

## Nieuw inzicht in geneesmiddelen en nieuwe stoffen in het grondwater van de provincie Utrecht

Marc Vissers (Grontmij), Janco van Gelderen (provincie Utrecht)

**In 2015 heeft de provincie Utrecht voor het eerst gezocht naar nieuwe stoffen en geneesmiddelen in het Utrechtse grondwater. Het onderzoek moest een beeld geven van verspreidingsrisico's in grondwater. Er is daarom behalve in het reguliere meetnet ook gemeten in de steden Utrecht en Amersfoort, op risicolocaties van de drinkwaterbedrijven en nabij rioolwaterzuiveringen. Veel geneesmiddelen en nieuwe stoffen worden vaak aangetroffen, soms in hoge concentraties. In de komende jaren zullen de provincies samen met de waterschappen en drinkwaterbedrijven werken aan een landelijk overzicht van de situatie voor geneesmiddelen en nieuwe stoffen in grondwater, inclusief de herkomst (lokale bronnen, oppervlaktewater, RWZI-effluent).**

Drinkwaterbedrijven waarschuwen al geruime tijd voor vervuiling van grondwater met geneesmiddelen en nieuwe stoffen als weekmakers, brandvertragers en oplosmiddelen naast de gebruikelijke risico's van gewasbeschermingsmiddelen [1]. Vanwege de hoge analysekosten is regionale meetinformatie over nieuwe stoffen zeer beperkt voor handen bij de overheid. Sinds 2009 trekken provincies samen op in het onderzoek naar grondwaterkwaliteit, onder andere door uniforme en uitgebreide analysepakketten gezamenlijk aan te besteden. Daardoor is sinds 2009 in eerste instantie veel informatie verzameld over residuen van bestrijdingsmiddelen en gewasbeschermingsmiddelen in grondwater. Via recent gesloten raamcontracten kunnen de provincies per 2015 ook geneesmiddelen en nieuwe verontreinigende stoffen onderzoeken. Daarom heeft de provincie Utrecht in de zomer van 2015 een uitgebreide meetronde voor nieuwe stoffen in het ondiepe grondwater uitgevoerd.

### 'Early warning'

Voor de KRW-monitoringverplichting wordt bemonstering uitgevoerd volgens het KRW-meetprogramma grondwater. Dit programma bestaat uit regionaal verspreide vaste peilbuizen waar op 10 en 25 meter diepte de grondwaterkwaliteit wordt vastgesteld. De meetpunten zijn verdeeld naar landgebruik, bodemtype en hydrologie. Met dit meetnet wordt een algemeen beeld geschetst van de grondwaterkwaliteit op grondwaterlichaamniveau. Verschillende typen risicolocaties en het freatische grondwater zijn binnen dit meetprogramma echter onderbelicht. Daarmee heeft het KRW-meetprogramma een beperkte 'early warning-functie.' Omdat juist hier sterke behoefte aan is, is in overleg met gemeenten, waterschappen en drinkwaterbedrijven besloten om naast de ondiepe KRW-filters juist ook in stedelijk gebied, in het grondwater nabij RWZI-effluentlozingspunten en op risicolocaties van drinkwaterbedrijven ondiep ( $\pm 10$  m –maaiveld) te gaan meten. In totaal zijn 60 buizen bemonsterd en geanalyseerd op een uitgebreid pakket geneesmiddelen en andere medische stoffen, een pakket nieuwe verontreinigende stoffen als weekmakers, brandvertragers, perfluorooctaansulfonzuur (PFOS), oplosmiddelen en het gebruikelijke pakket bestrijdingsmiddelen en algemene stoffen.

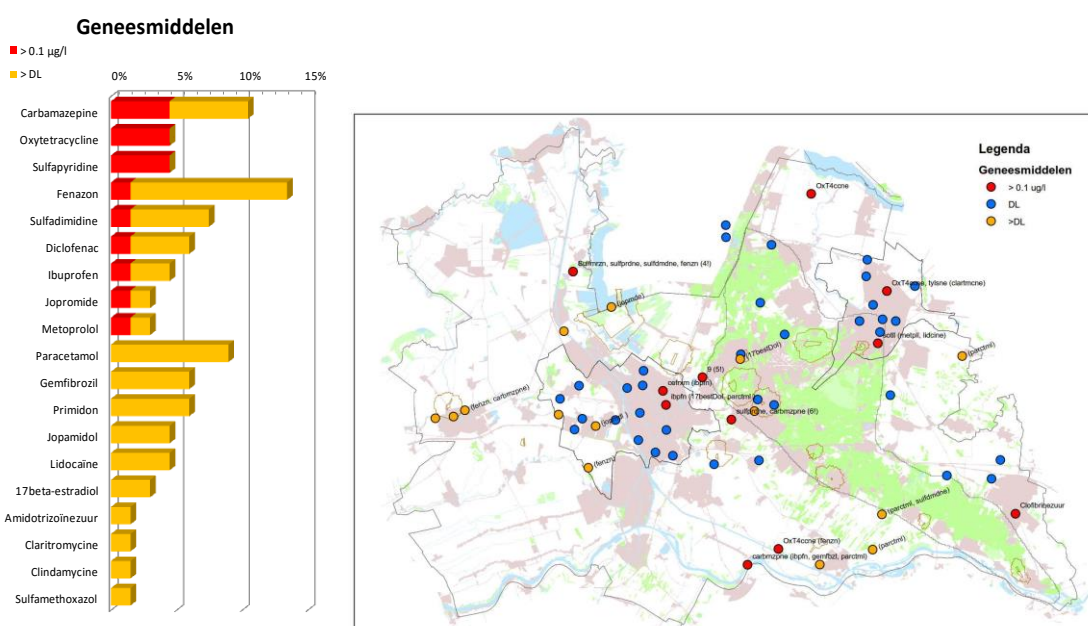
## Resultaten geneesmiddelen

Het geneesmiddelenpakket richt zich met name op humane geneesmiddelen. In totaal is op bijna 100 stoffen geanalyseerd. Hiervan zijn 27 stoffen aangetroffen, waarvan 9 met een concentratie hoger dan 0,1 µg/l (de KRW-grenswaarde voor bestrijdingsmiddelen). De in het grondwater aangetroffen geneesmiddelen (en röntgencontrastmiddelen) zijn weergegeven in afbeelding 1a. Het vaakst aangetroffen zijn het anti-epilepticum carbamazepine en de pijnstillers fenazon en paracetamol. Het betreft enerzijds mobiele en slecht afbreekbare geneesmiddelen (carbamazepine als belangrijkste) en in andere gevallen juist de meest gebruikte middelen (pijnstillers).

In afbeelding 1b is het aantreffen van geneesmiddelen op kaart weergegeven. De kaart bevestigt voor een aantal meetpunten de verwachting: KRW-meetpunten waarin bijvoorbeeld eerder bentazon en dikegulac afkomstig uit infiltrerend rivierwater werden aangetroffen laten ook duidelijk de invloed van geneesmiddelen zien in concentraties zoals bekend uit de samenstelling van rivierwater [2].

De metingen nabij effluentwatergangen van RWZI's geven het sterkste signaal voor geneesmiddelen: hier worden de meeste stoffen en de gemiddeld hoogste concentraties gevonden. In een deel van de RWZI-monsters zijn de concentraties dermate hoog dat het oppervlaktewater nabij het effluentlozingspunt vrijwel onverdund de belangrijkste bron voor het grondwater moet zijn. Op veel andere locaties is oppervlaktewaterinfiltratie de meest waarschijnlijke bron. In stedelijk gebied kan soms een lekkend riool als bron worden gezien; dit lijkt echter geen belangrijke bron.

Tot slot zijn ook enkele diergeneesmiddelen aangetroffen. Op drie locaties is oxytetracycline aangetroffen, waarvan tweemaal in landelijk gebied buiten het bereik van bronnen als riolering of oppervlaktewater. Oxytetracycline is een antibioticum dat veel wordt gebruikt als diergeneesmiddel. Dit moet lokaal zijn geïnfilteerd vanuit mest en urine op het land. Het diergeneesmiddel sulfadimidine wordt op diverse plaatsen aangetroffen in lage concentraties; er is geen patroon in te herkennen, behalve dat in de meeste gevallen ook humane geneesmiddelen zijn aangetroffen. Dit kan wijzen op een route via RWZI's. Bij Woerden bijvoorbeeld is in drie meetpunten een vergelijkbaar patroon gevonden van fenazon, carbamazepine en sulfadimidine.



Afbeelding 1a. Percentages aantreffen (oranje) en overschrijden (rood) 0,1 µg/l voor geneesmiddelen in grondwater (60 monsters)

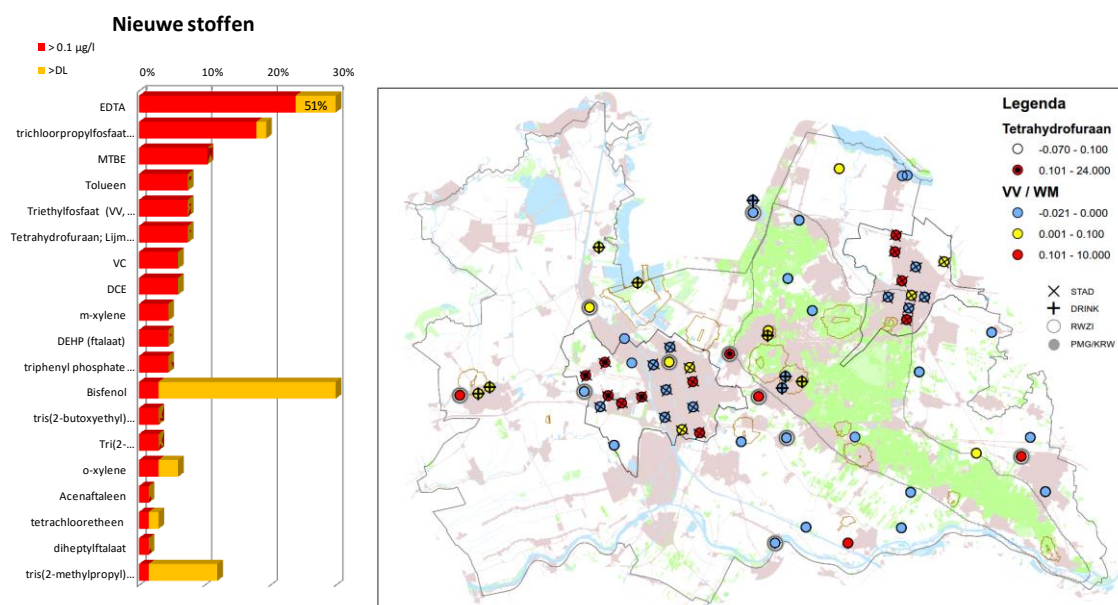
Afbeelding 1b. Kaart met aantreffen van geneesmiddelen in grondwater

## Resultaten overige nieuwe stoffen

Vlamvertragers, weekmakers, vluchtige organische chloorverbindingen (VOC's) en enkele specifieke polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK's) zijn de belangrijkste stofgroepen in het onderzochte pakket 'nieuwe stoffen.' In totaal is op bijna 100 stoffen geanalyseerd en zijn 30 stoffen aangetroffen, waarvan 19 met een concentratie hoger dan 0,1 µg/l. De belangrijkste aangetroffen stoffen zijn weergegeven in afbeelding 2a. De meest frequent aangetroffen stoffen zijn EDTA (Ethyleendiaminetetra-azijnzuur; vooral toegepast als waterontharder in wasmiddel / schoonmaakmiddel, 75% van de analyses), Bisfenol-A (verbinding gebruikt in de productie van kunststof, 33%) en fosfaatvlamvertragers/fosfaatweekmakers (>25%). Ook MTBE (methyl-tert-butylether, een benzine-additief) is in meer dan 10% van de grondwatermonsters aangetroffen. EDTA is duidelijk gelinkt aan stedelijk gebied en oppervlaktewater dat eventueel is beïnvloed door RWZI-effluent. Voor bisfenol-A is deze relatie ook aanwezig. In tegenstelling tot bij de geneesmiddelen wordt deze stof niet aangetroffen in gebieden met invloed van rivierwater. De hoge percentages van aantreffen en de concentraties zijn overeenkomstig met die uit onderzoeken in andere landen [3] en worden daarom correct verondersteld.

Het meest opvallende resultaat van de analyse op het pakket nieuwe stoffen is het veelvuldig aantreffen van zeer uiteenlopende fosfaatvlamvertragers en weekmakers, in 20 tot 30% van de monitoringpunten boven de arbitraire norm van 0,1 µg/l (zie afbeelding 2b). Ook hier is de sterke relatie met RWZI's en stedelijk gebied evident. Eén fosfaatweekmaker, tributylfosfaat, wordt voornamelijk in landelijk gebied aangetroffen. Een mogelijke bron daar is dat deze stof ook wordt toegepast als oplosmiddel in fungiciden en herbiciden.

MTBE is vooral in de stad Utrecht op een aantal plaatsen aangetroffen, het meest waarschijnlijk door lichte verontreiniging met benzine. Incidenteel zijn ook VOC's en PAK's aangetroffen. Diverse andere stoffen laten patronen zien die niet gemakkelijk te verklaren zijn. Tetrahydrofuraan (oplosmiddel PUR en PVC) is in de nieuwbouwwijk Leidsche Rijn in 3 van de 6 meetpunten aangetroffen, daarbuiten nauwelijks (afbeelding 2b).



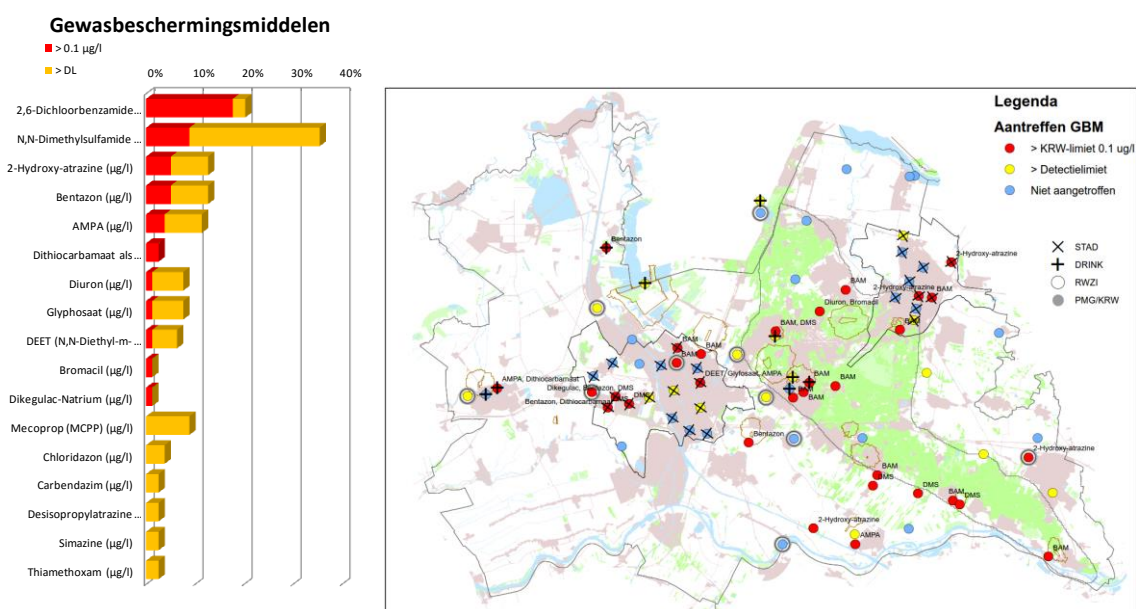
Afbeelding 2a. Percentages aantreffen (oranje) en overschrijden (rood) 0,1 µg/l voor nieuwe stoffen in grondwater (60 monsters)

Afbeelding 2b. Kaart met aantreffen tetrahydrofuraan en vlamvertragers/weekmakers (µg/l) in grondwater met onderscheid naar type meetpunt

## Resultaten gewasbeschermingsmiddelen

Inmiddels wordt al bijna tien jaar op bestrijdingsmiddelen geanalyseerd in het provinciaal grondwatermeetnet (PMG) met daarin het KRW-meetprogramma, in het freatisch grondwatermeetnet en aanvullend in specifieke meetnetten in fruitteeltgebied [4] en in stedelijke gebieden van de provincie. In het PMG wordt de monitoring op bestrijdingsmiddelen uitgevoerd in het verplichte KRW-meetprogramma en ten behoeve van trendanalyse in verontreinigde meetfilters. Schone filters (meestal beschermd onder kleilagen of gelegen in natuurgebieden) worden nauwelijks meer geanalyseerd op deze stofgroep. Het is immers niet kostenefficiënt om elke meetronde alle schone putten te analyseren.

In alle bekende verontreinigde putten is in 2015 wederom minimaal één stof aangetroffen. Slechts een van deze 12 putten laat geen overschrijding meer zien van de norm. Er is niet nagegaan of dit een statistisch significante daling is. Concentraties fluctueren immers altijd en kunnen ook tijdelijk onder de norm komen. Nog steeds zal voor de meeste vormen van landgebruik het overschrijdingspercentage 20 tot 30% zijn. Dit hoge percentage is voornamelijk veroorzaakt door de afbraakproducten BAM en DMS (N,N-dimethylsulfamide), zoals te zien is in afbeelding 3a en 3b. Omdat dichlobenil (een herbicide) en tolylfluamide (een stof die voorkomt in gewasbeschermingsmiddelen, als antifouling op schepen en in houtverduurzamingsmiddelen), stoffen die afbreken naar BAM resp. DMS, inmiddels zijn verboden, wordt in de toekomst een significante daling van dit percentage verwacht. Dan zullen vooral alleen in specifiekere teelten als de fruitteelt hoge overschrijdingspercentages blijven bestaan, uitgaande van de huidige toestand [4] die wordt waargenomen in het freatische grondwatermeetnet en in het fruitteeltmeetnet van de provincie Utrecht.



Afbeelding 3a. Percentages aantreffen (oranje) en overschrijden (rood) 0,1 µg/l voor gewasbeschermingsmiddelen in grondwater (totaal 72 monsters)

Afbeelding 3b. Kaart met aantreffen gewasbeschermingsmiddelen in grondwater met onderscheid naar type meetpunt en labels welke stoffen boven de KRW-norm zijn aangetroffen

## Conclusie

Deze nieuwe meetronde levert veel nieuwe inzichten op over antropogene stoffen en de wijze waarop deze zich in het grondwatercompartiment verspreiden. Deels bevestigt de meetronde vermoedens die al bestonden op basis van informatie van de ruwwaterkwaliteit in drinkwaterwinningen en de oppervlaktewaterkwaliteit. Vooral in stedelijk gebied lijkt invloed van antropogene stoffen onontkoombaar doordat ze vrijkomen uit bouwmaterialen, plastics, stof en riolering.

De situatie voor geneesmiddelen kan enerzijds worden beschreven als minder ernstig (minder vaak overschrijdingen van de limiet van 0,1 µg/l die geldt voor gewasbeschermingsmiddelen), anderzijds blijken veel geneesmiddelen nog algemener in grondwater voor te komen dan gewasbeschermingsmiddelen. Voor de 'nieuwe stoffen' geldt dat met name EDTA en fosfaatvlamvertragers vaak en in hoge concentraties worden aangetroffen.

Voor veel stoffen zijn nog geen normen afgeleid en is het risico van de aangetroffen lage concentraties moeilijk te duiden. In de komende periode komt uit andere provincies informatie beschikbaar die ervoor kan zorgen dat met een nationale bril naar deze problematiek kan worden gekeken. Daarbij zullen voor de provincies als grondwaterbeheerder de KRW-doelstellingen leidend blijven: het verminderen van de inbreng van verontreinigende stoffen.

## Referenties

1. <http://www.vewin.nl/zoek?k=geneesmiddelen>, geraadpleegd 7 januari 2016
2. Grontmij (2011). Gebiedsstudie geneesmiddelen provincie Utrecht, STOWA rapport 2011-09, ISBN 978.90.5773.518.9
3. Careghini et al. (2015), Bisphenol A, nonylphenols, benzophenones, and benzotriazoles in soils, groundwater, surface water, sediments, and food: a review, Environ Sci Pollut Res 22:5711–5741 DOI 10.1007/s11356-014-3974-5
4. Grontmij (2014). Rapportage meetronde fruitteelt 2012 en 2013 provincie Utrecht, resultaten en interpretatie bestrijdingsmiddelenmetingen PN332940, GM-026183