan afgeleide norm in oppervlaktewater wel wordt overschreden. Mogelijk wordt dit veroorzaakt door een lagere beschikbaarheid van Pak's gebonden aan zwevende stof.
- De liggende waterbodem kan een belangrijke secundaire bron van Pak's in oppervlaktewater vormen, zeker op locatie waar dit slib door scheepvaart, biota, wind of stroming wordt opgewerveld.
- Het onderzoek aan de RWZI's geeft aan dat deze als primaire bron een ondergeschikte rol spelen. Atmosferische depositie en runoff, zoals afstromend wegwater en regenwaterriolen spelen een grotere rol.
- Samenvattend betekent dit dat er bij een analyse van de Pak-problematiek in oppervlaktewater allerlei factoren een rol spelen die momenteel onvolledig in beeld zijn. Het netto effect kan per Pak en locatie verschillen.

Ondanks deze onzekerheden kan zonder twijfel geconstateerd worden dat deze stofgroep tot de probleemstoffen behoort. Bij het zoeken naar eventuele maatregelen wordt Wetterskip Fryslân aangeraden om een meer geïntegreerd beeld van de Pak's in hun watersystemen te krijgen. Dit onderzoek zou zich kunnen richten op waterlichamen waar hoge PAK-concentraties zijn aangetroffen. Geïntegreerd onderzoek naar Pak's in sediment, zwevende stof, biota en oppervlaktewater wordt hierbij aanbevolen. Aandacht voor rapportagegrenzen of andere matrices is hierbij nodig. Passive samplers kunnen de noodzaak van biota-onderzoek op termijn wellicht vervangen en zouden in het onderzoek betrokken kunnen worden (dit geldt zeker voor Pak's met een hoge logK_{oc}-waarde). Maatregelen gericht op de verlaging van het zwevende stof kunnen op korte termijn effectieve maatregelen zijn om de normoverschrijdingen te verlagen. In het geval van scheepvaart kan hierbij gedacht worden aan het vergroten van de kielspeling. Dit zijn echter wel ingrepen in een secundaire bron.

4.2 Heptachloor en heptachloorepoxide

Heptachloor is een chloorhoudend insecticide, dat in grote delen van de wereld waaronder de Europese Unie al geruime tijd verboden is. Het is een moeilijk afbreekbare stof met een lipofiel karakter. De stof blijft daardoor lang in het milieu aanwezig en heeft bioaccumulerende potenties. Het voornaamste afbraakproduct is heptachloorepoxide, dat biologisch echter actiever is dan de moederverbinding. Ook heptachloorepoxide zal in de voedselketen bioaccumuleren.

In de periode 2011-2014 zijn er in het beheergebied van Wetterskip Fryslân tien normoverschrijdingen voor heptachloor en heptachloorepoxide aangetroffen. Dit betreft de locaties 10, 79, 246, 471 en 982, waarbij telkens zowel het JG-MKN als het MAC-MKN werd overschreden. Na de Pak's is heptachloor hiermee de prioritaire stof die de meeste normoverschrijdingen veroorzaakt. Aangezien het een van de twaalf nieuwe prioritaire stoffen is, telt het oordeel over heptachloor nog niet mee in het huidige eindoordeel over de chemische toestand. In de periode na 2018 zal dit wel het geval zijn. Daarom is onderstaande nadere beschouwing gebaseerd op de Europese-normen als prioritaire stof. Voor de komende paar jaar (tot en met 2018) dient heptachloor en -epoxide echter getoetst te worden aan de normen als specifiek verontreinigende stof (cf. Nationaal Kader). De eerder genoemde normoverschrijdingen op locaties 471 en 982 zijn dan ook niet in de overzichtstabellen en het eindoordeel in hoofdstuk 5 opgenomen, aangezien de jaargemiddelde concentraties op deze locaties de (hogere) normen binnen de groep specifiek verontreinigende stoffen niet overschreden. Ditzelfde geldt voor de eerder genoemde overschrijdingen van de MAC-MKN, omdat er binnen de groep van specifiek verontreinigende stoffen geen MAC-MKN voor heptachloor was vastgelegd.

Normen en onderbouwing

Aangezien het afbraakproduct heptachloorepoxide biologisch actiever is dan heptachloor zelf, heeft men in de Europese normstelling besloten om de norm te baseren op de gesommeerde concentraties van heptachloor en (cis+trans)heptachloorepoxide. Dit is mede relevant omdat heptachloorepoxide in milieumonsters vaker wordt aangetroffen dan heptachloor. Het uitsluitend monitoren van heptachloor levert dan een vertekend beeld.

Zoals hierboven toegelicht, hebben beide stoffen door hun lipofiele karakter een bioaccumulerende werking in de voedselketen. De humane risico's bij de consumptie van vis en schelpdieren zijn dan ook groter dan de ecologische risico's bij een directe blootstelling. Om deze humane consumptie te beschermen is een biotanorm van 0,0067 µg/kg vers gewicht afgeleid. Met behulp van een bioconcentratie factor zijn hiermee vervolgens de JG-MKN's van 0,0000002 en 0,0000001 µg/l (resp. 0,2 en 0,01 pg/l !) voor zoet en overig oppervlaktewater afgeleid. Omdat de MAC-MKN alleen op de ecologische risico's bij een acute blootstelling is gebaseerd, liggen deze waarden factoren hoger dan de JG-MKN en bedragen 0,3 en 0,03 ng/l voor zoet en overig oppervlaktewater respectievelijk. Voor oppervlaktewater met een drinkwater functie is geen specifieke risiconorm afgeleid, maar deze zal hoger liggen dan de huidige JG-MKN waarmee het JG-MKN voldoende beschermend is.

In de vorige planperiode maakten heptachloor en heptachloorepoxide onderdeel uit van de lijst met specifiek verontreinigende stoffen. Voor beiden werd toen getoetst aan de oude MTR-waarde van 0,5 ng/l; een norm die met het afronden van de Europese normstelling dus een factor 1000 is verlaagd. Dit komt vooral door de al genoemde risico's op bioaccumulatie.

Aandachtspunten voor komende planperiode

In tabel 4.6 is een overzicht opgenomen van de jaargemiddelde en maximale concentraties van heptachloor en -epoxide. Uit dit overzicht blijkt dat heptachloor en heptachloorepoxide zelden worden aangetroffen (slechts 0,4% van de analyses leverde een meetbare concentratie op), maar tegelijkertijd blijkt ook dat iedere gemeten concentratie direct tot een normoverschrijding leidt. Dit komt doordat de rapportagegrens voor heptachloor en -epoxide 0,1 tot 1 ng/l bedraagt. Met een JG-MKN van 0,2 pg/l betekent iedere meetbare concentratie direct een overschrijding. Voor de JG-MKN deelt men namelijk de vastgestelde concentratie door 12 (meestal is er slechts één meetbare concentratie per jaar) en de laagste rapportagegrens van 0,1 ng/l gedeeld door 12 is 8,3 pg/l en dus groter dan 0,2 pg/l.

Tabel 4.6 De gesommeerde heptachloor en heptachloorepoxide concentraties (JG-MKN en MAC-MKN; ng/l) op de verschillende locaties en jaren.

Grijze arcering indiceert dat er op die locatie en in dat jaar geen metingen zijn uitgevoerd.

Normen: JG-MKN = 0,0002 ng/l; MAC-MKN = 0,3 ng/l. Rapportagegrens in 2014: 0,1 ng/l.

	 < JG of MAC-MKN				 <5* JG of MAC-MKN				 ≥5* JG of MAC-MKN				 Niet toetsbaar			
Locatie	2011	2012	2013	2014	2011	2012	2013	2014	2011	2012	2013	2014	2011	2012	2013	2014
Meren																
75	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg
221	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg
246	<rg	0,2	<rg	<rg	<rg	1,0	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg
290	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg
Sloot en rivier																
471	<rg	0,08	<rg	<rg	<rg	1,0	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg
Kanalen zonder scheepvaart																
79	<rg	<rg	0,15	<rg	<rg	<rg	1,9	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg
414	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg
933	<rg				<rg				<rg				<rg			
982		<rg	0,04	<rg		<rg	0,5	<rg		<rg		<rg		<rg		<rg
Kanalen met scheepvaart																
10	<rg	<rg	0,14	<rg	<rg	<rg	1,8	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg
26	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg
33	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg
38	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg
Andere locaties (waterakkoorden; inlaatzpunten)																
117 (n=2)	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg
127 (n=2)	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg
129 (n=2)	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg
140 (n=2)	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg	<rg

De conclusie is dan ook dat de analytische gevoeligheid waarmee heptachloor en heptachloorepoxide in het oppervlaktewater worden geanalyseerd onvoldoende is voor een nauwkeurige normtoetsing. In feite mag men verwachten dat het aantal normoverschrijdingen zal toenemen als men de rapportagegrens verder kan verlagen. Toch wordt niet geadviseerd om veel tijd en energie in het verlagen van deze rapportagegrens te stoppen.

Hiervoor zijn een drietal redenen aan te voeren:

- Om te voldoen aan de Europese QA/QC eis dat de rapportagegrens ten hoogste 1/3 van de norm mag bedragen (EU, 2009) moet de rapportagegrens ten minste met een factor 1500 worden verlaagd. Het is onwaarschijnlijk dat dit op afzienbare tijd valt te realiseren.
- De norm voor oppervlaktewater is afgeleid van de biotannorm. Met een normwaarde van 6,7 ng/kg ligt deze biotannorm een factor 30000 hoger dan de JG-norm van 0,2 pg/l. Toetsing aan de biotannorm zal daarmee analytisch een hogere nauwkeurigheid kennen.
- Heptachloor en -epoxide binden beiden goed aan organisch materiaal zoals dat in zwevende stof aanwezig is. Een positieve relatie tussen de concentratie in oppervlaktewater en het zwevende stof gehalte is daarmee waarschijnlijk. Het aantal waarnemingen (een combinatie van meetbare concentraties en simultaan gemeten

zwevende stofgehalte) is met 7 weliswaar te beperkt om dit ook te toetsen, maar de interacties zoals die voor verschillende Pak's zijn geïllustreerd (§4.1) zullen ook voor heptachloor gelden. Ook voor deze stofgroep geldt overigens dat op termijn het gebruik van passieve samplers voorgesteld biota-onderzoek wellicht kan vervangen.

Naast deze keuze tussen het monitoren van oppervlaktewater of in biota, speelt ook de keuze van locaties een rol bij het opzetten van een monitoringsmeetnet voor heptachloor. Deze locaties moeten natuurlijk aansluiten op het al aanwezige KRW-meetnet voor T&T en Operationele monitoring, maar in het geval van de (duurdere) monitoring van biota zou men ook voor een kleiner aantal locaties kunnen kiezen. Om zo'n overweging en keuze te onderbouwen wordt Wetterskip Fryslân aangeraden om mogelijke bronnen na te gaan en locatiegericht de toplaag van de waterbodem te onderzoeken op het vóórkomen van heptachloor en -epoxide.

RWZI's als mogelijke bron

In de periode van 2012 tot 2014 heeft Wetterskip Fryslân onderzoek gedaan naar de concentraties van een groot aantal verontreinigingen in het effluent van de RWZI's van Drachten, Franeker, Grou, Joure, Leeuwarden, Oosterwolde en Workum. In 6 van deze 72 effluentmonsters is heptachloor (1 keer) of trans-heptachloorepoxide (5 keer) aangetroffen. De concentraties variëren hierbij tussen de 0,73 en 2,1 n/l (rapportagegrens is 0,5 ng/l), terwijl de JG-MKN en MAC-MKN norm 0,2 pg/l en 0,3 ng/l bedragen. Iedere vaststelling leidt daarmee direct tot een overschrijding van zowel het JG-MKN als de MAC-MKN. In absolute zin liggen deze concentraties op een vergelijkbaar niveau ten opzichte van oppervlaktewater (tabel 4.6), waar deze stoffen ook op of rond de rapportagegrens liggen. Opvallend is wel dat de frequentie waarmee heptachloor of heptachloorepoxide in het effluent is aangetroffen hoger is. Tabel 4.7 illustreert dat in 6 van de 18 locatie-jaar combinaties (33%) een normoverschrijding wordt vastgesteld, terwijl dit percentage in het oppervlaktewater (tabel 4.6) 4% is. Het relatieve belang van deze bron is echter moeilijk in te schatten, bijvoorbeeld omdat er weinig gegevens in de emissieregistratie voorhanden zijn.

Tabel 4.7 Overzicht van de gesommeerde heptachloor en heptachloorepoxide concentraties in zeven RWZI-effluenten (gemiddelde van 4 analyses per jaar; ng/l).

Normen: JG-MKN = 0,0002 ng/l; MAC-MKN = 0,3 ng/l. Rapportagegrens in 2014: 0,1 ng/l.

	< JG-MKN of MAC-MKN			<5*JG-MKN of MAC-MKN			≥5*JG-MKN of MAC-MKN		
RWZI	2012	JG-MKN 2013	2014	2012	MAC-MKN 2013	2014			
Drachten	0,21			0,82					
Franeker		0,19	< rg		0,74	< rg			
Grou	< rg	0,33	< rg	< rg	1,13	< rg			
Joure	< rg	0,18	< rg	< rg	0,73	< rg			
Leeuwarden	< rg	< rg	< rg	< rg	< rg	< rg			
Oosterwolde	0,53	0,20	< rg	2,10	0,80	< rg			
Workum	< rg	< rg	< rg	< rg	< rg	< rg			

Conclusie Heptachloor en heptachloorepoxide

- In de vier monitoringsjaren (2011-2014) zijn er in totaal 10 normoverschrijdingen van heptachloor en -epoxide vastgesteld. Dit betreft de locaties 10, 79, 246, 471 en 982, waarbij telkens zowel het JG-MKN als het MAC-MKN werd overschreden. Na de Pak's is heptachloor hiermee de prioritaire stof die de meeste normoverschrijdingen veroorzaakt. Overigens tellen deze overschrijdingen momenteel nog niet mee in de formele toestandsbepaling (pas vanaf 2018).
- De rapportagegrens van heptachloor ligt een factor 500 hoger dan het JG-MKN. Betrouwbare normtoetsing is daarmee niet mogelijk.
- Wetterskip Fryslân wordt aangeraden het uitvoeren van biota-onderzoek of passieve sampling als tweede lijnsoordeel te overwegen, aangezien de chemische toestand voor heptachloor daarmee meer betrouwbaar kan worden vastgesteld. Het volgen van of aansluiting bij landelijke ontwikkelingen op dit gebied is wenselijk.
- De frequentie waarmee heptachloor + -epoxide in RWZI-effluenten is aangetroffen is duidelijk hoger dan in oppervlaktewater. De concentraties liggen wel in dezelfde ordegrootte.
- Wetterskip Fryslân wordt ook aangeraden om te zoeken naar mogelijke bronnen en om locatiegericht de toplaag van de waterbodem te onderzoeken om zo meer inzicht in eventuele regionale verschillen in de

belasting met heptachloor te krijgen.

NB. De laatste aanbevelingen hebben overigens niet alleen voordelen voor heptachloor maar ook voor andere stoffen zoals de al bestaande prioritaire stoffen met een biotnorm (Hg, Hcb en Hcbd), andere nieuwe prioritaire stoffen met een biotnorm (zoals dioxine) maar ook enkele specifiek verontreinigende stoffen waar de JG-MKN van een biotnorm is afgeleid (zoals kobalt; zie §4.6).

4.3 Kwik

Gedurende de vier monitoringsjaren zijn er twee normoverschrijdingen vastgesteld. Dit betreft in beide gevallen een overschrijding van de MAC-MKN en wel op locaties 79 en 290.

Normen en onderbouwing

Bij de herziening van de Europese normen voor prioritaire stoffen (EN, 2013/39) is besloten om de JG-MKN te laten vervallen en de waterkwaliteit voor kwik alleen nog aan de hand van de MAC-MKN en biotnorm te toetsen. Dit komt omdat er bij de JG-MKN geen rekening was gehouden met doorvergiftiging, waardoor een toetsing aan de JG-MKN een onterecht veilig oordeel zou kunnen opleveren.

De MAC-MKN is niet veranderd en bedraagt 0,07 µg/l. Daarnaast mag de MAC-MKN met de achtergrondconcentratie worden gecorrigeerd (0,01 µg/l). In Aquokit worden de maximale kwik concentraties daarom direct vergeleken met 0,08 µg/l (0,07 + 0,01 µg/l).

Overigens moet men zich hierbij realiseren dat de MAC-MKN alleen rekening houdt met acute effecten op aquatische organismen. Risico's die te maken hebben met bioaccumulatie (voor zowel humane blootstelling als toppredatoren) spelen over een langere periode van blootstelling waardoor de maximale concentraties een overschatting geven. Dit betekent tevens dat toetsing aan de biotnorm veelal strenger is dan de huidige toetsing aan alleen de MAC-MKN.

Om dit te ondervangen heeft het RIVM recent een nieuwe JG-MKN afgeleid, die op deze biotnorm is gebaseerd en hetzelfde beschermingsniveau nastreeft (RIVM, in prep; Het rapport is nog niet officieel beschikbaar dd. maart 2015). Hiermee wijkt Nederland af van de lijst normen, zoals de EU deze voor de prioritaire stoffen heeft vastgesteld. Zoals in de recente stroomgebiedsbeheerplannen beschreven, geeft de richtlijn prioritaire stoffen lidstaten de mogelijkheid om in plaats van de voorgestelde norm voor biota, een norm voor water af te leiden die hetzelfde beschermingsniveau biedt. Nederland heeft voor deze mogelijkheid gekozen en heeft inmiddels naast kwik ook voor hexachloorbenzeen en hexachloorbutadien een milieukwaliteitsnorm voor water afgeleid.

Voor kwik bedraagt deze nieuwe JG-MKN 0,00007 µg/l (resp. 0,07 ng/l). Deze lage waarde illustreert wederom het verschil in de directe en indirecte risico's van kwik, aangezien deze concentratie een factor 1000 lager ligt dan de MAC-MKN, die op alleen de directe effecten is gebaseerd. Aangezien de jaargemiddelde kwik-concentratie op alle locaties kleiner is dan de rapportagegrens heeft deze nieuwe JG-MKN nergens tot een gewijzigd oordeel over de chemische toestand geleid. Dit betekent overigens ook dat kwik een aandachtstof is geworden. De rapportagegrens van opgelost kwik bij het laboratorium van Wetterskip Fryslân is 0,05 µg/l en zou dus ten minste een factor 1000 verlaagd moeten worden. Voor een betrouwbaar oordeel over de chemische toestand voor kwik is men daarom in de praktijk nog steeds aangewezen op de geldende biotnorm.

Aandachtspunten voor komende planperiode

Bij het nadenken over eventueel te nemen maatregelen om de blootstelling aan kwik te verlagen, is het goed om enkele aspecten in ogenschouw te nemen. Zo is het met de huidige incidentele en lokale overschrijdingen in oppervlaktewater (opgelost kwik is in slechts 12 van de 750 monsters aangetroffen) moeilijk om te achterhalen of de belasting met kwik duidelijke ruimtelijke verschillen laat zien. Dit inzicht kan wellicht verbeteren door aandacht te geven aan de kwikgehalten in de waterbodem. Ook is hieronder aandacht besteed aan de mogelijke emissies vanuit RWZI's.

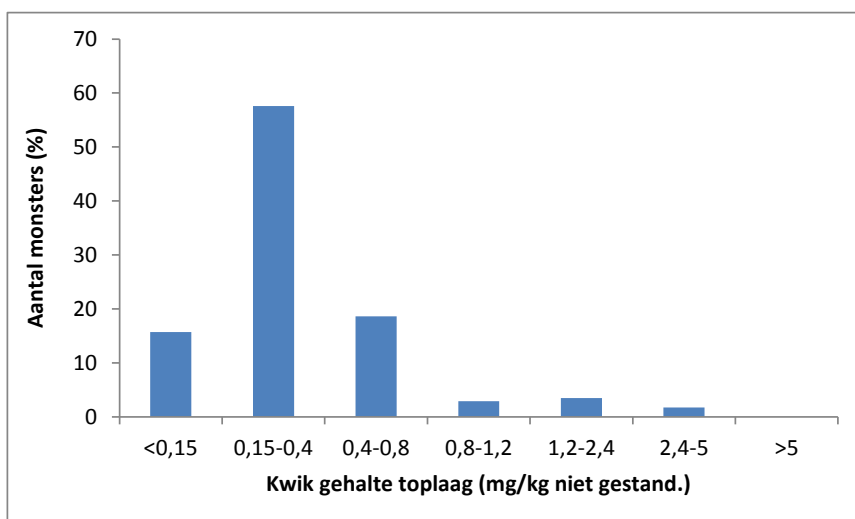
Waterbodem als mogelijk secundaire bron

De biologische beschikbaarheid van kwik in sediment is een complexe situatie, waar allerlei factoren een rol in spelen. Bepalend hierin is de mate van methylatie, waarbij methylkwik gemakkelijker bioaccumuleert dan metallisch kwik. Parameters als temperatuur, pH, organisch stof en de redox-potentiaal beïnvloeden de omzettingsreactie en daarmee ook de bioaccumulatie (Imares, 2009). Aanvullend op deze literatuurstudie heeft

Imares de bioaccumulatie van kwik nader bestudeert (Imares, 2010). Voor een groot aantal wateren is hierbij de relatie tussen kwik in Paling en kwik in zwevende stof onderzocht. Het gehalte in zwevende stof is gebruikt als voorspeller voor het gehalte in de toplaag van sediment. Zeker voor relatief stagnante wateren is dit een redelijke aanname. Imares leidt een lineaire relatie af tussen het gehalte in zwevende stof cq. sediment en het gehalte in Paling. Hieruit wordt geconcludeerd dat bij een gemiddeld gehalte van 0,1-0,15 mg/kg in het sediment het kwikgehalte in Paling de KRW-biotanorm dreigt te overschrijden. Dit betekent dat een dergelijk risico in ieder geval aanwezig is vanaf een Bbk-klasse B voor kwik (grenswaarde = 1,2 mg/kg gestandaardiseerd), maar tevens dat een kwik oordeel voor sediment hoog in de BBK-klasse A ook bedreigingen kan veroorzaken.

Om een eerste vertaling naar de situatie in het beheergebied van Wetterskip Fryslân te kunnen maken, is gebruik gemaakt van de kwik-analyses in 172 monsters uit de toplaag van het sediment (data van Wetterskip Fryslân; 1998-1999). In figuur 4.3 is een frequentieverdeling van deze 172 monsters opgenomen. Hierbij moet worden opgemerkt, dat deze op de niet gestandaardiseerde gehalten is gebaseerd, terwijl bovenstaande analyse van Imares voor gestandaardiseerde gehalten geldt. Tegelijkertijd wordt verwacht dat het verschil tussen beiden niet heel erg groot zal zijn (uitzonderingen daargelaten).

Uit deze verdeling wordt geconcludeerd dat het merendeel van de monsters (73%) een kwikgehalte <0,4 mg/kg kent. Bij deze gehalten is het risico op een overschrijding van de biotanorm klein. Tegelijkertijd blijkt ook dat voor kwik 5% van de monsters als Bbk-klasse B (>1,2 mg/kg) worden ingeschat. Voor dergelijke locaties kan worden aangenomen dat het kwikgehalte in Paling de biotanorm overschrijdt.



Figuur 4.3

Frequentieverdeling van de kwikgehalten (mg/kg; niet gestandaardiseerd) in 172 monsters van de toplaag van de waterbodem in 1998-1999.

RWZI's als mogelijke bron

In de periode van 2012 tot 2014 heeft Wetterskip Fryslân onderzoek gedaan naar de concentraties van een groot aantal verontreinigingen in het effluent van de RWZI's van Drachten, Franeker, Grou, Joure, Leeuwarden, Oosterwolde en Workum. In geen van deze 72 effluentmonsters is kwik boven de rapportagegrens van 0,05 µg/l aangetroffen.

Conclusie kwik

- Op basis van de huidige oppervlaktewater monitoring voldoet de chemische toestand voor kwik op de locaties 79 en 290 niet aan de normen. Dit betreft in beide gevallen een incidentele overschrijding van de MAC-MKN. In het effluent van een zevental RWZI's is kwik niet aangetroffen.
- Voor kwik speelt de KRW-biotanorm voor gehalten in organismen naar alle waarschijnlijkheid een grotere rol. De verwachting voor Wetterskip Fryslân is dat toetsing aan interne gehalten in bijv. vis tot een strenger oordeel zal leiden dan de huidige toetsing aan concentraties in oppervlaktewater. Dit is dan ook een aandachtspunt voor de komende planperiode. Aanbevolen wordt om hierbij een relatie te leggen met de kwikgehalten in de toplaag van de waterbodem, aangezien dit een belangrijke secundaire bron van kwik vormt.
- De recent afgeleide JG-MKN die hetzelfde beschermingsniveau nastreeft (doorvergiftiging) is zo laag (0,07 ng/l) dat hiermee geen betrouwbare toetsing kan worden uitgevoerd.

4.4 Irgarol

Cybutryne, beter bekend onder de handelsnaam Irgarol, is een biocide, een bestrijdingsmiddel dat niet in de landbouw gebruik wordt. Sinds het verbod op het gebruik van TBT als aangroei werend middel op (zee)schepen, worden alternatieve middelen gebruikt. Irgarol is zo'n alternatief. Naast dit gebruik in aangroeiwerende verf en coatings voor schepen, kan Irgarol buitenshuis ook op andere oppervlakten worden toegepast om de aangroei van algen te weren.

Irgarol is een van de 12 nieuwe prioritaire stoffen, die in 2013 door de EU zijn toegevoegd aan de bestaande lijst. De normen zijn vastgelegd in de EU richtlijn 2013/39. Voor zowel zoet als overig oppervlaktewater is de JG-MKN 0,0025 µg/l en de MAC-MKN 0,016 µg/l. Vanaf de laatste maanden van 2012 heeft Wetterskip Fryslân op 18 locaties in totaal 368 metingen op irgarol uitgevoerd. In 11 daarvan is irgarol aangetroffen in een concentratie tussen de 0,05 (gelijk aan de rapportagegrens) en 0,14 µg/l. Omdat de MAC-MKN kleiner is dan deze rapportagegrens betekent iedere vaststelling van irgarol ook een overschrijding van de MAC-MKN. Deze overschrijdingen zijn alleen in 2013 aangetroffen en wel in de locaties 10, 26, 33 en 117. Er is geen overschrijding van de JG-MKN omdat de berekende toetswaarde kleiner is dan de rapportagegrens. Overigens spelen deze normoverschrijdingen nog geen rol bij de formele toestandsbepaling. Voor de nieuwe prioritaire stoffen moet in 2018 een voorlopig monitoringsprogramma zijn opgesteld en pas daarna spelen de toetsingen ook formeel een rol in het eindoordeel.

Aangezien de rapportagegrens bij Wetterskip Fryslân groter is dan de MAC-MKN is een betrouwbare toetsing momenteel nog niet mogelijk. In de aanloop naar 2018 wordt Wetterskip dan ook aangeraden om in overleg met de laboratoria van andere waterschappen en Rijkswaterstaat te kijken naar de mogelijkheden om de gevoeligheid van haar analyse te vergroten. Rijkswaterstaat heeft in 2013 een analysemethode toegepast waarmee zij irgarol konden analyseren met een tien keer lagere rapportagegrens van 0,005 µg/l (Ecofide, 2015). Overigens is de toetsing aan de JG-MKN ook met deze lagere rapportagegrens nog steeds niet betrouwbaar. Ten slotte is het opvallend dat irgarol in 2013 op locaties 10 en 26 in totaal negen keer is vastgesteld terwijl er in 2014 geen meetbare irgarol concentraties zijn aangetroffen. Nadat de rapportagegrens is verlaagd, wordt Wetterskip Fryslân aangeraden om deze variatie tussen de jaren nader te onderzoeken.

RWZI's als mogelijke bron

In het onderzoek naar de microverontreinigingen in RWZI effluënten is irgarol geen enkele keer aangetroffen. Deze vormen daarmee geen bron van betekenis, hetgeen ook niet direct te verwachten was.

Conclusie Irgarol

- Er zijn in 2013 op vier locaties normoverschrijdingen voor irgarol vastgesteld, maar de huidige rapportagegrens is eigenlijk te hoog voor een betrouwbare normtoetsing. In RWZI-effluent is irgarol niet aangetroffen.
- Als een van de 12 nieuwe prioritaire stoffen spelen deze normoverschrijdingen voor irgarol nog geen rol in de formele toestandsbepaling. In 2018 dient een voorlopig monitoringsprogramma te zijn opgesteld. In de aanloop daar naar toe wordt Wetterskip Fryslân aangeraden om in overleg met de andere waterschapslaboratoria en Rijkswaterstaat te kijken naar de mogelijkheden om de huidige rapportagegrens te verlagen (dit overleg is ondertussen geïnitieerd).

4.5 Hexachloorbutadieen

Hexachloorbutadieen is een heldere, kleurloze vloeistof die vooral als oplosmiddel voor andere gechloreerde verbindingen wordt gebruikt. In 2013 zijn twee overschrijdingen van de JG-MKN vastgesteld en wel op de locaties 10 (Dokkumer Ee) en 140.

Normen en onderbouwing

Bij de herziening van de Europese normen voor prioritair stoffen (EN, 2013/39) is besloten om de JG-MKN te laten vervallen en de waterkwaliteit voor hexachloorbutadieen alleen nog aan de hand van de MAC-MKN en biotanorm te toetsen. Dit komt omdat er bij de JG-MKN geen rekening was gehouden met doorvergiftiging, waardoor een toetsing aan de JG-MKN een onterecht veilig oordeel zou kunnen opleveren.

In afwijking op deze Europese normstelling heeft Nederland besloten om gebruik te maken van de mogelijkheid uit de richtlijn prioritair stoffen om aanvullend op de voorgestelde biotanorm een norm voor water af te leiden, die hetzelfde beschermingsniveau biedt. Deze aanpak is ook verwoord in de huidige stroomgebieds-beheerplannen. Deze JG-MKN is in 2011 afgeleid door het RIVM (Moermond en Verbruggen, 2011) en bedraagt 0,00055 µg/l (resp. 0,55 ng/l).

Tijdens de vierjarige monitoring zijn er in totaal zo'n 650 analyses op hexachloorbutadieen uitgevoerd. In 12 daarvan (1,8%) is hexachloorbutadieen aangetroffen in een concentratie boven de rapportagegrens. In 2014 bedroeg deze grens 0,0001 µg/l, waarmee deze rapportagegrens net iets hoger is dan de JG-MKN. Voor de meeste jaren en locaties liggen alle hexachloorbutadieen concentraties onder de rapportagegrens, waardoor de JG-MKN niet getoetst kan worden. Ook bij een enkele waarneming ligt de berekende jaargemiddelde concentratie veelal onder de rapportagegrens. Hierdoor geeft Aquokit de kwaliteitscode 55 mee en wordt de toetsing niet uitgevoerd. Alleen in de Dokkumer Ee in 2013 is hexachloorbutadieen in drie van de twaalf analyses aangetroffen. Hierdoor is het jaargemiddelde groter dan de rapportagegrens en leidt deze tot een overschrijding van het JG-MKN met een factor 2 (jaargemiddelde=0,0012 µg/l; JG-MKN=0,00055 µg/l). In 2012 en 2014 is hexachloorbutadieen één respectievelijk geen enkele keer in de Dokkumer Ee aangetroffen en is er geen sprake van een normoverschrijding. Het eindoordeel wordt gebaseerd op de gemiddelde jaarconcentratie over 2012-2014 en zou daarmee onder de gemiddelde rapportagegrens van de drie meetjaren moeten liggen. Daarmee zou hexachloorbutadieen geen rol spelen in het eindoordeel over de chemische toestand op locatie 10.

Voor locatie 140 is het toetsresultaat formeel niet geldig omdat er slechts twee monsters zijn geanalyseerd. In dat geval is niet te beoordelen of de éénmalige vaststelling van hexachloorbutadieen in 2013 meer is dan een toevalligheid.

Gelet op de onzekerheid bij de gebruikte extrapolatie van een biotanorm naar een JG-MKN in water (Moermond en Verbruggen, 2011) is verificatie van de ernst van de geconstateerde normoverschrijding op locatie 10 aan de hand van analyses in biota aan te bevelen.

Conclusie Hexachloorbutadieen

- In 2013 zijn op twee locaties normoverschrijdingen voor hexachloorbutadieen vastgesteld. Tegelijkertijd ligt de rapportagegrens boven de JG-MKN, waardoor de normtoetsing onvoldoende betrouwbaar is. Op één van beide locaties is de normoverschrijding gebaseerd op twee monsters en daarmee formeel niet geldig.
- In het geval van een normoverschrijding in oppervlaktewater adviseert RIVM (Moermond en Verbruggen, 2011) een tweede stap in de beoordeling uit te voeren waarbij de biotanormen direct getoetst kunnen worden.

Specifiek verontreinigende stoffen

4.6 Kobalt

Kleine hoeveelheden kobalt komen van nature voor in allerlei rots- en steenformaties, grond, water alsmede planten en dieren. Kobalt wordt meestal gewonnen als bijproduct bij de winning van andere metalen als nikkel, zilver, ijzer, koper en lood. Het is een onderdeel van vitamine B12 en daarmee een essentieel element voor het lichaam. Het is bekend als kobaltblauw (pigment in verf, glas, tegels) en als radioactief kobalt, dat in ziekenhuizen wordt gebruikt voor het bestralen van tumoren. De grootste afnemers zijn echter staalfabrieken die kobalt toepassen in allerlei hoogwaardige metaal-legeringen. Daarnaast wordt kobalt veel toegepast als katalysator in de chemische en olie-industrie en in elektroden van batterijen.

In bronnenanalyses wordt gewezen op het belang van effluenten (Klein *et al.*, 2013). Daarnaast wordt kobalt als sporenelement aan kunstmest toegevoegd, maar ook via veevoer en dierlijke mest kan kobalt op het land terecht komen. Of de uitspoeling uit bodems naar oppervlaktewater significant is, is op dit moment nog niet bekend. In het oppervlaktewater is de biobeschikbaarheid van kobalt sterk afhankelijk van de hoeveelheid DOC. Lage concentraties zijn dan ook vaak gekoppeld aan lage DOC-concentraties. In Lobith is de gemiddelde opgeloste kobalt-concentratie 0,12 µg/l.

Voor kobalt is een JG-MKN van 0,2 µg/l en een MAC-MKN van 1,36 µg/l afgeleid. Deze waarden gelden voor de opgeloste kobalt concentraties, gemeten na filtratie van het oppervlaktewater over 0,45 µm. In het beheergebied van Wetterskip Fryslân wordt de MAC-MKN alleen overschreden in locatie 507 (tabel 4.8). De JG-MKN wordt daarentegen op vrijwel alle locaties en alle jaren overschreden. Alleen op de twee inlaatpunten bij Lemmer (127) en Stavoren (140; m.u.v. 2014) alsmede de Deelen (221), Nanneewijd (246), de Kleine Wielen (290) en het Pr. Margrietkanaal (106) liggen de kobalt concentraties onder de JG-MKN. De hoogste concentraties zijn aangetroffen in vaarten als de Nokvaart (79), Opsterlandse Compagnonsvaart (81), het polderkanaal bij Jordaan (982) als mede locatie 507 (Anjumerkolken) en polder Nes op Ameland (471). Ernstige overschrijdingen, waarbij de norm met meer dan een factor 5 wordt overschreden, zijn nergens waargenomen.

Zoals gezegd is bij beide inlaatpunten de gemiddelde kobalt concentratie duidelijk lager dan bij veel andere locaties (slechts 2 metingen/jaar, dus formeel geen correcte toetsing). Dit betekent dat lokale bronnen een rol spelen bij de geconstateerde normoverschrijdingen.

Tabel 4.8 Kobalt concentraties (JG-MKN en MAC-MKN; µg/l) op de verschillende locaties en jaren.

Grijze arcering indiceert dat er op die locatie en in dat jaar geen metingen zijn uitgevoerd.

Normen: JG-MKN = 0,2 µg/l; MAC-MKN = 1,36 µg/l. Rapportagegrens in 2014: 0,2 µg/l.

	< JG-MKN of MAC-MKN				<5*JG-MKN of MAC-MKN				≥5*JG-MKN of MAC-MKN			
Locatie	2011	2012	2013	2014	2011	2012	2013	2014	2011	2012	2013	2014
Meren												
75	0,33	0,33	0,28	0,28	0,60	0,55	0,48	0,42				
221	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10				
246	0,10	0,11	0,13	0,12	0,10	0,22	0,22	0,22				
290	0,18	0,21	0,22	0,14	0,50	0,45	0,50	0,28				
Sloot en rivier												
68	0,41	0,40	0,38	0,31	0,80	0,87	0,80	0,68				
471	0,84	0,65	0,61	0,61	1,40 ¹⁾	1,20	1,10	1,10				
Kanalen zonder scheepvaart												
79	0,39	0,57	0,42	0,39	0,70	1,50 ¹⁾	0,85	0,64				
414	0,32	0,35	0,35	0,30	0,60	0,60	0,64	0,56				
933	0,56			0,50	0,80			0,79				
982		0,83	0,68	0,58		1,60 ¹⁾	1,50 ¹⁾	1,3				
Kanalen met scheepvaart												
10	0,42	0,38	0,39	0,37	0,80	0,51	0,62	0,51				
26	0,51	0,40	0,38	0,40	0,80	0,59	0,61	0,55				
33	0,43	0,43	0,38	0,30	0,90	0,57	0,55	0,46				
38	0,45	0,55	0,53	0,37	0,80	0,81	1,00	0,50				
81	0,62	0,51	0,31	0,39	1,20	1,40 ¹⁾	0,50	0,81				
Andere locaties (waterakkoorden; inlaatpunten)												
117 (n=2)	0,30	0,35	0,28	0,30	0,30	0,36	0,46	0,34				
127 (n=2)	0,10	0,19	0,10	0,16	0,10	0,28	0,10	0,22				
129 (n=2)	0,25	0,47	0,36	0,37	0,40	0,70	0,62	0,54				
140 (n=2)	0,10	0,10	0,10	0,52	0,10	0,10	0,10	0,94				
70			0,51	0,56			0,98	0,89				
106			0,19	0,19			0,38	0,32				
507			0,74	0,93			1,80	2,30				

¹⁾ Is groter dan de norm van 1,36 µg/l, maar in Aquokit wordt automatisch gecorrigeerd voor de achtergrondconcentratie van 0,2 µg/l.

Normen en onderbouwing

De voor de komende planperiode geldende JG-MKN (0,2 µg/l) is gewijzigd ten opzichte van de vorige planperiode (0,089 µg/l), terwijl de MAC-MKN onveranderd 1,36 µg/l is gebleven. Deze wijziging heeft vooral te maken met de mogelijkheden om te corrigeren voor de achtergrondconcentratie.

Voor kobalt zijn de normen oorspronkelijk afgeleid door Van Vlaardingen en Verbruggen (2009). Voor het ecosysteem leidden zij een $MTT_{eco,water}^{16}$ af van 0,5 µg/l. Door deze waarde op te tellen bij een achtergrondconcentratie van 0,19 µg/l kwamen Van Vlaardingen en Verbruggen uit op een $MTR_{eco,water}$ van 0,69 µg/l. De oude JG-MKN norm van 0,089 was dan ook niet gebaseerd op ecologische effecten maar op humane consumptie risico's. Het $MTR_{humanaan}$ van 1,4 µg.kg_{bw}⁻¹.d⁻¹ is hiertoe omgerekend in een $MTR_{hh food}$ van 85 µg.kg_{fd}⁻¹; hetgeen via accumulatiefactoren uit veldstudies werd omgerekend in de genoemde concentratie voor kobalt in oppervlaktewater van 0,089. De achtergrondconcentratie voor kobalt is door Osté (2013) opnieuw afgeleid (0,14 µg/l), maar in het beleidsmatige vervolgtraject is besloten om de oude achtergrondconcentratie van 0,2 µg/l uit de NW4 te blijven hanteren (www.helpdeskwater.nl).

Omdat een JG-MKN niet kleiner kan zijn dan de achtergrondconcentratie is vervolgens besloten om de JG-MKN voor kobalt gelijk te stellen aan de achtergrondconcentratie van 0,2 µg/l. Dit betekent dat er in oppervlaktewater waarin de JG-MKN norm voor kobalt wordt overschreden primair gekeken moet worden naar de risico's bij de humane consumptie van vis of schelpdieren. Bij concentraties boven de 0,69 kunnen ook ecologische risico's een rol spelen. Ook de MAC-MKN norm van 1,36 µg/l is op ecologische risico's gebaseerd.

Doordat de JG-MKN is gebaseerd op de achtergrondconcentratie, kan deze norm niet nogmaals voor de achtergrondconcentratie worden gecorrigeerd. Deze correctie is wel toegestaan voor de MAC-MKN omdat deze op laboratorium studies is gebaseerd. In de toetsingen door Aquokit worden de maximale concentraties daarom getoetst aan 1,56 (1,36 + 0,2) µg/l.

Aandachtspunten voor komende planperiode

Zoals hierboven toegelicht is de JG-MKN norm gebaseerd op een samenspel tussen humane consumptierisico's en de achtergrondconcentratie. Dit betekent dat de risico's van een normoverschrijding in waterlichamen waar geen consumptie van schelpdieren of vis zal plaatsvinden lager is. In die gevallen zou men voor het afwegen van eventuele aanvullende maatregelen ook kunnen toetsen aan het $MTR_{eco,water}$ van 0,69 µg/l, een waarde die op slechts drie locaties in het beheergebied van Wetterskip Fryslân wordt overschreden (locaties 471, 507 en 982). Alvorens over concrete maatregelen kan worden besloten, dient echter meer inzicht verkregen te worden in de oorzaken en ernst van de huidige overschrijdingen. Hiertoe is een aanzet gegeven door te kijken naar de beschikbaarheid van kobalt, naar seizoensvariaties en naar RWZI's als mogelijke bron.

Beschikbaarheid van kobalt in het beheergebied van Wetterskip Fryslân

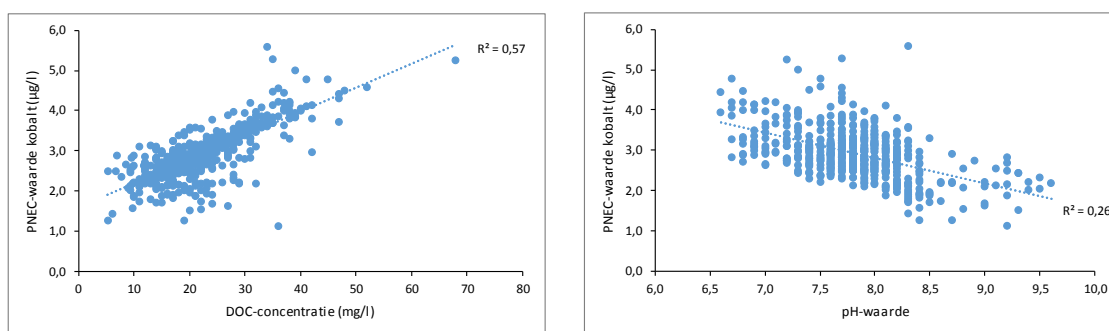
Zoals gezegd spelen bioaccumulatiefactoren een belangrijke rol in de normstelling voor kobalt. Deze factoren kennen enkele onzekerheden, zoals toegelicht in Van Vlaardingen en Verbruggen (2009). Ook concluderen zij dat *"het aanbeveling verdient om na te gaan op welke wijze (welke veiligheidsfactoren) de humane risicolimieten zijn afgeleid (TDI, $MTR_{humanaan}$ of vergelijkbaar) die zijn gebruikt om het $MTR_{hh food}$ te berekenen"*.

De huidige norm is daarmee gebaseerd op de meest actuele gegevens en risicomodellen, maar tegelijkertijd is een verificatie voor de Nederlandse situatie nog niet uitgevoerd. Alvorens tot maatregelen over te gaan wordt Wetterskip Fryslân daarom aanbevolen om in ieder geval te verifiëren of de kobalt concentraties in de eetbare delen van enkele representatieve organismen (waarschijnlijk vooral enkele vissoorten) het $MTR_{hh food}$ (in µg/kg vers gewicht) inderdaad overschrijden én of zo'n overschrijding dan is gerelateerd aan de gemiddelde kobalt concentratie in het oppervlaktewater. Zo'n simultane analyse van de kobalt concentraties in het water levert de mogelijkheid om een lokale BAF-waarde te berekenen, die vervolgens kan worden vergeleken met de waarden zoals die in de normstelling zijn gebruikt. Overigens kent dit onderzoek een bredere relevantie voor meerdere waterbeheerders in Nederland, aangezien de kobalt concentraties op veel locaties de JG-MKN norm overschrijden. Daarnaast speelt onderzoek naar biotannormen ook bij andere stoffen een rol (zie bijv. Pak's [§4.1] of de nieuwe prioritaire stoffen [Ecofide, 2015]).

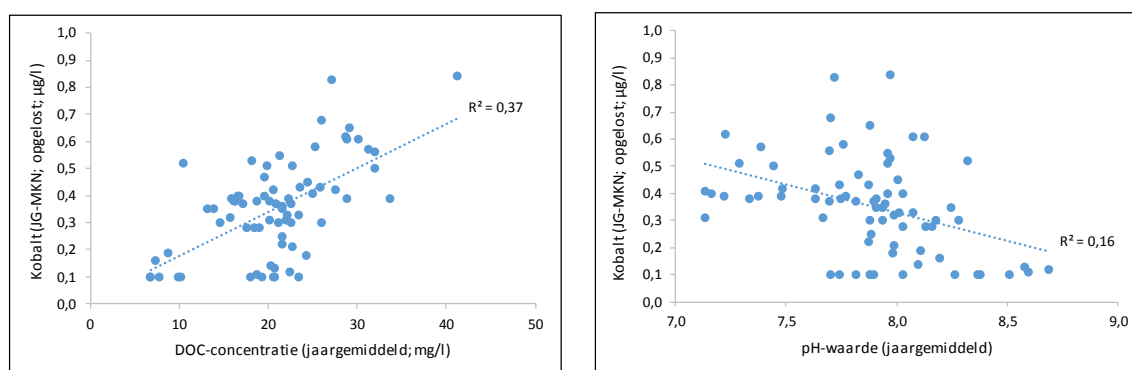
In het algemeen worden bioaccumulatiefactoren sterk beïnvloed door lokale waterkwaliteitsparameters. Voor koper, zink en nikkel heeft onderzoek naar de relaties met waterkwaliteitsparameters zoals pH en DOC er inmiddels toe geleid dat voor deze metalen een tweedelijns toetsing op biobeschikbaarheid kan worden

¹⁶ MTT = Maximaal Toelaatbare Toevoeging

uitgevoerd. Ook voor kobalt zijn de eerste, vergelijkbare publicaties beschikbaar. Deze kennis is door onderzoekers van de Oregon State University (Dr. Stubblefield) ondertussen gebundeld in een mathematisch model, die de lokale PNEC-waarde (overeenkomstig met het model PNECpro voor Cu, Ni, Zn) schat als functie van allerlei waterkwaliteitsparameters. Hierbij zijn de pH en de DOC-concentratie de belangrijkste. Een publicatie hierover is in concept gereed (mond. mededeling Dr. Stubblefield), maar ondertussen is deze onderzoeksgroep bereid geweest om de kobalt concentraties voor de jaren 2011-2013 alvast eens door te rekenen. De resultaten zijn opgenomen in figuur 4.4 en laten stijgende PNEC-waarden zien bij oplopende DOC-concentraties, terwijl er een negatieve relatie met de pH bestaat (hierin verschilt kobalt van metalen als koper en zink). Aangezien de DOC-concentraties in het beheergebied van Wetterskip Fryslân aan de hoge kant zijn (in het IJsselmeer is de gemiddelde DOC-concentratie bijv. 5-15 mg/l; zie figuur 4.12), duiden deze resultaten op een gemiddeld lagere biobeschikbaarheid van kobalt. Dit zou een lagere bioaccumulatiefactor betekenen, waardoor de risico's van de huidige normoverschrijdingen (veelal een factor 2 a 3) kleiner of wellicht zelfs afwezig kunnen zijn.

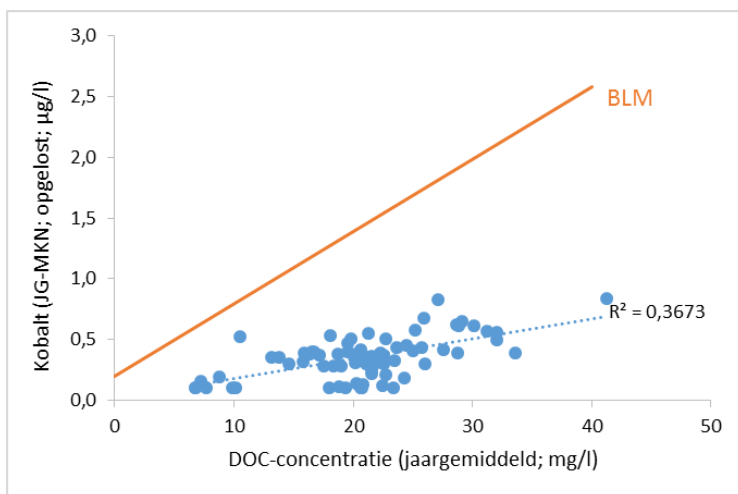


Figuur 4.4 De berekende PNEC-waarde (µg/l) als afhankelijke van zowel de pH en de DOC-concentratie over de jaren 2011-2013. Berekeningen zijn uitgevoerd door de Oregon State University.



Figuur 4.5 Relaties tussen de jaargemiddelde pH resp. DOC-concentratie en de opgeloste kobalt concentratie (µg/l).

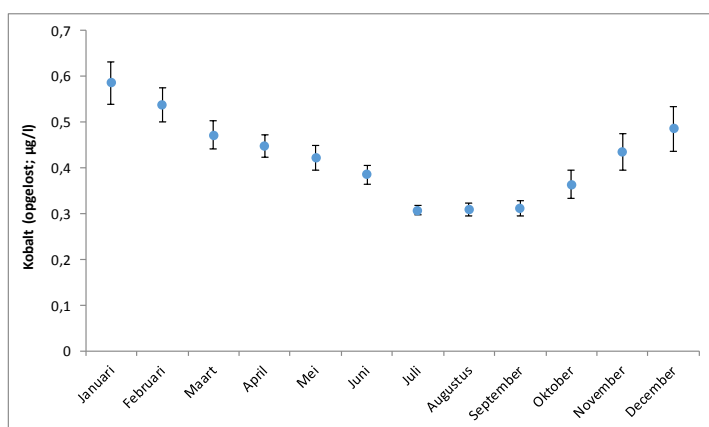
Vervolgens kunnen de praktijkmetingen (figuur 4.5) vergeleken worden met de schattingen van het (concept) PNEC-model uit Amerika. Hiertoe is de lineaire regressie tussen de DOC-concentratie en de berekende PNEC-waarde (figuur 4.4) met de data van figuur 4.5 gecombineerd, startend bij de achtergrondconcentratie van 0,2 µg/l bij een DOC-concentratie van 0 (zie figuur 4.6). Deze figuur komt goed overeen met de eerder gerapporteerde figuren voor koper en zink (Ecofide, 2014), aangezien voor alle drie de metalen de geschatte relatie met DOC veel sterker is dan de vastgestelde relatie uit de praktijkmetingen. Net zoals voor koper en zink betekent dit dat ook voor kobalt geconcludeerd mag worden dat de hogere concentraties kunnen worden toegeschreven aan hogere DOC-concentraties. Bij verificatie middels metingen in biota mag men dan verwachten dat ook op locaties waar de JG-MKN wordt overschreven de normwaarde voor biota (waar de JG-MKN op is gebaseerd) niet wordt overschreden. In feite zou dit suggereren dat men het beste aan een DOC-afhankelijke achtergrondconcentratie kan toetsen.



Figuur 4.6

Relatie tussen de jaargemiddelde DOC (mg/l) en de kobalt concentraties (opgelost; µg/l) voor Wetterskip Fryslân. Daarnaast is ook de geschatte lineaire regressie tussen de DOC-concentratie en de PNEC uit het Amerikaanse concept PNEC-model opgenomen met als afsnede de achtergrondconcentratie van 0,2 µg/l.

Naast dit effect van DOC voorspelt het PNEC-model ook een effect van de pH. In het beheergebied van Wetterskip Fryslân is de gemiddelde pH in de zomermaanden 7,9 – 8,0 terwijl die in de wintermaanden (dec-feb) rond de 7,5 – 7,6 schommelt. Het PNEC-model voorspelt dat een pH verschil van 0,3 a 0,4 eenheid zal leiden tot een daling in de biobeschikbare kobalt concentraties van 0,2 – 0,25 µg/l. Deze verwachting komt overeen met de gemiddelde kobalt concentraties in de verschillende maanden (figuur 4.7), waaruit blijkt dat de gemiddelde kobalt concentratie van alle locaties in de maanden juli tot september met 0,31 bijna de helft lager ligt dan de 0,54 µg/l over de maanden december-februari. Overigens moet men in dergelijke analyses ook rekening houden met andere factoren, zoals de mate waarin IJsselmeerwater wordt aangevoerd, aangezien ook dit tot gemiddeld lagere kobalt concentraties zal leiden.



Figuur 4.7 Relaties tussen de maand van monsternamen en de kobalt concentratie.

RWZI's als mogelijke bron

Van 2012 tot 2014 heeft Wetterskip Fryslân op zeven RWZI's onderzoek gedaan naar de concentraties van een groot aantal verontreinigingen waaronder kobalt. In 72 verschillende effluentmonsters zijn telkens zowel de opgeloste als de totaal kobalt concentraties vastgesteld. Het percentage opgelost kobalt varieert tussen de 67 en 111% en is gemiddeld 96,0 (de 111% is theoretisch gezien natuurlijk niet mogelijk, maar geeft de invloed van meetvariatie aan). Dit percentage ligt gemiddeld 10% hoger dan in oppervlaktewater (data van alle locaties en alle jaren geeft een gemiddelde van 85%).

De resultaten van de RWZI-analyses zijn opgenomen in tabel 4.9 en laten zien dat de kobalt concentraties in de RWZI-effluenten van Franeker en Joure duidelijk hoger liggen dan in de andere vijf onderzochte RWZI's. Bij deze twee RWZI's wordt de JG-MKN met een meer dan een factor 10 overschreden. Ook in het RWZI effluent van Workum liggen de kobalt concentraties hoger dan in de andere RWZI's maar het verschil is kleiner. Bij de overige

RWZI's varieert de opgeloste kobalt concentratie tussen de 0,18 en 0,63 µg/l, die daarmee redelijk overeenkomen met het gemiddelde beeld van de onderzochte oppervlaktewater locaties (tabel 4.8). In hoeverre deze verschillen tussen de RWZI's zijn gecorreleerd aan verschillen in de DOC-concentraties is onbekend omdat het DOC in het effluent niet is geanalyseerd.

Tabel 4.9 Overzicht van de kobalt concentraties in zeven RWZI-effluenten (gemiddelde van 4 analyses per jaar; µg/l).

Normen: JG-MKN = 0,2 µg/l; MAC-MKN = 1,36 µg/l. Rapportagegrens in 2014: 0,2 µg/l.

RWZI	JG-MKN			MAC-MKN		
	2012	2013	2014	2012	2013	2014
Drachten	0,63			0,75		
Franeker		2,4	2,4		4,6	4,6
Grou	0,30	0,25	0,18	0,4	0,32	0,25
Joure	2,6	2,6	2,6	2,9	3,1	3,4
Leeuwarden	0,45	0,40	0,36	0,61	0,47	0,4
Oosterwolde	0,34	0,36	0,24	0,39	0,49	0,34
Workum	0,85	0,82	1,2	1,2	1,0	1,7

Conclusie Kobalt

- In het beheergebied van Wetterskip Fryslân wordt de JG-MKN norm voor kobalt op vrijwel alle locaties overschreden. Bij beide inlaatpunten is de gemiddelde kobalt concentratie duidelijk lager en voldoet aan de JG-MKN.
- In vier van de zeven onderzochte RWZI's komt de kobalt concentratie redelijk overeen met het gemiddelde beeld voor oppervlaktewater (0,2-0,6 µg/l). In de RWZI's van Joure en Franeker liggen de kobalt concentraties echter duidelijk hoger. Met een kobalt concentratie die de JG-MKN norm meer dan 10* overschrijdt kunnen beide RWZI's een betekenisvolle bron van kobalt vormen. Waar deze verschillen tussen de RWZI's door worden veroorzaakt is onbekend.
- De kobalt concentraties in oppervlaktewater zijn sterk gecorreleerd aan de pH en vooral DOC-concentraties. Bij verificatie middels metingen in biota mag men dan verwachten dat ook op locaties waar de JG-MKN wordt overschreven de normwaarde voor biota (waar de JG-MKN op is gebaseerd) niet wordt overschreden. In feite suggereren de analyses dat men een DOC-afhankelijke achtergrondconcentratie zou moeten hanteren bij het toetsen van de normen (NB. De huidige JG-MKN is gelijk aan de landelijke achtergrondconcentratie). Wetterskip Fryslân wordt aangeraden om deze discussie landelijk te voeren.

4.7 Ammonium

Overschrijdingen van de norm voor ammonium zijn in alle vier de onderzoeksjaren veelvuldig aangetroffen. Dit betrof 18 overschrijdingen van de JG-MKN en 55 overschrijdingen van de MAC-MKN. Dit aantal overschrijdingen is overigens gebaseerd op meer locaties (42) dan de 22 locaties waar de andere specifiek verontreinigende en prioritaire stoffen zijn geanalyseerd. Om het beeld over ammonium zo compleet mogelijk te krijgen zijn ook de gegevens van deze extra locaties geanalyseerd en getoetst. Ze spelen echter geen rol in het eindoordeel over de chemische toestand.

De normen voor ammonium zijn gespecificeerd als een gemiddelde (JG-MKN) of maximale (MAC-MKN) ammonium concentratie bij een pH van 7,7 en een temperatuur van 15°C, terwijl de metingen bij andere pH-waarden en temperaturen worden verricht. In tabel 4.10 zijn daarom de berekende toetswaarden opgenomen waardoor de verschillende locaties en jaren eenvoudig met elkaar vergeleken kunnen worden.

Uit deze tabel blijkt dat de normen voor ammonium ook worden overschreden in het oppervlaktewater van de twee inlaatpunten bij Stavoren (140) en Lemmer (127). In beide gevallen betreft het overschrijdingen die qua hoogte redelijk overeenkomen met het gemiddelde beeld op veel andere locaties in het beheergebied van Wetterskip Fryslân. Naast aandacht voor de invloed van lokale bronnen zal er daarom ook aandacht moeten uitgaan naar de ammonium concentraties in het inlaatwater.

Tabel 4.10 Overzicht van de ammonium concentraties (mg NH₄-N+NH₃-N/l omgerekend naar de waarde bij een pH van 7,7 en een temperatuur van 15°C) op de verschillende locaties over de jaren. Zowel de JG-MKN als de MAC-MKN zijn opgenomen en getoetst aan de norm van 0,304 en 0,608 mg N/l respectievelijk.

Grijze arcering indiceert dat er op die locatie en in dat jaar geen metingen zijn uitgevoerd.

	< JG-MKN of MAC-MKN				<5*JG-MKN of MAC-MKN				≥5*JG-MKN of MAC-MKN			
Locatie	JG-MKN berekend; mg/l				MAC-MKN berekend; mg/l							
	2011	2012	2013	2014	2011	2012	2013	2014				
3	0,202	0,121	0,137	0,214	0,708	0,435	0,390	0,511				
6			0,212	0,457			0,587	2,693				
10	0,226	0,269	0,466	0,417	0,770	1,138	3,545	1,354				
24	0,090	0,079	0,133		0,246	0,414	0,739					
26	0,421	0,271	0,245	0,386	1,657	1,224	0,605	1,690				
33	0,235	0,203	0,224	0,187	0,948	0,402	0,783	0,878				
38	0,294	0,226	0,254	0,133	0,682	0,771	0,819	0,340				
45	0,228	0,241	0,296		0,678	1,225	1,278					
48	0,084	0,085	0,074		0,213	0,331	0,168					
51	0,381	0,112	0,074		3,166	0,359	0,165					
65	0,138	0,047	0,060		0,733	0,248	0,141					
68	0,057	0,046	0,052	0,033	0,434	0,149	0,117	0,076				
70			0,201	0,233			0,702	0,481				
75	0,120	0,111	0,080	0,151	0,507	0,271	0,270	0,400				
79	0,467	0,430	0,438	0,277	1,443	1,042	0,958	0,847				
81	0,096	0,167	2,247	0,178	0,444	0,576	28,067 ¹⁾	0,478				
84	0,092	0,064	0,131		0,414	0,130	0,668					
85	0,118	0,155	0,080		0,362	0,382	0,145					
97	0,063	0,027	0,057		0,307	0,165	0,382					
99	0,109	0,053	0,099		0,459	0,106	0,241					
106			0,099	0,189			0,295	0,441				
117	0,095	0,134	0,102	0,081	0,594	0,383	0,353	0,174				
119			0,077				0,228					
121			0,108	0,167			0,220	0,333				
127	0,264	0,229	0,187	0,482	1,059	0,657	0,607	0,949				
129	0,139	0,094	0,158	0,112	0,452	0,275	0,602	0,351				
140	0,238	0,256	0,111	0,140	0,978	1,218	0,439	0,311				
144			0,538				1,501					
221	0,095	0,182	0,174	0,090	0,228	0,771	0,959	0,353				
246	0,304	0,177	0,250	<rg ²	1,687	0,475	0,731	3,778				
290	0,091	0,081	0,037	0,072	0,608	0,239	0,164	0,233				
293	0,223	0,190	0,163		0,685	0,608	0,392					
414	0,384	0,297	0,280	0,417	2,721	1,185	1,157	1,319				
465	0,087	0,053	0,039		0,497	0,455	0,179					
471	0,282	0,158	0,200	0,234	0,819	0,508	0,603	1,075				
477	0,075	0,083	0,085		0,273	0,177	0,235					
507			0,157	0,224			0,862	1,363				
594			0,178				0,793					
596	0,063	0,057	0,083		0,145	0,227	0,248					
823			0,242				0,959					
933	0,325	0,382		0,396	2,668	1,632		2,108				
982	0,350	0,113	0,111	0,184	0,888	0,333	0,440	0,708				

¹⁾ Dit betreft de meting op 9-4-2013 met een, voor locatie 81, relatief hoge ammonium concentratie (1,6 mg NH₄-N/l) en vooral een zeer hoge pH-waarde van 9,3 (bijna 2 eenheden hoger dan de gemiddelde pH van 7,4 op locatie 81). Zie ook bijlage 2.

²⁾ waarde < rapportagegrens & > norm

Omdat het oppervlaktewater momenteel niet aan de doelen voor ammonium voldoet en het Wetterskip Fryslân daarom moet nagaan welke (aanvullende) maatregelen er eventueel genomen kunnen worden, zijn de resultaten hieronder nader bestudeerd. Overigens is het hierbij van belang om op te merken dat uit interne analyses van het Wetterskip blijkt dat de ammonium/ammoniak concentraties al een dalende trend vertonen.

Normen en onderbouwing

De norm voor ammonium is gebaseerd op de toxiciteit van ammoniak (NH_3). De normafleiding is beschreven in een ICBR rapport (ICBR, 2009). De richtwaarde voor de jaargemiddelde norm (0,005 mg NH_3 /l cq. 0,0041 mg $\text{NH}_3\text{-N}$ /l) is gebaseerd op beschikbare NOEC-waarden¹⁷ met een veiligheidsfactor van 10. De NOEC-waarden zijn gebaseerd op diverse visstudies, waardoor bekend is dat vissen (en zeker het net uitgekomen broed) zeer gevoelig op ammoniak reageren. Bovendien bestaat het vermoeden dat schelpdieren nog gevoeliger reageren op ammoniak dan vissen (ICBR, 2009 en referenties daarin). Helaas zijn er voor deze groep organismen geen geschikte NOEC-waarden beschikbaar. Vandaar de extra veiligheidsfactor van 10.

De MAC-MKN is gebaseerd op acute visstudies met de zalm, die LC_{50} -waarden lieten zien van 0,1 - 0,2 mg NH_3 /l bij een blootstelling gedurende 24 uur. Een LC_{50} -waarde is de concentratie waarbij 50% van de blootgestelde dieren tijdens de test dood gaat. Omdat de zalm weer in het Rijngebied moet worden geïntroduceerd, is men bij de normstelling uitgegaan van een maximaal toegestane concentratie van 0,1 mg/l ammoniak (NH_3). Mede gelet op de korte blootsteldingsduur van 24 uur, is er een extra veiligheidsfactor van 10 gehanteerd waardoor de MAC-MKN op 0,01 mg NH_3 /l ligt c.q. 0,0082 mg $\text{NH}_3\text{-N}$ /l.

De norm kent daarmee een degelijke onderbouwing uit meerdere visstudies die allemaal aangeven dat vissen erg gevoelig zijn voor ammoniak. Ook de omrekening van deze norm naar een afgeleide norm voor ammonium (NH_4^+) bij verschillende pH en temperatuur waarden kent weinig onzekerheden. De geregelde overschrijding van de MAC-MKN betekent dat Wetterskip Fryslân serieus rekening moet houden met negatieve ecologische effecten op (vooral) de vispopulaties. Overigens zal het in de praktijk lastig zijn om deze verwachte ecologische effecten ook daadwerkelijk aan te tonen. Dit komt enerzijds door de complexiteit van visstudies en hun afhankelijkheid van tal van andere ecologische parameters, maar ook doordat de overschrijdingen van de JGM en MAC-MKN niet altijd gedurende een langere, aaneengesloten periode optreden.

Aandachtspunten voor komende planperiode

Ter onderbouwing van eventueel nog te nemen aanvullende maatregelen, is hieronder in meer detail ingegaan op de oorzaken en ernst van de huidige overschrijdingen. Hierbij is vooral aandacht besteed aan seizoenseffecten.

Relaties tussen ammonium, pH, temperatuur en seizoenen

Uit de toetsresultaten valt op dat er zelfs bij een ammonium-meting¹⁸ op de rapportagegrens van 0,03 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ een overschrijding van de MAC-MKN kan optreden! Dit gebeurt weliswaar niet vaak en is ook niet de hoogste waarde van die locatie, maar het blijft even goed opmerkelijk. De situatie treedt bijvoorbeeld op bij locatie 246 op 30-7-2013 als gevolg van een zeer hoge pH-waarde van 9,6 (zie ook bijlage 2). Overigens zal bij dergelijk hoge pH-waarden niet alleen ammoniak giftig worden, maar kan er ook een direct effect van de pH zelf ontstaan. Voor het KRW-watertype M14, waar locatie 246 toe behoort, wordt een pH van 9,6 als "slecht" beoordeeld.

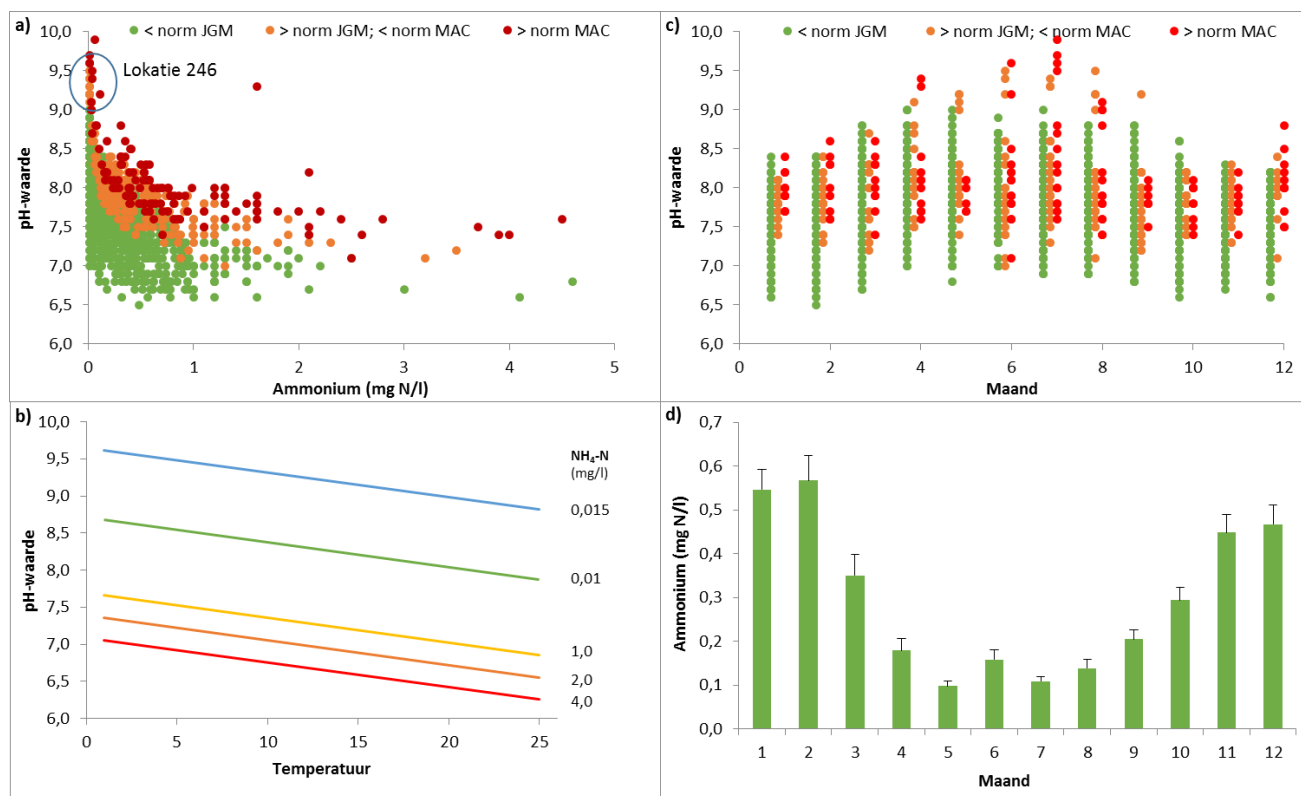
De verbanden tussen ammonium, ammoniak, pH en temperatuur zijn in figuur 4.8 nader toegelicht.

In figuur 4.8a is het verband tussen de gemeten ammonium concentratie en de pH-waarde geïllustreerd. Ammonium werd in totaal op 42 locaties geanalyseerd (zie tabel 4.10). De berekeningen zijn met alle beschikbare analyses uitgevoerd. Op basis van de berekende NH_3 concentratie zijn deze 2085 metingen vervolgens in drie categorieën opgedeeld, waarbij de grenswaarden gelijk zijn gesteld aan de JG-MKN van 0,005 mg NH_3 /l en de MAC-MKN van 0,01 mg NH_3 /l. Figuur 4.8a laat hierbij zien dat de metingen met een normoverschrijding qua pH en ammonium in dezelfde range vallen als de metingen die wél aan de norm voldoen. Als echter bij één ammonium-concentratie wordt gekeken dan treden (logischerwijs) de overschrijdingen op bij de hogere pH-waarden. Locaties met een normoverschrijding laten zich dus niet herkennen in duidelijk hogere ammonium concentraties of gemiddeld hogere pH-waarden. Het is de combinatie tussen beide die de overschrijdingen stuurt.

¹⁷ NOEC=No Observed Effect Concentration, c.q. de hoogste testconcentratie waarbij nog geen significant effect is vastgesteld.

¹⁸ Bij het meten van ammonium wordt altijd de som van ammonium en ammoniak bepaald.

Om dit te illustreren zijn in figuur 4.8b zogenaamde kritische waarden aangegeven. Iedere lijn geldt voor een bepaalde concentratie ammonium ($\text{NH}_4\text{-N}$; mg/l) en vervolgens is uitgerekend bij welke combinatie van pH en temperatuur deze ammonium concentratie tot een overschrijding van de JG-MKN zal leiden. Zouden de werkelijke data in deze figuur worden opgenomen dan leiden alle metingen boven de lijn tot een normoverschrijding en alle punten onder de lijn niet. Dit is echter niet geïllustreerd omdat de berekeningen op dezelfde manier zijn uitgevoerd en deze illustratie dus een cirkel redenering betreft.



Figuur 4.8 Relaties tussen de ammonium concentratie, pH, temperatuur, maanden en overschrijdingen van de JG-MKN of MAC-MKN norm. Zie tekst voor nadere uitleg.

Vervolgens is gekeken naar seizoenseffecten in de pH (figuur 4.8c). Zoals verwacht laat de spreiding per maand zien dat de pH-waarden in de zomermaanden gemiddeld genomen hoger zijn, waarschijnlijk (deels) als een gevolg van de fytoplankton groei. Bij eenzelfde ammonium concentratie zou dit betekenen dat de meeste overschrijdingen in de zomermaanden plaatsvinden. Dit blijkt bijvoorbeeld zeer sterk het geval te zijn op locatie 246, die in de zomer hele hoge pH-waarden kent en lage ammonium concentraties. Gemiddeld genomen is het percentage metingen met een normoverschrijding over de maanden echter opvallend constant: 10-15% van de metingen overschrijdt de JG-MKN maar is kleiner dan de MAC-MKN en 4-8% van de metingen overschrijdt de MAC-MKN.

De reden hiervoor is een tegengesteld seizoenseffect in de ammonium concentratie (figuur 4.8d) met significant hogere concentraties in de wintermaanden. Deze hogere concentraties in combinatie met een lagere pH leiden tot evenveel overschrijdingen als de lagere concentraties bij de hogere pH in de zomermaanden (het effect van de temperatuur is relatief beperkt; zie figuur 4.8b).

De reden van het seizoenseffect in de ammonium concentraties is niet verder bestudeerd. De belangrijkste bronnen van ammonium zijn meestal de RWZI-effluenten en de uit- en afspoeling van bodem. Hierdoor kunnen meerdere factoren een rol spelen bij de waargenomen verschillen tussen de seizoenen. Voor RWZI's geldt bijvoorbeeld dat de stikstofverwijdering in de zomermaanden door de hogere temperatuur vaak beter verloopt dan in de wintermaanden. Ook kan er een seizoenseffect ontstaan doordat de hoeveelheid ingelaten water uit het

IJsselmeer tussen de maanden verschilt. Ten slotte is het waarschijnlijk dat dit grote verschil (factor 5-6) ook wordt beïnvloedt door het regenwater dat oppervlakkig uit- en afspoelt (cq. drainagewater) en daarbij meststoffen mee kan voeren. Dit blijkt ook uit de meetdata van het Wetterskip over een langere periode (mond. mededeling opdrachtgever).

Zowel de hoge pH-waarden in de zomer als de hoge ammonium-concentraties in de winter zijn een direct gevolg van de nutriënten belasting van het oppervlaktewater. De dalende trend in de ammoniak concentraties (mondelinge mededeling Wetterskip) illustreren dat het nutriëntenbeleid van de afgelopen decennia zijn vruchten begint af te werpen. De nog steeds veelvuldig optredende overschrijdingen van de ammonium normen illustreren echter ook dat blijvende aandacht en wellicht verdere aanscherping nodig zal zijn om normoverschrijdingen in de toekomst te voorkomen.

Conclusie Ammonium

- De normen voor ammonium worden frequent (maar niet altijd langdurig) overschreden. Dit betreft vooral de MAC-MKN en in mindere mate de JG-MKN. Dit betekent dat een tijdelijk samenspel van én de ammonium concentratie én de pH én de temperatuur tot een risicovolle situatie kan leiden, waarbij de ammoniak-concentratie zo toeneemt dat negatieve effecten op vissen verwacht kunnen worden.
- Overschrijdingen van de MAC-MKN in de zomerperiode lijken vooral gestuurd te worden door de gemiddeld hogere pH-waarden. Deze zijn waarschijnlijk deels een gevolg van algenbloei en maatregelen om de P-belasting te verlagen hebben op die manier ook een positief effect voor ammonium.
- Overschrijdingen van de MAC-MKN in de winterperiode zijn vooral een gevolg van de ammoniumconcentraties, die in deze maanden een factor 5-6 hoger liggen dan in de zomer. Dit zal waarschijnlijk (deels) een gevolg zijn van de hogere uit- en afspoeling via drainagewater en ander oppervlakkig afspoelend regenwater.
- Continuering en wellicht aanscherping van het nutriëntenbeleid lijkt nodig om normoverschrijdingen in de toekomst te verminderen. Dit geldt niet alleen voor N maar ook voor P, aangezien te hoge P-concentraties kunnen leiden tot een algenbloei en daarmee tot een verhoging van de pH-waarden. Overigens dient men ook aandacht te besteden aan de situatie bovenstrooms, aangezien normoverschrijdingen ook zijn aangetroffen bij beide inlaatpunten bij Lemmer en Stavoren.

4.8 Arseen

Hoewel arseenverbindingen al in mijnen werden gewonnen door de oude Chinezen, Grieken en Egyptenaren, denkt men dat arseen als element voor het eerst werd geïdentificeerd in 1250 door Albertus Magnus, een Duitse alchemist. Van nature komt arseen voor in mineralen als arseenpyriet (FeAsS), realgar (AsS) en orpiment (As_2S_3) en kan door verhitting gewonnen worden. Ook de lokaal hoge concentraties arseen in het Nederlandse grondwater hebben zeer waarschijnlijk een natuurlijke oorzaak (Spijker, 2008), waarbij twee mechanismen een rol kunnen spelen. Het ene mechanisme is gerelateerd aan het verdwijnen (oxidatie) van pyrietmineralen uit het veen. Het andere mechanisme is gerelateerd aan ijzeroxidemineralen in de bodem. Ook deze kunnen van nature hoge concentraties arseen bevatten, die bij het oplossen weer vrijkomen.

Arseen is een van de meest giftige elementen. Zo wordt arseen gebruikt voor de productie van rattengif en enkele insecticiden. Maar de lokaal optredende hoge concentraties arseen in grondwater leiden op meerdere plekken in de wereld (bijv. Bangladesh) ook tot humane risico's bij het gebruik als bron voor drinkwater of irrigatie water voor de rijstcultuur.

Voor arseen is een JG-MKN van $0,5 \mu\text{g/l}$ en een MAC-MKN van $8 \mu\text{g/l}$ afgeleid. Deze waarden gelden voor de opgeloste arseen concentraties, gemeten na filtratie van het oppervlaktewater over $0,45 \mu\text{m}$ en mogen in beide gevallen voor de achtergrondconcentratie gecorrigeerd worden (deze bedraagt $0,8 \mu\text{g/l}$). Uit de uitgevoerde toetsingen blijkt dat zowel de JG-MKN als de MAC-MKN op meerdere locaties worden overschreden (tabel 4.11). Deze overschrijdingen zijn hieronder nader beschouwd en betreffen vooral locaties in het noordwesten van Friesland, zoals de polder Nes op Ameland (471), de Dokkumer Ee (10), het gemaal Zwarte Haan (414) of het Harinxmakanaal (26).

Bij de twee inlaatpunten van Wetterskip Fryslân bij Stavoren (140) en Lemmer (127) zijn geen overschrijdingen geconstateerd. Dit betekent dat een lokale bron een rol speelt bij het tot stand komen van de normoverschrijdingen.

Tabel 4.11 Arseen concentraties (JG-MKN en MAC-MKN; µg/l) op de verschillende locaties en jaren.
Grijze arcering indiceert dat er op die locatie en in dat jaar geen metingen zijn uitgevoerd.
Normen: JG-MKN = 0,5 µg/l; MAC-MKN = 8 µg/l. Rapportagegrens in 2014: 0,5 µg/l.

	 < JG of MAC-MKN				 <5* JG of MAC-MKN				 ≥5* JG of MAC-MKN				 Niet toetsbaar			
Locatie	2011	2012	2013	2014	2011	2012	2013	2014	2011	2012	2013	2014	2011	2012	2013	2014
Meren																
75	1,0	1,2	1,0	1,0	1,2	1,6	1,2	1,1								
221	1,0	1,3	1,1	1,2	1,7	2,4	1,9	1,6								
246	0,9	0,9	0,9	0,9	1,3	1,3	1,2	1,2								
290	0,9	1,0	1,0	0,9	1,3	1,4	1,5	1,9								
Sloot en rivier																
68	0,6	0,5	0,5	0,5	1,0	0,9	0,7	0,7								
471	6,7	4,6	6,1	5,8	15	7,7	15	17								
Kanalen zonder scheepvaart																
79	0,9	0,9	0,8	0,8	1,0	1,3	1,0	1,0								
414	7,8	8,6	6,2	6,8	13	11	7,8	12								
933	5,2			4,9	8,2			7,8								
982		2,1	2,0	1,8		3,2	3,8	2,8								
Kanalen met scheepvaart																
10	5,7	5,5	4,7	4,8	15	7,3	6,2	7,3								
26	6,9	8,0	5,6	5,8	11	13	10	10								
33	1,3	1,5	1,2	1,1	1,6	2,6	1,7	1,5								
38	1,0	1,2	1,0	1,0	1,3	2,6	1,3	1,4								
81	1,0	0,9	0,8	0,8	1,4	1,3	1,5	2,0								
Andere locaties (waterakkoorden; inlaatpunten)																
117 (n=2)	1,0	1,5	1,2	1,2	1,0	1,6	1,3	1,4								
127 (n=2)	0,7	0,9	0,8	1,0	0,8	0,9	0,9	1,2								
129 (n=2)	0,7	0,9	0,8	0,9	0,8	1,2	0,9	1,0								
140 (n=2)	0,9	0,9	1,0	0,9	1,0	1,0	1,1	1,0								
70			2,6	2,4			5,3	4,6								
106			0,9	0,9			1,2	1,1								
507			2,6	3,5			5,4	6,4								

Normen en onderbouwing

In de vorige planperiode werden de arseen concentraties in oppervlaktewater getoetst aan de oude MTR-waarde van 32 µg/l, opgesteld voor zogenaamde totaal concentraties in water met 30 mg/l zwevende stof. In het beheergebied van Wetterskip Fryslân werd deze MTR-waarde nergens overschreden (Ecofide, 2014).

Voor de Rijnrelevante stoffen zijn er in 2009 nieuwe normen afgeleid (ICBR, 2009), waarbij voor arseen (in overeenstemming met andere metalen) is gekeken naar de opgeloste concentraties. Dit heeft geresulteerd in de huidige JG-MKN en MAC-MKN van 0,5 en 8 µg/l respectievelijk. Het verschil met de oude MTR-waarde is overigens niet alleen een gevolg van "totaal" versus "opgelost", maar ook van een verschil in de normstellingsmethode (de nieuwe norm is conform de KRW-methode afgeleid).

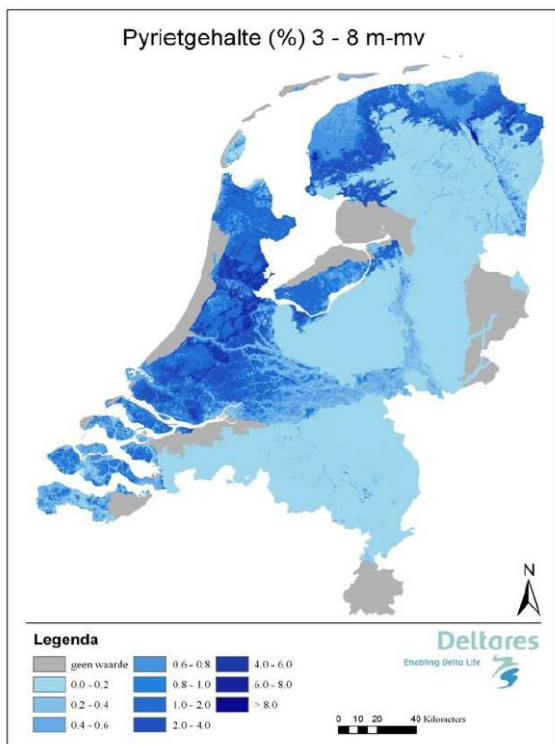
Omdat de normen zijn gebaseerd op gegevens uit laboratoriumonderzoek, terwijl arseen ook van nature voorkomt, is op arseen (net zoals voor andere metalen) de zogenaamde "added risk approach" van toepassing.

Bij de uiteindelijke toetsing wordt de toetswaarde in die gevallen vergeleken met de "norm + achtergrondconcentratie". Deze achtergrondconcentratie is voor heel Nederland vastgelegd op 0,8 µg/l. Het jaargemiddelde wordt in de Aquokit daarom getoetst aan 1,3 µg/l (0,5 + 0,8) en de maximale concentraties aan 8,8 µg/l (8 + 0,8).

Aandachtspunten voor komende planperiode

In de afgelopen decennia is er veel onderzoek gedaan naar de arseen concentraties in ondiep grondwater. Hieruit blijkt onder meer dat de oxidatie van pyriet (ook wel ijzersulfide genoemd) één van de belangrijkste oorzaken van de verhoogde arseen concentraties in grondwater is (Spijker, 2008). Ten tijde van de veenvorming in het vroeg-Holoceen overstroomden grote delen van Nederland door de stijgende zeespiegel. Het door de zee meegevoerde zwavel kon onder de zuurstofloze condities in het moeras ijzer uit kwelwater binden waarmee zich pyriet vormde. In dit proces werd ook arseen ingevangen. Als dit pyriet vervolgens in aanraking komt met zuurstofhoudend grondwater dan zal dit pyriet weer oxideren en komt arseen vrij. Eén van de oorzaken van pyrietoxidatie is een wisselende of verlaagde grondwaterstand.

Verder is van pyriet bekend dat de gehalten in de bodem regionaal verschillen (Vink et al, 2010; zie figuur 4.9a). Ook binnen het beheergebied van Wetterskip Fryslân is deze regionale variatie terug te zien met hogere pyrietgehalten in het noordwesten. Figuur 4.9b illustreert dat dit noordwestelijk deel ook het gebied is waar de normoverschrijdende arseen concentraties in oppervlaktewater zijn aangetroffen (gemiddelde over 2012-2014). Deze ruimtelijke overeenkomsten tussen pyriet en arseen geven aan dat de normoverschrijdingen in het oppervlaktewater niet los gezien kunnen worden van de pyriet en arseen concentraties in de ondergrond en de al dan niet antropogeen beïnvloede grondwaterstanden.



Figuur 4.9a Pyrietgehalte in de ondiepe ondergrond van Nederland. Figuur overgenomen uit Vink et al. (2010).



Figuur 4.9b Arseen concentratie in het oppervlaktewater (µg/l). Gemiddelde van de drie laatste jaargemiddelde waarden (2012-2014).

- = Arseen < 1,3 µg/l (=JG-MKN + AC)
- = Arseen > 1,3 en < 2,6 µg/l
- = Arseen > 2,6 en < 3,9 µg/l
- = Arseen > 3,9 µg/l

RWZI's als mogelijke bron

Van 2012 tot 2014 heeft Wetterskip Fryslân op zeven RWZI's onderzoek gedaan naar de concentraties van een groot aantal verontreinigingen waaronder arseen. De jaargemiddelde opgeloste arseen concentraties zijn opgenomen in tabel 4.12. In de RWZI's van Franeker, Grou en Leeuwarden zijn de opgeloste arseen concentraties hoger dan de norm voor oppervlaktewater en zouden deze een lokale bron van overschrijdingen kunnen vormen. Naar verwachting is dit effect echter klein. Als de geografische ligging van deze RWZI's wordt vergeleken met figuur 4.9, dan blijkt dat ook de effluent concentraties een verband lijken te houden met de pyriet concentraties in de ondergrond. Het beeld voor de RWZI van Workum is dan enigszins intermediair. De concentraties liggen onder de norm voor oppervlaktewater, maar tegelijkertijd zijn de concentraties in 2012 en 2013 wel duidelijk verhoogd. Het lijkt daarom waarschijnlijk dat de RWZI's niet zozeer een bron van arseen vormen maar eerder een afspiegeling zijn van de regionale achtergrond belasting.

Tabel 4.12 Overzicht van de arseen concentraties in zeven RWZI-effluenten (gemiddelde van 4 analyses per jaar; µg/l).

Normen: JG-MKN = 0,5 µg/l; MAC-MKN = 8 µg/l. Rapportagegrens in 2014: 0,5 µg/l.

RWZI	< JG-MKN of MAC-MKN			<5*JG-MKN of MAC-MKN			≥5*JG-MKN of MAC-MKN		
	2012	JG-MKN 2013	2014	2012	MAC-MKN 2013	2014	2012	MAC-MKN 2013	2014
Drachten	0,36			0,67					
Franeker		2,7	1,8		4,0	2,5			
Grou	2,5	2,4	1,3	4,4	3,0	1,5			
Joure	0,32	0,25	0,25	0,53	0,25	0,25			
Leeuwarden	4,8	3,4	3,1	6,9	4,2	4,4			
Oosterwolde	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25			
Workum	0,71	0,66	0,25	1,7	0,99	0,25			

Conclusie Arseen

- In de vier monitoringsjaren (2011-2014) zijn in totaal 38 overschrijdingen van de JG-MKN of MAC-MKN vastgesteld. In het merendeel van deze gevallen is de overschrijding kleiner dan een factor 5 (max. 6,6).
- Alle locaties met een normoverschrijding liggen in het noordwestelijk deel van het beheergebied. Dit deel van Friesland wordt gekenmerkt door hogere pyriet-gehalten in de bodem, die bij oxidatie kunnen leiden tot hogere arseen concentraties in het ondiepe grondwater. Normoverschrijdingen in het oppervlaktewater kunnen dan ook niet los gezien worden van de arseen concentraties in de ondergrond en de al dan niet antropogeen beïnvloede grondwaterstanden.
- Dit beeld lijkt zich ook te weerspiegelen in de arseen concentraties in RWZI-effluenten, die in dat geval (ondanks de verhoogde arseen concentraties in sommige RWZI's) niet zozeer als bron gezien moeten worden.
- Om deze relaties beter te begrijpen zouden de huidige resultaten aan die van het provinciale grondwatermeetnet gekoppeld kunnen worden en in samenhang met waterkwantiteitskennis (kwel/inzijing/verversing) bestudeerd te worden.

4.9 Uranium

Uranium komt van nature in zeer kleine hoeveelheden in het milieu voor en wordt in rotsen, bodem en water aangetroffen. In hogere concentraties is uranium aanwezig in ertsen als uraniniet, het uraniumerts dat van nature het meest op aarde voorkomt. Het bestaat voornamelijk uit uraniumdioxide. Om het radioactieve isotoop ²³⁵U te winnen moeten grote hoeveelheden erts gedolven worden, want slechts 0,7% van al het uranium bestaat uit dit isotoop. Naast het gebruik van verrijkt uranium in kernwapens en kernreactoren wordt verarmd uranium vanwege de hoge dichtheid gebruikt als contragewicht in vliegtuigen, als bescherming van tanks omdat het zich moeilijk met kogels laat doorboren en daarom ook in antitankwapens. Een projectiel uit verarmd uranium

doorboort het pantser, waarbij uranium fel brandt en alle zuurstof binnenin de tank verbruikt.

Voor het Nederlandse oppervlaktewater geven van Herwijnen en Verbruggen (2014) aan dat overschrijdingen van de JG-MKN in het hele Rijn stroomgebied kunnen voorkomen. Daarnaast duidt wetenschappelijke literatuur ook op een mogelijke relatie met pyriet (Scott et al., 2007; Qafoku et al., 2009).

In de vorige planperiode werd uranium getoetst aan de oude MTR-waarde van 1 µg/l voor de opgeloste concentraties. In het Nationaal Kader (2012) werd al aangegeven dat deze norm binnenkort vervangen zou worden door een norm, gebaseerd op de Europese normstellingsmethode. Ondertussen zijn deze nieuwe waarden afgeleid en bedraagt de JG-MKN 0,17 µg/l en de MAC-MKN 8,6 µg/l. Ook deze waarden gelden voor de opgeloste uranium concentraties, gemeten na filtratie van het oppervlaktewater over 0,45 µm en mogen in beide gevallen voor de achtergrondconcentratie gecorrigeerd worden (deze bedraagt 0,33 µg/l). Het jaargemiddelde wordt daarom getoetst aan 0,5 µg/l (0,33+0,17) en de maximale concentratie aan 8,93 µg/l (8,6+0,33). In het beheergebied van Wetterskip Fryslân zijn gedurende de jaren 2011-2014 in totaal 20 overschrijdingen vastgesteld. Dit betrof telkens een overschrijding van het JG-MKN, waarbij de overschrijding maximaal een factor twee was (tabel 4.13). Overschrijdingen van de MAC-MKN zijn nergens aangetroffen.

Deze overschrijdingen zijn hieronder nader beschouwd en betreffen vooral locaties in het noordwesten van Friesland, zoals het gemaal Zwarte Haan (414), de Dokkumer Ee (10) of het Harinxmakanaal (26). Ook bij de twee inlaatpunten van Wetterskip Fryslân (Stavoren en Lemmer) zijn overschrijdingen van de JG-MKN geconstateerd. Dit betekent dat naast een eventuele lokale bron ook de bovenstroomse belasting een rol speelt bij het tot stand komen van normoverschrijdingen.

Tabel 4.13 Uranium concentraties (JG-MKN en MAC-MKN; µg/l) op de verschillende locaties en jaren.

Grijze arcering indiceert dat er op die locatie en in dat jaar geen metingen zijn uitgevoerd.

Normen: JG-MKN = 0,17 µg/l; MAC-MKN = 8,6 µg/l. Rapportagegrens in 2014: 0,5 µg/l.

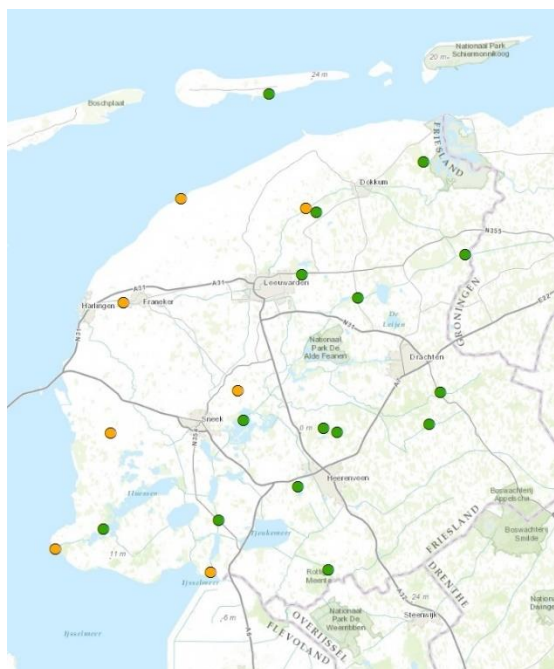
Locatie	JG-MKN				MAC-MKN			
	2011	2012	2013	2014	2011	2012	2013	2014
Meren								
75	0,33	0,25	0,33	0,28	0,60	0,25	0,61	0,58
221	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
246	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
290	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Sloot en rivier								
68	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
471	0,28	0,25	0,25	0,27	0,70	0,25	0,25	0,53
Kanalen zonder scheepvaart								
79	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
414	0,92	0,82	0,69	0,75	2,0	2,2	1,7	1,6
933	0,58			0,47	1,2			0,97
982		0,35	0,40	0,25		0,80	0,90	0,25
Kanalen met scheepvaart								
10	0,57	0,47	0,76	0,51	1,1	0,80	3,5	1,1
26	0,82	0,67	0,69	0,73	1,5	1,4	1,8	2,0
33	0,30	0,25	0,30	0,25	0,60	0,25	0,52	0,25
38	0,27	0,27	0,29	0,25	0,50	0,50	0,52	0,25
81	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
117 (n=2)	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
127 (n=2)	0,55	0,62	0,66	0,42	0,60	0,67	0,71	0,58
129 (n=2)	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
140 (n=2)	0,70	0,59	0,59	0,41	0,80	0,59	0,65	0,57
70			0,59	0,56			1,7	1,5
106			0,44	0,39			0,66	0,58
507			0,27	0,27			0,53	0,51

Normen en onderbouwing

De JG-MKN en MAC-MKN zijn beide gebaseerd op een statistische analyse van een omvangrijke dataset met toxiciteitsgegevens voor allerlei aquatische soorten (Van Herwijnen en Verbruggen, 2014). In dit rapport is ook gekeken naar de risico's op doorvergiftiging en humane consumptie. Beide processen zijn echter minder kritisch dan de directe toxiciteit voor aquatische organismen (althoewel de normwaarden wel bij elkaar in de buurt liggen).

Lokale versus bovenstroomse bron

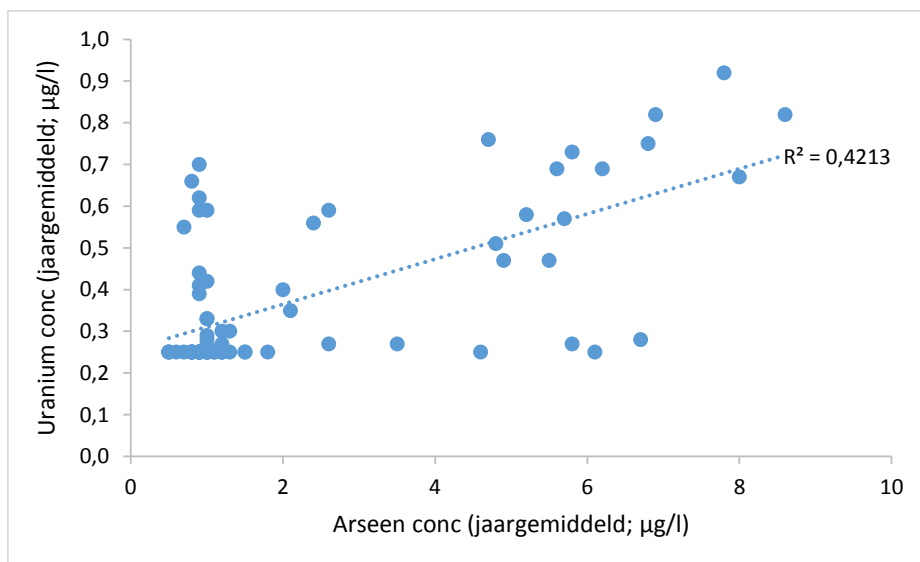
Door Van Herwijnen en Verbruggen (2014) is ook een vergelijking uitgevoerd tussen de JG-MKN en metingen in het oppervlaktewater van Maas en Rijn (data van RIWA). Over de jaren 2006-2012 was de opgeloste uranium concentratie in Lobith gemiddeld 0,73 µg/l (na filtratie) en in Eijsden 0,43 µg/l. Zij concludeerden dan ook dat overschrijdingen van de JG-MKN in het hele Rijn stroomgebied kunnen optreden, terwijl dit in het Maas stroomgebied meer incidenteel zal plaatsvinden. De verwachte overschrijdingen in het Rijn-stroomgebied worden bevestigd door de huidige metingen op de twee inlaatpunten van Wetterskip Fryslân bij Lemmer en Stavoren (127 en 140) met uranium concentraties in de range van <0,5 tot 0,8 µg/l. Dit betekent dat bij de normoverschrijdingen in het beheergebied van Wetterskip Fryslân deze bovenstroomse belasting een rol kan spelen.



Figuur 4.10 Opgeloste uranium concentratie in het oppervlaktewater (µg/l). Gemiddelde van de drie laatste jaargemiddelde waarden (2012-2014).

- = Uranium < 0,5 µg/l (=JG-MKN + AC);
- = Uranium > 0,5 µg/l

Dit lijkt echter niet het enige relevante proces, aangezien de locaties met een normoverschrijding vooral in het noordwesten van Friesland zijn gelegen (zie figuur 4.10). Deze regionale variatie vertoont sterke overeenkomsten met de regionale variatie van arseen (figuur 4.9). Ook een directe vergelijking tussen de jaargemiddelde concentraties van arseen en uranium (figuur 4.11) bevestigt dit verband, aangezien deze twee elementen positief aan elkaar zijn gecorreleerd ($R^2=0,42$). Aangezien de arseen concentraties verband lijken te houden met de aanwezigheid van pyriet in de ondergrond is ook gekeken naar bekende relaties tussen pyriet en uranium. Dit verband lijkt er inderdaad te zijn (althoewel er geen uitgebreide literatuurstudie is uitgevoerd). Scott et al. (2007) tonen bijvoorbeeld aan dat pyriet in staat is om uranium aan zich te binden en ook Qafoku et al. (2009) tonen aan dat uranium kan worden ingevangen bij de formatie van pyriet. Dit betekent dat pyriet oxidatie niet alleen tot verhoogde arseen maar tevens tot verhoogde uranium concentraties kan leiden. Bij eventueel verder onderzoek naar de geconstateerde normoverschrijdingen wordt Wetterskip Fryslân dan ook aangeraden om allereerst de relaties met eventueel bekende uranium concentraties in het grondwatermeetnet in beeld te brengen.



Figuur 4.11 Verband tussen de jaargemiddelde arseen en uranium concentraties (µg/l).

RWZI's als mogelijke bron

In de 72 geanalyseerde effluentmonsters is uranium geen enkele keer boven de rapportagegrens van 0,5 µg/l aangetroffen. Deze effluënten vormen daarmee geen bron van de verhoogde concentraties in het noordwestelijk deel van Friesland, waar de jaargemiddelde uranium concentraties in het oppervlaktewater tussen de 0,5 – 1,0 µg/l liggen.

Conclusie Uranium

- In de vier monitoringsjaren (2011-2014) zijn in totaal 20 overschrijdingen van de JG-MKN vastgesteld. In alle gevallen is deze overschrijding kleiner dan een factor 2. De MAC-MKN wordt nergens overschreden.
- De overschrijdingen zijn deels veroorzaakt door de belasting van bovenstrooms, aangezien ook op beide inlaatpunten van het Wetterskip Fryslân (Stavoren en Lemmer) overschrijdingen van de JG-MKN geconstateerd.
- Aanvullend spelen ook lokale bronnen een rol aangezien de meeste locaties met een normoverschrijding in het noordwestelijk deel van het beheergebied liggen. Dit deel van Friesland wordt gekenmerkt door hogere pyrietgehalten in de bodem die bij oxidatie, net zoals bij arseen, ook voor uranium waarschijnlijk kunnen leiden tot hogere concentraties in het grondwater.
- Effluënten van RWZI's spelen hierin geen rol van betekenis, aangezien er in geen enkel effluentmonster uranium is aangetroffen boven de 0,5 µg/l.
- Normoverschrijdingen in het oppervlaktewater kunnen daarom niet los worden gezien van uranium concentraties in de ondergrond en de al dan niet antropogeen beïnvloede grondwaterstanden. Om deze relaties beter te begrijpen zouden de huidige resultaten aan die van het provinciale grondwatermeetnet gekoppeld kunnen worden (mits daarin uranium wordt geanalyseerd) en in samenhang met waterkwantiteitskennis (kwel/inzijing/verversing) bestudeerd te worden.

4.10 Zink

Voor zink is een JG-MKN van 7,8 µg/l en een MAC-MKN van 15,6 µg/l afgeleid. Deze waarden gelden voor de opgeloste zink concentraties, gemeten na filtratie van het oppervlaktewater over 0,45 µm. Uit de uitgevoerde toetsingen blijkt dat de JG-MKN geen enkele keer wordt overschreden. Wel zijn er een zestal overschrijdingen van de MAC-MKN aangetroffen. Deze zijn hieronder nader beschouwd en betreffen vooral locatie 81, de Opsterlandse Compagnonsvaart, waar in alle vier de jaren de MAC-MKN wordt overschreden. Daarnaast is er telkens één

overschrijding van de MAC-MKN in locatie 10 en 471, resp. de Dokkumer Ee en polder Nes op Ameland. Bij de twee inlaatpunten van Wetterskip Fryslân bij Stavoren (140) en Lemmer (127) zijn geen overschrijdingen van de MAC-MKN geconstateerd. Lokale bronnen spelen daarom een rol bij de geconstateerde overschrijdingen. In tabel 4.14 is een overzicht opgenomen van de maximale zinkconcentraties in de verschillende locaties en jaren. De normoverschrijdingen zijn hieronder nader beschouwd.

Tabel 4.14 Overzicht van de maximale, opgeloste zink concentraties (µg/l) op de verschillende locaties over de jaren.

Grijze arcering indiceert dat er op die locatie en in dat jaar geen metingen zijn uitgevoerd.

Normen: MAC-MKN = 15,6 µg/l. Rapportagegrens in 2014: 3 µg/l.

	< MAC-MKN	<5* MAC-MKN	≥5* MAC-MKN	Niet toetsbaar
Locatie	2011 MAC	2012 MAC	2013 MAC	2014 MAC
Meren				
75	7,0	11,0	6,7	4,2
221	5,0	3,2	<3,0	<3,0
246	3,0	<3,0	3,1	<3,0
290	4,0	3,8	3,1	3,3
Sloot en rivier				
68	14,0	11,0	11,0	14,0
471	16,0	19,0	10,0	8,4
Kanalen zonder scheepvaart				
79	9,7	11,0	6,9	11,0
414	9,0	8,3	4,0	5,6
933	6,0			6,1
982		7,3	6,2	8,0
Kanalen met scheepvaart				
10	19,0	6,7	7,3	8,1
26	5,3	6,4	6,0	7,2
33	11,0	5,7	4,6	6,2
38	9,0	7,1	4,9	4,7
81 ¹⁾	22,0	23,0	30,0	30,0
Andere locaties (waterakkoorden; inlaatpunten)				
117 (n=2)	3,0	13,0	3,9	3,2
127 (n=2)	<3,0	3,3	<3,0	<3,0
129 (n=2)	<3,0	7,6	4,4	4,6
140 (n=2)	<3,0	<3,0	<3,0	4,6
70			8,2	9,1
106			4,2	3,7
507			11,0	8,6

¹⁾ De zink-concentratie op locatie 81 kent een opvallend seizoenspatroon met hoge concentraties in de winter. Een illustratie hiervan is in bijlage 4 opgenomen.

Normen en onderbouwing

Bij het toetsen van de MAC-MKN houdt Aquokit direct al rekening met de toegestane correctie op de achtergrondconcentratie. Deze is voor zink 2,8 µg/l. Er is daarom sprake van een normoverschrijding als de maximale zink concentratie groter is dan 18,4 µg/l (15,6 + 2,8).

De beschermingsdoelen van de JG-MKN en de MAC-MKN verschillen. De JG-MKN is gericht op het beschermen van 95% van de soorten bij een langdurige blootstelling, terwijl de MAC-MKN op een bescherming tegen acute toxiciteit is gericht. In ICBR (2009) is beargumenteerd dat deze bescherming tegen acute toxiciteit bereikt wordt door als MAC-norm uit te gaan van 2* de waarde van de JG-MKN. Een tijdelijke piekconcentratie kan daarom best een acuut, nadelig effect veroorzaken terwijl de jaargemiddelde concentraties evengoed voldoende laag zijn om niet tot chronische effecten te leiden.

Lokale situatie voor Wetterskip Fryslân

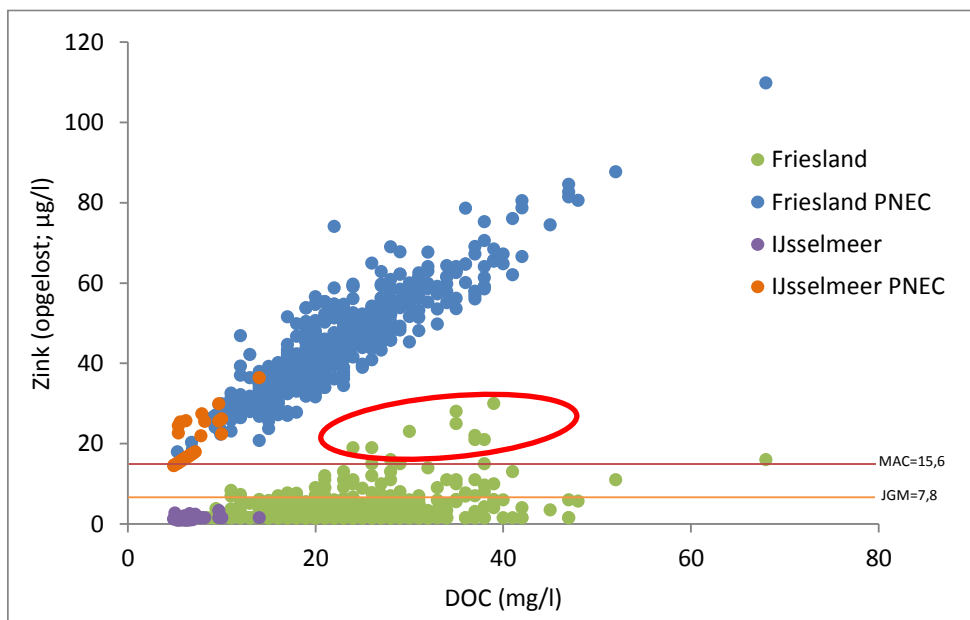
Voor de drie locaties met een overschrijding van de MAC-MKN (10, 81 en 471) is de situatie echter net iets anders. Hier is weliswaar een overschrijding van de MAC-MKN aangetoond, maar is ook aangetoond dat alle individuele metingen (dus inclusief de maxima) kleiner zijn dan de, op de biologische beschikbaarheid gecorrigeerde norm, voor chronische effecten (via PNECpro; Aquokit toetst alleen jaargemiddeld). Dit is in figuur 4.12 geïllustreerd. De punten in de rode elips hebben een zink concentratie boven de 18,4 µg/l. Tegelijkertijd hebben deze individuele metingen een zodanig hoge DOC-concentratie dat de berekende PNEC-waarde (blauwe cirkels) beduidend hoger ligt.

Intermezzo PNECpro

De Excel-module PNECpro berekent een zogenaamde PNEC-waarde, geldend bij de opgegeven DOC, pH, Ca, Mg en Na concentraties. Een PNEC-waarde is een Predicted No Effect Concentration. Doordat zink aan Doc kan binden neemt de beschikbaarheid en daarmee de effecten van zink bij hogere DOC-concentraties af. Zolang de actuele zinkconcentratie dus kleiner is dan de berekende PNEC-waarde kan geconcludeerd worden dat er geen sprake is van chronische risico's.

Een concentratie waarvan kan worden aangenomen dat deze bij een langdurige blootstelling niet tot chronische effecten zal leiden, kan logischerwijs ook niet voldoende hoog zijn voor acute effecten. Daarom mag voor de huidige situatie ook worden geconcludeerd dat de overschrijding van de MAC-MKN niet tot een daadwerkelijke probleemsituatie leidt omdat de biologische beschikbaarheid op de betreffende locaties laag is. Op basis hiervan kan geconcludeerd worden dat zink geen probleemstof is voor het beheergebied van Wetterskip Fryslân. Overigens moet hierbij worden opgemerkt dat dit een expert-oordeel is en dat de huidige toetsingen binnen Aquokit en het daarop volgende proces van toestandsbepalingen steeds minder ruimte bieden voor afwijkende beheerdersoordelen.

Bij een formele toestandsbepaling zullen deze overschrijdingen van de MAC-MKN dus wel degelijk een invloed hebben op het eindoordeel over de toestand van de specifiek verontreinigende stoffen. In dat geval kan men in het afwegen van eventueel te nemen maatregelen als nog besluiten dat op basis van deze redenering het nemen van maatregelen, specifiek gericht op het verlagen van zink, een lage prioriteit kennen.



Figuur 4.12 Relatie tussen de DOC (mg/l) en de zink concentratie (opgelost; µg/l), waarbij tevens de berekende PNEC-waarden zijn opgenomen. Data in de rode elips hebben een zink concentratie >18,4 µg/l. De blauwe en groene stippen zijn afkomstig van locaties uit het beheergebied van Wetterskip Fryslân. De paarse en oranje stippen zijn gebaseerd op vergelijkbare analyses met de twee inlaatpunten aangevuld met een dataset van het RWS-meetpunt Vrouwezand in het IJsselmeer (omdat de dataset van de inlaatpunten beperkt in omvang is).

RWZI's als mogelijke bron

In alle RWZI-effluenten is sprake van duidelijk verhoogde zink-concentraties. De jaargemiddelde opgeloste zink concentraties variëren tussen de 14 (Franeker) en 128 (Joure) met maxima oplopend tot 190 µg/l. Een toetsing van deze concentraties aan het JG-MKN is minder zinvol door het ontbreken van DOC-concentraties, maar in alle gevallen is ook sprake van overschrijdingen van de MAC-MKN. De invloed van deze bron op het regionale watersysteem hangt natuurlijk af van de optredende verdunning, maar zeker bij de RWZI van Joure mag verwacht worden dat dit lokaal tot overschrijdingen van de MAC-MKN kan leiden.

Tabel 4.15 Overzicht van de zink concentraties in zeven RWZI-effluenten (gemiddelde van 4 analyses per jaar; µg/l).

Normen: JG-MKN = 7,8 µg/l; MAC-MKN = 15,6 µg/l. Rapportagegrens in 2014: 3 µg/l.

	< JG-MKN of MAC-MKN			<5*JG-MKN of MAC-MKN			≥5*JG-MKN of MAC-MKN		
RWZI	2012	JG-MKN 2013	2014	2012	MAC-MKN 2013	2014	2012	MAC-MKN 2013	2014
Drachten	42			52					
Franeker		14	16		22	22			
Grou	22	31	28	30	37	40			
Joure	110	128	126	140	160	190			
Leeuwarden	62	70	46	74	89	61			
Oosterwolde	58	59	39	73	75	51			
Workum	71	75	93	84	110	110			

Conclusie Zink

- In het beheergebied van Wetterskip Fryslân zijn zes overschrijdingen van de MAC-MKN voor zink geconstateerd, terwijl de JG-MKN nergens werd overschreden. Vier van deze overschrijdingen betreffen locatie 81, de Opsterlandse Compagnonsvaart. Daarnaast waren er individuele overschrijdingen op locaties 10 en 471.
- Deze overschrijdingen leiden echter nergens tot problemen. Door de hoge DOC-concentraties in het oppervlaktewater is de biologische beschikbaarheid van zink laag. Dit blijkt onder andere uit de toetsing van de jaargemiddelde concentraties, aangezien Aquokit deze direct op deze beschikbaarheid corrigeert en er nergens overschrijdingen van de JG-MKN zijn vastgesteld. De MAC-MKN mag formeel echter niet op deze biologische beschikbaarheid gecorrigeerd worden en blijven dus in de eindoordelen staan.
- Na correctie op de biologische beschikbaarheid in PNECpro blijkt echter dat niet alleen de jaargemiddelden maar ook alle individuele zinkconcentraties (waaronder de maxima) kleiner zijn dan de norm voor chronische effecten (de PNEC). Een concentratie waarvan kan worden aangenomen dat deze bij een langdurige blootstelling niet tot chronische effecten zal leiden, kan logischerwijs niet voldoende hoog zijn voor acute effecten. Daarom mag voor de huidige situatie ook worden geconcludeerd dat de overschrijding van de MAC-MKN niet tot een daadwerkelijke probleemsituatie leidt. Daarom wordt geconcludeerd dat zink geen probleemstof is voor het beheergebied van Wetterskip Fryslân.
- Overigens moet hierbij worden opgemerkt dat dit een expert-oordeel is en dat de huidige toetsingen binnen Aquokit en het daarop volgende proces van toestandsbepalingen steeds minder ruimte bieden voor afwijkende beheerdersoordelen. In dat geval kan men in het afwegen van eventueel te nemen maatregelen als nog besluiten dat op basis van deze redenering het nemen van maatregelen, specifiek gericht op het verlagen van zink, een lage prioriteit kennen.
- Uit het RWZI onderzoek blijkt dat bij alle zeven onderzochte installaties overschrijdingen van de MAC-MKN zijn vast te stellen. De invloed van deze bron op het regionale watersysteem hangt af van de optredende verdunning, maar zeker bij de RWZI van Joure mag verwacht worden dat dit lokaal tot overschrijdingen van de MAC-MKN kan leiden.

4.11 Vanadium

Voor vanadium is een JG-MKN van 3,5 µg/l afgeleid. Er is geen MAC-MKN. Deze JG-MKN geldt voor de opgeloste concentratie, gemeten na filtratie van het oppervlaktewater over 0,45 µm en mag voor de achtergrondconcentratie gecorrigeerd worden. Deze bedraagt 0,8 µg/l. In de toetsing door Aquokit wordt de jaargemiddelde concentratie daarom vergeleken met 4,3 µg/l (3,5 + 0,8). Over de jaren 2011-2014 zijn in totaal zes overschrijdingen van de JG-MKN vastgesteld. Deze zijn hieronder nader beschouwd en betreffen vooral locatie 471 (polder Nes op Ameland), waar de JG-MKN in alle vier de jaren met ongeveer een factor 2 wordt overschreden (tabel 4.16). Daarnaast zijn er twee overschrijdingen van de JG-MKN op locatie 26 vastgesteld (Van Harinxmakanaal; 2012 en 2014).

Bij de twee inlaatpunten van Wetterskip Fryslân bij Stavoren (140) en Lemmer (127) zijn geen overschrijdingen geconstateerd. Dit betekent dat een lokale bron een rol speelt bij het tot stand komen van de normoverschrijdingen.

Normen en onderbouwing

In 2012 heeft het RIVM de normstelling voor vanadium geëvalueerd (Smit, 2012). Zij geeft hierin aan dat de huidige JG-MKN van 4,3 µg/l (opgelost) is afgeleid door Crommentuijn *et al.* (1997) gebruik makend van een MTT-waarde¹⁹ van 3,5 verhoogd met de achtergrondconcentratie van 0,82 µg/l. Daarnaast heeft Smit (2012) deze normen ook geëvalueerd in het licht van aanvullende informatie over de effecten van vanadium. Zij leidt een nieuwe norm af van 1,2 µg/l om de lange termijn risico's te beoordelen (mogelijk te gebruiken als JG-MKN) en een norm van 3,0 µg/l voor kortdurende piekconcentraties (mogelijk te gebruiken als MAC-MKN). Beide waarden gelden voor opgeloste concentraties inclusief de natuurlijke achtergrond (0,82 µg/l opgelost) en zijn uitsluitend gebaseerd op directe toxiciteit voor aquatische organismen. Risico's voor humane consumptie konden niet worden beoordeeld wegens een gebrek aan voldoende, betrouwbare gegevens. Als een van de argumenten stelt Smit (2012) dat de af te leiden MTR voor humane consumptie op een waarde van 0,89 µg/l zou uitkomen. Dit is een waarde inclusief de natuurlijke achtergrond waarde, terwijl die beide tevens aan elkaar gelijk zijn (de natuurlijke achtergrond waarde = 0,82). Deze humane risico-waarde is volgens Smit (2012) daarom niet bruikbaar in het vaststellen van een MTR-waarde. Ten slotte is van belang om op te merken dat het rapport van Smit (2012) nog niet in normen is omgezet omdat er nog aanvullende informatie vanuit de industrie in moet worden opgenomen.

¹⁹ MTT = Maximaal Toelaatbare Toevoeging

Tabel 4.16 Overzicht van de jaargemiddelde, opgeloste vanadium concentraties (µg/l) op de verschillende locaties over de jaren.

Grijze arcering indiceert dat er op die locatie en in dat jaar geen metingen zijn uitgevoerd.

Normen: JG-MKN = 4,3 µg/l. Rapportagegrens in 2014: 0,5 µg/l.

< JG-MKN
 <5* JG-MKN
 ≥5* JG-MKN
 Niet toetsbaar

Locatie	2011	2012	2013	2014
JG-MKN				
Meren				
75	1,2	1,6	1,1	1,1
221	1,0	1,6	1,2	1,3
246	1,5	1,5	1,6	1,8
290	0,6	0,9	0,7	0,5
Sloot en rivier				
68	1,3	1,1	0,8	0,8
471	8,8	6,8	7,4	8,1
Kanalen zonder scheepvaart				
79	1,6	1,5	1,0	1,0
414	3,7	4,2	3,8	4,0
933	2,3			1,7
982		1,9	1,8	1,6
Kanalen met scheepvaart				
10	3,1	3,1	2,8	3,1
26	4,1	4,7	3,9	4,4
33	1,6	1,9	1,5	1,4
38	1,3	1,6	1,3	1,3
81	3,4	2,9	2,5	2,3
Andere locaties (waterakkoorden; inlaatpunten)				
117 (n=2)	1,1	1,8	1,2	1,2
127 (n=2)	0,3	0,5	0,5	0,7
129 (n=2)	0,9	1,4	1,2	1,3
140 (n=2)	0,4	0,6	0,6	0,6
70			2,1	2,2
106			1,0	0,8
507			0,6	0,9

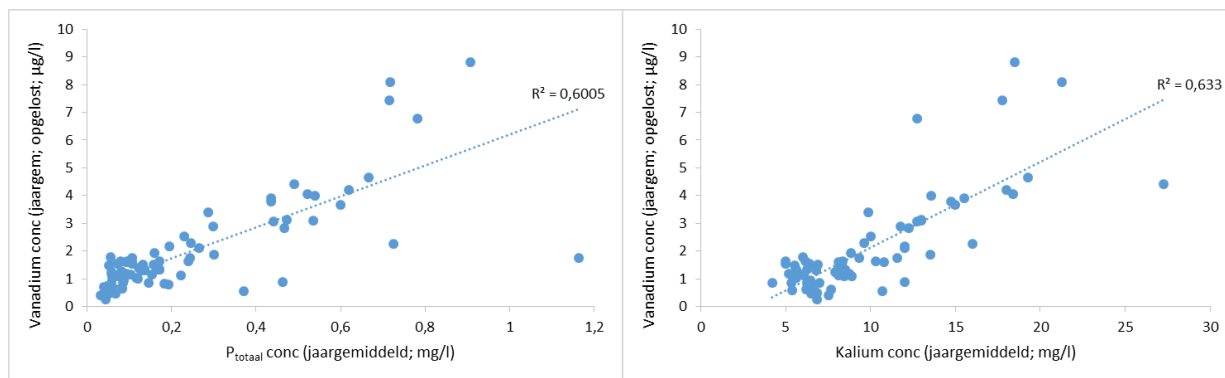
Mogelijke bronnen

Alvorens over eventuele maatregelen kan worden besloten, dient allereerst meer inzicht verkregen te worden in de oorzaken en ernst van de huidige overschrijdingen. Hiertoe is een aanzet gegeven door te kijken naar:

- Relaties met andere waterkwaliteitsparameters
- RWZI's als mogelijke bron

Relaties met andere waterkwaliteitsparameters

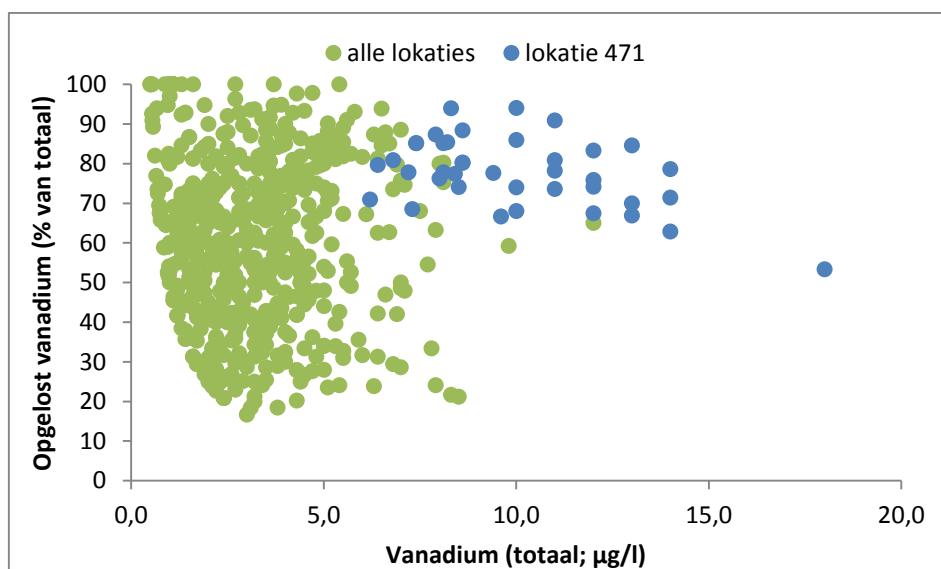
Vooruitlopend op een analyse van mogelijke bronnen is door Ecofide (2014) gekeken naar de relaties tussen de opgeloste vanadium concentraties en meerdere waterkwaliteitsparameters. Hieruit bleek dat de opgeloste vanadium concentraties vooral zijn gecorreleerd met totaal-P en kalium. Beide correlaties zijn in figuur 4.13 nogmaals geïllustreerd maar nu inclusief de gegevens uit 2014.



Figuur 4.13 Relaties tussen totaal-P (links) en kalium (rechts) met de opgeloste, jaargemiddelde vanadium concentratie (µg/l). NB. De locatie meteen totaal-P >1 betreft 933 in 2014.

Deze sterke correlaties (R^2 van 0,60-0,63) duiden op een mogelijke relatie met meststoffen (eerder dan met andere, meer industriële bronnen van vanadium). Deze mogelijkheid sluit aan op een document van de Provinciale Staten van Fryslân, waarin zij "Thomasslakkenmeel" als voorbeeld noemen van producten die vanadium kunnen bevatten (Besluit 5-jan-2010 betreffende een wijziging van de Provinciale milieuverordening). Thomasslakkenmeel is een fosfaathoudende kunstmeststof, die in de landbouw wordt gebruikt. Het is een langzaam werkende meststof, die wordt gemaakt uit fijngemalen hoogovenslakken van fosfaatrijk ijzererts of ruwijzer. Overigens is niet direct duidelijk waarom deze belasting in de polder Nes op Ameland dan hoger zou zijn in vergelijking met de andere bemonsterde locaties, alhoewel wel opvalt dat ook de totaal-P gehalten in deze polder ten opzichte van de overige locaties zijn verhoogd.

Een andere mogelijke verklaring voor de afwijkende situatie in polder Nes zou een verschil in de beschikbaarheid van vanadium kunnen zijn. In figuur 4.14 is de opgeloste vanadium concentratie daarom uitgedrukt als percentage van de totaal concentratie. Dit laat een opvallend verschil zien, waarbij de beschikbaarheid van vanadium op locatie 471 vrijwel altijd >70% is, terwijl er op de andere locaties ook beduidend lagere beschikbaarheidspercentages worden vastgesteld. Belangrijker is echter om vast te stellen dat vooral de totaal concentratie van vanadium in de polder Nes duidelijk hoger is dan in de rest van het beheergebied. Er zijn voldoende andere locaties met een relatieve beschikbaarheid van >70% die niet tot een normoverschrijding leiden. Dit betekent dat de afwijkende situatie in polder Nes wordt veroorzaakt door de hoge totaal concentraties in combinatie met een consequent hoge beschikbaarheid.



Figuur 4.14 Relatie tussen de totaal concentratie aan vanadium en het aandeel opgelost vanadium (%).

RWZI's als mogelijke bron

De jaargemiddelde, opgeloste vanadium concentraties zijn voor de zeven onderzochte RWZI's opgenomen in tabel 4.17. In geen van de RWZI's is sprake van een normoverschrijding. De jaargemiddelde concentraties variëren tussen de 0,4 en 2,0 µg/l, terwijl de JG-MKN incl. de achtergrondconcentratie op 4,3 µg/l ligt. De RWZI-effluenten vormen daarmee geen lokale bron voor vanadium.

Tabel 4.17 Overzicht van de Vanadium concentraties in zeven RWZI-effluenten (gemiddelde van 4 analyses per jaar; µg/l).

Normen: JG-MKN = 4,3 µg/l. Rapportagegrens in 2014: 0,5 µg/l.

■ < JG-MKN ■ <5*JG-MKN ■ ≥5*JG-MKN

RWZI	JG-MKN		
	2012	2013	2014
Drachten	1,0		
Franeker		2,0	1,4
Grou	1,6	1,6	0,94
Joure	1,2	0,57	0,40
Leeuwarden	1,7	1,5	1,2
Oosterwolde	0,95	0,98	0,53
Workum	1,4	1,4	0,62

Conclusie Vanadium

- In het beheergebied van Wetterskip Fryslân wordt de waterkwaliteitsnorm voor vanadium op twee locaties overschreden, de polder Nes op Ameland (471) en het Van Harinxmakanaal (26). Deze normoverschrijdingen treden niet op bij beide inlaatpunten Stavoren (140) en Lemmer (127). Lokale factoren zijn daarom (mede) verantwoordelijk voor de geconstateerde normoverschrijdingen.
- In de polder Nes op Ameland wijkt de situatie voor vanadium sterk af van de overige locaties in het beheergebied. Dit komt doordat de beschikbaarheid van vanadium hier hoog is (>70%), maar vooral doordat de totaal concentraties van vanadium meer dan een factor 2 hoger zijn dan in de rest van het beheergebied. Op deze locatie wordt de norm voor vanadium dan ook in alle vier de jaren met ongeveer een factor twee overschreden.
- De oorzaken van deze afwijkende situatie zijn niet bekend. Wel valt uit de gegevens op dat de vanadium concentraties sterk zijn gecorreleerd aan totaal-P en kalium. Dit duidt op een mogelijke relatie met meststoffen, hetgeen ook in Provinciale stukken als mogelijkheid wordt aangedragen. Waarom deze in de polder Nes dan anders zouden zijn ten opzichte van de overige locaties in het beheergebied is niet bekend.
- Het onderzoek aan de zeven RWZI-effluenten laat zien dat de vanadium concentraties in alle effluenten duidelijk onder de norm liggen en dat deze RWZI-effluenten daarmee geen lokale bron voor vanadium vormen.
- Aanvullende aandacht voor vanadium, inclusief een analyse van mogelijke bronnen in het beheergebied van Wetterskip Fryslân, wordt aanbevolen. Speciale aandacht gaat hierbij uit naar de situatie in Ameland.

4.12 Barium

Voor barium is een JG-MKN van 73 µg/l en een MAC-MKN van 148 µg/l afgeleid. Deze waarden gelden voor de opgeloste barium concentraties, gemeten na filtratie van het oppervlaktewater over 0,45 µm. De MAC-MKN wordt in het beheergebied van Wetterskip Fryslân nergens overschreden. Dit geldt ook voor de JG-MKN, met als uitzondering de barium concentraties op beide inlaatpunten bij Lemmer (127) en Stavoren (140), die de JG-MKN af en toe overschrijden (tabel 4.18). De laagste barium concentraties zijn aangetroffen in zwak brakke wateren, zoals bij locaties 414 direct achter de Waddenzeedijk bij de Zwarte Haan en 471 in de polder Nes op Ameland.

Normen en onderbouwing

Bij de interpretatie van normoverschrijdingen voor barium is het goed om te realiseren dat de huidige JG-MKN aan de achtergrondconcentratie gelijk is gesteld. Bij de oorspronkelijke normafleiding werd een jaargemiddelde norm van 9,3 µg Ba/l voorgesteld. Deze norm was gebaseerd op de humaan toxicologische risico's (Van Vlaardingen en Verbruggen, 2009). Omdat deze normwaarde onder de achtergrondconcentratie van 73 µg/l ligt, is echter besloten om het JG-MKN aan de achtergrondconcentratie gelijk te stellen. Van Vlaardingen en Verbruggen (2009) hebben ook een normwaarde voor ecologische risico's afgeleid. Deze bedraagt 102 µg/l en wordt door geen enkel jaargemiddelde in het beheergebied van Wetterskip Fryslân overschreden. Dit betekent dat er bij een overschrijding van de JG-MKN van 73 µg/l niet zozeer gedacht moet worden aan risico's voor het ecosysteem, maar eerder aan humane risico's bij de consumptie van schelpdieren of vis uit het betreffende gebied (waarbij vis-consumptie qua gebruik waarschijnlijk relevanter is).

Tabel 4.18 Overzicht van de jaargemiddelde, opgeloste barium concentraties (µg/l) op de verschillende locaties over de jaren.

Grijze arcering indiceert dat er op die locatie en in dat jaar geen metingen zijn uitgevoerd.

Normen: JG-MKN = 73 µg/l. Rapportagegrens in 2014: 2 µg/l.

< JG-MKN <5* JG-MKN ≥5* JG-MKN Niet toetsbaar					
Locatie	2011	2012	JG-MKN	2013	2014
Meren					
75	37,4	34,9		33,1	37,8
221	12,4	9,1		11,9	12,4
246	18,4	16,4		14,9	15,1
290	19,2	16,5		18,2	19,3
Sloot en rivier					
68	33,2	32,8		31,2	32,6
471	2,0	1,4		1,6	1,8
Kanalen zonder scheepvaart					
79	30,8	35,8		30,9	30,8
414	10,0	8,5		9,0	9,5
933	13,2				20,1
982		32,7		37,9	36,2
Kanalen met scheepvaart					
10	18,6	19,2		20,1	20,6
26	15,4	12,2		13,6	16,5
33	33,3	31,5		28,3	30,8
38	32,3	31,4		30,1	32,7
81	27,2	24,1		20,9	23,2
Andere locaties (waterakkoorden; inlaatpunten)					
117 (n=2)	29,5	26,5		27,0	29,0
127 (n=2)	78,0	74,0		61,0	87,5
129 (n=2)	19,0	23,0		22,5	19,0
140 (n=2)	80,0	54,5		61,5	62,0
70				26,6	33,2
106				43,4	58,8
507				4,6	7,4

RWZI's als mogelijke bron

De jaargemiddelde, opgeloste barium concentraties zijn voor de zeven onderzochte RWZI's opgenomen in tabel 4.19. In geen van de RWZI's is sprake van een normoverschrijding. Daarnaast liggen de barium-concentraties in de effluenten aan de onderkant van de range, zoals die in tabel 4.18 is geïllustreerd voor het oppervlaktewater. RWZI-effluenten vormen daarmee geen bron voor barium in het oppervlaktewater.

Tabel 4.19 Overzicht van de Barium concentraties in zeven RWZI-effluenten (gemiddelde van 4 analyses per jaar; µg/l).
Normen: JG-MKN = 73 µg/l; MAC-MKN = 148 µg/l. Rapportagegrens in 2014: 2 µg/l.

	 < JG-MKN of MAC-MKN			 <5*JG-MKN of MAC-MKN			 ≥5*JG-MKN of MAC-MKN		
RWZI	2012	JG-MKN 2013	2014	2012	MAC-MKN 2013	2014	2012	2013	2014
Drachten	8,5			11					
Franeker		1,4	1,3		2,4	2,3			
Grou	19	16	21	26	23	25			
Joure	9,9	15	15	14	20	17			
Leeuwarden	6,3	7,4	6,8	7,2	8,2	8,3			
Oosterwolde	7,7	6,3	6,7	11	9,7	8,1			
Workum	2,2	2,0	2,1	2,8	3,3	3,0			

Conclusie Barium

- In het eigenlijke beheergebied van Wetterskip Fryslân wordt de waterkwaliteitsnorm voor Barium nergens overschreden. Alleen op beide inlaatpunten van het Wetterskip Fryslân bij Lemmer (127) en Stavoren (140) wordt de JG-MKN in lichte mate overschreden. Getoetst aan het drie jaargemiddelde over 2012-2014 resteert alleen een overschrijding op locatie 127. Dit drie jaargemiddelde van 74,2 µg/l is echter nauwelijks hoger dan de achtergrondconcentratie van 73 µg/l.
- Het onderzoek aan de zeven RWZI-effluenten laat zien dat de barium concentraties in alle effluenten duidelijk onder de norm liggen en dat deze RWZI-effluenten daarmee geen lokale bron voor barium vormen.
- Al met al kan geconcludeerd worden dat barium in het beheergebied van Wetterskip Fryslân geen probleemstof is.

4.13 Metolachloor

Metolachloor is een herbicide, dat in de akkerbouw wordt gebruikt. Het middel is effectief tegen grassen en breedbladige onkruiden. De stof wordt vrij regelmatig in het oppervlaktewater van Friesland aangetroffen (in 20% van de uitgevoerde analyses), waarbij de concentratie in 98% van de gevallen onder de JG-MKN norm van 0,4 µg/l ligt. In het huidige onderzoek zijn dan ook slechts drie normoverschrijdingen aangetroffen en wel op locatie 414 (een concentratie van 3,1 µg/l in juni 2012) en 933 (concentraties van 5,5 en 0,61 µg/l in februari en maart 2011 respectievelijk). De MAC-MKN van metolachloor bedraagt 2,1 µg/l en wordt op beide locaties overschreden. Op locatie 933 was daarnaast ook sprake van een overschrijding van het JG-MKN. Het belang van deze overschrijdingen kan alleen in samenhang met het meetnet gewasbeschermingsmiddelen beoordeeld worden. In een recente evaluatie van dit meetnet van Wetterskip Fryslân, concludeert Deltares (Rozemeijer en de Weert, 2014) bijvoorbeeld dat metolachloor de meeste normoverschrijdingen heeft veroorzaakt in de periode 2009-2013. Zo hoeft de geconstateerde normoverschrijding op locatie 414 geen verbazing te zijn gelet op het regionale landgebruik.

In geen van de 72 onderzochte effluentmonsters in metolachloor aangetroffen boven de rapportagegrens (0,01 µg/l). RWZI's vormen daarmee geen bron van dit gewasbeschermingsmiddel.

Conclusie Metolachloor

- In de vier monitoringsjaren zijn er op slechts twee locaties normoverschrijdingen aangetroffen.
- De ernst en oorzaak van deze normoverschrijdingen moeten in samenhang met het gewasbeschermingsmeetnet beoordeeld worden aangezien metolachloor over de periode 2009-2013 de meeste normoverschrijdingen veroorzaakte in dit meetnet gewasbescherming. Dit geldt ook voor eventuele aanvullende maatregelen.

4.14 Triazofos

In de vier monitoringsjaren is triazofos slechts twee keer in een concentratie op of boven de rapportagegrens vastgesteld. Dit betreft locatie 414 waar op 6-6-2012 een concentratie van 0,02 µg/l is vastgesteld en locatie 221 waar op 16-12-2014 een concentratie van 0,6 µg/l werd gemeten.

De 0,02 µg/l is een concentratie die gelijk is aan de rapportagegrens. Daardoor is de toetswaarde voor het jaargemiddelde voor locatie 414 in 2012 (0,012 µg/l) kleiner dan de rapportagegrens en wordt het JG-MKN niet getoetst. Verder is deze concentratie van 0,02 µg/l triazofos exact gelijk aan de MAC-MKN. Aangezien de MAC-MKN niet wordt overschreden zou er formeel ook geen normoverschrijding gerapporteerd mogen worden. Door Aquokit wordt echter wel een overschrijding van de MAC-MKN aangegeven. Dit wordt veroorzaakt doordat er in dat jaar ook één analyse als <0,05 µg/l is gerapporteerd en Aquokit neemt in dat geval (niet geheel logisch) de helft van deze hogere waarde. *Noot.* Dit punt is ondertussen bij IHW en RWS gemeld en wordt waarschijnlijk hersteld.

Op locatie 221 is in 2014 éénmalig een concentratie van 0,6 µg/l vastgesteld. Dit leidt tot een overschrijding van zowel het JG-MKN als MAC-MKN met meer dan een factor 10. Het JG-MKN is namelijk 0,001 µg/l en de MAC-MKN 0,02 µg/l.

Triazofos is daarmee een probleemstof. De mate waarin kan beoordeeld worden in samenhang met de analyseresultaten uit het meetnet gewasbeschermingsmiddelen. Het gebruik van Triazofos is echter al per 1-1-2000 verboden. Ondanks de normoverschrijding hoeven er dus geen maatregelen genomen te worden en zou de aanwezigheid van deze stof in het oppervlaktewater een dalende trend moeten vertonen.

In geen van de 72 onderzochte effluentmonsters in triazofos aangetroffen boven de rapportagegrens (0,02 µg/l). RWZI's vormen daarmee geen waarschijnlijke bron van dit gewasbeschermingsmiddel. Formeel kunnen de concentraties echter niet getoetst worden omdat deze rapportagegrens van 0,02 µg/l groter is dan de JG-MKN van 0,001 µg/l.

Conclusie Triazofos

- In de vier monitoringsjaren is triazofos slechts twee keer in een concentratie op of boven de rapportagegrens vastgesteld. Voor locatie 221 leidt dit tot een overschrijding van de JG-MKN en MAC-MKN in 2014 met meer dan een factor 10. Voor locatie 414 is net geen sprake van een normoverschrijding.
- Het gebruik van Triazofos is echter al per 1-1-2000 verboden. Ondanks de normoverschrijding hoeven er dus geen maatregelen genomen te worden en zou de aanwezigheid van deze stof in het oppervlaktewater een dalende trend moeten vertonen.

5 Eindoordeel en aanbevelingen



Hieronder is allereerst het eindoordeel over de chemische toestand van de verschillende waterlichamen opgenomen en besproken (§5.1). Vervolgens zijn de belangrijkste conclusies en aanbevelingen samengevat (§5.2). Tenslotte worden aanbevelingen gedaan voor de toekomstige monitoring (§5.3).

5.1 Eindoordeel

In het eindoordeel over de probleemstoffen wordt onderscheid gemaakt tussen de bestaande prioritaire stoffen (deze bepalen het huidige eindoordeel over de chemische toestand), de 12 nieuwe prioritaire stoffen (deze hebben vanaf 2018 invloed op de chemische toestand) en de specifiek verontreinigende stoffen. Deze laatste wegen mee in het eindoordeel over de ecologische toestand. Dit onderscheid is in tabel 5.1 aangegeven. Alleen voor de 12 nieuwe prioritaire stoffen is geen aparte categorie gemaakt, aangezien heptachloor vooralsnog als specifiek verontreinigende stof wordt gezien en getoetst. Daarmee resteren binnen deze 12 nieuwe prioritaire stoffen alleen de irgarol overschrijdingen op locaties 10, 26, 33 en 117. Zonder wijzigingen zouden deze vanaf 2018 een nadelige invloed op de chemische toestand hebben.

Uit dit overzicht in tabel 5.1 blijkt dat de chemische toestand in zes van de twaalf waterlichamen niet aan alle doelen voldoet. Vier keer als gevolg van een normoverschrijding door Pak's en twee keer door een normoverschrijding door kwik.

Binnen de specifiek verontreinigende stoffen zijn er meer stoffen als probleemstof aangemerkt én zijn er in vrijwel alle waterlichamen normoverschrijdingen vastgesteld (de enige uitzondering is waterlichaam NL02V5b). Kobalt, ammonium en arseen zijn de meest frequent voorkomende probleemstoffen en beïnvloeden op vrijwel alle locaties het oordeel. Koper en zink, die in eerdere toestandsbepalingen veelvuldig als probleemstoffen werden ervaren, zijn dat momenteel niet meer. Dit komt door het beschikbaar komen van een tweedelijns toetsing, waarbij de effecten van koper en zink worden gecorrigeerd voor de verwachte beschikbaarheid. Door de hoge DOC-concentraties in het oppervlaktewater is de biologische beschikbaarheid van koper en zink laag, waardoor de geconstateerde overschrijdingen nergens tot problemen leiden. Voor zink is deze conclusie overigens gebaseerd op een expert-oordeel in aanvulling op de Aquokit toetsing die overschrijdingen van de MAC-MKN voor zink laat zien, zoals ze ook in tabel 5.1 zijn opgenomen (zie §4.10 voor de onderbouwing). Voor meerdere van deze stoffen, zoals ammonium, koper en zink, is overigens ook sprake van een geleidelijke verbetering van de waterkwaliteit.

Tabel 5.1 Eindoordeel over de probleemstoffen in 2012-2014.

Code	Waterlichaam	Locatie Nr	KRW type	Chem. toestand	Ecologische toestand
NL02L4	Koningsdiep	68 ¹⁾	R5		Co
NL02V9	Sneekermeergebied	75	M14		Co
NL02L9a	Friese boezem, grote ondiepe kanalen	10	M6b	Pak	Co, As, U, NH ₄ , sHpCl ₂ , Pak
NL02L9b	Friese boezem, grote diepe kanalen	26	M7b	Pak	Co, As, U, V, NH ₄ , Pak
NL02V4	Laagveenplassen	221	M27	Pak	NH ₄ , Pak, Tazfs
NL02V5a	Nannewijd	246	M14		NH ₄ , sHpCl ₂
NL02V5b	Kleine Wielen	290	M14	Hg	
NL02L9	Fr. kleigebied, zoete polderkanalen	982	M3		Co, As, NH ₄
NL02L10a	ZO Friesland, vaarten met recr. vaart	81 ¹⁾	M3		Co, Zn, NH ₄
NL02L14	Polderveenvaarten	79	M10	Hg	Co, NH ₄ , sHpCl ₂
NL02L12	Polder eilanden	471	M1b		Co, As, V, Zn, NH ₄
NL02L13	Kleigebied, zwak brak polderkanaal	414	M30	Pak	Co, As, U, NH ₄ , Pak, metlcl
-	Inlaat	127 ²⁾	-		U, Ba, NH ₄
-	"	140 ²⁾	-		Co, U, NH ₄
-	Waterakkoord	117 ²⁾	-		Co, As ⁴⁾
-	"	129 ²⁾	-		Co
-	-	70 ³⁾	-		Co, As, U, NH ₄
-	-	106 ³⁾	-		
-	-	507 ¹⁾	-		Co, As, NH ₄

¹⁾ Hier zijn alleen metalen en ammonium geanalyseerd

²⁾ Gebaseerd op twee metingen / jaar. Op deze locaties zijn geen Pak's geanalyseerd

³⁾ Naast metalen zijn hier ook drie keer meerdere bestrijdingsmiddelen geanalyseerd

⁴⁾ Afhankelijk van afronding binnen Aquokit. Drie jaargemiddelde ligt op de JG-MKN

Tazfs = triazofos

5.2 Conclusies en aanbevelingen

Voor het opzetten en uitvoeren van beleid om de chemische waterkwaliteit te verbeteren is een lange adem nodig. Dat dit beleid effectief is, blijkt uit de geleidelijke verbeteringen die overal in het Nederlandse oppervlaktewater zijn vast te stellen. Tegelijkertijd is het beleid gebaat bij een relatief constant inzicht in de huidige toestand en probleemstoffen. Dit beeld is de jaren echter verschillende keren gewijzigd, hetgeen niet zozeer werd veroorzaakt door een veranderende kwaliteit van het oppervlaktewater maar veranderingen in de normstelling en toetsingen. Deze wijzingen zijn inhoudelijk goed onderbouwd en gebaseerd op voortschrijdend inzicht maar niet altijd bevorderlijk voor eenduidige besluitvorming en beleidsvoorbereiding. Tegelijkertijd duiden de verschillende toetsingen wel telkens op min of meer dezelfde probleemgebieden. Om hier inzicht in te geven zijn de individuele toetsingen en stoffen uit tabel 5.1 veralgemeniseerd, waarmee de probleemgebieden benoemd en waar nodig geagendeerd kunnen worden:

• Normoverschrijdende stoffen, die tevens waterbodembodem relevant zijn

Dit geldt voor meerdere **Pak's**, **kwik** en **heptachloor**

De stoffen komen in het hele beheergebied voor en het is voor Wetterskip Fryslân, afgezien van specifieke bronnen als beschoeiingen of lozingen, moeilijk om met gericht beleid de emissies verder te beperken. Dit is eerder aan de nationale of internationale overheden. Tegelijkertijd heeft Wetterskip wel een verantwoordelijkheid in het kennen van haar waterbodembodem als mogelijk secundaire bron. Onderzoek naar eventuele regionale verschillen in combinatie met gericht beheer kan wellicht lokaal een bijdrage leveren aan de waterkwaliteit. Hierbij dient ook aandacht besteed te worden aan de rol van zwevende stof en de mogelijkheden voor het invoeren van een tweedelijns toetsing op beschikbaarheid.

Aanbeveling: Verzamelen en interpreteren van de veelal nog losse informatie over de kwaliteit van de toplaag van de waterbodembodem met als doel inzicht krijgen in de actuele kwaliteit, eventuele regionale verschillen en de mogelijke bijdrage van de waterbodembodem bij het tot stand komen van normoverschrijdingen in het oppervlaktewater.

- **Normoverschrijdende stoffen, die een relatie met het grondwater (lijken) te vertonen**

Dit geldt voor **arseen** en wellicht **uranium**

De relatie tussen pyriet en arseen is uitgebreid onderzocht en gecombineerd onderzoek naar de arseen concentraties in het ondiepe grondwater in combinatie met waterkwaliteitsmodellen kan inzicht geven in het aandeel van deze bron. Ook voor uranium zijn er aanwijzingen dat oxidatie van pyriet een betekenisvolle bron kan zijn. Als blijkt dat dit ondiepe grondwater kwantitatief de meest belangrijke bron is, kunnen eventuele aanvullende maatregelen zich richten op de discussie of de oxidatie van pyriet valt te stoppen en of dergelijke maatregelen maatschappelijk acceptabel zijn.

Aanbeveling: In samenwerking met de provincie nader onderzoek uitvoeren naar het aandeel dat grondwater kan hebben als bron van arseen en (wellicht) uranium om zo zicht te krijgen op de mogelijke oplossingsrichtingen.

- **Normoverschrijdende stoffen, waar de correctie op biobeschikbaarheid verder ontwikkelt kan worden**

Dit geldt voor **kobalt** en **zink**

Voor kobalt is nog geen correctie op de biobeschikbaarheid mogelijk. In de wetenschappelijke literatuur zijn al wel de eerste gegevens gepresenteerd om DOC-afhankelijke PNEC's te berekenen, in overeenstemming met de al bestaande modellen voor koper, nikkel en zink. Voor kobalt dient men echter een aanvullende discussie te voeren of een dergelijke afhankelijkheid van DOC ook in de achtergrondconcentratie en de humane risico's tot uitdrukking kan komen. De huidige norm voor kobalt is ten slotte niet op ecologische risico's maar op de humane risico's gebaseerd en daarbij gelijk gesteld aan de achtergrondconcentratie.

Voor zink dient de discussie zich te richten op de MAC-waarde. Deze wordt in het beheergebied van Wetterskip Fryslân af en toe overschreden, terwijl voor de MAC geen biobeschikbaarheidscorrectie mag worden toegepast. Echter, een concentratie waarvan kan worden aangenomen dat deze bij een langdurige blootstelling niet tot chronische effecten zal leiden, kan logischerwijs ook niet voldoende hoog zijn voor acute effecten. Daarom zou men in de huidige situatie ook kunnen concluderen dat de overschrijding van de MAC-MKN niet tot een daadwerkelijke probleemsituatie leidt omdat de biologische beschikbaarheid op de betreffende locaties laag is. Deze aspecten spelen overigens bij meerdere waterschappen en zouden beter in samenwerking kunnen worden opgepakt.

Aanbeveling: Bij het RIVM de vraag neerleggen in hoeverre deze argumenten momenteel al voldoende wetenschappelijk zijn geverifieerd en daarmee tot een wijziging in de toetsing kunnen leiden.

- **Normoverschrijdende stoffen, die zijn gerelateerd aan de nutriënten-belasting**

Dit geldt voor **ammonium / ammoniak** en mogelijk **vanadium**

De geconstateerde normoverschrijdingen voor ammoniak zijn óf gerelateerd aan hoge ammonium concentraties in de winter óf aan hoge pH-waarden in de zomer. In de winter zijn de ammonium concentraties tot aan een factor 5 hoger dan in de zomer. De oorzaken hiervan zijn niet exact (kwantitatief) bekend maar kunnen te maken hebben met hogere uit- en afspoeling via drainagewater en ander oppervlakkig afspoelend regenwater of minder optimaal werkende RWZI's. Overschrijdingen in de zomerperiode zijn gerelateerd aan gemiddeld hogere pH-waarden. Deze zijn waarschijnlijk deels een gevolg van algenbloei en maatregelen om de P en N-belasting te verlagen hebben op die manier ook een positief effect voor ammonium.

Voor vanadium is een opvallende correlatie met fosfaat geconstateerd. Aanvullend onderzoek is nodig om te achterhalen of kunstmest (zoals "Thomasslakkenmeel") inderdaad een betekenisvolle bron kan vormen²⁰. Hierbij dient de specifieke situatie in de polder Nes op Ameland, met opvallend hoge concentraties, betrokken te worden.

Aanbeveling: Continuering en wellicht aanscherping van het al bestaande nutriëntenbeleid lijkt nodig om de normoverschrijdingen in de toekomst te verminderen. Dit geldt niet alleen voor N maar ook voor P. De mogelijke bronnen van vanadium, waaronder kunstmest, nader kenmerken en kwantificeren.

- **Normoverschrijdende stoffen, behorend tot de gewasbeschermingsmiddelen**

Dit geldt voor **triazofos**, **imidacloprid** en **metolachloor**

Voor deze middelen zijn in de waterlichamen incidentele overschrijdingen geconstateerd. Aansluiting op de metingen uit het gewasbeschermingsmeetnet kan duidelijkheid geven over de vraag in hoeverre beide meetnetten tot vergelijkbare conclusies leiden. Het gebruik van triazofos is overigens ondertussen verboden. Ondanks de

²⁰ Als mogelijke bron van vanadium genoemd in de Provinciale milieuverordening van de Provinciale Staten van Fryslân (Besluit 5-jan-2010 betreffende een wijziging van de Provinciale milieuverordening).

normoverschrijding hoeven er voor deze stof dus geen maatregelen genomen te worden en zou de aanwezigheid van triazofos in het oppervlaktewater een dalende trend moeten vertonen.

Aanbeveling: De ernst van gewasbeschermingsmiddelen in oppervlaktewater kan beter in samenhang met het meetnet gewasbeschermingsmiddelen beoordeeld worden. Als algemene aanbeveling geldt dat waterschappen politieke aandacht moeten vragen voor het verschil in de methodiek tussen het toelatingscriterium en het afleiden van JG-MKN normen. Uit een vergelijking van beide toetsingskaders blijkt dat voor 78% van de stoffen het toelatingscriterium groter is dan de bestaande norm voor oppervlaktewater en dat in 76% van deze gevallen dit verschil groter is dan een factor 5. Vanaf dergelijke overschrijdingen is het mogelijk dat het watersysteem lokaal onvoldoende verdunning geeft buiten de kavelsloten. In regionale wateren kunnen dan normoverschrijdingen verwacht worden.

NB. Het niet geharmoniseerd zijn van Europese regelgeving op het gebied van normstelling tussen toelating en waterkwaliteit is een feit. De EU heeft aangegeven dat deze harmonisatie een aangelegenheid is voor de lidstaten zelf. De lidstaten kunnen echter op grond van 'level playing field' overwegen om de harmonisatie stap niet door te voeren; hetgeen de Tweede Kamer in 2011 ook heeft besloten, met 'level playing field' en Nationale kop discussie als argumenten. Omdat het uiteenlopen van de normstelling wel een probleem kan zijn (zoals hierboven geschetst) is het zaak om vanuit monitoring de problemen aan te blijven kaarten. Het nieuwe specifieke meetnet voor gewasbeschermingsmiddelen dat met de regionale waterbeheerders tot stand is gebracht, geeft hieraan invulling en is de basis voor afspraken met producenten om problematische gewasbeschermingsmiddelen aan te pakken.

• Normoverschrijdende stoffen, die zijn gerelateerd aan doorvergiftiging en humane risico's

Dit geldt voor **Pak's, heptachloor, kwik, kobalt**,

Van de vijf stoffen, die de normen het meest frequent overschrijden is in drie gevallen de normstelling gebaseerd op humane consumptierisico's (Pak, heptachloor en kobalt; uitzonderingen zijn ammonium en arseen). Normen voor de gehalten in organismen als vis of schelpdieren zijn analytisch betrouwbaarder te toetsen aangezien deze veelal een factor 1000 hoger liggen dan de afgeleide norm voor oppervlaktewater. De huidige problemen met te hoge rapportagegrenzen in oppervlaktewater (Pak en heptachloor) nemen daardoor af. Alvorens over eventuele maatregelen te besluiten, zou een tweede stap in de beoordeling kunnen bestaan uit een verificatie of op de betreffende locaties de biotanorm ook daadwerkelijk wordt overschreden. Is dit niet het geval, dan kan de geconstateerde overschrijding ter zijde worden gelegd. Wel moet men in die gevallen aandacht blijven besteden aan de MAC-MKN, aangezien deze norm op alleen ecologische risico's is gebaseerd. Overigens dient het opzetten van een biotameetnet ook vanuit de 12 nieuwe prioritaire stoffen overwogen te worden (Ecofide, 2015)

Aanbeveling: Baseer het oordeel over de chemische toestand voor Pak's, heptachloor, kwik en kobalt op een verificatie onderzoek in vis en/of mosselen. Ontwikkel in landelijk verband een visie op het samenspel tussen de opties om i) de rapportagegrenzen verder te verlagen, ii) het opzetten van biota-monitoring (als 1ste of 2de lijns) en iii) gebruik te maken van nieuwe technieken als passieve samplers.

5.3 Toekomstige monitoring

Nadenken over de toekomstige monitoring kan via meerdere invalshoeken.

- In de richtlijn KRW Monitoring (Rijkswaterstaat, 2014) is beschreven op welke manier de (vooral operationele) monitoring moet worden opgezet in het geval dat er normoverschrijdingen zijn geconstateerd. Deze richtlijn gaat in op de minimale frequenties, de locatie keuzes en de parameters. Zo geldt voor alle prioritaire en specifiek verontreinigende stoffen, die niet aan de doelstelling voldoen (probleemstoffen), als monitoringsfrequentie een richtwaarde van 6 meetjaren per planperiode (oftewel jaarlijks). Binnen ieder jaar dienen eventuele prioritaire stoffen iedere maand en specifiek verontreinigende stoffen ieder kwartaal geanalyseerd te worden.
- Verder dient de operationele monitoring ook rekening te houden met de resultaten van de relevante T&T meetpunten. Als stoffen op een T&T meetpunt de doelstelling niet halen, dienen deze in ten minste één van de waterlichamen uit het cluster opgenomen te worden in de operationele monitoring. Dit betekent een

monitoringsopzet waarbij minimaal alle in tabel 5.1 genoemde stoffen in de betreffende waterlichamen de komende zes jaar gemonitord moeten worden.

- Daarnaast is er een Europese richtlijn die minimale eisen stelt aan de analytische betrouwbaarheid en stelt dat de rapportagegrens maximaal $\frac{1}{3}$ van de norm mag bedragen (EU, 2009). Dit zou voor Wetterskip Fryslân betekenen dat voor alle zogenaamde aandachtstoffen (21 stoffen; zie §3.1) maar daarnaast ook voor verschillende van de probleemstoffen (zoals benzo(a)pyreen, heptachloor, kwik en kobalt) aanvullend onderzoek moet plaatsvinden om de huidige rapportagegrenzen te verlagen om daarna de toetsing te herhalen. Overleg met de andere ILOW-waterschapslaboratoria en Rijkswaterstaat hierover is ondertussen geïnitieerd.
- Ook is er nog een redelijke lijst van stoffen waarvoor wel een waterkwaliteitsnorm is opgesteld maar die vooralsnog niet in de monitoring zijn opgenomen (zie bijlage 1b en d). Voor deze stoffen zou men óf moeten beredeneren dat ze in het betreffende waterlichaam niet voorkomen óf via analyses vaststellen dat ze inderdaad geen probleemstof zijn.
- Tenslotte zijn er visies vanuit de nu niet gemonitorde biotanormen alsmede vanuit de 12 nieuwe prioritaire stoffen die vanaf 2018 gemonitord moeten worden, maar waarvoor ook nog het nodige onderzoek moet worden uitgevoerd (Ecofide, 2015).

Al deze punten benoemen en voor de toekomst agenderen doet echter afbreuk aan de reeds geleverde inspanning. Het Wetterskip Fryslân heeft met haar uitgebreide vierjarige onderzoek een goed inzicht gekregen in de chemische toestand van het oppervlaktewater en zo een betrouwbare toestandsbeoordeling mogelijk gemaakt. Verder blijkt over de afgelopen 10 jaar dat het beeld van de waterkwaliteit, zoals dat uit de toetsingen naar voren komt, meer wordt bepaald door wijzigingen in de stoffenlijsten, de normen en de toetsingen dan dat dit een werkelijke verandering in de waterkwaliteit weergeeft. Dit wordt ondersteund door de ruwe meetresultaten die over de jaren een vrij constant beeld geven. Er wordt daarom niet verwacht dat continuering van de routinematige monitoring op de huidige schaal alleen tot meer inzicht en het verminderen van onzekerheden zal leiden. Voor de toekomstige monitoring wordt Wetterskip Fryslân daarom aangeraden om

- in landelijk verband een visie te ontwikkelen op het samenspel tussen de opties om i) de rapportagegrenzen verder te verlagen, ii) het opzetten van biota-monitoring (als 1^{ste} of 2^{de} lijns) en iii) gebruik te maken van nieuwe technieken als passieve samplers of effect-metingen. Integreer hierin zowel de verplichtingen uit de huidige regelgeving als de verwachte ontwikkelingen op het gebied van milieuverontreinigingen in de nabije toekomst.
 - meer in te zetten op nader onderzoek, kennisopbouw en –uitwisseling. Dit levert met enkele jaren meer inzicht in bronnen, die al dan niet kunnen worden aangepakt en/of meer inzicht in de daadwerkelijke risico's door het uitvoeren van een tweede stap in de beoordeling. De in §5.2 opgenomen aanbevelingen zijn te zien als een eerste aanzet hiertoe.
- om zo de doelmatigheid van de trits “beleidsvragen, monitoring en maatregelen” te vergroten.

6 Referenties



- De Vries, M. & R. Veenings (2011). Emissieanalyse 2010. Intern rapport Wetterskip Fryslân.
- Ecofide (2010). Monitoringsplan voor de waterbodemsanering in de Vecht. In opdracht van: Waternet.
- Ecofide (2011). De erosie van zwevende stof en PCB's in de Nederrijn en Lek nader beschouwd. Data-analyse in opdracht van Rijkswaterstaat Oost-Nederland.
- Ecofide (2014). De chemische toestand van de waterlichamen van Wetterskip Fryslân. Toetsing van de jaren 2011-2013. In opdracht van Wetterskip Fryslân.
- Ecofide (2015). Landelijke screening nieuwe stoffen. Prioritaire en specifiek verontreinigende stoffen. In opdracht van Kring Monitoring (via Waterschap Hollandse Delta). In prep.
- EU (2009). Richtlijn 2009/90/EG van 31 juli 2009 tot vaststelling van technische specificaties voor de chemische analyse en monitoring van de watertoestand krachtens Richtlijn 2000/60/EG van het Europees Parlement en de Raad.
- EU (2011). Technical guidance for deriving environmental quality standards. Guidance Document No. 27. Common implementation strategy for the water framework directive (2000/60/EC).
- ICBR (2009). Afleiding van milieukwaliteitsnormen voor Rijnrelevante stoffen. Internationale Commissie ter Bescherming van de Rijn. Rapportnr. 164.
- Imares (2009). Kwik en chroom in het milieu. Verschijningsvormen, gedrag en toxiciteit. Literatuurstudie in opdracht van Movares en RWS IJsselmeergebied.
- Imares (2010). Risico's van kwik in het Zwarte water; studie naar de relatie tussen gehalten in zwevend stof en de waterbodem. Rapport C153/10.
- Klein, J., R. Kruijne en S. de Rijk (2013). Bronnenanalyse van stoffen in het oppervlaktewater en grondwater in het stroomgebied Maas. Deltares rapport 1206921-000.
- Postma, J.F. & P.J. den Besten (2001). Biotisch effectonderzoek Sliedrechtse Biesbosch: nader onderzoek waterbodemkwaliteit. RIZA nota nr. 2001.027.
- Osté, L.A., G.J. Zwolsman en J. Klein (2012). Methods to derive natural background concentrations of metals in surface water. Deltares-rapport 1206111.005a
- Osté, L. (2013). Derivation of dissolved background concentrations in Dutch surface water based on a 10th percentile of monitoring data. Deltares rapport 1206111.
- Qafoku, N.P., R.K. Kukkadapu, J.P. McKinley, B.W. Arey, S.D. Kelly, C. Wang, C.T. Resch & P.E. Long (2009). Uranium in framboidal pyrite from a naturally bioreduced alluvial sediment. Environ. Sci. Technol. 43: 8528–8534.
- Rijkswaterstaat (2014). Richtlijn KRW Monitoring Oppervlaktewater en Protocol Toetsen & Beoordelen. Update vastgesteld in MRE-bijeenkomst, 26-6-2014.
- Rozemeijer, J en J. de Weert (2014). Evaluatie meetnet gewasbeschermingsmiddelen Wetterskip Fryslân. Deltares rapport nr. 1209023.
- Scott, T.B., O. Riba-Tort & G.C. Allen (2007). Aqueous uptake of uranium onto pyrite surfaces; reactivity of fresh versus weathered material. Geochimica et Cosmochimica Acta 71 (21): 5044–5053.
- Smit (2012). Environmental risk limits for vanadium in water. A proposal for water quality standards in accordance with the Water Framework Directive. RIVM report 601714021/2012.
- Smit, C.E. & S. Wuijts (2012). Specifieke verontreinigende en drinkwater relevante stoffen onder de Kaderrichtlijn water. Selectie van potentieel relevante stoffen voor Nederland. RIVM rapport 601714022 incl. bijlagen rapport.
- Spijker, J. (2008). Arseen in Nederlands grondwater. Oorzaak van verhoogde arseenconcentraties. RIVM briefrapport 607300009.

- Ten Hulscher Th.E.M., J. Postma, P.J. den Besten, G.J. Stroomberg, A. Belfroid, J.W. Wegener, J.H. Faber JH, J.J.C. van der Pol, A.J. Hendriks & P.C.M. van Noort (2003). Tenax extraction mimics bentic and terrestrial bioavailability of organic compounds. *Environ. Toxicol. Chem.* 22:2258-2265
- Van Herwijnen, R & E.M.J. Verbruggen (2014). Water quality standards for uranium. Proposal for new standards according to the Water Framework Directive. RIVM-report 270006003.
- Van Vlaardingen, P.L.A. en E.M.J. Verbruggen (2009). Aanvulling milieurisicogrenzen water voor negen sporenelementen. Afleiding volgens kaderrichtlijn water-methodiek. RIVM briefrapport 601714011/2009.
- Vink, J., B. van der Grift & C. Schmidt (2010). Arseen in het lokale grondwater van Nederland en indelingen voor regionale beoordeling. Deltares rapport 1203842-000.
- Wetterskip Fryslân (2013). Meetplan waterkwaliteit 2013.

7 Bijlagen



Overzicht van de bijlagen:

- Bijlage 1 Overzichtstabellen van het uitgevoerde monitoringsonderzoek door Wetterskip Fryslân
- Bijlage 2 Ammonium overschrijding op locatie 81 en 246
- Bijlage 3 Overzicht van rapportagegrenzen over de periode 2011-2014
- Bijlage 4 Overzicht van de monitoringsresultaten in de vorm van grafieken
- Bijlage 5 Normoverschrijdingen in de jaren 2011-2014; Zelfde gegevens als tabel 3.1 maar nu per stof geordend

Bijlage 1

Overzichtstabellen van het uitgevoerde monitoringsonderzoek door Wetterskip Fryslân

Tabel a:	Meetfrequenties per stof, locatie en jaar
Tabel b:	Overzicht geanalyseerde en niet-geanalyseerde prioritaire stoffen
Tabel c:	Overzicht geanalyseerde specifiek verontreinigende stoffen
Tabel d:	Overzicht niet-geanalyseerde specifiek verontreinigende stoffen

Tabel a. Overzicht van de meetfrequentie van alle stoffen op alle locaties. Weergegeven is het aantal metingen, dat voor iedere stof op iedere locatie in de drie onderzoeksjaren beschikbaar is. Voor de metalen is hierbij een onderscheid gemaakt in analyses in gefiltreerd en in totaal oppervlaktewater.

[illegible]

Omschrijving parameter	H'heid	Waterakkoorden en inlaat punten																Overig					
		117				127				129				140				70		106		507	
		2011	2012	2013	2014	2011	2012	2013	2014	2011	2012	2013	2014	2011	2012	2013	2014	2013	2014	2013	2014	2013	2014
Prioritair																							
1,2,3-trichloorbenzeen	NVT																						
1,2,4-trichloorbenzeen	NVT																						
1,2-dichloorethaan	NVT																						
1,3,5-trichloorbenzeen	NVT																						
2,4'-dichloordifenyltrichloorethaan	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2						
4,4'-dichloordifenyltrichloorethaan	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2						
4,4'-dichloordifenyltrichlooretheen	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2						
4,4'-dichloordifenyltrichloorethaan	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2						
4-nonylfenol	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3		3			
4-tertiair-octylfenol	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3		3			
alachloor	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3		3			
aldrin	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2						
alfa-endosulfan	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2						
alfa-hexachloorcyclohexaan	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2						
antraceen	NVT																						
atrazine	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3		3			
benzeen	NVT																						
benzo(a)pyreen	NVT																						
benzo(b)fluorantheen	NVT																						
benzo(ghi)peryleen	NVT																						
benzo(k)fluorantheen	NVT																						
beta-endosulfan	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	1	2	2	2	1	2	2	2						
beta-hexachloorcyclohexaan	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2						
bis(2-ethylhexyl)ftalaat (DEHP)	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3		3			
cadmium	nf	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	13	13	13	13	13	13
	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	13	13	13	13	13	13
chloorfenvinfos	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3		3			
delta-hexachloorcyclohexaan	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	1	2	2	2	1	2	2	2						
dichloormethaan	NVT																						
dieldrin	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	1	2	2	2	1	2	2	2						
diuron	NVT																						
endrin	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	1	2	2	2	1	2	2	2						
ethylchloorpyrifos	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3		3			
fluorantheen	NVT																						
gamma-hexachloorcyclohexaan	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2						
hexachloorbenzeen	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2						
hexachloorbutadieen	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2						
indeno(1,2,3-cd)pyreen	NVT																						
isodrin	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2						
isoproturon	NVT																						
kwik	nf	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2						
lood	nf	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	13	13	13	13	13	13
	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	13	13	13	13	13	13
naftaleen	NVT																						
nikkel	nf	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	13	13	13	13	13	13
	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	13	13	13	13	13	13
pentachloorbenzeen	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2						
pentachloorfenol	NVT																						
simazine	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3		3			
tetrachlooretheen (per)	NVT																						
tetrachloormethaan (tetra)	NVT																						
trichlooretheen (tri)	NVT																						
trichloormethaan (chloroform)	NVT																						
trifluraline	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3		3			



Ecofide

		Waterakkoorden en inlaat punten																Overig					
Omschrijving parameter	H'heid	117				127				129				140				70		106		507	
		2011	2012	2013	2014	2011	2012	2013	2014	2011	2012	2013	2014	2011	2012	2013	2014	2013	2014	2013	2014	2013	2014
Concept-prioritair																							
aclonifen	NVT	1	2	2	2	1	2	2	2	1	2	2	2	1	2	2	2	3		3			
bifenox	NVT	1	2	2	2	1	2	2	2	1	2	2	2	1	2	2	2	3		3			
cis-heptachloorepoxide	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2						
cypermethrin	NVT	1	2	2	2	1	2	2	2	1	2	2	2	1	2	2	2	3		3			
dicofof	NVT																						
heptachloor	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2						
irgarol	NVT				2	2			2	2			2	2			2	3		3			
terbutrin	NVT	1	2	2	2	1	2	2	2	1	2	2	2	1	2	2	2	3		3			
trans-heptachloorepoxide	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2						
quinoxifen	NVT				2	2			2	2			2	2			2	3		3			
Specifiek																							
1,1,1-trichloorethaan	NVT																						
1,1,2,2-tetrachloorethaan	NVT																						
1,1,2-trichloorethaan	NVT																						
1,1-dichloorethaan	NVT																						
1,1-dichlooretheen	NVT																						
1,1-dichloorpropaan	NVT																						
1,2-dichloorbenzeen	NVT																						
1,2-dichloorpropaan	NVT																						
1,2-xyleen	NVT																						
1,3-dichloorbenzeen	NVT																						
1,4-dichloorbenzeen	NVT																						
2,2',3,4,4',5,5'-heptachloorbifenyl	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2						
2,2',3,4,4',5'-hexachloorbifenyl	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2						
2,2',4,4',5,5'-hexachloorbifenyl	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2						
2,2',4,5,5'-pentachloorbifenyl	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2						
2,2',5,5'-tetrachloorbifenyl	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2						
2,3',4,4',5-pentachloorbifenyl	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2						
2,3-dichloorpropeen	NVT																						
2,4,4'-trichloorbifenyl	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2						
2,4,5-trichloorfenoxyzijnzuur	NVT																						
2,4-dichloorfenoxyzijnzuur	NVT																						
2-methyl-4-chloorfenoxyzijnzuur	NVT																						
4-chlooraniline	NVT																	3		3			
ammonium	N	26	26	26	13	26	26	26	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	26	13	13	13
antimoon	nf	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	13	13	13	13	13	13
	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	13	13	13	13	13	13
arseen	nf	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	13	13	13	13	13	13
	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	13	13	13	13	13	13
barium	nf	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	13	13	13	13	13	13
	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	13	13	13	13	13	13
bentazon	NVT																						
benzo(a)antraceen	NVT																						
beryllium	nf	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	13	13	13	13	13	13
	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	13	13	13	13	13	13
carbendazim	NVT		1	1	2		1	1	2		1	2	2		1	2	2						
chloorbenzeen	NVT																						
chloorprofam	NVT		2	2	2		2	2	2		2	2	2		2	2	2						
chloortoluron	NVT																						
chlordazon	NVT		2	2	2		2	2	2		2	2	2		2	2	2						
chroom	nf	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	13	13	13	13	13	13
	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	13	13	13	13	13	13
chryseen	NVT																						
cis-1,2-dichlooretheen	NVT																						
cis-1,3-dichloorpropeen	NVT																						
cis-chloordaan	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2						
cumafos	NVT		2	2	2		2	2	2		2	2	2		2	2	2						
cumeen	NVT																						



		Waterakkoorden en inlaat punten																Overig					
	H'field	117				127				129				140				70		106		507	
		2011	2012	2013	2014	2011	2012	2013	2014	2011	2012	2013	2014	2011	2012	2013	2014	2013	2014	2013	2014	2013	2014
Omschrijving parameter																							
Specifiek deel 2																							
deltamethrin	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3		3			
diazinon	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3		3			
dichloorvos	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3		3			
dimethoaat	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3		3			
disulfoton	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3		3			
esfenvaleraat	NVT	1	2	2	2	1	2	2	2	1	2	2	2	1	2	2	2	3		3			
ethylazinfos	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3		3			
ethylbenzeen	NVT																						
ethylparathion	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3		3			
fenanthreen	NVT																						
fenitrothion	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3		3			
fenthion	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3		3			
fluoride	NVT																						
heptenofos	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3		3			
hexachloorethaan	NVT																						
imidacloprid	NVT		2	2	2		2	2	2		2	2	2		2	2	2						
kobalt	nf	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	13	13	13	13	13	13
	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	13	13	13	13	13	13
koper	nf	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	13	13	13	13	13	13
	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	13	13	13	13	13	13
lambda-cyhalothrin	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3		3			
linuron	NVT																						
malathion	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3		3			
mecoprop	NVT																						
metabenzthiazuron	NVT																						
metazachloor	NVT		2	2	2		2	2	2		2	2	2		2	2	2						
methylazinfos	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3		3			
methyl-metsulfuron	NVT		2	2	2		2	2	2		2	2	2		2	2	2						
methyloxydemeton	NVT		2	2	2		2	2	2		2	2	2		2	2	2						
methylparathion	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3		3			
methylpirimifos	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3		3			
metolachloor	NVT		2	2	2		2	2	2		2	2	2		2	2	2						
mevinfos	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3		3			
molybdeen	nf	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	13	13	13	13	13	13
	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	13	13	13	13	13	13
monolinuron	NVT																						
omethoaat	NVT																						
pirimicarb	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3		3			
propoxur	NVT		2	2	2		2	2	2		2	2	2		2	2	2						
seleen	nf	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	13	13	13	13	13	13
	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	13	13	13	13	13	13
som 1,3- en 1,4-xyleen	NVT																						
som o-demeton en s-demeton	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3		3			
styreen	NVT																						
terbutylazine	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3		3			
tolueen	NVT																						
trans-1,2-dichlooretheen	NVT																						
trans-1,3-dichloorpropeen	NVT																						
trans-chloordaan	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2						
triazofos	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3		3			
trichloorfon	NVT																						
uranium	nf	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	13	13	13	13	13	13
	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	13	13	13	13	13	13
vanadium	nf	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	13	13	13	13	13	13
	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	13	13	13	13	13	13
zink	nf	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	13	13	13	13	13	13
	NVT	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	13	13	13	13	13	13
dimethenamid-P	NVT		2	2	2		2	2	2		2	2	2		2	2	2						



Tabel b. Overzicht van gemeten prioritaire stoffen. De stoffen vanaf nr 34 zijn de nieuwe prioritaire stoffen uit het voorstel van april 2013. Stoffen die nergens zijn geanalyseerd zijn oranje gearceerd.

Nr	Stofnaam	Aantal locaties
1	alachloor	19
2	antraceen	13
3	atrazine	19
4	benzeen	1*
5	broomdiphenylethers	0
6	cadmium	22
6a	carbontetrachloride (tetrachloormethaan)	1*
7	som C10-C13-chlooralkanen	0
8	chloorfenvinfos	19
9	ethylchloorpyrifos	19
9a	som aldrin, dieldrin, endrin en isodrin	17
9b	som 2,4'-DDT, 4,4'-DDT, 4,4'-DDD en 4,4'-DDE	17
9b	4,4'-DDT	17
10	1,2-dichloorethaan	1*
11	dichloormethaan	1*
12	bis(2-ethylhexyl)ftalaat (DEHP)	19
13	diuron	4
14	endosulfan (som alfa- en beta-isomeer)	17
15	fluorantheen	13
16	hexachloorbenzeen	17
17	hexachloorbutadien	17
18	hexachloorcyclohexaan (som a-, b-, c- en d-HCH)	17
19	isoproturon	4
20	lood	22
21	kwik	19
22	naftaleen	13
23	nikkel	22
24	4-nonylfenol	19
25	4-tertiair-octylfenol	19
26	pentachloorbenzeen	17
27	pentachloorfenol	4
28	benzo(a)pyreen	13
28	som benzo(b)fluorantheen en benzo(k)fluorantheen	13
28	som benzo(ghi)peryleen en indeno(1,2,3-cd)pyreen	13
29	simazine	19
29a	tetrachlooretheen (per)	1*
29b	trichlooretheen (tri)	1*
30	tributyltin (kation)	0
31	trichloorbenzeen	1*
32	trichloormethaan (chloroform)	1*
33	trifluraline	19
34	dicofol	10
35	perfluorooctane sulfonic acid (PFOS)	0
36	quinoxifen	18
37	dioxine	0
38	aclonifen	19
39	bifenox	19
40	cybutryne (irgarol)	14
41	cypermethrin	19
42	dichloorvos	17
43	hexabroomcyclododecaan	0
44	heptachloor en heptachloorepoxide	17
45	terbutrin	19

1* = metingen zijn alleen uitgevoerd op locatie 221.

Tabel c. Overzicht van gemeten specifiek verontreinigende stoffen.

Oranje gemarkeerde stoffen zijn ondertussen komen te vervallen uit de lijst met specifiek verontreinigende stoffen.

Stofnaam	Aantal locaties	Stofnaam	Aantal locaties
1,1,1-trichloorethaan	1*	ethylbenzeen	1*
1,1,2,2-tetrachloorethaan	1*	ethylparathion	19
1,1,2-trichloorethaan	1*	fenanthreen	13
1,1-dichloorethaan	1*	fenitrothion	19
1,1-dichlooretheen	1*	fenthion	19
1,2-dichloorbenzeen	1*	fluoride	5
1,2-dichlooretheen	1*	heptachloor, -epoxide	17 ¹⁾
1,2-dichloorpropaan	1*	heptenofos	19
1,3-dichloorbenzeen	1*	hexachloorethaan	1
1,3-dichloorpropeen	1*	imidacloprid	17
1,4-dichloorbenzeen	1*	kobalt	22
2,3-dichloorpropeen	1*	koper	22
2,4,5-trichloorfenoxiazijnzuur	4	lambda-cyhalothrin	19
2,4-dichloorfenoxiazijnzuur	4	linuron	4
2-methyl-4-chloorfenoxiazijnzuur	4	malathion	19
4-chlooraniline	19	mecoprop	4
ammonium	36	metabenzthiazuron	4
antimoon	22	metazachloor	17
arsen	22	methylazinfos	19
barium	22	methyl-metsulfuron	17
bentazon	4	methyloxydemeton	17
benzo(a)antraceen	13	methylparathion	19
beryllium	22	methylpirimifos	19
carbendazim	17	metolachloor	17
chloorbenzeen	1*	mevinfos	19
chloordaan	17	molybdeen	22
chloorprofam	17	monolinuron	4
chloortoluron	4	omethoat	10
chloridazon	17	PCB	17
chrom	22	pirimicarb	19
chryseen	13	propoxur	17
cumafos	17	seleen	22
cumeen	1*	styreen	1*
deltamethrin	19	terbutylazine	19
demeton	18	tolueen	1*
diazinon	19	triazofos	19
dichloorvos	19 ¹⁾	trichloorfon	10
dimethenamid-P	17	uranium	22
dimethoat	19	vanadium	22
disulfoton	19	xylene	1*
esfenvaleraat	19	zink	22
ethylazinfos	19		

* = metingen zijn alleen uitgevoerd op locatie 221.

¹⁾ Stof is opgenomen in de conceptlijst met nieuwe prioritaire stoffen, maar wordt tot 2018 als specifiek verontreinigende stof getoetst.

Tabel d. Overzicht van specifiek verontreinigende stoffen, waar momenteel een norm voor bestaat én die niet zijn geanalyseerd. Voor een deel zijn dit stoffen, die voor de komende planperiode ook niet langer beoordeeld zouden hoeven te worden (norm komt te vervallen). Deze groep is oranje gearceerd.

1,1,2-trichloor-1,2,2-trifluorethaan	benzidine
1,2,4,5-tetrachloorbenzeen	benzylchloride
1,2-dibroomethaan	bifenyl
1,3-dichloor-2-propanol	boor
Dichloornitrobenzenen	captan
1,3-dichloorpropeen	chloorazijnzuur
1-chloor-2,4-dinitrobenzeen	chlooraam
1-chloor-2-nitrobenzeen	chlooretheen (vinylchloride)
1-chloor-3-nitrobenzeen	chlooralhydraat
1-chloor-4-nitrobenzeen	chloropreen
1-chloornaftaleen	cyanuurzuurchloride
2,2'-Dichloordiisopropyl ether	dibutyltin
2,4,5-trichloorfenol	dichloorprop-P
2,4,6-trichloorfenol	diethylamine
2,4-dichloorfenol	dimethylamine
2-amino-4-chloorfenol	dithianon
2-chloor-p-toluidine	dodine
chloortoluidinen	epichloorhydrine
chloornitrotoluenen	fenamifos
2-chlooraniline	fenoxycarb
2-chloorethanol	foxim
2-chloorfenol	methamidofos
chloornaftalenen	octamethylcyclotetrasiloxaan
2-chloortolueen	propanil
dichlooraniline	pyridaben
3-chlooraniline	pyriproxyfen
3-chloorfenol	teflubenzuron
3-chloorpropeen	telluur
3-chloortolueen	tetrabutyltin
4-chloor-2-nitroaniline	thallium
4-chloor-2-nitrotolueen	tin
4-chloor-3-methylfenol	titaan
4-chloorfenol	tolclofos-methyl
4-chloortolueen	tributylfosfaat
abamectine	trifenyltin
alfa,alfa-dichloortolueen	zilver

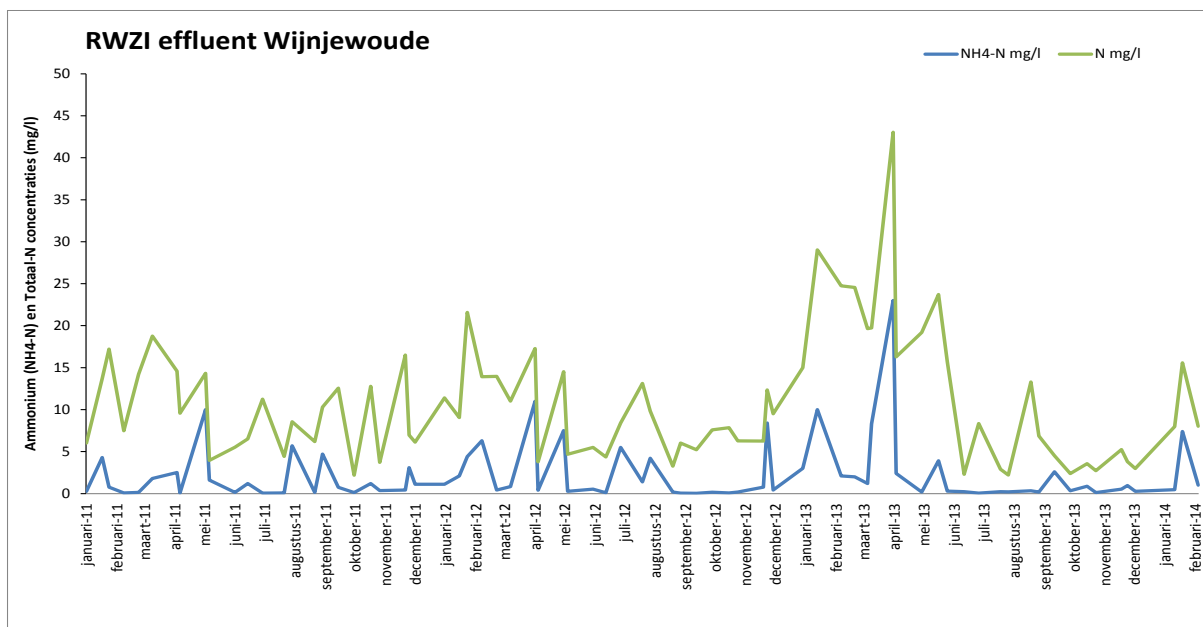
Bijlage 2 Ammonium overschrijdingen

Ammonium overschrijdingen op locatie 81

Om deze overschrijdingen beter te begrijpen is gekeken naar de concentraties in het RWZI effluent van de nabijgelegen RWZI te Wijnjewoude.

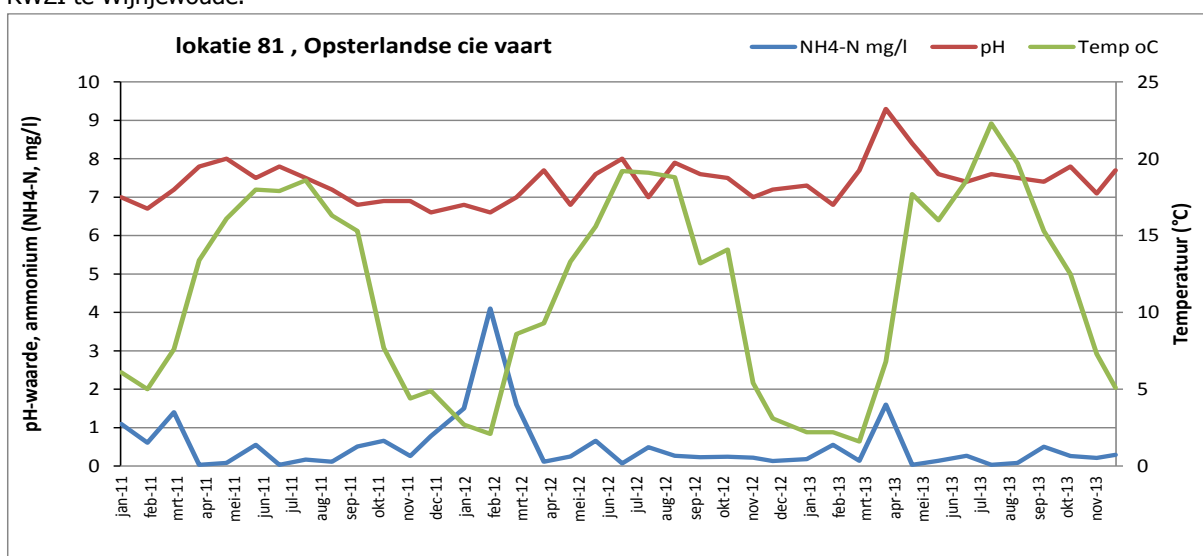
RWZI Wijnjewoude

In de eerste maanden van 2013 was sprake van een uitzonderlijke situatie. Deze waren het gevolg van het slecht functioneren van de rwzi, waardoor onder andere een verhoogd totaal N gehalte werd geloosd (maar ook bijv. hoger zwevend stof). Op 9 april werd er in het effluent een ammonium concentratie van 23 mg NH₄-N/l gemeten (jaar gemiddeld = 2,8) en een totaal-N van 43 mg/l (jaar gemiddeld 13,6). Zie grafiek.



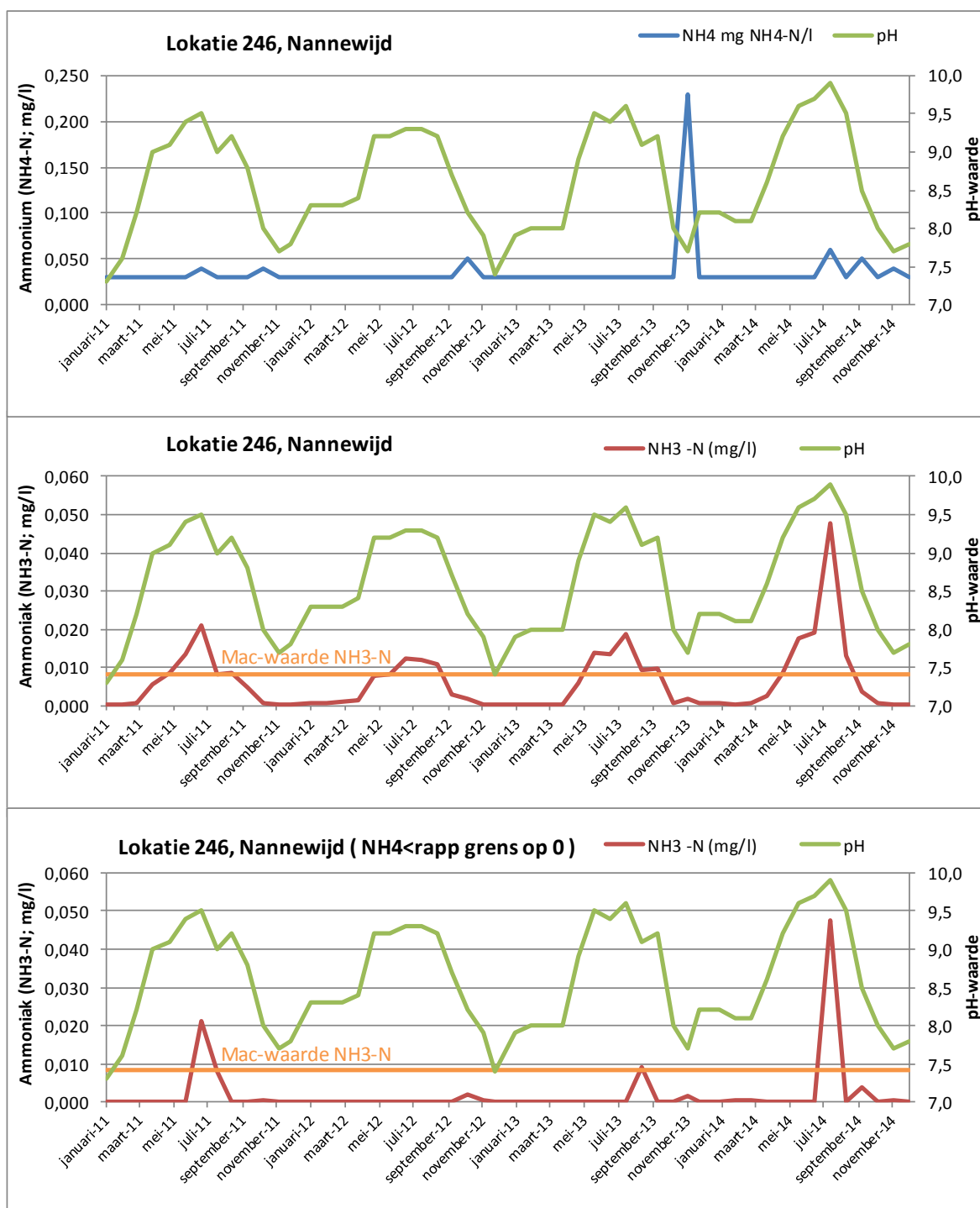
Locatie 81

Deze hoge concentraties zullen er aan hebben bijgedragen dat de ammonium en vooral ammoniak concentraties op 9 april 2013 op locatie 81 een extreme waarde bereikten. Dit is echter niet het gehele verhaal, want ook de pH op locatie 81 had op 9 april 2013 een extreme waarde van 9,3. Daarnaast kende locatie 81 ook in februari 2012 een hoge ammonium concentratie, terwijl er toen geen indicaties waren voor een slechts functionerende RWZI te Wijnjewoude.



Ammonium overschrijdingen op locatie 246

De ammonium concentratie in Nannewijd is eigenlijk altijd rond de rapportagegrens (m.u.v. een piek op 19 nov 2013). De hoge pH-waarden in de zomer, waar Nannewijd om bekend staat, leiden dan tot verhoogde ammoniak concentraties.



Bijlage 3 Overzicht van rapportagegrenzen over de periode 2011-2014

	RGw (oud) µg/l voor 1 april 2012	RGw huidig µg/l na 1 april 2012
Naftaleen	0,05	0,01
Acenafthyleen UV-1	0,02	0,02
Acenaftheen	0,02	0,01
Fluoreen	0,005	0,002
Phenantreen	0,005	0,005
Antraceen	0,002	0,002
Fluorantheen	0,02	0,005
Pyreen	0,02	0,005
Benzo(a)antraceen	0,005	0,002
Chryseen	0,01	0,005
Benzo(b)fluorantheen	0,005	0,005
Benzo(k)fluorantheen	0,005	0,002
Benzo(a)pyreen	0,005	0,005
Dibenzo(a,h)antraceen	0,005	0,002
Benzo(g,h,i)peryleen	0,005	0,01
Indeno(1,2,3-c,d)pyreen	0,005	0,005

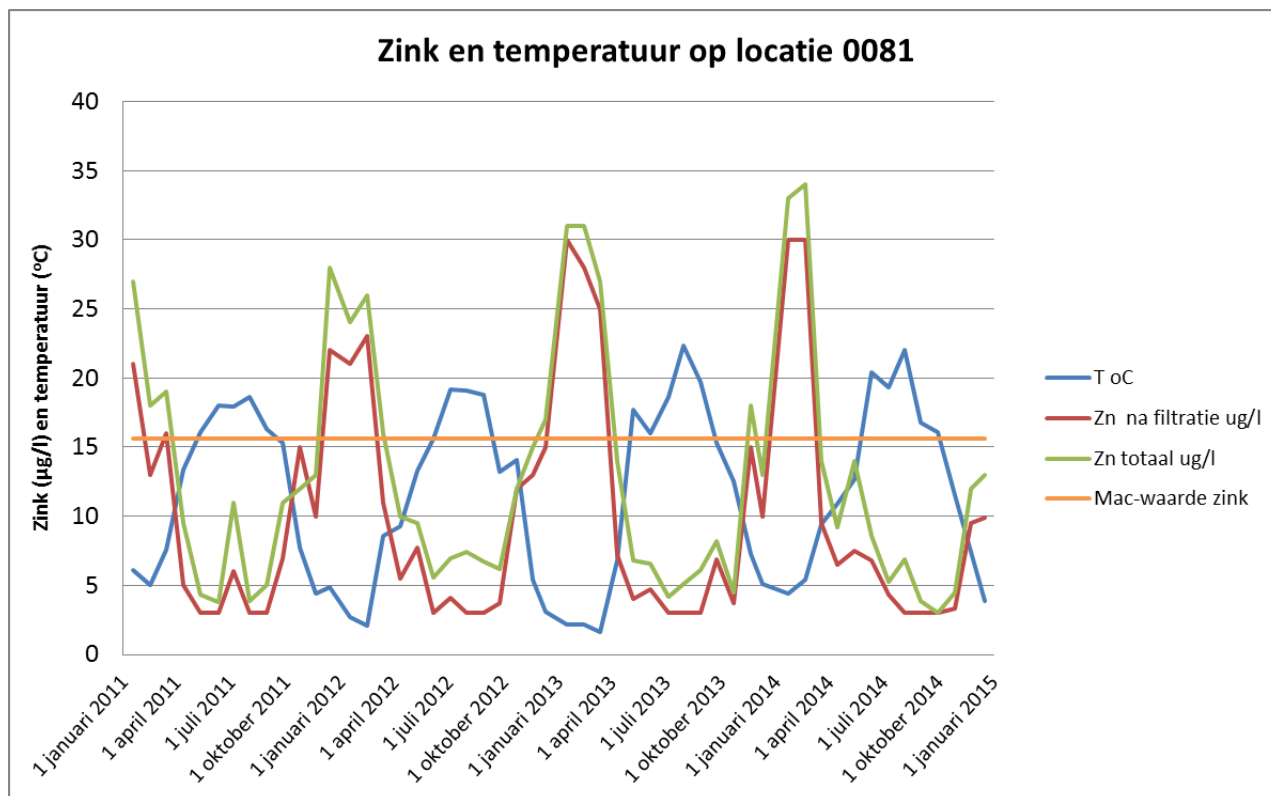
	RGw (oud) ng/l voor 1 mei 2014 Oppervlaktewater	RGw (oud) ng/l voor 1 mei 2014 Effluent	RGw huidig ng/l na 1 mei 2014 Effluent en oppervlaktewater
alpha-HCH	0,5	1	0,2
beta-HCH	1	1	0,2
gamma-HCH (Lindaan)	1	1	0,2
delta-HCH	1	1	0,1
Hexachloorbutadien	1	0,5	0,1
Pentachloorbenzeen	0,5	1	0,1
Hexachloorbenzeen	0,5	1	0,1
Aldrin	1	1	0,1
Dieldrin	1	1	0,1
Endrin	1	0,5	0,1
Isodrin	1	0,5	0,1
Telodrin	1	1	0,1
o,p-DDE	0,5	0,5	0,1
p,p-DDE	1	1	0,1
o,p-DDD	1	1	0,1
p,p-DDD	0,5	1	0,1
o,p-DDT	1	0,5	0,1
p,p-DDT	1	1	0,1
alpha-Endosulfan I	1	2	0,1
beta-Endosulfan II	1	2	0,1
Endosulfansulfaat	1	1	0,1
Heptachloor	1	1	0,1
cis-Heptachloor-epoxide (exo-isomer B)	1	1	0,1
trans-Heptachloor-epoxide (endo-isomer A)	0,5	1	0,1
cis-Chloordaan (alpha)	1	1	0,1
trans-Chloordaan (gamma)	0,5	0,5	0,1
PCB-28 (2,4,4'-Trichloorbiphenyl)	1	2	0,1
PCB-52 (2,2',5,5'-Tetrachloorbiphenyl)	1	0,5	0,2
PCB-101 (2,2',4,5,5'-Pentachloorbiphenyl)	1	1	0,1
PCB-118 (2,3',4,4',5-Pentachloorbiphenyl)	1	1	0,2
PCB-138 (2,2',3,4,4',5'-Hexachloorbiphenyl)	1	1	0,2
PCB-153 (2,2',4,4',5,5'-Hexachloorbiphenyl)	0,5	0,5	0,2
PCB-180 (2,2',3,4,4',5,5'-Heptachloorbiphenyl)	0,5	1	0,1

Bijlage 4 Overzicht van de monitoringsresultaten in de vorm van grafieken

Bijlage 4a: Seizoenspatroon van zink op locatie 81

Bijlage 4b: Grafiekbundel chemische toestand, 2011-2014

Bijlage 4a



Bijlage 4b

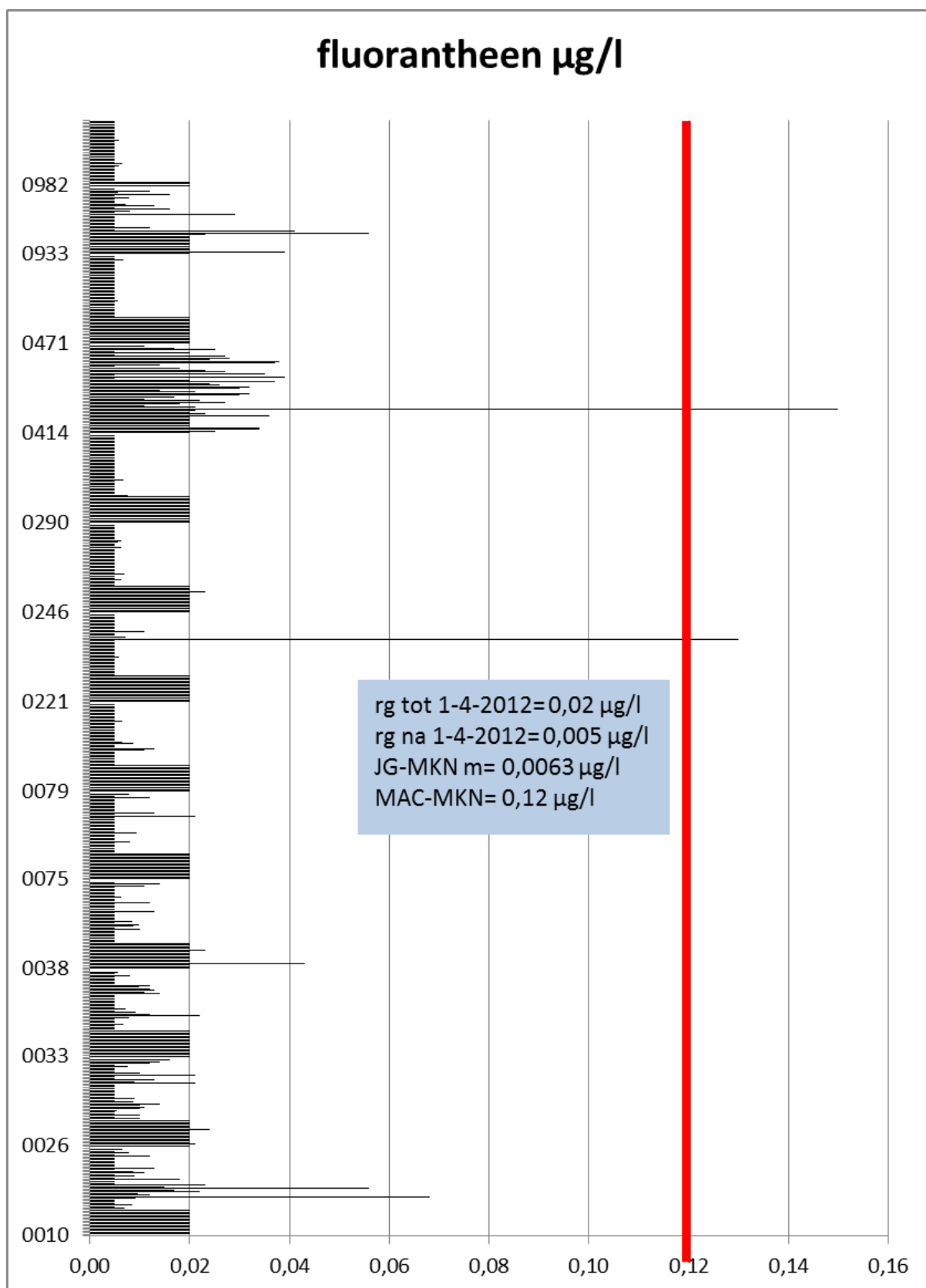
Grafiekbundel chemische toestand, 2011-2014

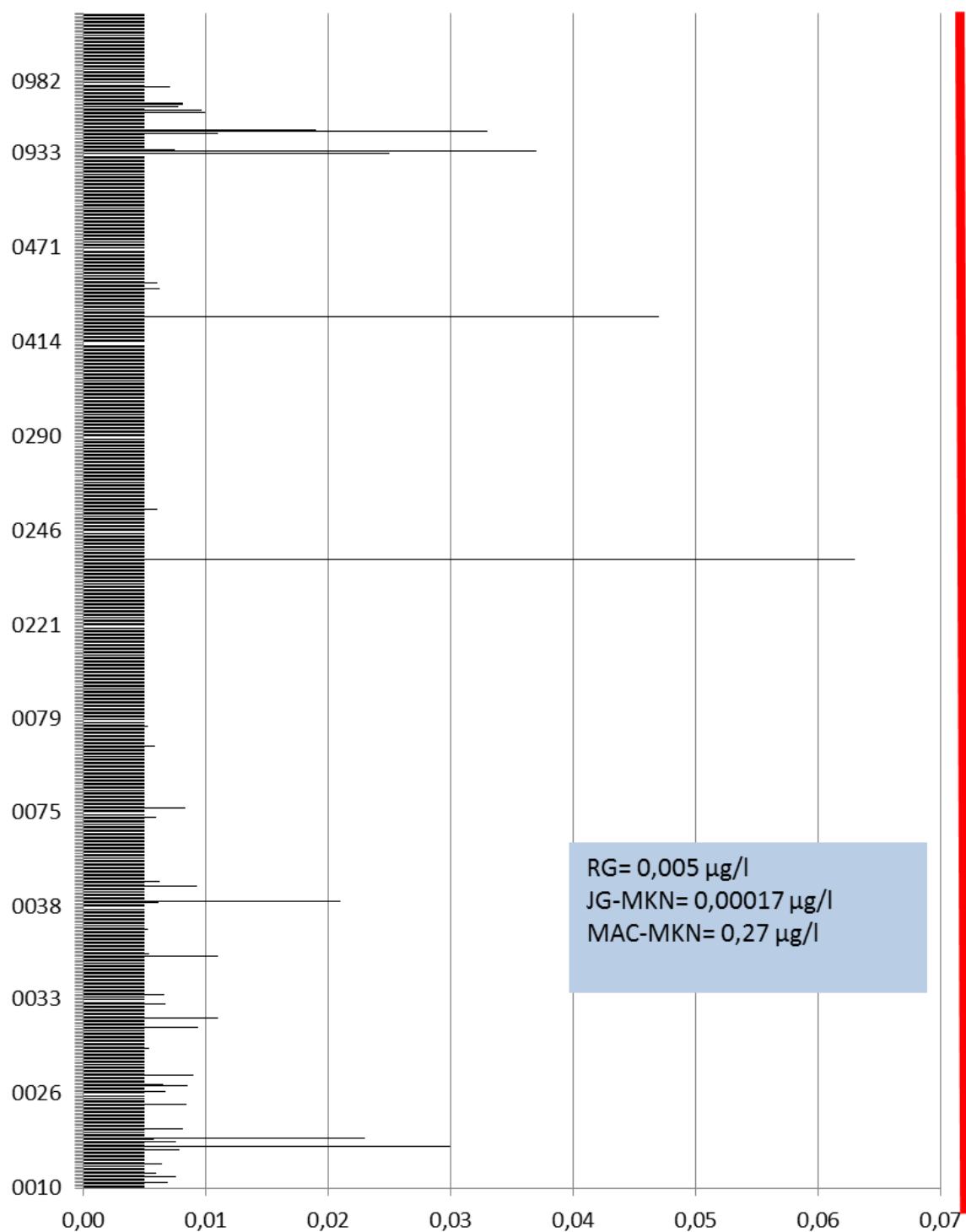
Inhoud:

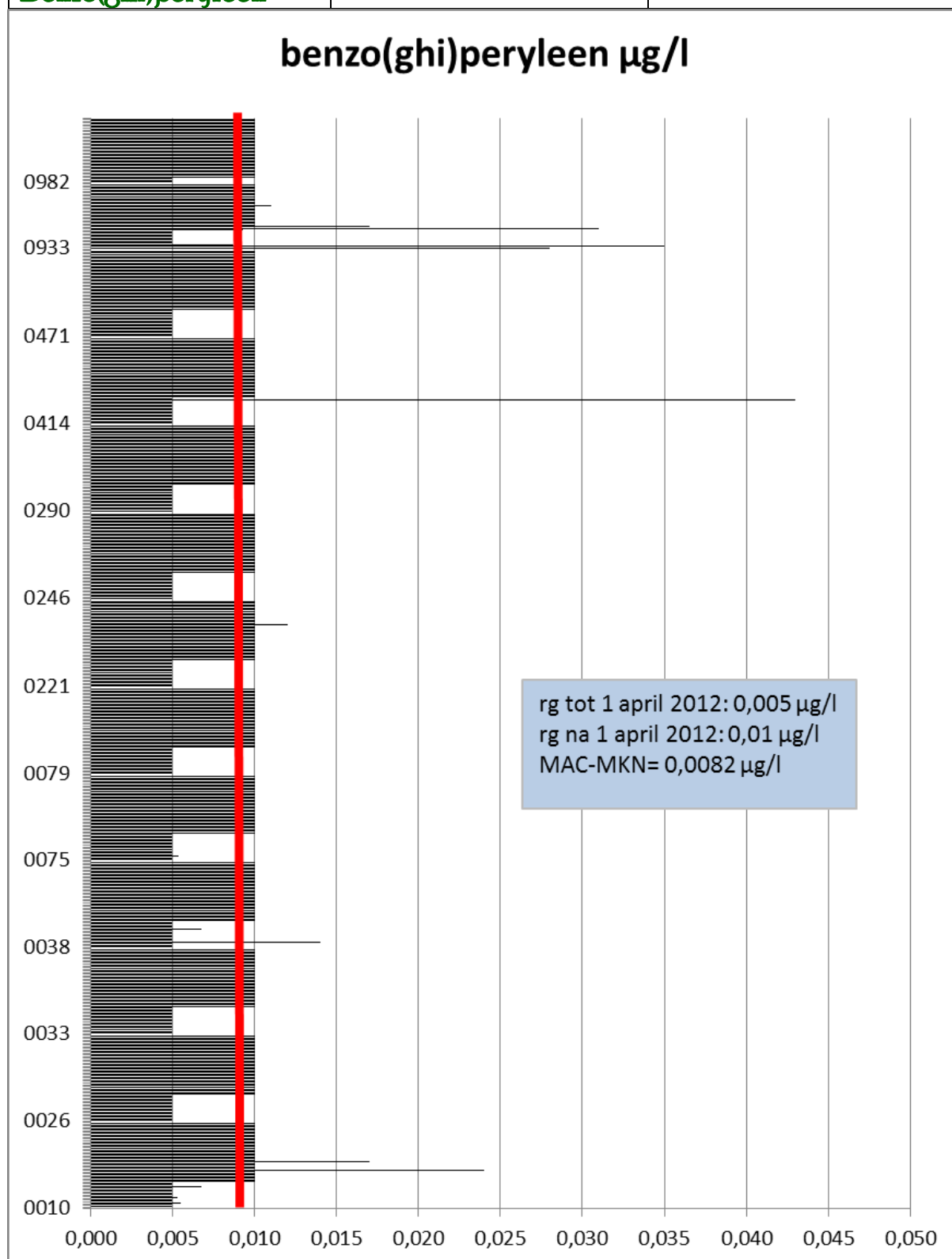
Fluorantheen
Benzo(a)pyreen
Benzo(ghi)peryleen
Benzo(b)fluorantheen
Benzo(k)fluorantheen
Benzo(a)antraceen
Chryseen
Fenantreen
Heptachloor en epoxides
Cis-heptachloorepoxide
Trans-heptachloorepoxide
Kwik
Irgarol (cybutyrine)
Hexachloorbutadien
Kobalt
Ammoniak
Ammoniak
Arseen
Uranium
Zink
Vanadium
Barium
Metolachloor
Triazofos

Toelichting:

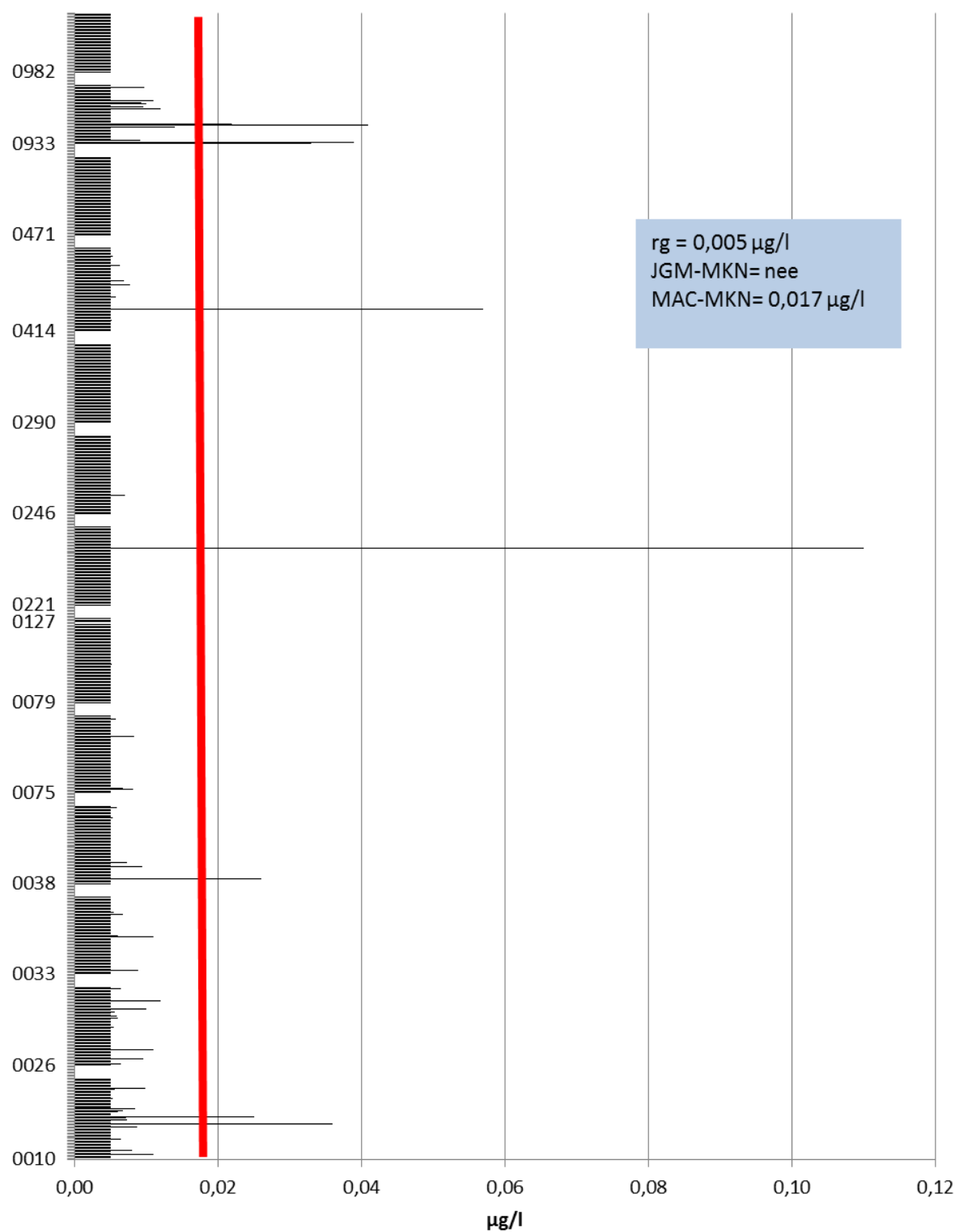
- * In onderstaande figuren zijn voor de meeste stoffen alle resultaten van de jaren 2011-2014 opgenomen (meetfrequentie is veelal 13* per jaar; zie bijlage 1)
- * De rode lijn in de figuur duidt meestal op de ligging van de MAC-MKN. In het geval dat deze rode lijn betrekking heeft op de JG-MKN is dit aangegeven.
- * Verder toelichting, zoals de rapportagegrenzen over de jaren en het onderscheid prioritair/specifiek, is ook in de figuren opgenomen.

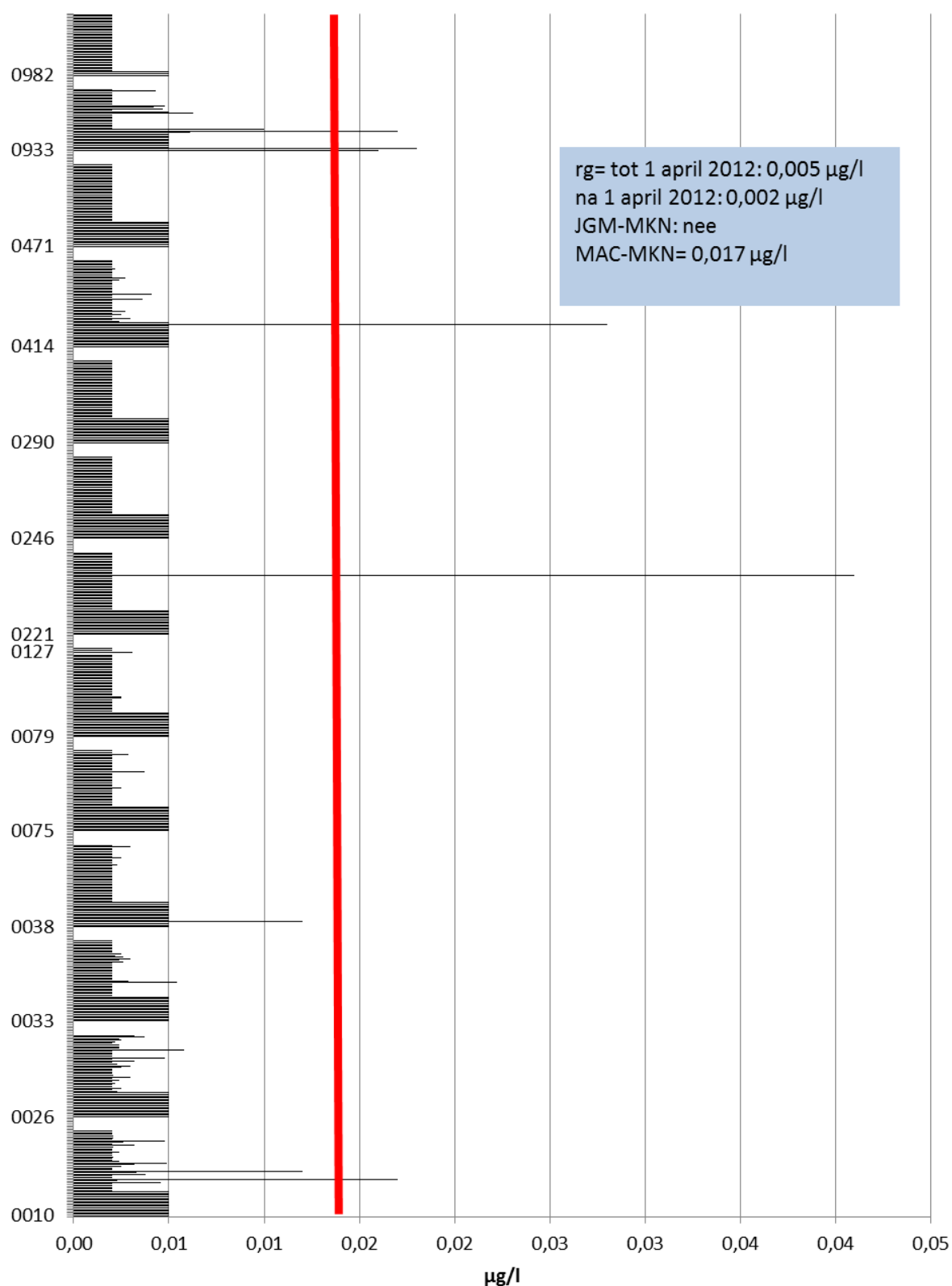


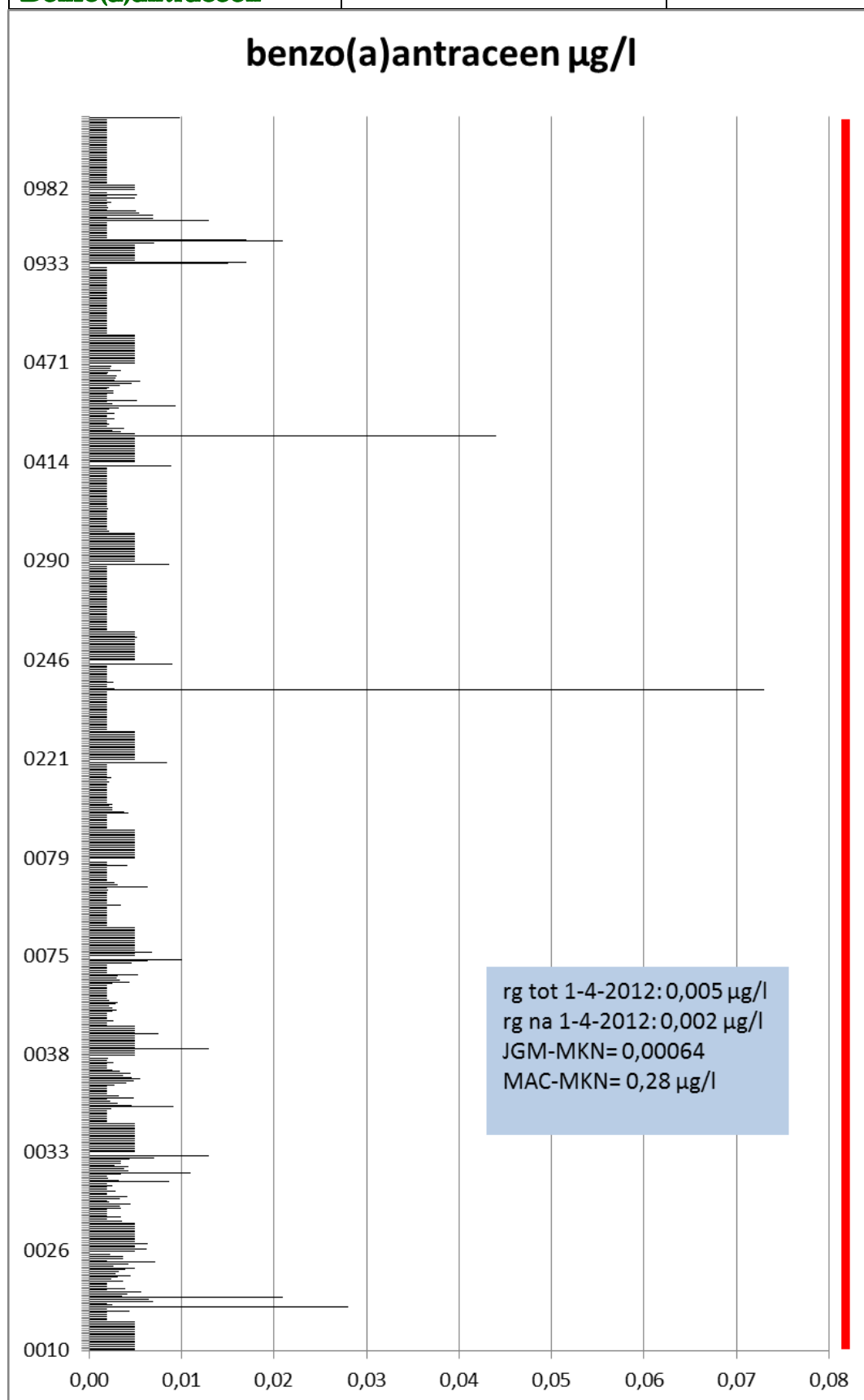
benzo(a)pyreen $\mu\text{g/l}$ 

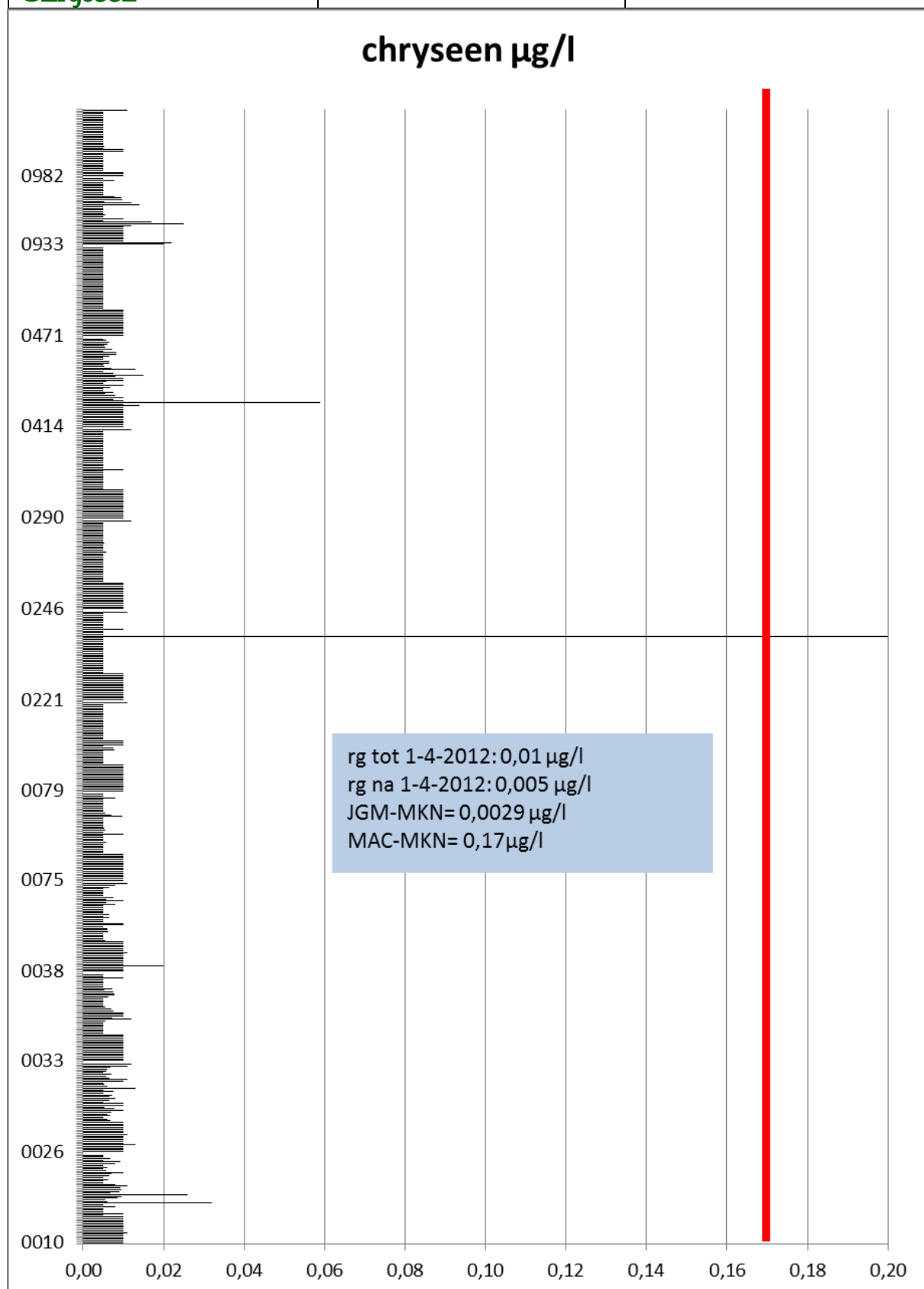


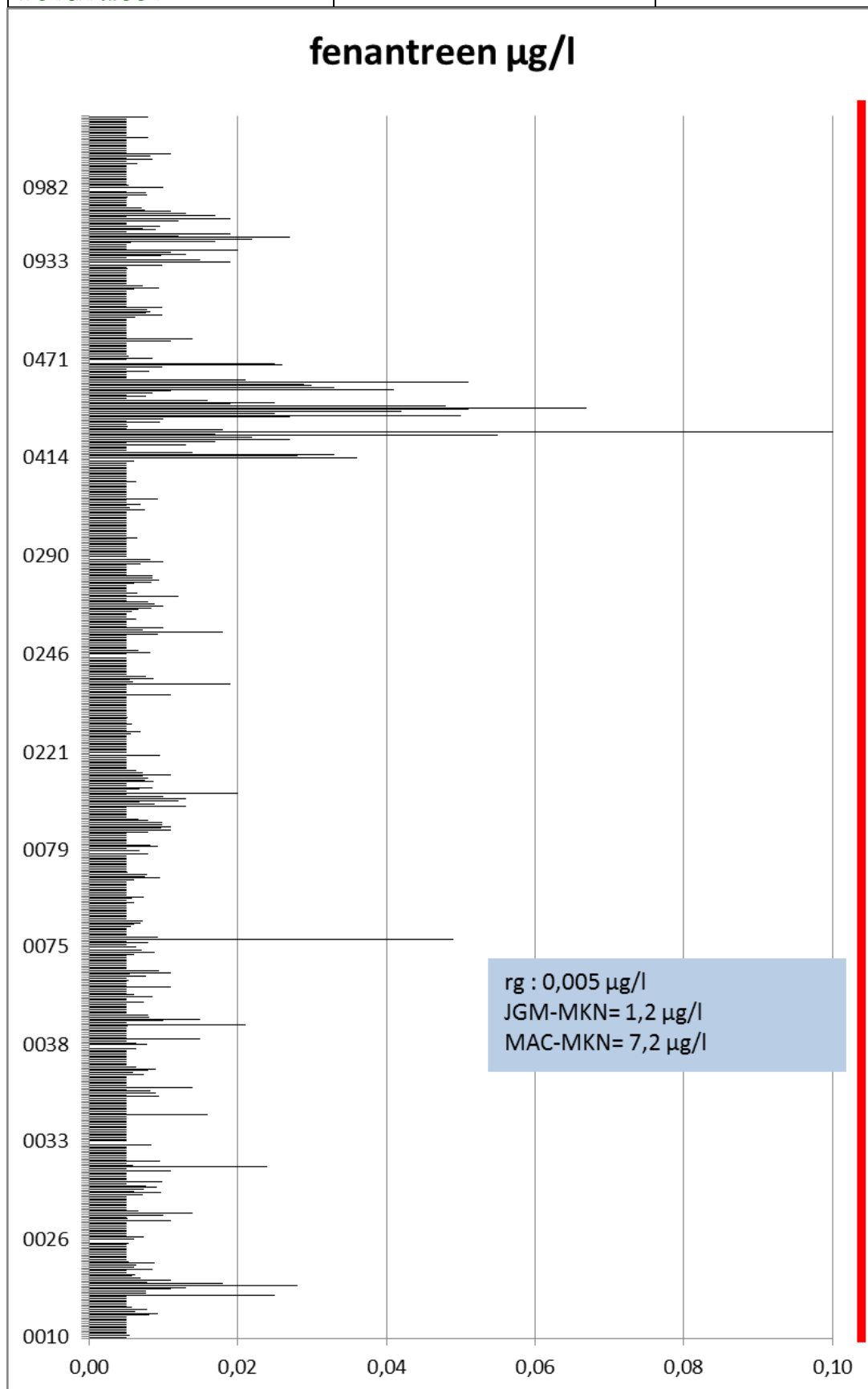
benzo(b)fluorantheen Bbf µg/l



benzo(k)fluorantheen Bkf $\mu\text{g/l}$ 





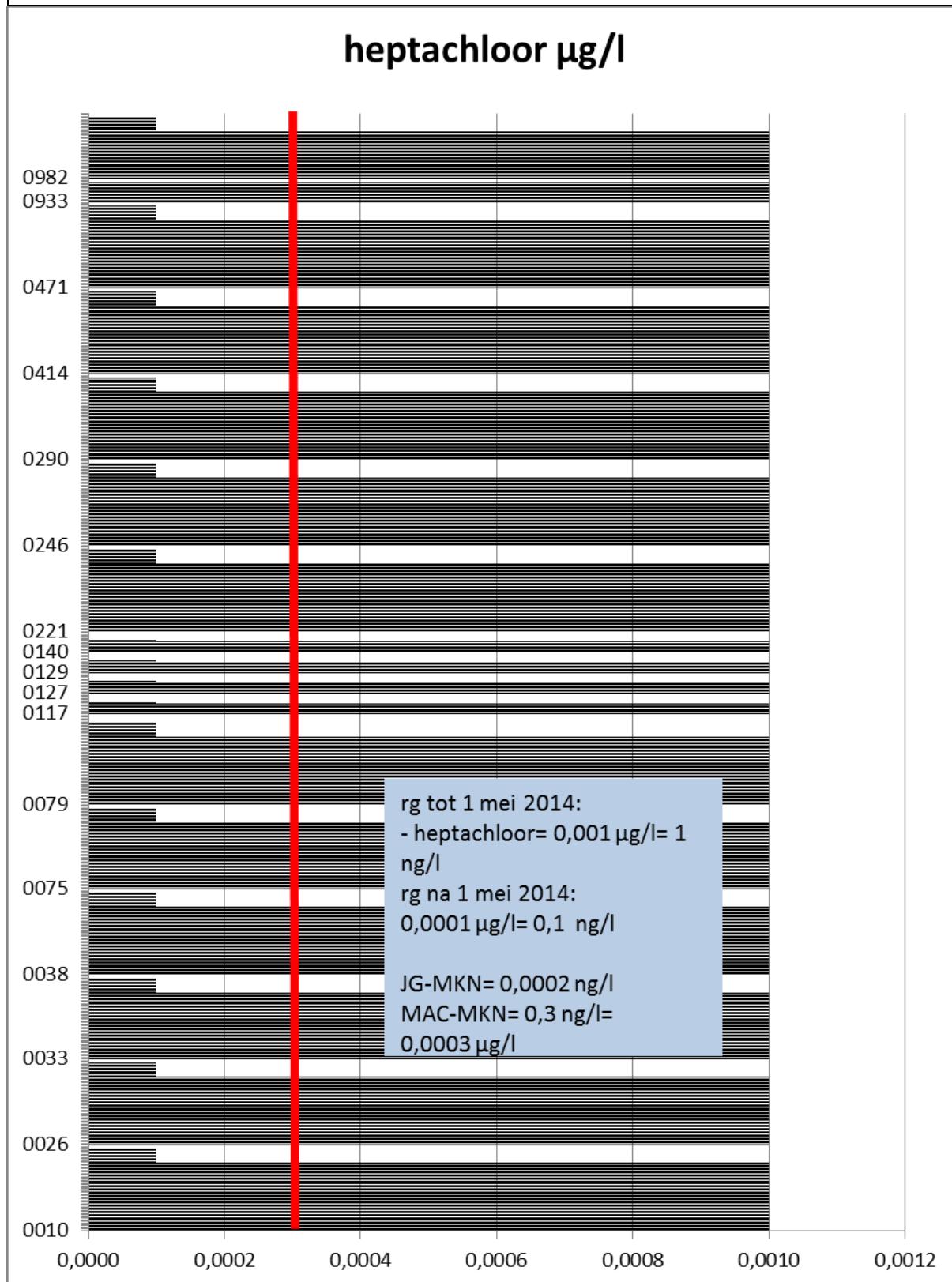


Heptachloor en epoxides

Nieuwe prioritaire stof

Ubiquitair

n.b. norm geldt voor de som van heptachloor, cis-heptachloorepoxide en trans-heptachloorepoxide

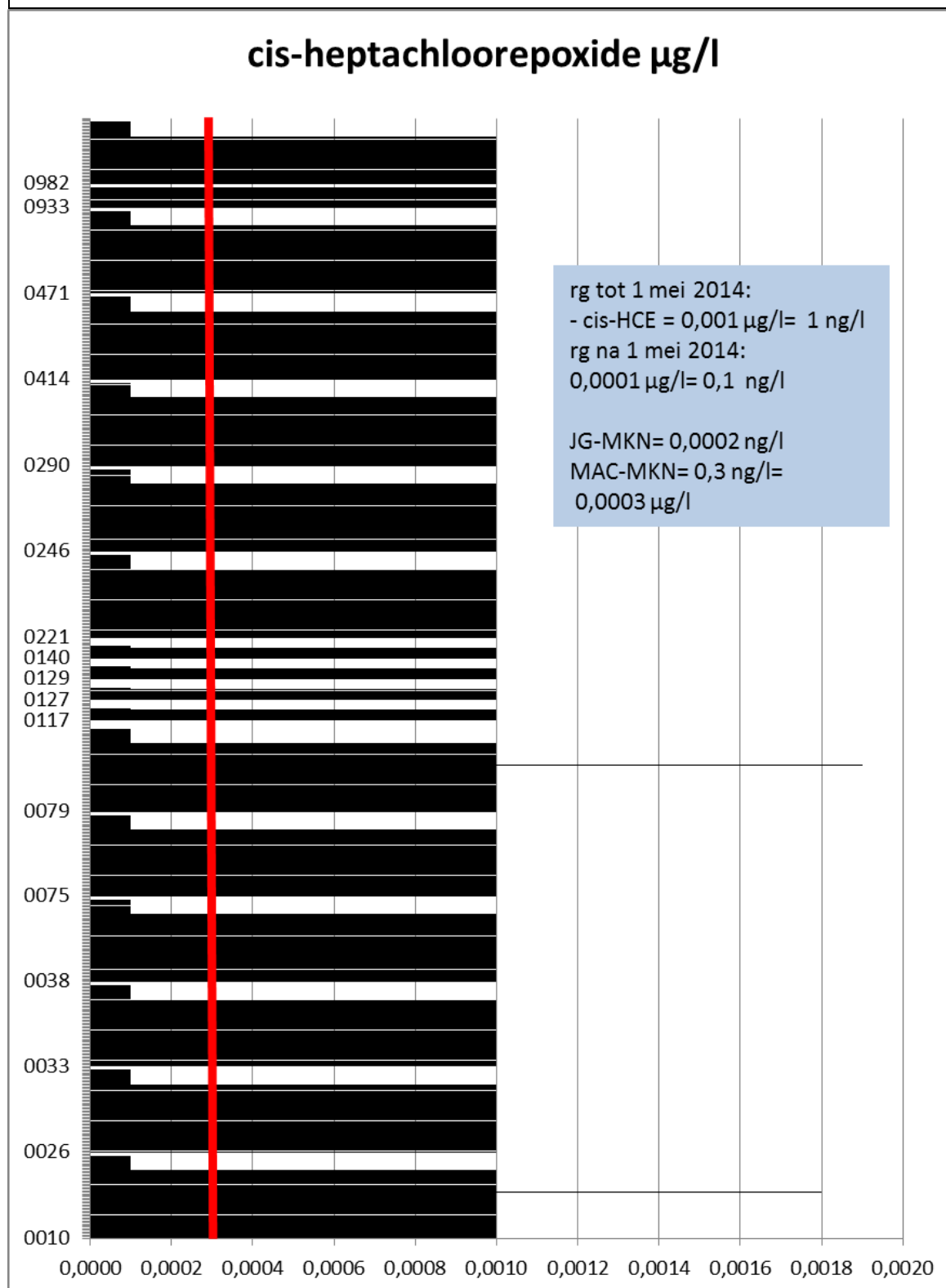


Cis-heptachloorepoxide

Nieuwe prioritaire stof (2016-2021)

Ubiquitair

n.b. norm geldt voor de som van heptachloor, cis-heptachloorepoxide en trans-heptachloorepoxide



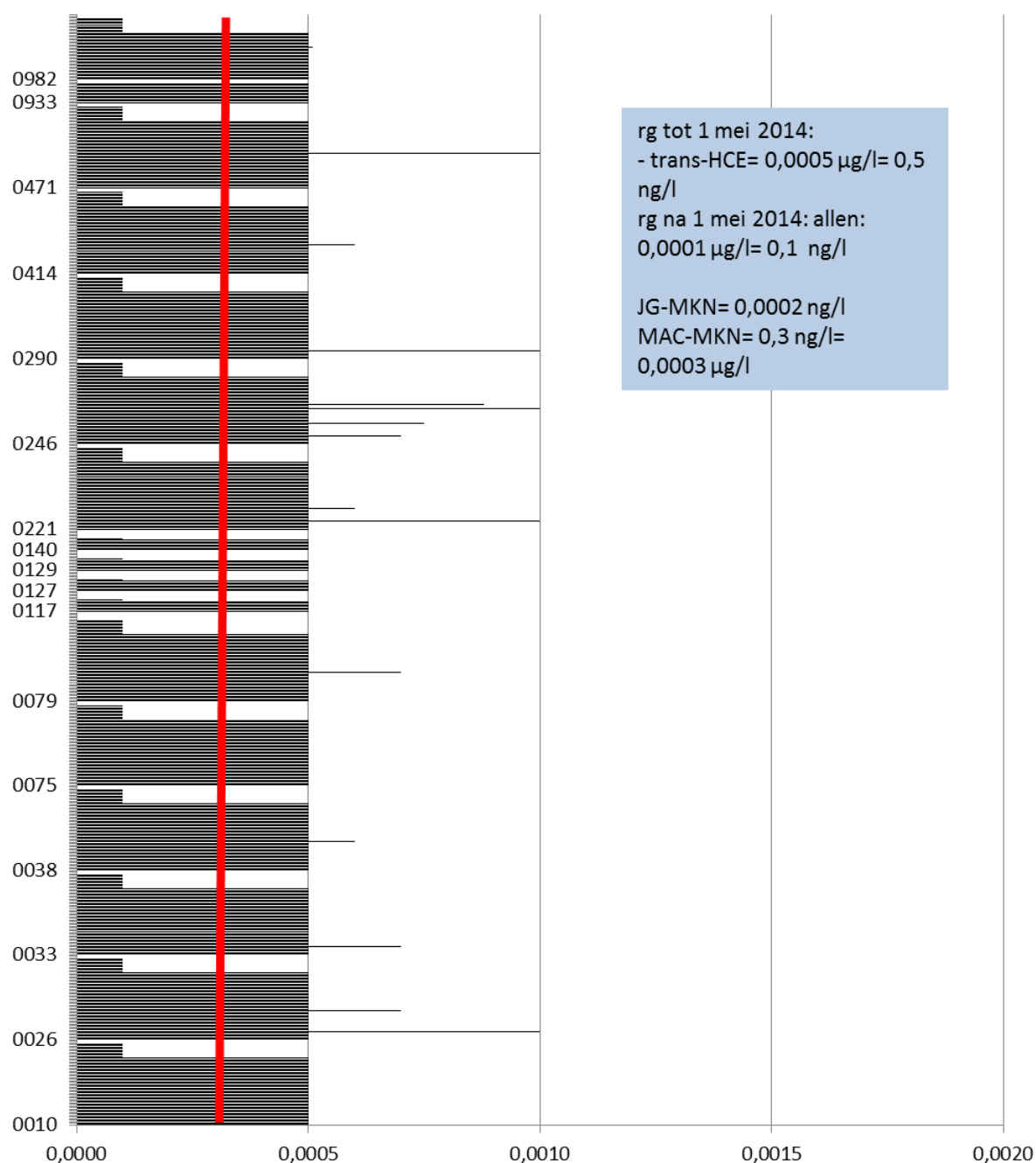
Trans-heptachloorepoxide

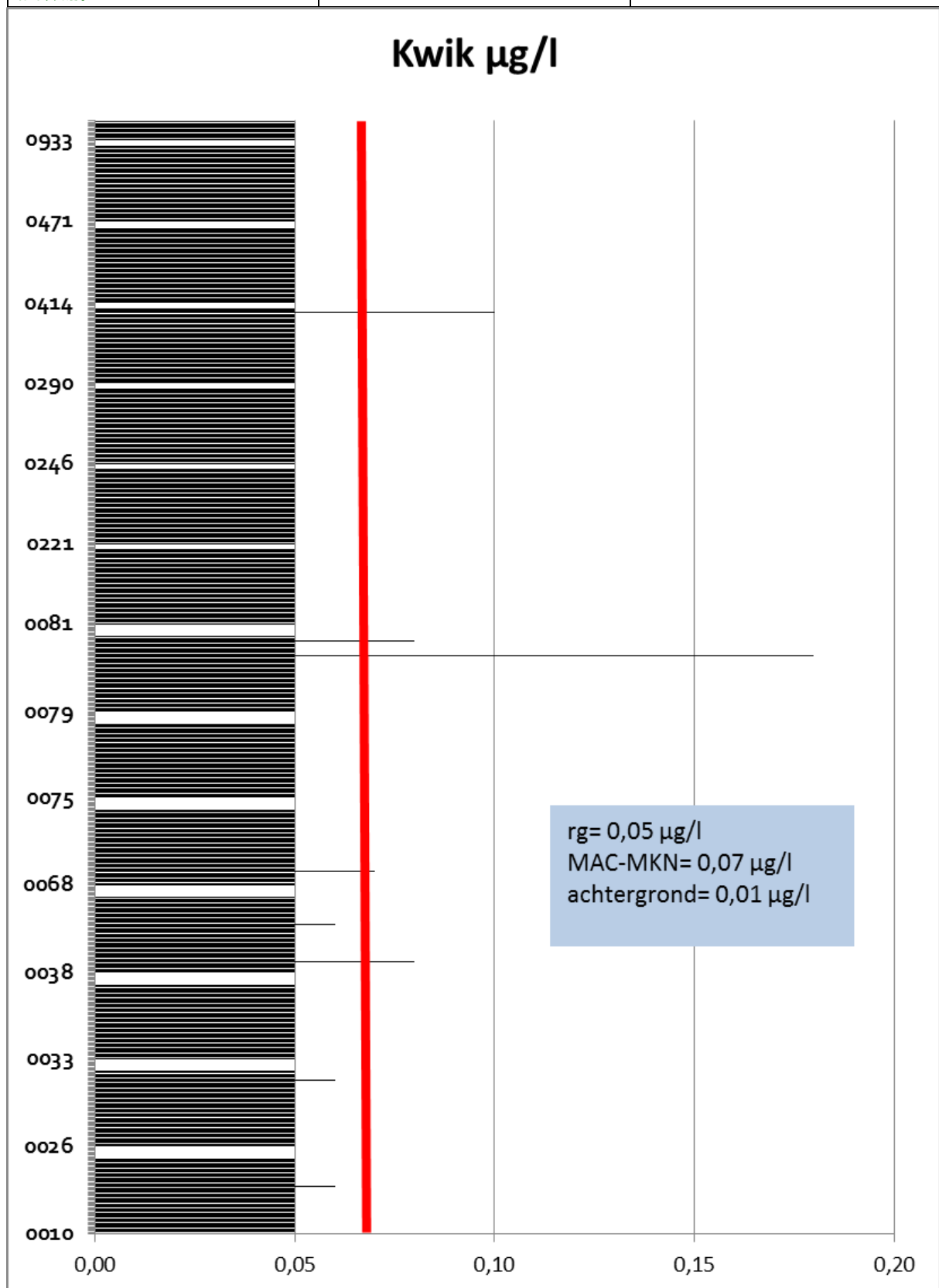
Nieuwe prioritaire stof (2016-2021)

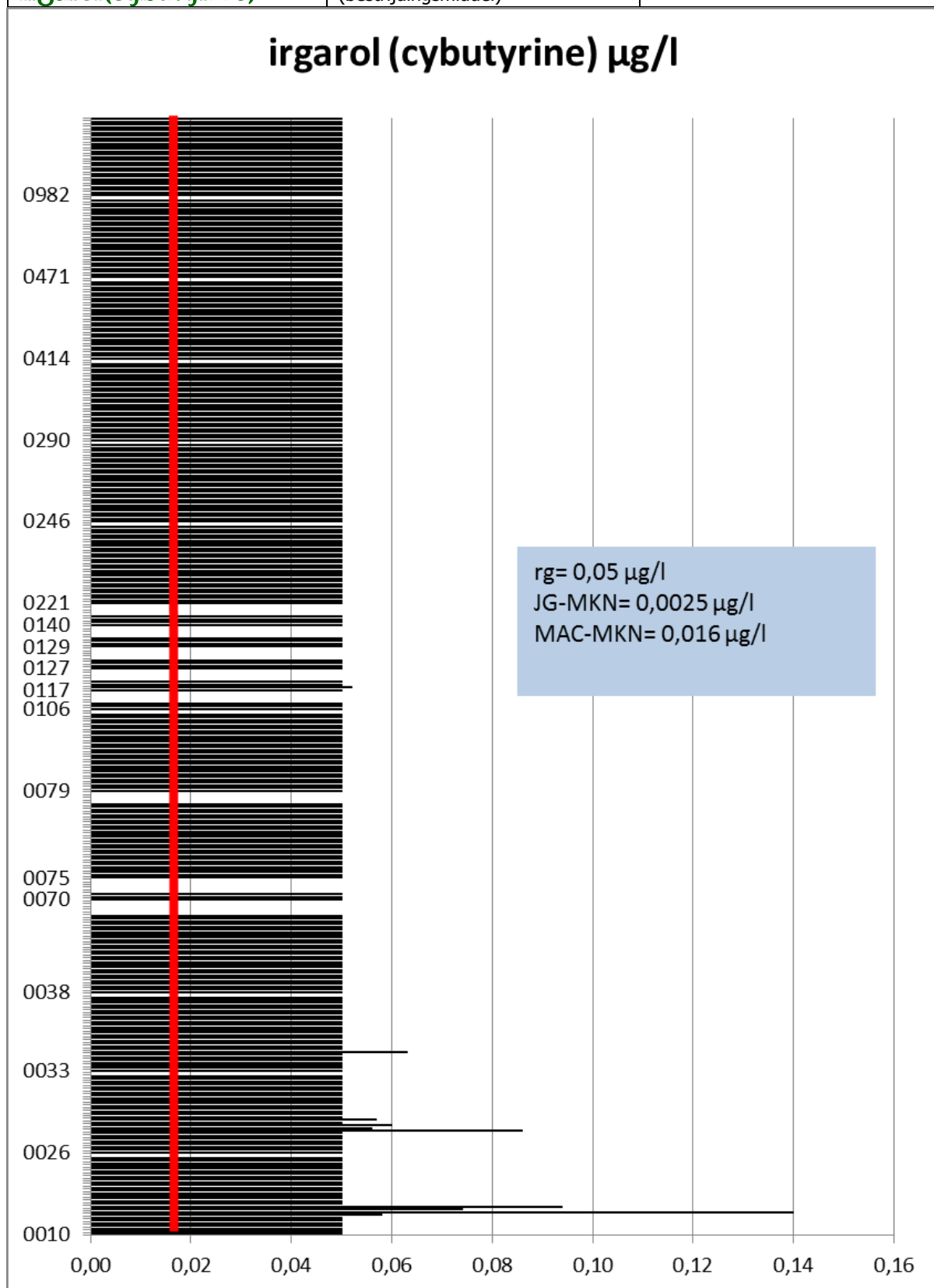
Ubiquitair

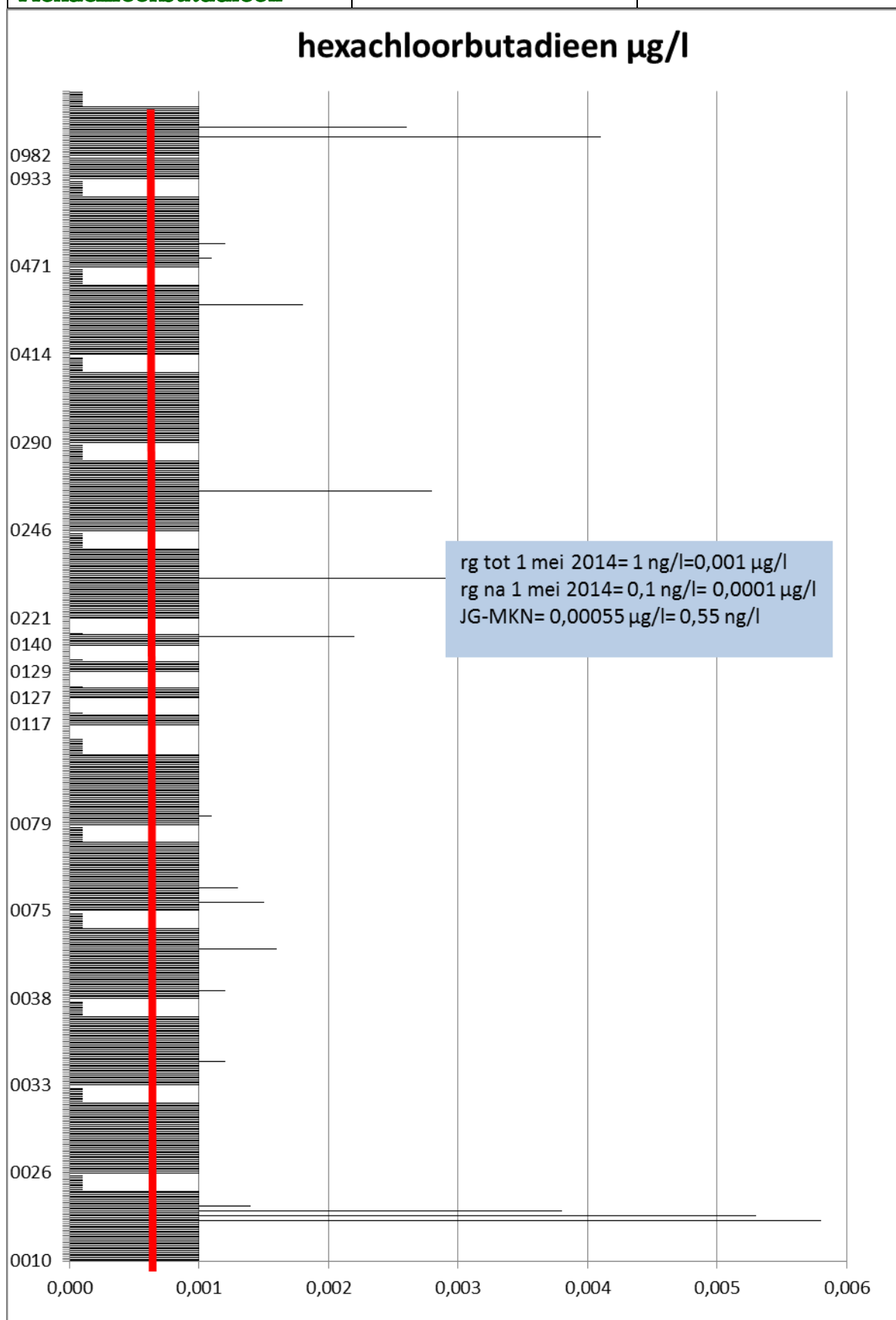
n.b. norm geldt voor de som van heptachloor, cis-heptachloorepoxide en trans-heptachloorepoxide

trans-heptachloorepoxide µg/l

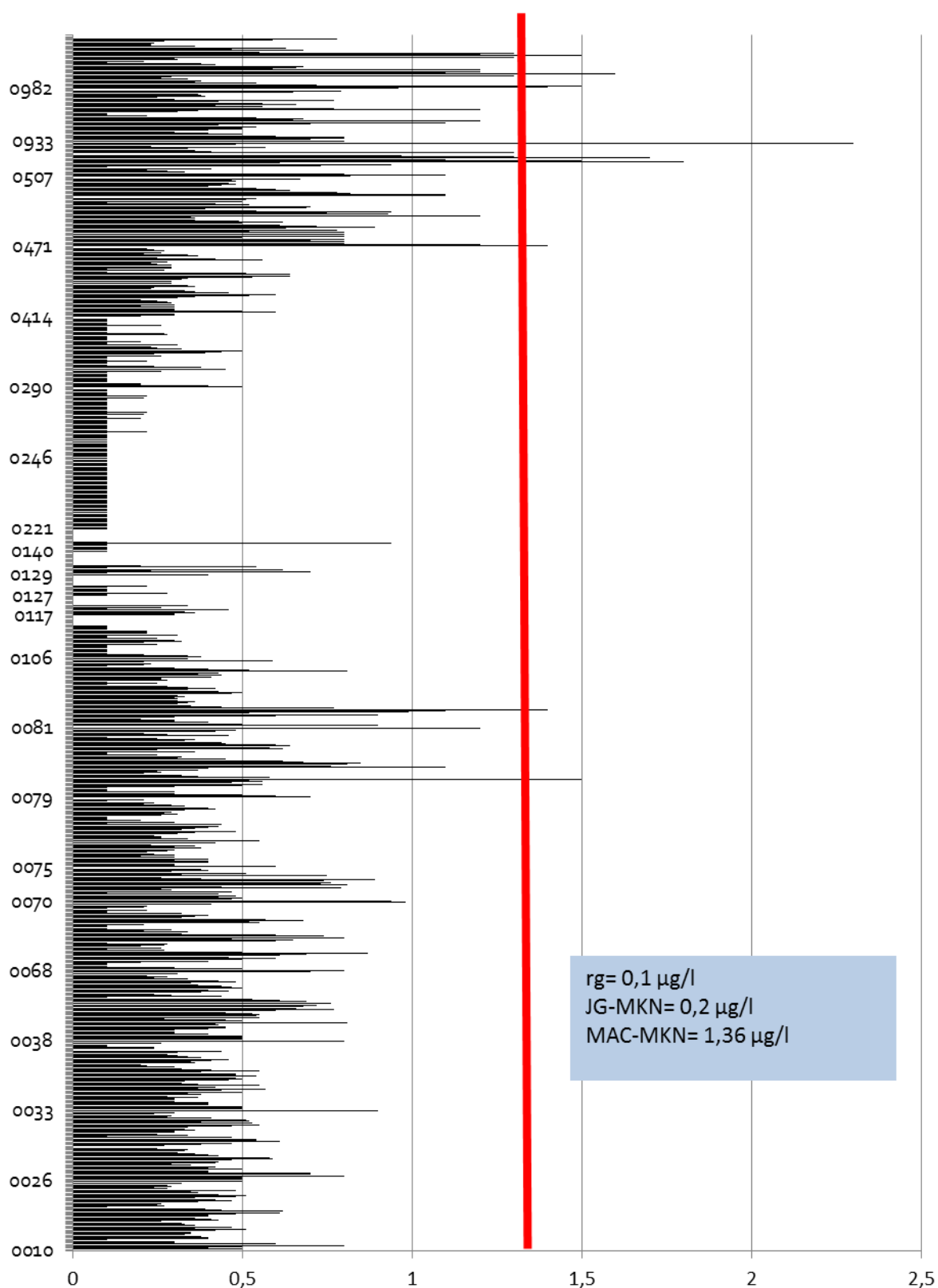


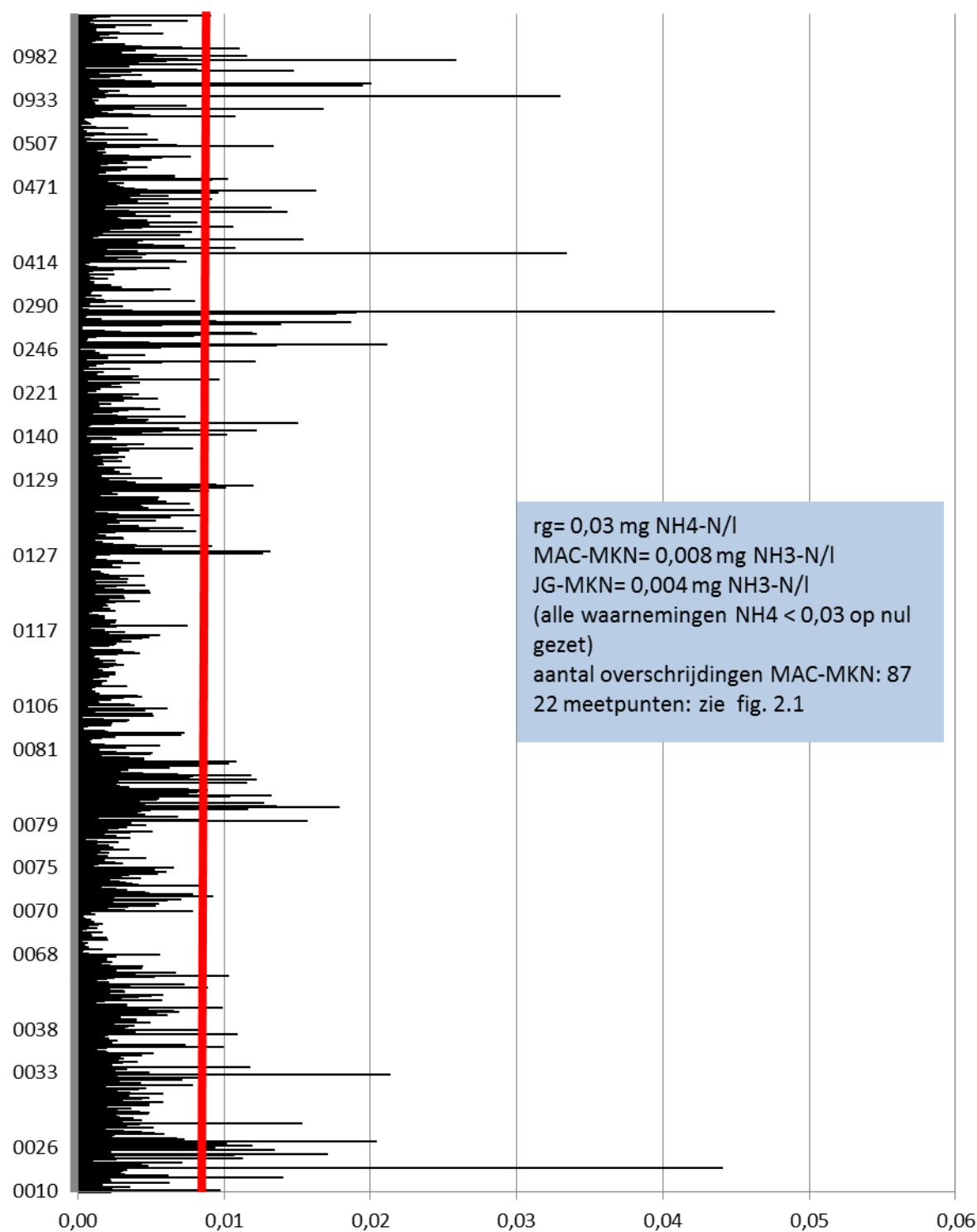




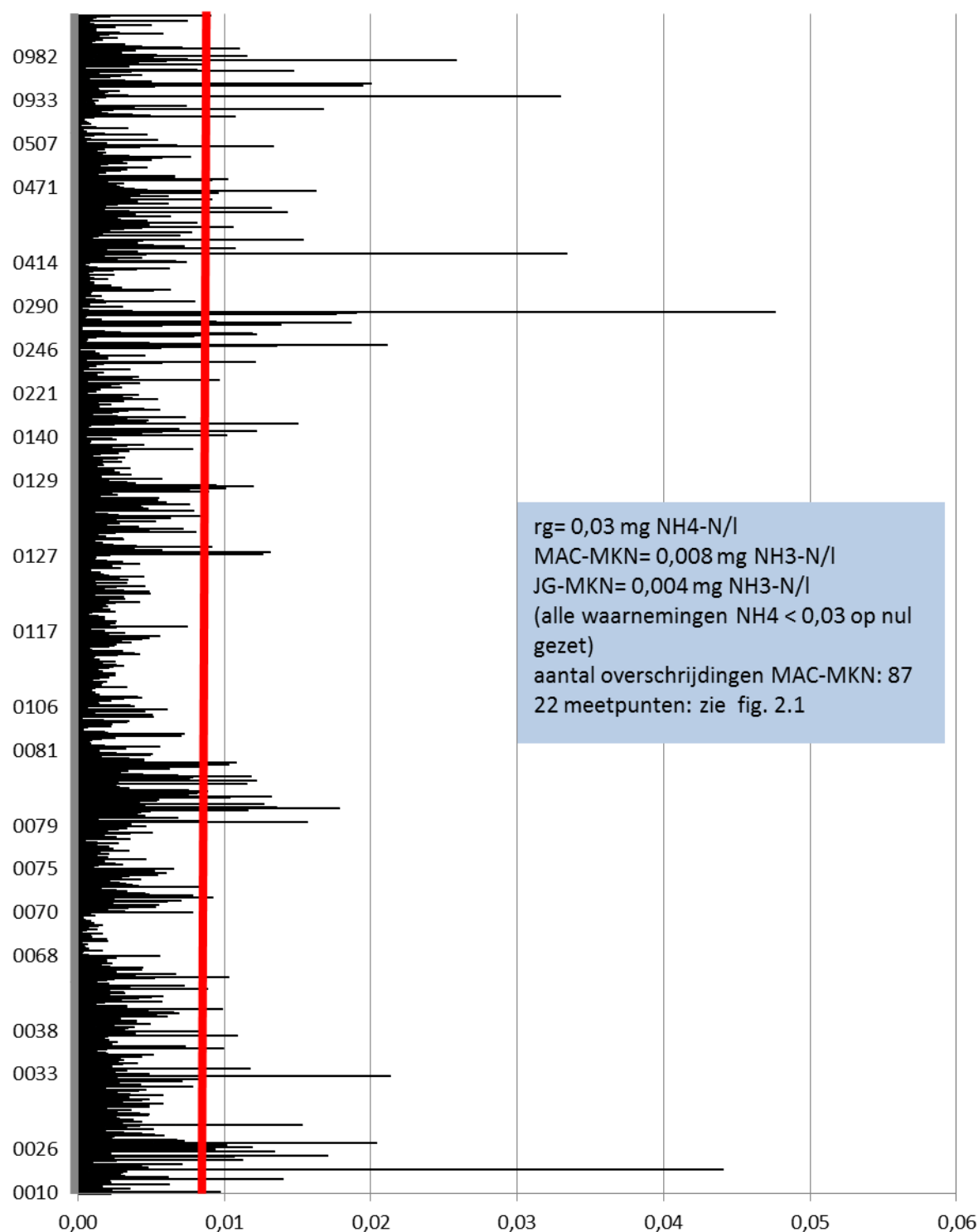


Kobalt (na filtratie) µg/l

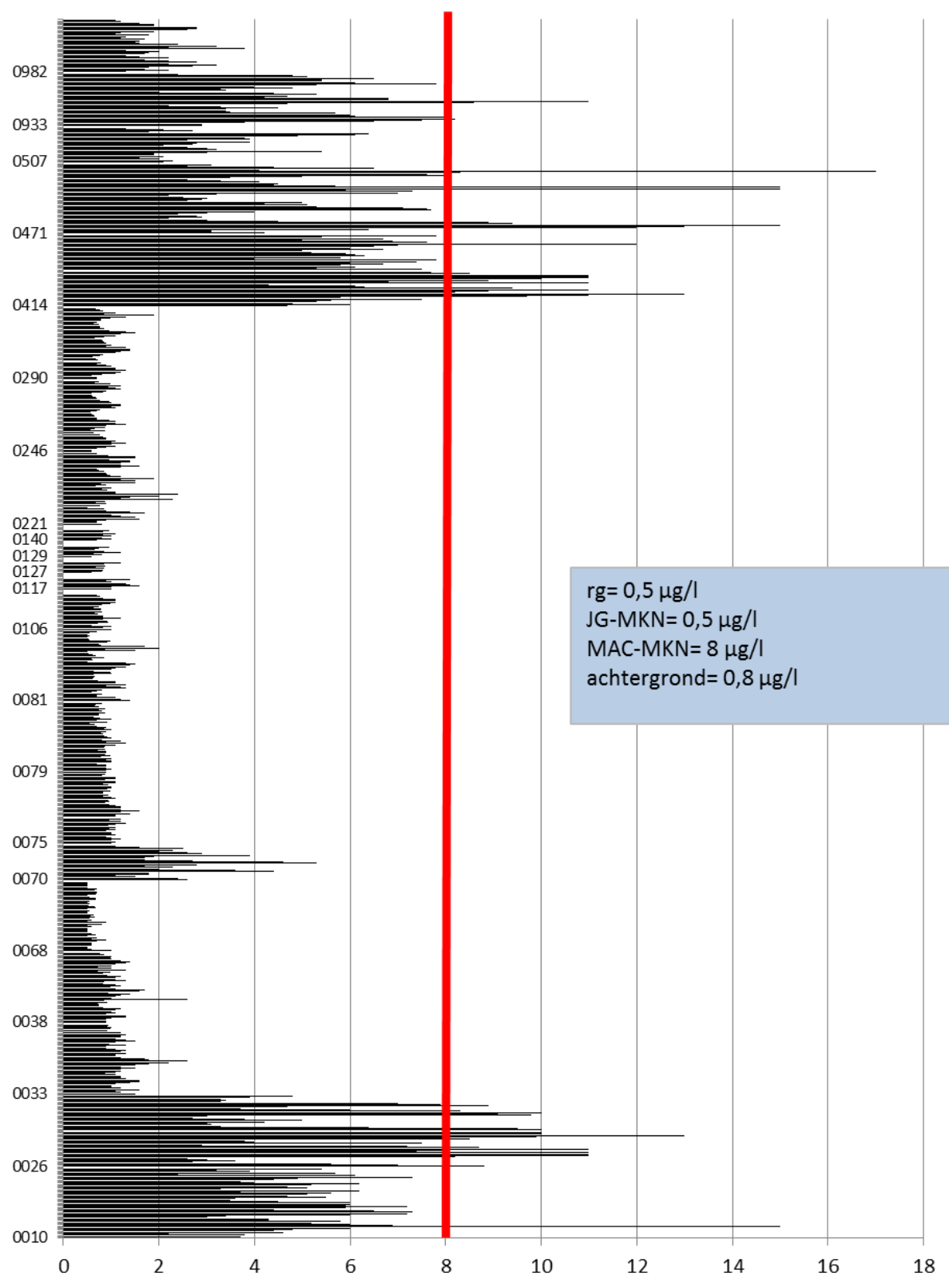


berekende NH_3 (mg N/l), (22 mp) 2011-2014

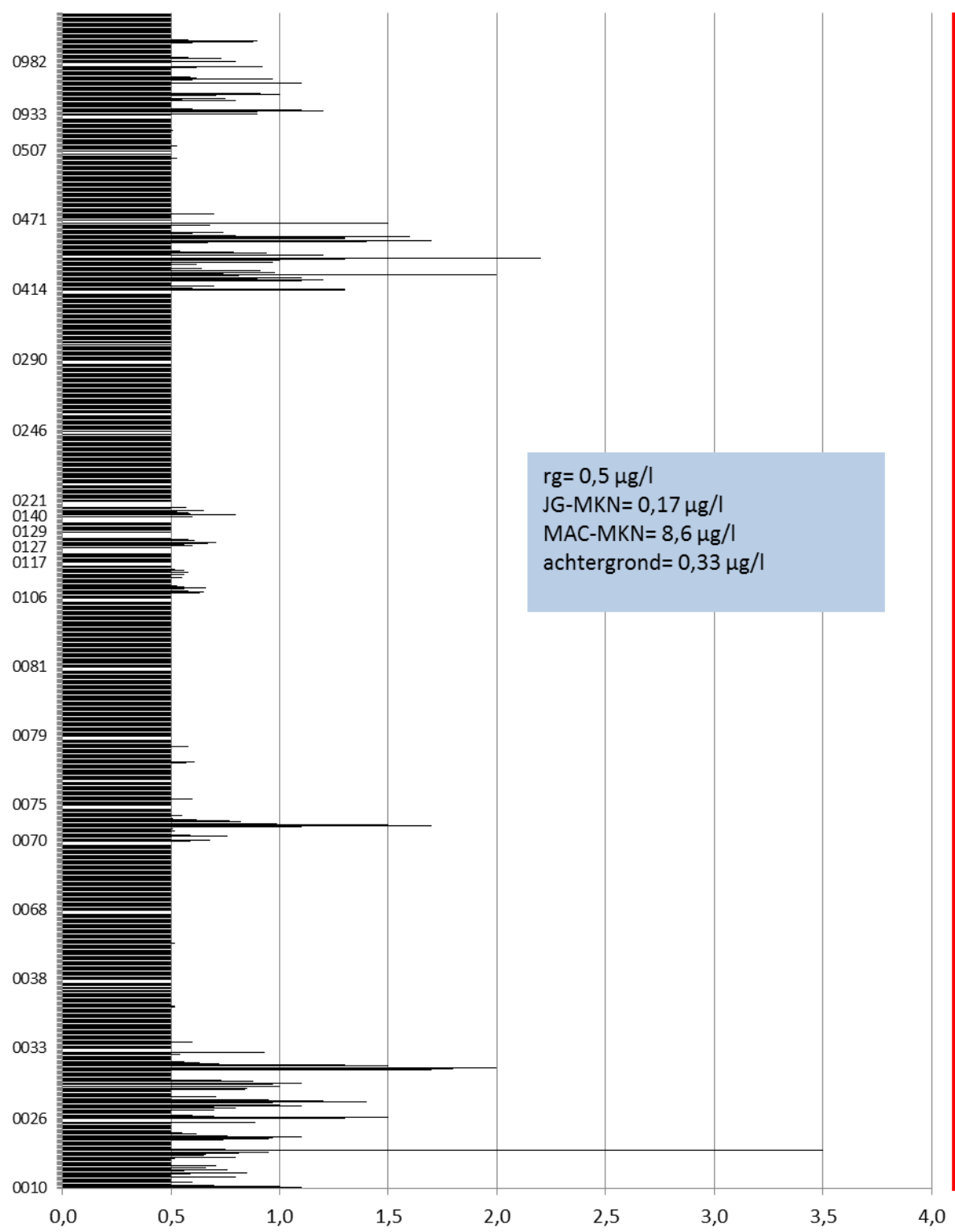
berekende NH3 (mg N/l), (22 mp) 2011-2014

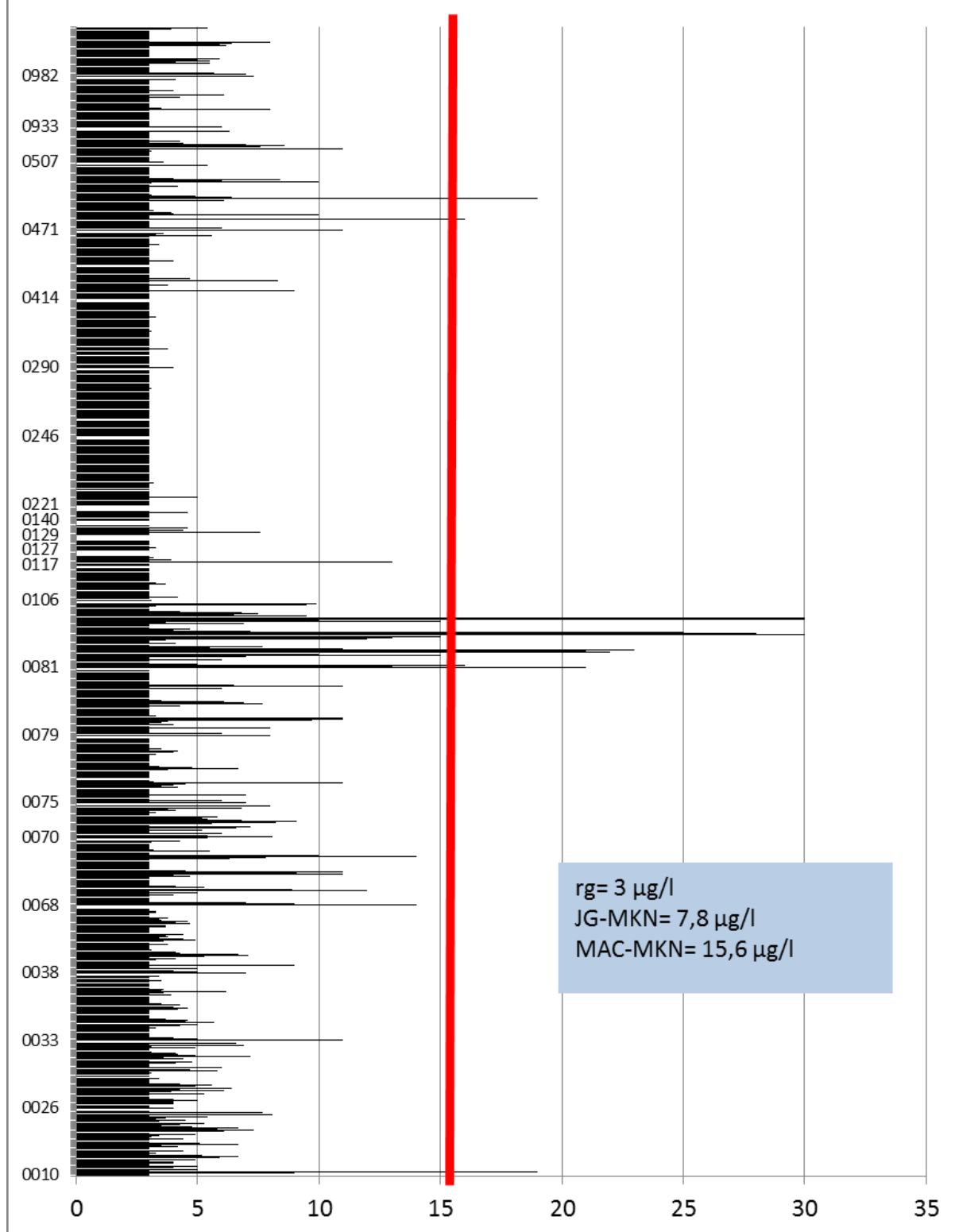


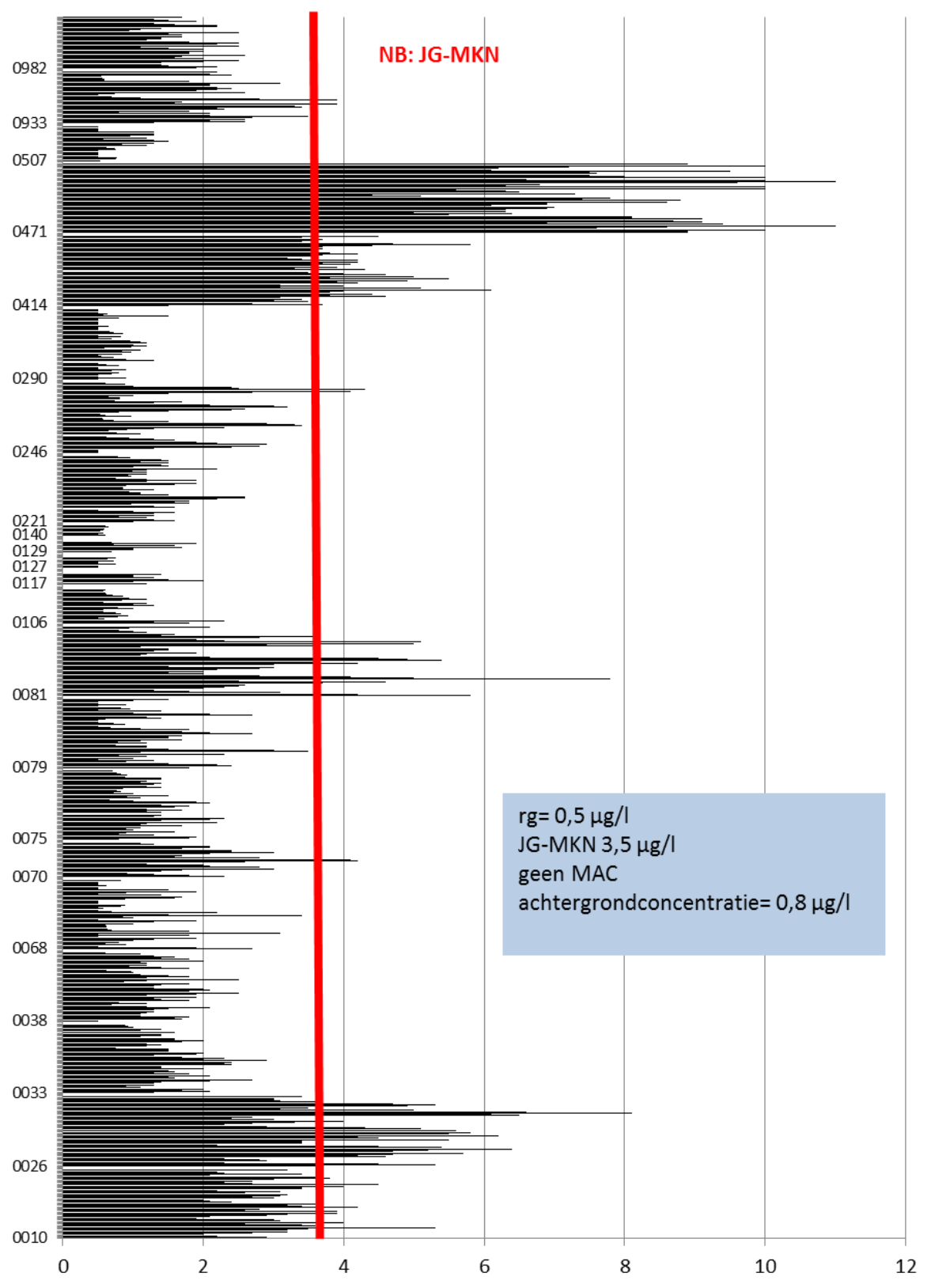
arseen (na filtratie) $\mu\text{g/l}$

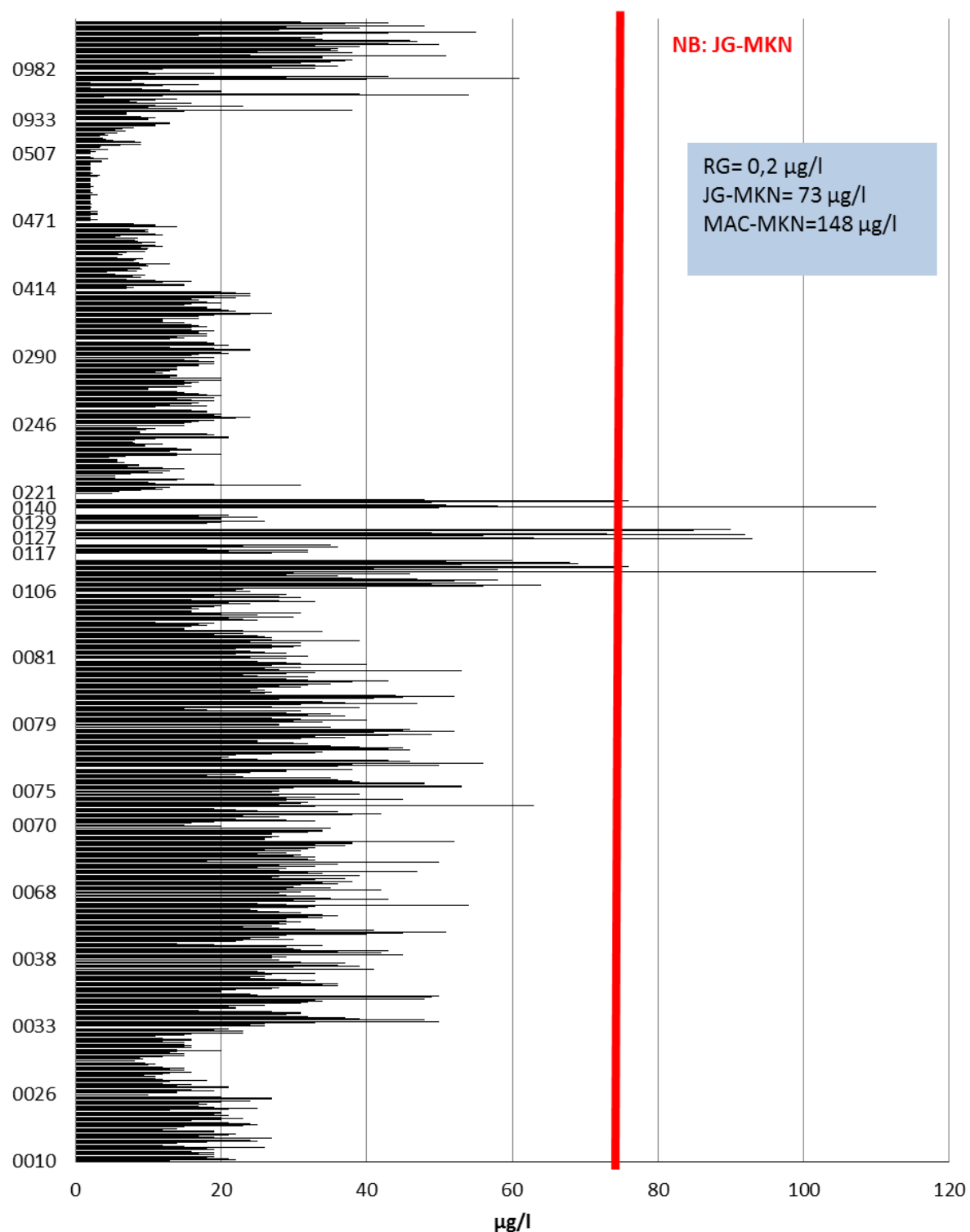


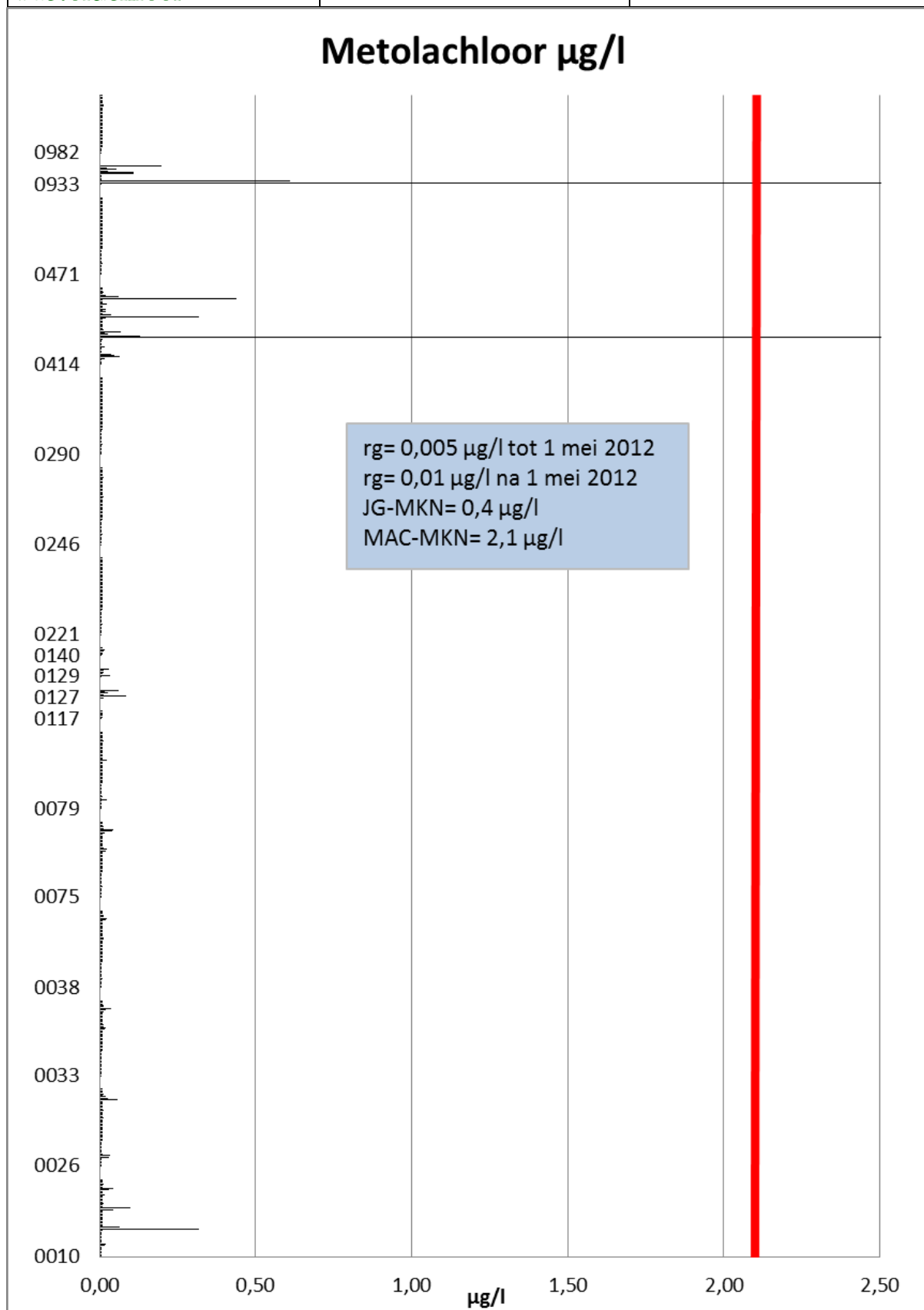
Uranium (na filtratie) µg/l

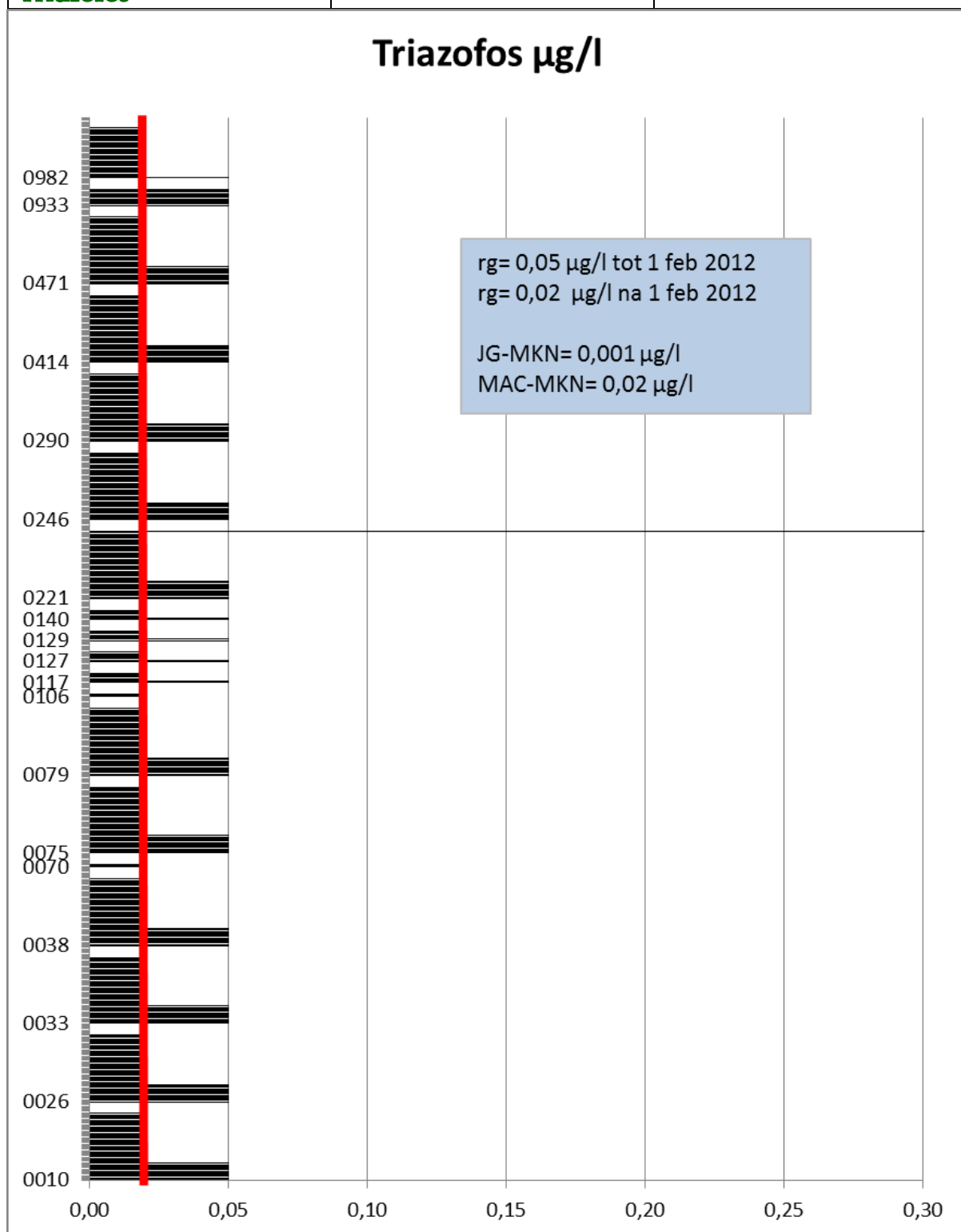


Zink (na filtratie) $\mu\text{g/l}$ 

Vanadium (na filtratie) $\mu\text{g/l}$ 

Barium (na filtratie) $\mu\text{g/l}$ 





Bijlage 5

Normoverschrijdingen in de jaren 2011-2014

Zelfde gegevens als tabel 3.1 maar nu per stof geordend

locatie beschrijving				prioritaire stoffen								specifiek verontreinigende stoffen												wl code	locatie	
wl code	locatie	JGM / MAC	type	Bap	BbF	BkF	Flu	BghiPe	sHpCl2	Hg	HxCbDtDen	BaA	Chr	metCl	imdcpd	Triazofos	irgarol	NH4	Co	V	As	U	Zn	Ba	wl code	locatie
L4	0068 ¹⁾	JGM MAC	R5																11,12,13,14						L4	0068 ¹⁾
V9	0075	JGM MAC	M14 M14																11,12,13,14						V9	0075
L9a	0010	JGM MAC	M6b	12,13			12,13		13		13	12,13,14	13					13,14	11,12,13,14		11,12,13,14	11,13,14			L9a	0010
L9b	0026	JGM MAC	M7b		12,13		14		13			13,14	14		11		13	11,12,13,14		11			11		L9b	0026
L9b	0033	JGM MAC	M7b				14					13,14					13	11,12,14	11,12,13,14		11,12,13,14				L9b	0033
L9b	0038	JGM MAC	M7b									14					13	11,13,14	11,12,13,14		12				L9b	0038
V4	0221	JGM MAC	M27	13			13					13	13			14			12,13						V4	0221
V5a	0246	JGM MAC	M14 M14						12 12									11,13,14							V5a	0246
V5b	0290	JGM MAC	M14 M14							14									12,13						V5b	0290
L9	0933 ⁴⁾	JGM MAC	M3	11			14					11,14		11 11				11,14 11,14	11,14		11,14	11			L9	0933 ⁴⁾
L9	0982	JGM MAC	M3						13 13										12,13,14		12,13,14				L9	0982
L10a	0081 ¹⁾	JGM MAC	M3															13 13	11,12,13,14				11,12,13,14		L10a	0081 ¹⁾
L14	0079	JGM MAC	M10						13 13	13								11,12,13 11,12,13,14	11,12,13,14						L14	0079
L12	0471	JGM MAC	M1b						12 12										11,12,13,14	11,12,13,14	11,12,13,14	11,12,13,14			L12	0471
L13	0414	JGM MAC	M30	12			12,13,14					12,13,14	12		12			11,14 11,12,13,14	11,12,13,14		11,13,14		12		L13	0414

Andere locaties (waterakkoorden; inlaatpunten)				prioritaire stoffen								specifiek verontreinigende stoffen														
wl code	locatie	JGM / MAC	type	Bap	BbF	BkF	Flu	BghiPe	sHpCl2	Hg	HxCltbtDen	BaA	Chr	metCl	imdcpd	Triazofos	irgarol	NH4	Co	V	As	U	Zn	Ba	wl code	locatie
L9b	0117 ²⁾	JGM MAC	M7b														13		11,12,13,14		12				L9b	0117 ²⁾
RWS	0127 ²⁾	JGM MAC	-															14 11,12,14				11,12,13		11,12,14	RWS	0127 ²⁾
L9a	0129 ²⁾	JGM MAC	-																11,12,13,14						L9a	0129 ²⁾
RWS	0140 ²⁾	JGM MAC	-								13								14			11,12,13		11	RWS	0140 ²⁾
L9a	0070 ^{3,6)}	JGM MAC															3x 2013*	3x 2013*	13,14		13,14	13,14			L9a	0070 ^{3,6)}
L9b	0106 ³⁾	JGM MAC															3x 2013*	3x 2013*	13						L9b	0106 ³⁾
geen	0507 ^{1,6)}	JGM MAC															3x 2013*	3x 2013*			13,14				geen	0507 ^{1,6)}
																		13,14	13,14		13,14					

*: aantal keer geanalyseerd

geen metingen: zie verder voetnoten bij tabel 3.1. hoofdrapport

