

## Signalering van ‘overige antropogene stoffen’, en dan? De pyrazool-casus

*Kirsten Baken, Annemieke Kolkman (KWR Watercycle Research Institute), Peter van Diepenbeek (WML), Henk Ketelaars (Evides), Annemarie van Wezel (KWR Watercycle Research Institute)*

**Vorige zomer signaleerde WML een verontreiniging in de Maas, later geïdentificeerd als pyrazool. Deze stof kwam door een industriële lozing terecht in de rivier, die dient als bron voor de productie van drinkwater. Door een samenloop van omstandigheden liepen de concentraties ver op, terwijl nog onduidelijk was of de stof uit gezondheidkundig oogpunt relevant was. WML, Evides en Dunea moesten de inname van Maaswater tijdelijk stoppen teneinde de drinkwaterkwaliteit te beschermen. Dit incident heeft ons waardevolle lessen geleerd voor calamiteiten met ‘overige antropogene stoffen’. Voor het waarborgen van de drinkwaterkwaliteit is samenwerking tussen industrie, waterbeheerders, drinkwatersector en overheid onontbeerlijk.**

In de zomer van 2015 werd de drinkwatersector geconfronteerd met een chemische verontreiniging in een belangrijke bron voor de productie van drinkwater: de Maas. De boosdoener bleek de verbinding pyrazool, een gangbare basisstof voor gewasbeschermingsmiddelen en farmaceutica en tevens een nevenproduct van diverse industriële processen. De bron van de vervuiling was snel getraceerd: pyrazool ontstaat als bijproduct van acrylonitrilproductie door een fabriek op het Chemelot-terrein en werd als gevolg van een haperende afvalwaterzuiveringsinstallatie van Sitech geloosd in de zijtak Ur, die uitmondt in de Maas. De lozing hield echter nog lange tijd aan en als gevolg daarvan zag Watermaatschappij Limburg (WML) zich voor het eerst in haar geschiedenis genoodzaakt over te stappen op een alternatieve drinkwaterbron: diep grondwater. De inlaat van Maaswater in de spaarbekkens van Evides bleef gedurende ruim drie weken gesloten. Sinds de ingebruikname van het bekkensysteem in 1973 is zo’n lange innamestop ten gevolge van een puntlozing nog niet voorgekomen. Ook Dunea moest maatregelen nemen om de drinkwaterkwaliteit veilig te stellen en stapte van de Afgedamde Maas over naar de Lek als ruwwaterbron. Door bemoeienis van het waterschap Roer en Overmaas, Rijkswaterstaat, de provincie Limburg, het ministerie van Infrastructuur en Milieu (IenM) en de rechter, en inspanningen verricht door Sitech, werd in de weken die volgden de lozing uiteindelijk aan banden gelegd. Later bleek dat pyrazool óók al langere tijd in de Rijntakken in Nederland aanwezig was, eveneens als gevolg van industriële emissie maar dan in het Duitse stroomgebied. Hoe kon het gebeuren dat pyrazool gedurende zulke lange tijd het oppervlaktewater vervuilde en waarom was deze vervuiling nog niet eerder aangetoond? En: was er sprake van een incident of kunnen we dergelijke calamiteiten in de toekomst vaker tegemoet zien?

### Signalering

De kwaliteit van Nederlands drinkwater en bronnen wordt nauwlettend gecontroleerd. Naast het feit dat de waterbedrijven wettelijke parameters (specifieke stoffen waarvoor normen gelden) en aanvullende parameters meten, vindt er brede screening naar chemische verontreinigingen plaats. KWR, Aqualab Zuid (dat de metingen verricht voor o.a. Evides en WML) en Rijkswaterstaat

implementeerden in 2008 voor dit laatste doeleinde een gestandaardiseerde methode voor vloeistofchromatografie, gekoppeld aan UV-detectie (HPLC-UV-screening). Hiermee kunnen (on)bekende organische microverontreinigingen snel en relatief goedkoop worden gemonitord [1] (zie kader). Met enige regelmaat detecteert deze screeningsmethode verontreinigingen in oppervlaktewater. De inlaat kan dan tijdelijk worden gesloten, zodat er geen vervuild ruw water wordt ingenomen en de kwaliteit van het drinkwater niet in het geding komt. Zeer polaire stoffen zijn echter moeilijk te scheiden met de gebruikte chromatografische techniek, en dus lastig te detecteren met reguliere HPLC-UV-screeningsmethoden. Pyrazool is zo'n zeer polaire stof en werd pas ontdekt in de HPLC-UV-screening van Aqualab Zuid toen er op 9 juli 2015 een zeer hoge concentratie in een monster van WML van de Maas bij Roosteren voorkwam. Enkele dagen eerder sloten de zoetwatermosselen, die WML inzet om de waterkwaliteit te monitoren, al regelmatig hun schelpen: een teken dat er iets niet in de haak was. De inname bij de waterproductiebedrijven Roosteren en Heel werd hierop reeds automatisch gesloten. Tevens werd een alarmmonster genomen. In zowel het alarmmonster van 7 juli als het steekmonster van 9 juli werden grote hoeveelheden gemeten van de toen nog onbekende stof aangeduid met 'LCAqua-033'. Naast het doen van een melding bij de Inspectie Leefomgeving en Transport is een logische volgende stap in dergelijke situaties het achterhalen van de identiteit van de verontreiniging, om vervolgens de mogelijke gezondheidsrisico's te kunnen beoordelen en de bron op te sporen. Hiervoor klopte WML aan bij het chemische laboratorium van KWR, dat geavanceerde analytische technieken kan inzetten om de chemische structuur van stoffen op te helderen.

#### **HPLC-UV-Screening**

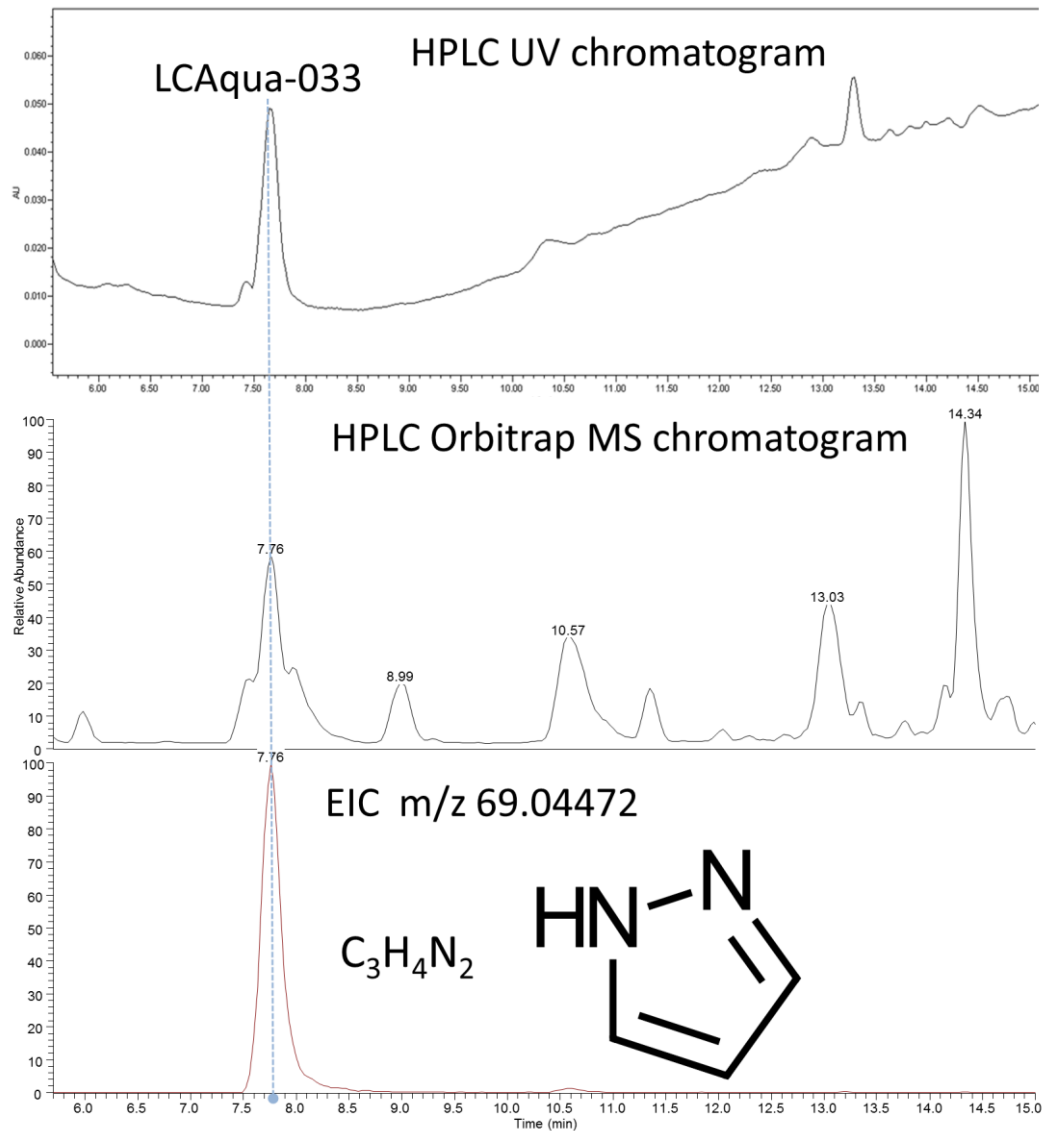
Een eenvoudig toepasbare en relatief goedkope manier om de waterkwaliteit te monitoren op bekende en onbekende organische microverontreinigingen is vloeistofchromatografie gekoppeld aan UV-detectie (HPLC-UV-screening). HPLC-UV-screening geeft in de vorm van pieken in een chromatogram de aanwezigheid van organische microverontreinigingen weer. Stoffen die UV-absorptie vertonen (bijvoorbeeld stoffen met aromatische groepen, dubbele bindingen, nitroverbindingen) en die matig polair zijn (logKow-waarden tussen 0 en 4) kunnen met deze techniek worden opgepikt.

WML, Evides, Aqualab Zuid, Rijkswaterstaat en KWR werken sinds 1999 in een gezamenlijk project aan het harmoniseren van de gebruikte HPLC-UV-analysemethoden en aan het uniformeren van de data-output. De geharmoniseerde methode is gebaseerd op een online-concentratiestap van het watermonster, gevolgd door HPLC-scheiding met UV-detectie van organische microverbindingen. De doorlooptijd van de analyse is minder dan een uur en is volledig geautomatiseerd. Om de retentietijden van stoffen, zoals die in de verschillende laboratoria zijn bepaald, goed met elkaar te kunnen vergelijken, worden de retentietijden van de pieken gecorrigeerd. Twee interne standaarden, waaraan vaste retentietijden zijn toegekend, dienen als referentie. Daarnaast heeft KWR instrument-onafhankelijke software ontwikkeld voor het vergelijken en opslaan van UV-spectra. Dat maakt de meetresultaten van verschillende laboratoria beter onderling vergelijkbaar. Ook is er in het gezamenlijke project een database gebouwd met daarin meetdata van zowel bekende als onbekende microverontreinigingen. Elke onbekende microverontreiniging wordt gekarakteriseerd door een (gecorrigeerde) retentietijd en een UV-spectrum, en krijgt een uniek nummer, zodat ook van

onbekende stoffen een historie opgebouwd wordt. De HPLC-UV-screening is geïmplementeerd bij de deelnemende laboratoria (KWR, Aqualab Zuid) en de meetstations van Rijkswaterstaat in de Rijn en de Maas [1].

### Identificatie

Voor uitvoerigere analyse van het Maaswater koppelde KWR de HPLC-UV-opstelling aan een massaspectrometer (MS). Met behulp van massaspectrometrie worden moleculen geïoniseerd en worden vervolgens de massa en lading van de gevormde ionen bepaald. Er werd gebruik gemaakt van een MS-techniek (Orbitrap) waarmee de accurate massa van een verbinding kan worden vastgesteld. Dit is nodig om de brutoformule van een stof te ontrafelen. In eerste instantie was deze aanpak niet succesvol: LCAqua-033 bleek met de standaardapparatuur ('electrospray ionisatie') slecht te ioniseren. Na installatie van een alternatieve ionisatietechniek ('atmospheric pressure chemical ionization') werd wél een bruikbaar massaspectrum verkregen. Vervolgens werden op basis van de brutoformule alle mogelijke chemische structuren bepaald. Zeker bij grote, complexe moleculen is dit een ingewikkelde exercitie, die vaak de *bottleneck* in het identificatieproces vormt. Informatie over de eigenschappen van de kandidaatstoffen (zoals wateroplosbaarheid) en over de mogelijke herkomst kan helpen om kandidaatstoffen uit te sluiten of te prioriteren. Deze keer bleek dit niet nodig: pyrazool had een dusdanig kleine chemische structuur dat het aantal kandidaatstoffen beperkt was en de identiteit na het meten van een analytische standaard voor pyrazool kon worden bevestigd (afbeelding 1). Naast pyrazool bleek nog een groot aantal andere onbekende verbindingen in het watermonster aanwezig te zijn. De identiteit hiervan kon nog niet worden vastgesteld.



Afbeelding 1. Detectie van LCAqua-033 met HPLC-UV-screening en HPLC-Orbitrap-MS, resulterend in de accurate massa, brutoformule en uiteindelijke identificatie van pyrazool

Nu LCAqua-033 was geïdentificeerd als pyrazool, kon ook de concentratie worden bepaald in het watermonster van 9 juli uit de Maas bij Roosteren. Deze bleek ongeveer 100 µg/L te bedragen. Deze hoge concentratie was te wijten aan de lozing van grote hoeveelheden pyrazoolhoudend afvalwater, terwijl daarnaast vanwege een langdurige droogteperiode in het voorjaar de waterafvoer in de Maas laag was. KWR zorgde vervolgens met spoed voor ontwikkeling en validatie van een analysemethode specifiek gericht op pyrazool, die snel werd overgenomen en geïmplementeerd door de drinkwaterlaboratoria en Rijkswaterstaat. Toen bij de validatie water uit het Lekkanaal werd gebruikt om een concentratiereeks te bereiden, kwam bij toeval ook de pyrazool-verontreiniging in de Lek aan het licht. Op volle sterkte werden in de weken die volgden dagelijks pyrazool-analyses uitgevoerd in de industriële effluënten, oppervlaktewater én monsters uit de drinkwaterproductieketen van verschillende drinkwaterbedrijven. Van een klein en polair molecuul wordt verondersteld dat het moeilijk te verwijderen is met conventionele zuiveringstechnieken en over de verwijderingsmogelijkheden voor pyrazool was niets gepubliceerd in de wetenschappelijke literatuur. Het was dus zaak om in kaart te brengen in hoeverre pyrazool het drinkwater zou kunnen bereiken

indien Maaswater met pyrazool zou worden ingenomen, of indien Lekwater met pyrazool al ingenomen wás. Ook zetten de drinkwaterbedrijven gezamenlijk onderzoek uit bij KWR naar verwijdering van pyrazool in verschillende zuiveringsprocessen, zoals wordt beschreven in het artikel 'Verwijdering van pyrazool in drinkwaterzuiveringsprocessen' van Bertelkamp et. al. [2].

### **Gezondheidsrisico's**

Tegelijk met de identificatie van pyrazool rees de vraag welke concentratie van deze stof in (bronnen van) drinkwater zou mogen voorkomen. In het Drinkwaterbesluit en de Drinkwaterregeling is geen norm voor pyrazool opgenomen, dus geldt de generieke signaleringswaarde voor 'overige antropogene stoffen' van 1 µg/L bij innamepunten voor oppervlaktewater waarvan drinkwater wordt bereid en voor drinkwater zelf. Een overschrijding betekent niet per definitie dat er een gezondheidskundig risico bestaat, maar houdt in dat daarnaar onderzoek moet worden gedaan. Zo wordt de kwaliteit van de bronnen voor de productie van drinkwater bewaakt en daarmee de drinkwaterkwaliteit gewaarborgd. Toxicologische gegevens over pyrazool bleken slechts zeer beperkt beschikbaar te zijn. Europese wetgeving schrijft weliswaar voor dat producenten toxiciteitsstudies voor industriële chemicaliën aanleveren, maar omdat pyrazool enkel als basisstof voor andere producten wordt gebruikt en er normaliter dus geen blootstelling van mens of milieu plaatsvindt, is slechts een beperkt dossier vereist. Daarnaast wees vergelijking van de chemische structuur van pyrazool met die van vergelijkbare stoffen met bekende toxiciteit (zogenaamde 'read across'-analyse) erop dat pyrazool mogelijk het DNA zou kunnen beschadigen. Voorzichtigheid was dus geboden.

WML legde het Crisis Expert Team Milieu en Drinkwater (CETmd) de vraag voor welke gezondheidskundige richtwaarde voor pyrazool in drinkwater zou moeten gelden in het geval dat Maaswater met deze verontreiniging gebruikt zou worden voor drinkwaterproductie. Het CETmd is een team van deskundigen van diverse kennisinstituten, dat een integraal advies kan verstrekken bij incidenten. Het CETmd constateerde dat het afleiden van een richtwaarde niet eenvoudig was: niet alleen was de stof toxicologisch niet goed gekarakteriseerd, ook waren de blootstellingsduur en de achtergrondblootstelling (door verspreiding van pyrazool in het milieu en de voedselketen) niet direct duidelijk. Al deze aspecten zijn relevant om te kunnen bepalen hoeveel pyrazool drinkwater mag bevatten zonder een aanvaardbare dagelijkse blootstelling te overschrijden. Bovendien had KWR naast pyrazool nog 14 andere stoffen in het Maaswater gedetecteerd, die mogelijk verband hielden met de pyrazoolozing en waarvan het nog niet gelukt was om de identiteit en dus ook de gezondheidskundige relevantie op te helderen. Het CETmd leidde een voorlopige richtwaarde voor pyrazool in drinkwater af voor een periode van één tot twee jaar (de tijdsduur tussen het innemen van Maaswater en de levering van daaruit geproduceerd drinkwater) en beantwoordde vervolgvragen over de gevolgen van de pyrazoolvervuiling voor veedrenking, recreatie en de ecologische toestand.

### **Beleid**

WML, Evides en Dunea klopten tevens aan bij het Ministerie van IenM, dat de wettelijke verantwoordelijkheid draagt voor veiligstelling van de openbare drinkwatervoorziening en belast is met het opstellen van drinkwaternormen. Zo'n norm was nodig voor de drinkwaterbedrijven om te

bepalen wanneer weer Maaswater ingenomen zou kunnen worden. Eind augustus berichtte het ministerie dat, gebaseerd op het CETmd-advies, gedurende maximaal twee jaar Maaswater met een pyrazoolconcentratie van maximaal 15 µg/L mocht worden ingenomen voor bereiding van drinkwater en drinkwater geleverd mocht worden met dit pyrazoolgehalte. In die periode zou vervolgens nader onderzoek worden verricht naar de gezondheidseffecten van pyrazool. In de brief werd ervan uitgegaan dat de puntlozing snel gestopt zou worden. Hier was ook een taak weggelegd voor waterschap Roer en Overmaas als vergunningverlener voor de afvalwaterlozing door Sitech. Hoewel lozing van pyrazool door Sitech niet was toegestaan, werd dit nog geruime tijd door het waterschap gedoogd. Uiteindelijk besliste de voorzieningenrechter in november dat het waterschap een lagere gedoognorm voor pyrazool moest hanteren. Sitech had op dat moment de afvalwaterzuivering nog steeds niet volledig onder controle, wat twee maal tot oplegging van een dwangsom voor het lozen van pyrazool leidde. Ook afgelopen juni meldde Sitech nog een overschrijding van de concentratie pyrazool die geloosd mag worden in het afvalwater.

### **Toekomstperspectief**

Grootschalige incidenten met chemische verontreiniging van drinkwater(bronnen) komen zelden voor en in het geval van pyrazool was er sprake van een unieke situatie. Niet alleen waren de concentraties in het Maaswater uitzonderlijk hoog (10-100 µg/l), ook was de periode waarin pyrazoolhoudend afvalwater werd geloosd exceptioneel lang (circa 4,5 maanden). Daarnaast werden naast pyrazool nog diverse andere stoffen aangetoond waarvan, tot op heden, de identiteit en de werkelijke concentraties onbekend zijn. Bovendien bleek een eenduidige normstelling voor pyrazool lastig. Dit alles was het gevolg van een complexe samenloop van omstandigheden: een haperende afvalwaterzuiveringsinstallatie, onduidelijkheid over het al dan niet vergund zijn van de lozing van pyrazool, langdurig lage waterafvoer in de Maas, een lastig te detecteren verbinding en een gebrek aan toxicologische informatie. Toch is het niet ondenkbaar dat in de toekomst opnieuw vergelijkbare situaties optreden, gezien het brede palet aan stoffen dat in gebruik is en in de waterketen kan belanden, en de ontwikkeling van steeds gevoeligere detectiemethoden. De drinkwaterbedrijven zijn daarop alert en beschermen de kwaliteit van het drinkwater door de inzet van monitoring, zuivering, innamestops en alternatieve drinkwaterbronnen; ook tijdens de pyrazool-lozing is de drinkwaterkwaliteit dan ook nooit in het geding geweest.

Van slechts een klein deel van de stoffen in de waterketen wordt structureel de concentratie gemeten en een nog kleiner deel is genormeerd. Met name zeer polaire verbindingen kunnen met reguliere screeningsmethoden nog onder de radar blijven, terwijl juist een verschuiving naar deze stoffen wordt voorzien als gevolg van strengere regulering van apolaire stoffen en het ontstaan van veelal polaire transformatieproducten in zuiveringsprocessen. Daarnaast zijn kleine, polaire stoffen bij drinkwaterzuivering in het algemeen slecht te verwijderen. KWR bestudeert daarom in opdracht van de drinkwaterbedrijven in hoeverre verontreinigingen in de waterketen in beeld zijn, en welke innovatieve analytische methoden (bijvoorbeeld HILIC-chromatografie voor scheiding van zeer polaire stoffen en bioassays voor effectgerichte detectie van stoffen) kunnen worden geïmplementeerd. Daarnaast maakt KWR een 'roadmap' om identificatie van onbekende verbindingen te versnellen en een groter scala aan (onbekende) verbindingen te kunnen detecteren. Ook in het Nationaal Waterplan 2016-2021 is er verhoogde aandacht voor opkomende stoffen. In dit

kader ontwikkelt de overheid een structurele en proactieve strategie voor de aanpak van dergelijke stoffen, en wordt informatie over het gebruik van producten en stoffen, hun voorkomen in de waterketen, de toxiciteit en het rendement van technische en niet-technische maatregelen verzameld, om vervolgens stoffen te kunnen prioriteren. Lang niet altijd zullen stoffen die worden aangetroffen in oppervlaktewater, immers een ecologisch of humaan toxicologisch probleem vormen.

Voorts wordt de signaleringsparameter voor 'overige antropogene stoffen' nader onder de loep genomen. Het ministerie van IenM evalueert of het beschermingsniveau van 1 µg/L voldoet aan de eisen die zijn vastgelegd in de Drinkwaterrichtlijn en de Kaderrichtlijn Water (KRW). Hierbij is aandacht voor de doorvertaling van kwaliteitseisen voor drinkwater naar ruw water. In het recente Besluit tot wijziging van het Besluit kwaliteitseisen en monitoring water (BKMW), de Nederlandse implementatie van de kwaliteitsdoelstellingen van de KRW, is implementatie aangekondigd van een signaleringsparameter voor nieuwe, opkomende stoffen die (mogelijk) een specifiek probleem vormen voor de bereiding van drinkwater. Ook worden aanvullende kwaliteitseisen voor antropogene stoffen in innamewater en drinkwater overwogen, ofwel stofspecifiek ofwel voor stofgroepen op basis van toxiciteit. Hierbij moet worden opgemerkt dat de identiteit van een nieuwe verontreiniging niet altijd opgehelderd kan worden, en stofspecifieke normstelling dan geen optie is.

Verder wordt het beleid rond industriële emissie van stoffen naar oppervlaktewater aangescherpt. De basis hiervoor is onder andere de KRW, die voorschrijft dat drinkwater geproduceerd moet kunnen worden met steeds minder zuiveringsinspanning en dat de toestand van waterlichamen waaruit drinkwater onttrokken wordt niet achteruit mag gaan. Bij vergunningverlening vanuit de Richtlijn Industriële Emissies, worden om die reden onder andere de best beschikbare technieken (BBT) voorgeschreven om lozingen en emissies terug te dringen. Omdat deze vergunningen momenteel met name gericht zijn op genormeerde stoffen, bekijkt het ministerie van IenM de mogelijkheid om ook daarin een signaleringswaarde voor overige antropogene stoffen op te nemen. Daarnaast dient bij vergunningverlening aandacht te zijn voor de best beschikbare bedrijfsvoering (BBB). In de pyrazool-casus werden immers door een haperende bedrijfsvoering gedurende een lange periode verhoogde gehalten pyrazool geloosd. KWR onderzoekt tot slot samen met het RIVM en Deltares de impact van industriële afvalwaterzuiveringen op de oppervlaktewaterkwaliteit, waarnaar in tegenstelling tot de impact van rioolwaterzuiveringsinstallaties nog relatief weinig onderzoek is gedaan.

## Referenties

1. Kolkman, A., Emke, E., Stroomberg, G., & Ketelaars, H. (2013) HPLC-UV-screening: geharmoniseerde analysemethode voor efficiënte waterkwaliteitsbewaking. *H2O-Online*, 1 juli 2013.
2. C. Bertelkamp, Leer, R. v.d., Hijnen, W.A.M., Siegers, W.G., Hofman-Caris, R. (2016) Verwijdering van Pyrazool in drinkwaterzuiveringsprocessen. *H2O-Online*, augustus 2016