

Giftige stoffen in water: voorkomen en betekenis*

In dit artikel worden enige aspecten behandeld met betrekking tot het optreden van giftige stoffen in water dat als grondstof moet dienen voor drinkwater. Met name wordt ingegaan op het voorkomen van bestrijdingsmiddelen in oppervlaktewater en de betekenis hiervan voor de drinkwaterbereiding.

In het eerste gedeelte worden enige definities gegeven van grootheden waarmee in de toxicologie wordt gewerkt ter karakterisering van de giftigheid van stoffen. Aan de hand van een voorbeeld wordt de totstandkoming van wettelijke criteria voor het voorkomen van bestrijdingsmiddelresidu's in groenten en fruit afgeleid.

In het tweede gedeelte wordt gesproken over het voorkomen van een aantal geselecteerde giftige stoffen in oppervlaktewater. Literatuurgegevens uit de Verenigde Staten, de Sowjetunie, West-Duitsland en Groot-Brittannië worden vergeleken met resultaten van ons eigen onderzoek in Nederland.

In het derde gedeelte wordt getracht een beeld te geven van de betekenis van het gesignaleerde voorkomen van giftige stoffen. Hierbij is nagegaan, welke invloed enige veel toegepaste zuiveringstechnieken hebben op de concentratie aan giftige stoffen. Adsorptieprocessen blijken in het algemeen beter te voldoen dan chemische behandelingsmethoden.

1. Giftige stoffen

1.1 Definities van giftigheid; afleiding van criteria voor bestrijdingsmiddelen in groenten en fruit

Bij het werken met giftige stoffen zijn de volgende grootheden van belang:

a. *LD 50*, ofwel de dosis waarbij de helft van de proefdieren sterft ($LD 50 = \text{Lethale Dosis, } 50\% \text{ sterfte}$). De *LD 50* heeft steeds betrekking op de *acute* giftigheid, d.w.z. de dodelijke werking op korte termijn (1 of 2 dagen). Veel gebruikte proefdieren zijn muis en rat. De opgave gebeurt meest in mg stof per kg proefdier; steeds moet opgegeven worden langs welke weg de stof is toegediend (oraal, dermaal, intraveneus, e.d.).

Een globale indeling op grond van de *LD 50* in gevarenclassen luidt:

$LD 50 < 50 \text{ mg/kg}$: „vergiftige stof” (doodskop);
 $LD 50 \text{ } 50\text{-}500 \text{ mg/kg}$: „schadelijke

stof” (Andreaskruis);
 $LD 50 > 500 \text{ mg/kg}$: geen waarschuwing.

b. *LC 50*, van belang als de (giftige) stof aan waterdieren wordt toegediend. Daar men in deze gevallen vrijwel nooit weet, hoeveel door de dieren uit het water wordt opgenomen, is het zinloos over *dosis* te spreken. Hiervoor treedt de *concentratie* in de plaats ($LC 50 = \text{Lethale Concentratie, } 50\% \text{ sterfte}$). De *LC 50* heeft, evenals de *LD 50*, steeds betrekking op *acute* giftigheid.

c. *No-effect level*. Deze wordt bepaald uit *chronische dierproeven*, d.w.z. proeven die minstens één generatie proefdieren omvatten. Hierbij worden de dieren voortdurend gecontroleerd op een groot aantal criteria (lichaamsgewicht, gewicht van de nakomelingen, enz.). Parallel hiermee worden regelmatig dieren opgeofferd en histologisch onderzocht. De maximale dosis, waarbij volgens geen enkel criterium afwijkingen merkbaar zijn, wordt het „no-effect level” genoemd; het kan worden uitgedrukt in ppm's in het voer of, via omrekeningsfactoren, in mg/kg proefdier vgl. tabel I).

In vele landen wordt momenteel wettelijk chronisch-toxiciteitsonderzoek vereist voor bestrijdingsmiddelen, food-additives en geneesmiddelen, die gedurende langere tijd ingenomen moeten worden.

Bij de extrapolatie van de no-effect level naar de mens wordt een *veiligheidsfactor* ingebouwd, meestal 100.

Door deling van de no-effect level (in mg per kg proefdier) met deze veiligheidsfactor verkrijgt men de *Acceptable Daily Intake* (ADI), d.i. de hoeveelheid (in mg per kg mens) die een mens geacht wordt te kunnen verdragen gedurende zijn gehele leven zonder nadelig effect. Weer via omrekeningsfac-

toren kan deze ADI omgerekend worden op hoeveelheden (in ppm's) in het menselijk dieet (d.i. de „*Permissible Level*”). In tabel I is deze berekening geïllustreerd.

In de praktijk van de bestrijdingsmiddelenwetgeving wordt veelal nog een tweede veiligheidsfactor ingebouwd, nl. het begrip „goed landbouwkundig gebruik”. De wettelijk toegestane maximale hoeveelheid bestrijdingsmiddel wordt dan mede bepaald door de hoeveelheid, die volgens goed landbouwkundig gebruik voldoende is voor het gewenste landbouwkundige effect; indien deze hoeveelheid lager is dan de *Permissible Level*, wordt deze (en niet de *Permissible Level* zelf) als *Residutolerantie* opgenomen in de wettelijke voorschriften (Bestrijdingsmiddelenwet 1962).

1.2 Criteria voor water

Hoewel de hierboven beschreven afleiding van criteria voor bestrijdingsmiddelen in groenten en fruit wellicht enige aanknopingspunten biedt voor het opstellen van criteria voor drinkwater, is het duidelijk onmogelijk deze ongewijzigd over te dragen op de grondstof oppervlaktewater. Eén van de in het oog lopende verschillen is gelegen in het feit, dat oppervlaktewater behalve grondstof voor de drinkwaterbereiding ook leefmilieu voor een groot aantal levende organismen is. Vele stoffen zijn uiterst toxisch voor waterorganismen, maar worden in dezelfde concentratie door de mens zonder enig nadelig gevolg verdragen (voorbeeld: endosulfan, zie tabel I). Toch kan men moeilijk staande houden, dat oppervlaktewater, waarin rottende, dode vissen voor het opscheppen liggen, een aantrekkelijke grondstof is voor drinkwater.

Een ander verschilpunt is het feit, dat bestrijdingsmiddelen slechts zelden bewust aan oppervlaktewater worden toe-

TABEL I - Enige toxicologische gegevens over endosulfan

<i>acuut (48 hr):</i>	
LD 50 (technisch produkt): 100 mg/kg	(oraal, rat) (1)
LC 50 (technisch produkt): 1,4 µg/l	(voorn) (2)
<i>chronisch:</i>	
no-effect level (hond) (3)	0,75 mg/kg hond/dag
veiligheidsfactor:	100 x
ADI (Acceptable Daily Intake):	0,0075 mg/kg mens/dag
Permissible level voor de mens in groenten en fruit:	1 ppm*)
voldoende bij goed landbouwkundig gebruik = residutolerantie:	0,5 ppm (4)

*) Mens weegt gem. 60 kg en eet gem. 400 g groenten en fruit per dag.

- (1) Maier-Bode (1968)
- (2) Greve en Verschuuren (1970)
- (3) Lehmann (1965)
- (4) Residubeschikking 1967

*) Lezing gehouden op vrijdag 18 december 1970 voor de Vereniging voor Waterleidingsbelangen in Nederland (VWN) te Utrecht.

TABEL II - Giftige stoffen in oppervlaktewater

Groep	Subgroep	Stoffen		
Insecticiden	Gechloreerde koolwaterstoffen	DDT	x	
		lindaan	x	
		dieldrin	x	
		endrin	x	
		aldrin	x	
		heptachloor (-epoxyde)	x	
		endosulfan	x	
		Fosforesters (cholinesteraseremmers)	parathion	x
		malathion	x	
		Fungiciden	Gechloreerde koolwaterstoffen	hexachloorbenzeen
Metaalverbindingen	kwikverbindingen			
Herbiciden	Fenoxyzuren	2,4-D	x	
		2,4,5-T	x	
	Ureumderivaten	diuron	x	
Diversen	Polygechloreerde bifenylen			
	Poly-aromaten			
	Fenolen (chloor-, nitro-)			
	Aromatische amines			

TABEL III - Criteria voor oppervlaktewater vergeleken met residutoleranties voor groenten en fruit

	Criteria voor oppervlaktewater (ppm)		Residutolerantie (NL) in groenten en fruit (ppm)
	USA	SU	
DDT	0.042		1
Lindaan	0.056		2
Dieldrin	0.017		0.1
Endrin	0.001		niet toegelaten (2)
Aldrin	0.017	0.002	0.1
Heptachloor	0.018		0.05
Parathion	0.1 (1)	0.003	0.5
Malathion		0.05	0.5
2,4-D (+ 2,4,5-T)	0.1	1	0.15 (3)
Diuron		1	0.05

- (1) alle cholinesteraseremmers, in parathion uitgedrukt
 (2) gekoppelde tolerantie, d.w.z. aldrin + dieldrin max. 0,1 ppm
 (3) d.i. 0,05 ppm voor 2,4-D, 0,10 ppm voor 2,4,5-T

USA: Nicholson (1969)
 SU : Voloshchenko (1966), Malov (1962), Gabrilevskaya (1962), Mozhaev (1964), Mikhailov (1968)
 NL : Residubeschikking 1967

TABEL IV - Hoogste gerapporteerde waarden van enige pesticiden (in ppb's) in oppervlaktewater

	USA	SU	D	GB	NL
DDT	0.27	3400	0.30	0.16	0.38
BHC (tot.)	0.24				0.34
γ-BHC	0.05	800	1.70	1.42	0.11
dieldrin	0.12		0.16	1.90	0.14
endrin	0.09				0.21
aldrin	0.08	1200			0.03
heptachloor	0.08		2.00		0.19
-epoxyde	0.03				0.14
endosulfan			3.40		0.88
cholinesteraseremmers (tot.)				1.00	15.7
2,4-D	0.35				
2,4,5-T	0.06				

USA: Weaver c.s. (1965); Calif. Dept. Water Res. (1965); Manigold en Schulze (1969)
 SU : Khasanov (1966); Vrochinskii (1968); Naishtein (1969)
 GB : Croll (1969); Lowden c.s. (1969)
 D : Herzel (1969)
 NL : Greve en Wit (1970)

gevoegd om de kwaliteit ervan te verbeteren*). Indien bestrijdingsmiddelen in oppervlaktewater worden aangetroffen, wordt dit vrijwel steeds veroorzaakt door afspoelen van landbouwgronden, overwaaien van bespuitingen, lozingen van fabrieken, uitspoelen van bespuitingsapparatuur (uiteraard verboden!) of calamiteiten. Een analogie met „goed landbouwkundig gebruik” is er dus in wezen niet: wat men aan bestrijdingsmiddelen in het water aantreft is „toevallig” aanwezig („background residue”). Van giftige stoffen tenslotte die niet tot de bestrijdingsmiddelen, food-additives of geneesmiddelen behoren, is in het algemeen aanmerkelijk minder bekend wat betreft chronische toxiciteit: het fabriceren, verkopen en toepassen ervan is aan minder strenge voorschriften verbonden (veelal zijn alleen gegevens over acute toxiciteit, eventueel uitgebreid met dikwijls dubieuze „mac-waarden” bekend). Van de tot nu toe gevonden stoffen mogen genoemd worden: de polygechloreerde bifenylen (PCB's), de polyaromaten (waarvan sommige carcinogeen zijn), fenolen, aromatische amines, e.d. Voortzetting van het inventarisatieonderzoek op giftige stoffen is zeer zeker nodig (vgl. Meijers, 1970).

In tabel II zijn een aantal giftige stoffen, die voor het hier behandelde onderwerp van belang zijn, samengevat. Op de aangekruiste stoffen wordt in dit artikel nader ingegaan.

Tot nu toe zijn alleen in de Verenigde Staten en in de Sowjetunie pogingen gedaan om tot criteria te komen; tabel III geeft een samenvatting van de gepubliceerde waarden. Zij gelden voor oppervlaktewater, waaruit drinkwater (op niet nader gespecificeerde wijze) bereid moet worden. Bij de Amerikaanse criteria wordt opgemerkt, dat dit voorlopig maximaal toegestane waarden zijn, maar dat „niet aantoonbaar” (d.i. ruwweg een factor 1000 lager) „gewenst” is. Ter vergelijking zijn de Nederlandse residutoleranties voor groenten en fruit eveneens in deze tabel vermeld.

2. Voorkomen

Bemonsteringsprogramma's, waarbij regelmatig oppervlaktewateren**) onderzocht worden op de aanwezigheid van giftige stoffen, met name bestrijdingsmiddelen, worden al in verscheidene landen uitgevoerd. De meeste ervaring op dit gebied bestaat in de Verenigde Staten, waar dergelijke programma's reeds

*) Een beperkt aantal wettelijk vastgestelde middelen mogen voor bepaalde duidelijk omschreven toepassingen in oppervlaktewater gebruikt worden.

**) Grondwater, oeverfiltraten en infiltratiewater worden in de meeste te noemen programma's mede onderzocht. Daar hiervan echter minder gegevens ter beschikking staan en meestal weinig giftige stoffen worden gevonden, beperken wij ons hier verder tot oppervlaktewater.

sinds 1959 uitgevoerd worden. De laatste jaren zijn ook publikaties verschenen over onderzoek in West-Duitsland, Groot-Brittannië en de Sowjetunie. Voor Nederland dateren de eerste onderzoeken van 1967; nadat de eerste twee jaar betrekkelijk kleine gebieden onderzocht waren, wordt sinds mei 1969 regelmatig op 25 punten over geheel Nederland bemonsterd. Speciale aandacht hebben de Rijn met vertakkingen, de plaatsen waar water ingenomen wordt voor de drinkwaterbereiding en grotere landbouwgebieden. Het onderzoek wordt op het Rijks Instituut voor de Volksgezondheid uitgevoerd in opdracht van de Hoofdinspectie van de Volksgezondheid, belast met het toezicht op de hygiëne van het milieu.

Onderlinge vergelijking van de verschillende resultaten is uiteraard zeer interessant; dit wordt echter enigszins bemoeilijkt door het feit, dat vaak sterk uiteenlopende aantallen en soorten monsters onderzocht zijn; sommige onderzoekers hebben willekeurig over het land verspreid monsters genomen, andere juist in veel bespoten gebieden of vlak bij effluënten van fabrieken. Een gemiddelde waarde is zodoende vrijwel nietszeggend. Van het meest praktische belang voor de drinkwaterbereiding lijkt hier opgave van de maximaal gerapporteerde gehalten. Immers, tegen deze stootbelastingen moeten de zuiveringsinstallaties (idealiter) opgewassen zijn. Een verzameling van maximaal gerapporteerde waarden geeft tabel IV.

3. Betekenis

De vraag, wat de betekenis is van deze waarden, hangt nauw samen met de vraag, in hoeverre bij de drinkwaterbereiding verwijdering van de betreffende bestrijdingsmiddelen mogelijk is. Hierover is al vrij veel, zij het niet steeds systematisch onderzoek gepubliceerd. In tabel V is een overzicht samengesteld van hetgeen ons bekend is aan verricht onderzoek. Vijf verschillende behandelingen: snelfiltratie, flocculatie (Al of Fe), koolbehandeling, chlorering en ozonisering zijn hier vergeleken qua effectiviteit van verwijdering. Behalve chlorering en ozonisering zijn als chemische reinigingsmethoden permanganaat- en persulfaatbehandeling beschreven; het onderzoek met deze methoden was echter te incidenteel om in de tabel ondergebracht te kunnen worden. Als algemene conclusie kan gesteld worden, dat adsorptietechnieken de voorkeur verdienen boven chemische technieken: deze laatste methoden geven (a) vaak minder goede verwijdering en (b) dikwijls omzettingsprodukten die eveneens giftig zijn, waardoor het probleem slechts verschoven wordt. Van de adsorptietechnieken is koolbehandeling de meest universele; hierbij moet wel opgemerkt worden, dat voor de hier met + aangemerkte gevallen soms ongewoon grote hoeveelheden kool gebruikt zijn.

TABEL V - Verwijdering van pesticiden tijdens drinkwaterbereiding

	snelfiltratie*)	flocculatie	koolbehandeling	Cl ₂	O ₃
DDT	+ (14)	+ (1), (8)	+ (11)	— (6) (8)	± (1) (8)
lindaan	— (14)	— (1), (8)	± (11)	— (7) (8) (9)	± (1) (7) (8)
dieldrin	± (14)	± (1)	+ (8)	— (8)	± (1) (7) (9)
endrin		± (1)	+ (11) (8)	— (8)	± (8)
aldrin	± (14)		+ (11)	+ (7)	+ (7)
heptachloor (-epoxyde)				± (9)	
endosulfan	± (2)	+ (2)	+ (2)	— (10)	— (10)
parathion	± (15)	± (1), (8)	+ (12) (8)	+ (8)	± (1) (8)
2,4-D	— (16)	— (3), (5)	+ (5)	— (5)	
2,4,5-T	± (17)	± (1)	(13)		
diuron	— (4)	— (4)	+ (4)	+ (4)	

*) gedeeltelijk op grond van adsorptie-eigenschappen bereedeneer

— = < 10 % verwijdering
± = 10-90 % verwijdering
+ = > 90 % verwijdering

- (1) Robeck (1965)
- (2) Greve (1969)
- (3) Aly en Faust (1963)
- (4) Bauer (1970)
- (5) Aly en Faust (1965)
- (6) Grzenda en Nicholson (1965)
- (7) Buescher (1964)
- (8) Schiavone en Torrado (1968)
- (9) Leigh (1969)

- (10) v. Haaren (1969)
- (11) Rosen en Middleton (1959)
- (12) Burtchell en Boyle (1964)
- (13) Mitkalev (1965)
- (14) Herzel (1969)
- (15) Nicholson (1969)
- (16) Schwartz (1967)
- (17) Wershaw (1969)

Voor de praktijk lijkt dan ook een gecombineerde zuivering nuttig: eerst een snelfiltratie, waarbij de goed aan slib adsorberende stoffen al redelijk verwijderd worden, dan flocculatie als hoofdzuivering en tenslotte een nabehandeling met actieve kool. Controle tijdens het proces is in principe mogelijk; naarmate het produkt zuiverder wordt, zal de analyse minder tijd vergen: een redelijke schatting lijkt van 3-4 uur in het begin tot ½-1 uur aan het eind.

Opmerking: In tabel V is geen melding gemaakt van biologische reiniging. Het blijkt nl. bijzonder moeilijk om hier enigszins betrouwbare uitspraken over te doen, niet zozeer omdat de gepubliceerde onderzoeken onbetrouwbaar zouden zijn, als wel als gevolg van het feit, dat de verwerkingscapaciteit sterk afhangt van het type installatie, de aanwezige grondsoort, het klimaat e.d. Een onder de Commissie voor Fytofarmacie ressorterende werkgroep bestudeert op het ogenblik een verwante vraag, nl. welke bestrijdingsmiddelen toegelaten kunnen worden in de z.g. „tweede beschermingsgebieden”. Op grond van nu nog vaak zeer verspreide gegevens, pro-

beren wij in deze groep een indruk te krijgen van de afbraak en bewegingspatroon van bestrijdingsmiddelen in de grond. Wij hopen hier binnenkort in ander verband op terug te kunnen komen.

Conclusies

1. Verontreiniging door bestrijdingsmiddelen is in aantoonbare mate aanwezig in vele Nederlandse oppervlaktewateren. De gevonden concentraties geven, gelet op de bestaande toleranties voor groenten en fruit, op zichzelf geen aanleiding tot verontrusting ten aanzien van de drinkwaterbereiding en zijn evenmin hoog vergeleken met hetgeen buitenlandse onderzoeken vermelden. Uit een oogpunt van milieuhygiëne kan echter gevoeglijk bezwaar gemaakt worden tegen het voorkomen van ettelijke gerapporteerde concentraties.
2. Van giftige stoffen die niet tot de klasse der bestrijdingsmiddelen behoren is te weinig bekend.
3. Research op het gebied van de ontgiftiging van oppervlaktewater blijft noodzakelijk.

Literatuur

- Aly, O. H. en Faust, S. D. Purdue Univ. Eng. Bull. Ext. Ser., 115, 6-8 (1963).
Aly, O. M. en Faust, S. D. J. Amer. Water Works Ass., 57, 221-30 (1965).
Bauer, U. Symp. „Gewässer und Pestizide”, Berlijn (1970).
Buescher, C. A. e.a. J. Water Poll. Contr. Fed., 36, 1005-14 (1964).
Burtchell, H. en Boyle, H. E. 147ste verg. Amer. Chem. Soc., Div. of Water and Waste Chemistry, Philadelphia, 4, 134 (1964).
California, Dept. Water Res., rapport 1965.

● *vervolg op pag. 171*

● Slot van pagina 274

- Croll, B. T. *Water Treatm. Exam.*, 18, 255-74 (1969).
Gabrilevskaya, L. N. *Chem. Abstr.*, 57, 3213 (1962).
Greve, P. A. 22ste symp. Fytofarmacie en Fytiatrie, Gent (1970).
Greve, P. A. en Verschuuren, H. G. Symp. „Gewässer und Pestizide”, Berlijn (1970).
Greve, P. A. en Wit, S. L. ongepubliceerde gegevens.
Grzenda, A. R. en Nicholson, H. P. *Proc. Southern Water Res. Poll. Contr. Conf.*, Chapel Hill (1965).
Haaren, F. W. J. van. pers meded. (1969).
Herzel, F. *Städtchigiene*, 12, 301-9 (1969).
Herzel, F. *Bundesgesundheitsblatt*, (1970), 49-52.
Khasanov, Yu. U. *Chem. Abstr.*, 65, 17596 (1966).
King, P. H. e.a. *J. Amer. Water Works Ass.*, 61, 483-6 (1969).
Lehmann, A. J. *Summ. Pest. Tox.*, 21 (1965).
Leigh, C. M. J. *Water Poll. Contr. Fed.*, 41, 450-60 (1969).
Lowden, G. F. e.a. *J. Water Treatm. Exam.*, 18, 275-87 (1969).
Meier-Bode, H. *Res. Revs.*, 22, 1 (1968).
Malov, G. A. *Chem. Abstr.*, 57, 3215 (1962).
Manigold, D. B. en Schulze, J. A. *Pest. Monit. J.*, 3, 124-35 (1969).
Meijers, P. A. *Diss. Delft* (1970).
Mikhailov, N. E. *Chem. Abstr.*, 69, 18215 (1968).
Mitkalev, B. A. e.a. *Chem. Abstr.*, 62, 10211 (1965).
Mozhaev, E. A. *Chem. Abstr.*, 60, 15589 (1964).
Naishtein, S. Ya. *Gig. Sanit.*, 34, 96-7 (1969).
Nicholson, H. P. J. *Wash. Acad. Sci.*, 59, 77-85 (1969).
Robeck, G. G. e.a. *J. Amer. Water Works Ass.*, 57, 181-99 (1965).
Rosen, A. A. en Middleton, F. M. *Anal. Chem.*, 31, 1729 (1959).
Schiafone, E. L. en Torrado, O. A. *Chem. Abstr.*, 68, 104131 (1968).
Schwartz, H. G. *Envir. Sci. Technol.*, 1, 332-7 (1967).
Voioshchenko, O. I. *Chem. Abstr.* 64, 13912 (1966).
Vrochinskii, K. K. e.a. *Gig. Sanit.*, 33, 69-72 (1968).
Weaver, L. e.a. *Publ. Health Rep.*, 80, 481-93 (1965).
Wershaw, R. L. e.a. *Envir. Sci. Technol.*, 3, 271-3 (1969).