

## Integrale analyse van milieurisico's door microverontreinigingen

*Ron van der Oost, Laura Moria, Bie Bouckaert, René van der Aa (Waternet)*

Er zijn verschillende manieren om de milieurisico's van microverontreinigingen te bepalen:

- 1. De klassieke methode waarbij resultaten van chemische analyses worden vergeleken met milieukwaliteitseisen.**
- 2. Met het chemie-spoor van de Ecologische Sleutelfactor Toxiciteit (ESF-TOX).**
- 3. Het toxicologie-spoor van de ESF-TOX meet effecten met biologische testen (bioassays) en berekent het milieurisico met de SIMONI Risico Indicatie.**

**Met elk van deze drie methoden is een milieurisico-analyse uitgevoerd en de resultaten zijn met elkaar vergeleken. Beide ESF-TOX-technieken geven een beter beeld van de milieurisico's dan de klassieke methode. Voor identificatie van risicolocaties is het SIMONI model het meest relevant.**

Er zijn verschillende manieren om de milieurisico's van microverontreinigingen in water te analyseren. Volgens de klassieke methode worden resultaten van chemische analyses van doelstoffen vergeleken met milieukwaliteitseisen. Met beide sporen van de Ecologische Sleutelfactor Toxiciteit (ESF-TOX) worden twee innovatieve chemische risicoanalyses uitgevoerd. Met het chemie-spoor wordt modelmatig met stofconcentraties de mengseltoxische druk bepaald. Het toxicologie-spoor meet effecten van het hele mengsel aan stoffen met biologische testen (bioassays) en berekent het risico met de SIMONI-Risico Indicatie (SRI).

### **Klassieke chemische monitoring**

Van veertien locaties in het beheergebied van waterschap Amstel, Gooi en Vecht (AGV) zijn de meetgegevens van alle microverontreinigingen vanaf het jaar 2000 verzameld en geanalyseerd. De chemische toestand volgens de Kaderrichtlijn Water (KRW) toetst alle 45 (groepen) prioritaire stoffen, waarvoor milieukwaliteitseisen (MKE) zijn vastgesteld door de Europese Unie. Voor de MKE zijn maximaal toelaatbare concentraties (MAC-MKE, geen overschrijding toegestaan) en jaargemiddelde concentraties (JG-MKE, het gemiddelde van alle metingen moet hieronder liggen) vastgelegd. Voor de ecologische toestand is het belangrijk dat ook de 'overige verontreinigende stoffen' geen nadelig effect op waterdieren hebben. Hiervoor zijn in dit onderzoek de Nederlandse MTR-normen (maximaal toelaatbaar risico) gehanteerd, die op een vergelijkbare manier zijn afgeleid als de MKE. In tabel 1 zijn de normoverschrijdingen van zes stofgroepen weergegeven voor de gemiddelde concentraties ten opzichte van JG-MKE (geel) en van de hoogst waargenomen concentraties ten opzichte van de MAC-MKE en/of MTR (oranje). Als beide normen worden overschreden is dat weergegeven in rood. Als er geen overschrijdingen zijn waargenomen is dat in groen aangegeven. Wanneer er geen kwaliteitsnormen voor water zijn (PCB's) is het vlak grijs. Vlakken met een **X** geven aan dat deze analyses niet zijn uitgevoerd. Er zijn maar twee locaties onderzocht op medicijnresten en PCB's. Voor deze stofgroepen bestaan geen (PCB's) of zeer weinig (medicijnen) MKE of MTR normen.

Tabel 1. Overzicht van chemische analyses en normoverschrijdingen op 14 AGV-locaties

Stoffen	ADM022	AMS003	AMS022	BUS037	EEM015	HAP007	HIL088	NLP001	NLP037	PZH001	VEC002	VEC005	VEC016	ZLP115
PAK's						X			X	X				X
PCB's	X		X	X	X	X	X		X	X	X	X	X	X
OCB's	X		X	X		X	X							
NP pesticiden	X		X											
medicijnen	X		X	X	X	X	X	X	x	X		X	X	X
metalen														

X	geen metingen uitgevoerd
	geen norm voor waterkwaliteit
	geen normoverschrijding
	overschrijding JG-MKE voor gemiddelde concentraties
	overschrijding MAC-MKE en/of MTR voor hoogst waargenomen concentraties
	overschrijding van zowel JG-MKE als MAC-MKE (en/of MTR)

PAK = polycyclische aromatische koolwaterstoffen; PCB's = polychloor bifenyleen; OCB's = organochloor bestrijdingsmiddelen; NPP = stikstof/fosfor pesticiden.

Verklaring locatiecodes: ADM022 = Stadsboezem Amsterdam, stad; AMS033 = Boezem Amstelland-West, West; AMS022 = Boezem Amstelland-West, Noord-West; BUS037 = 's Gravelandse vaartboezem, Naarden-Bussum; EEM015 = Gooiergracht bij Eemmeer (geen AGV punt); HAP007 = Hollands Ankeveense Polder, Oost; HIL088 = 's Gravelandse Polder, Hilversum; NLP001 = Noorder Legmeerpolder, landelijk; NLP037 = Noorder Legmeerpolder, Uithoorn; PZH001 = Polder Zevenhoven, bemalen gebied; VEC002 = Vechtboezem, Vecht bij Nederhorst; VEC005 = Vechtboezem, Vecht bij Uitermeer; VEC016 = Vechtboezem, Vecht bij 't Slijk; ZLP115 = Zuider Legmeerpolder, landelijk.

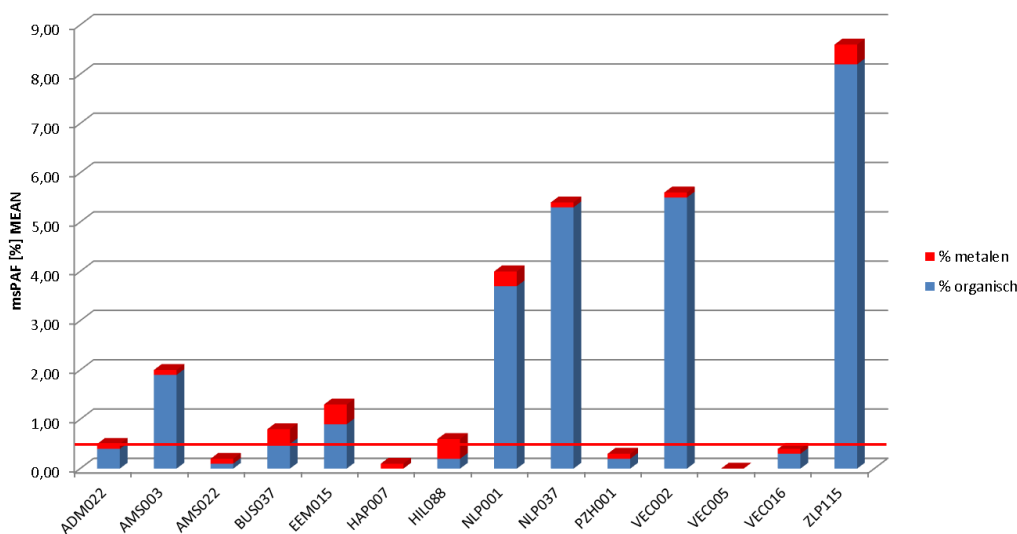
Uit tabel 1 blijkt dat er op alle veertien locaties wel een of meer overschrijdingen van de chemische normen voor waterkwaliteit worden gevonden. Met de klassieke analyse op basis van een vergelijking van concentraties met de waterkwaliteitsnormen is op alle locaties een ecologisch risico door chemische stoffen aangetoond. Deze methodiek maakt echter geen onderscheid tussen zwaar vervuilde en minder vervuilde locaties.

### ESF-TOX: chemie-spoor met msPAF

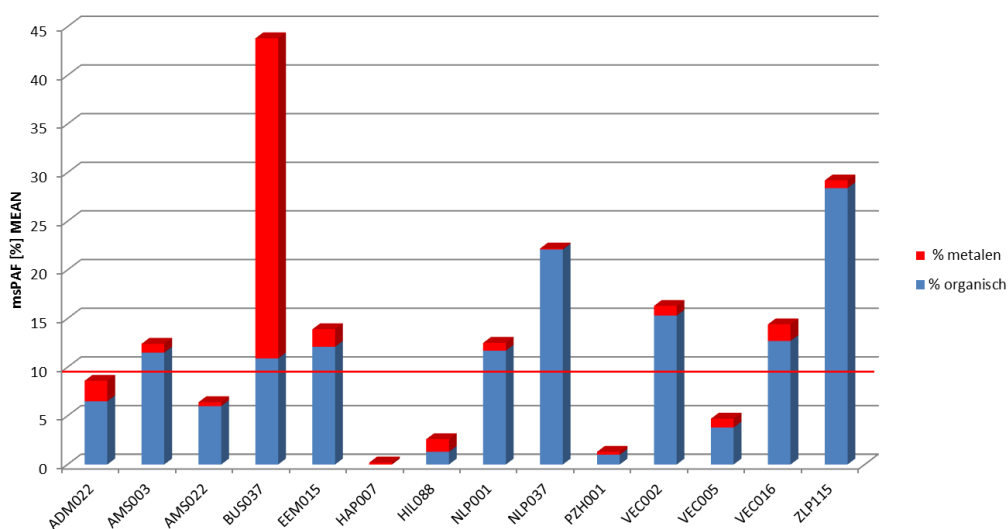
Het begrip 'toxische druk' staat voor het ecologische risico dat het mengsel van de aangetoonde stoffen kunnen veroorzaken. De toxische druk wordt bepaald met de msPAF-analyse volgens het chemie-spoor van de Ecologische sleutelfactor Toxiciteit (ESF-TOX) [1]. Hierbij wordt gewerkt met gemeten concentraties van alle organische stoffen, metalen en nutriënten waarvan toxiciteitsgegevens bekend zijn. Met de gemeten stofconcentraties wordt bepaald welk percentage van de waterorganismen hiervan een negatief effect kan ondervinden, de zogeheten potentieel aangetaste fractie (PAF). De toxische druk wordt in de ESF-TOX per stof uitgerekend en gecombineerd tot de toxische druk van het hele mengsel (de meer-stoffen-PAF, msPAF).

Als voorlopige grenswaarden voor mogelijke acute (korte blootstelling) en chronische (langdurige blootstelling) risico's voor de ecologie, worden respectievelijk een msPAF van 10 en 0,5 procent aangenomen. De gemiddelde stofconcentraties worden getoetst aan de chronische grenswaarde (0,5%) en de hoogst waargenomen stofconcentraties aan de acute grenswaarde (10%).

De toxische druk die met de gemiddelde concentraties werd bepaald is weergegeven in afbeelding 1A. De toxische druk op basis van de hoogst waargenomen concentraties (afbeelding 1B) is ruim zes keer zo hoog als die van de gemiddelde concentraties.



Afbeelding 1A. Toxische druk (% potentieel aangetaste fractie, msPAF) van 14 locaties in het AGV-beheergebied, berekend met gemiddelde stofconcentraties van 2000-2016 (tabel 1); rood = msPAF veroorzaakt door metalen; blauw = msPAF veroorzaakt door organische stoffen; rode lijn is grenswaarde voor mogelijk chronisch risico



Afbeelding 1B. Toxische druk (% potentieel aangetaste fractie, msPAF) van 14 locaties in het AGV-beheergebied, berekend met hoogst waargenomen stofconcentraties van 2000-2016 (tabel 1); rood = msPAF veroorzaakt door metalen; blauw = msPAF veroorzaakt door organische stoffen; rode lijn is grenswaarde voor mogelijk acuut risico

Uit afbeelding 1A blijkt dat de toxische druk voor het grootste deel wordt veroorzaakt door organische stoffen, maar dat ook zware metalen een significante bijdrage leveren. Bij de msPAF-analyse op de gemiddelde concentraties werden op negen van de veertien locaties mogelijke chronische risico's voor de ecologie (msPAF > 0,5%) gevonden: Amsterdamse grachten, Amstel bij Uithoorn, oude haven van Hilversum, Noorder en Zuider Legmeerpolders (3x), Vecht bij Nederhorst, Gooiergracht bij Eemmeer en een riooloverstort in Bussum.

Als de msPAF wordt bepaald met de hoogst waargenomen concentraties tussen 2000 en 2016 (afbeelding 1B) dan wordt de grenswaarde voor acute effecten op de biodiversiteit (msPAF > 10%) overschreden op acht locaties: Uithoorn, Legmeerpolders (3x), Nederhorst, Gooiergracht en Bussum. Bij de hoogst waargenomen stofconcentraties werd de msPAF in Bussum voor 75% bepaald door de zware metalen, werd veroorzaakt door eenmalig waargenomen extreem hoge zink- en koperconcentraties.

Een beperking van dit model is dat de msPAF afhankelijk is van het aantal stoffen dat is geanalyseerd. De msPAF-score zal dus hoger zijn als er een groter aantal stoffen chemisch is aangetoond. Omdat de analysepakketten voor de verschillende AGV-locaties niet overal hetzelfde zijn (zie tabel 1), kan dat de berekende toxische druk sterk beïnvloeden. Er zijn bijvoorbeeld alleen medicijnresten bepaald op twee locaties in de Amstel en de Vecht (AMS003 en VEC002).

In de Amstel wordt de chronische normoverschrijding veroorzaakt door medicijnen en bestrijdingsmiddelen, terwijl deze overschrijding in de Vecht uitsluitend door medicijnresten wordt veroorzaakt. Vooral het plasmiddel furosemide, waar vissen erg gevoelig voor zijn, veroorzaakt in zeer lage concentraties (3 ng/L) al een verhoging van de msPAF tot boven de grenswaarde voor chronische toxiciteit. Voor deze stof bestaat nog geen milieukwaliteitsnorm. De sterke msPAF-overschrijdingen in de Legmeerpolderlocaties (NLP001, NLP037 en ZLP115) worden alle veroorzaakt door bestrijdingsmiddelen die in de glastuinbouw worden gebruikt. De overschrijdingen in Amsterdam, Bussum en het Eemmeer worden veroorzaakt door metalen (vooral zink) en polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK-verbindingen).

### **ESF-TOX: toxicologie-spoor met SIMONI-model**

Omdat er ruim 100.000 stoffen bekend zijn die kunnen vóórkomen in de watercyclus zal een analyse op basis van een aantal doelstoffen nooit volledig zijn. Daarom wordt het SIMONI-model (slimme integrale monitoring) toegepast als toxicologie-spoor van de ESF-TOX. SIMONI geeft met effectmetingen een indicatie of het mengsel van alle aanwezige stoffen een nadelig effect heeft op waterorganismen. Hierbij wordt het ecologische risico beoordeeld met een batterij van vijftien bioassays (biologische testen met levende organismen of cellen). Met deze testbatterij worden de mogelijke risico's van het extraheerbare mengsel van (on)bekende organische stoffen en hun afbraakproducten geanalyseerd. De bioassayresultaten worden vergeleken met Effect Signaalwaarden (ESW), een normering voor bioassayresultaten die indicatief zijn voor ecologische risico's [2].

Het SIMONI model berekent met de ESW-vergelijkingen van alle bioassays een score voor het milieurisico, de SIMONI Risico Indicatie (SRI, voorheen SIMONI-score). Een gemiddelde overschrijding van 50 procent van de ESW van alle bioassays geeft een SRI van 1 [2]. Een SRI hoger dan 1 wordt beschouwd als een verhoogd milieurisico. Bij SRI tussen 0,5 en 1 is er al invloed van microverontreinigingen meetbaar, maar is het milieurisico aanvaardbaar. Een SRI <0,5 wordt gezien als een laag milieurisico. Uit de resultaten van bioassays komt niet naar

voren welke stoffen de effecten veroorzaken. Hiervoor moet een nader onderzoek worden uitgevoerd op de locaties met verhoogde risico's.

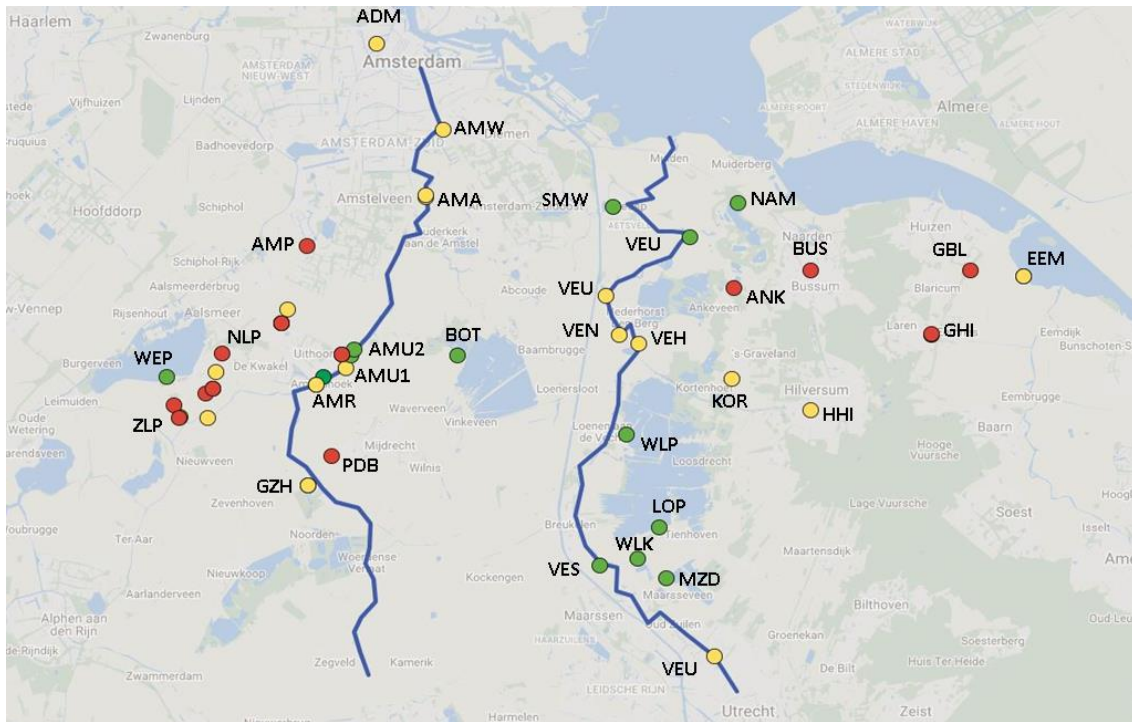
Vanaf 2010 heeft Waternet voor verschillende projecten proeven uitgevoerd met de combinatie van passieve bemonstering (passive sampling, PS) en bioassays. De SIMONI-procedures zijn uitgebreid beschreven in [3] en [4]. Naast de in het veld uitgevoerde bioassay met watervlooiën zijn de PS-extracten in het laboratorium onderzocht met een batterij van veertien bioassays. Tabel 2 geeft een overzicht van de toxische eindpunten, de bioassays waarmee deze zijn geanalyseerd en voorbeelden van stofgroepen die een respons kunnen geven in die bioassays.

Om een indicatie van de chronische toxiciteit (langdurige blootstelling) te kunnen geven met snelle bioassays wordt het water geconcentreerd. Omdat zware metalen en nutriënten niet in de *passive samplers* worden opgenomen, worden met de bioassays in het laboratorium alleen effecten van organische microverontreinigingen onderzocht. De voordelen van *passive sampling* zijn dat er een tijd-geïntegreerd monster wordt genomen en dat alleen de opgeloste stoffen die biologisch beschikbaar zijn (en dus toxicologisch relevant) in de samplers worden opgenomen. Een nadeel is dat er een schatting moet worden gemaakt van de hoeveelheid water die door de PS wordt geconcentreerd. Het is overigens ook mogelijk om de SIMONI-analyse uit te voeren met groot-volume-watermonsters en vaste-fase extractie (Solid Phase Extraction, SPE).

Tabel 2. Overzicht van de SIMONI-bioassays en stofgroepen die daarmee kunnen worden aangetoond

EINDPUNT	BIOASSAY	RESPONS OP STOFFEN
<b>Algemene Toxiciteit (<i>in vivo</i>)</b>		
Bacteriën	Microtox	Alle stoffen
Fytoplankton	Algaltokit	Alle stoffen
Zooplankton	Daphniatokit	Alle stoffen
	In situ Daphnia	Alle stoffen
Celkweek	Cytotox CALUX	Alle stoffen
<b>Specifieke Toxiciteit (<i>in vitro</i>)</b>		
Estrogene activiteit	ER CALUX	Natuurlijke en synthetische estrogenen, pseudo-estrogenen, bisfenol A, alkylfenolen, medicijnen, pesticiden
Anti-androgene activiteit	Anti-AR CALUX	Pesticiden, insecticiden, herbiciden, gebromeerde vlamvertragers, (pseudo-) androgenen, anabole steroïden, antibiotica, groeipromotors, estrogenen, polychloorbiphenylen (PCB's)
Glucocorticoïde activiteit	GR CALUX	Verschillende medicijnen, corticosteroïden
Omzetting giftige stoffen	PXR CALUX	Pesticiden, polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK's), alkylfenolen, triazine pesticiden, medicijnen, PCB's
Omzetting giftige stoffen	DR CALUX	Polychloor dibenzo dioxinen (PCDD's) en furanen (PCDF's), PCB's, PAK's, gebromeerde stoffen
Omzetting giftige stoffen	PAH CALUX	Polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK's)
Vetmetabolisme	PPARg CALUX	Organotin verbindingen, perfluorverbindingen (bijv. PFOS, PFOA), esters, vetzuurderivaten
Antibiotica activiteit	RIKILT WaterSCAN	Vijf klassen antibiotica (tetracyclines, quinolonen, macroliden/ -lactam, sulfonamiden en aminoglycosiden), biociden (bijv. triclosan)
Oxidatieve stress	Nrf2 CALUX	Algemene chemische stress, reactive stoffen, fungiciden, insecticiden, fenolen, medicijnen, estrogenen
Genetische toxiciteit	P53 CALUX	Gechloteerde stoffen, aromatische aminen, PAK's

De ecologische risicoanalyses zijn uitgevoerd door bioassayresultaten van de PS-extracten terug te rekenen naar waterconcentraties en te vergelijken met de effect-sigitaalwaarden (ESW) voor mogelijke ecologische risico's. Alle bioassayresultaten zijn verwerkt in de SIMONI-scores, die als maat worden gebruikt voor het totale milieurisico. Een overzicht van alle meetpunten van de SIMONI-onderzoeken is weergegeven op de kaart in afbeelding 2, met kleurindicaties voor een verhoogd milieurisico (rood), een invloed van microverontreinigingen met een aanvaardbaar risico (geel) en een laag milieurisico (groen).



Afbeelding 2. Overzicht van de locaties in het AGV-beheergebied waar SIMONI-meetcampagnes zijn uitgevoerd. De kleuren van de meetpunten zijn indicatief voor het milieurisico: rood = verhoogd risico door organische microverontreinigingen ( $SRI > 1$ ), geel = aanvaardbaar milieurisico ( $SRI 0,5-1$ ) en groen = laag milieurisico ( $SRI < 0,5$ )

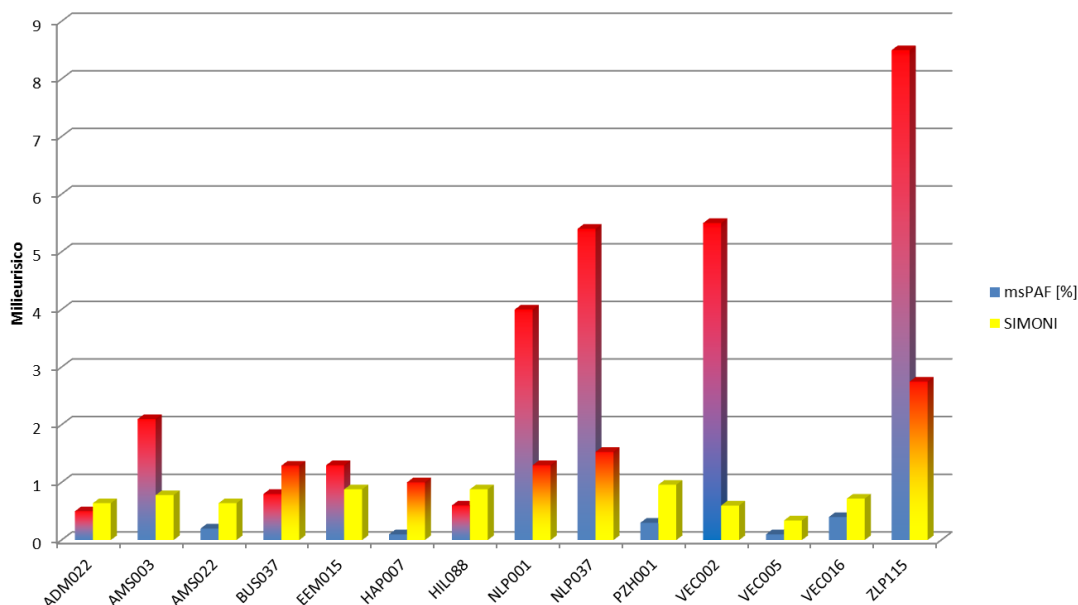
Van de relatief onvervuilde referentielocaties is alleen in het waterleidingkanaal bij de Bethunepolder eenmalig een SRI tussen 0,5 en 1 waargenomen (indicatie aanvaardbaar risico). Bij de andere twee metingen op deze locatie en op de overige onvervuilde locaties was het milieurisico laag ( $SRI < 0,5$ ). Bij locaties waarvan de waterkwaliteit is beïnvloed door de lozing van rwzi-effluenten is in de meeste gevallen sprake van een aanvaardbaar risico ( $SRI 0,5-1$ ). Als het rwzi-effluent niet of nauwelijks wordt verdund (Gooiergracht bij Hilversum en Blaricum) is er sprake van een verhoogd milieurisico ( $SRI > 1$ ). Na verdunning van het water van de Gooiergracht in het Eemmeer daalt het milieurisico ( $SRI 0,5-1$ ). Bij veel glastuinbouwlocaties is sprake van een verhoogd milieurisico ( $SRI > 1$ ) door organische microverontreinigingen. Uit de chemische msPAF-analyses blijkt dat de toxische druk op deze locaties werd veroorzaakt door bestrijdingsmiddelen. De SIMONI-scores op deze locaties kunnen sterk variëren, afhankelijk van het gebruik en de emissies van pesticiden. Verhoogde milieurisico's van andere bronnen zijn waargenomen bij een riooloverstort met vervuilde waterbodem in Bussum en rond een vuilstortplaats bij de Ankeveense plassen. Bij andere mogelijke bronnen van microverontreinigingen (scheepvaart, regenwaterriolen) zijn tot nu toe nog geen verhoogde milieurisico's aangetoond.

### Evaluatie van de milieurisico's

De milieurisico's van microverontreinigingen in oppervlaktewater van het AGV-beheergebied zijn op veertien locaties geanalyseerd met klassieke chemische monitoring en de beide sporen van de ESF-TOX. Op basis van de klassieke chemische monitoring, met toetsing van de gemiddelden en de hoogst waargenomen concentraties microverontreinigingen van de periode 2000-2016 aan de milieunormen zouden alle veertien locaties een slechte chemische toestand hebben (zie tabel 1). De ESF-TOX-toetsingen, die in afbeelding 3 zijn weergegeven,



geven een meer genuanceerd beeld. Uit afbeelding 3 blijkt dat de beide risicoanalyses op basis van organische stoffen redelijk goed met elkaar overeenkomen.



Afbeelding 3. Milieurisico's van organische microverontreinigingen bepaald met chemische analyses (msPAF-org) en effectmetingen (SIMONI). Overschrijdingen van de voorlopige grenswaarden voor de risico's na langdurige blootstelling (msPAF > 0,5% en SIMONI-score > 1) zijn in rood aangegeven

Met beide ESF-TOX-methoden werden verhoogde milieurisico's aangetoond door glastuinbouw (NLP001, NLP037 en ZLP115) en riooloverstort (BUS037). Bij de vuilstort in de Ankeveense polder (HAP007) werd met de SIMONI-methode een verhoogd milieurisico aangetoond, dat niet kon worden bevestigd met een msPAF-analyse op de beperkte set chemische analyses die op deze locatie waren uitgevoerd. In de Amstel (AMS003) en de Vecht (VEC002) werden met het chemische spoor indicaties voor milieurisico's aangetoond (vooral door lage concentraties medicijnresten), die met het effectgerichte SIMONI-spoor niet werden bevestigd. Bij het Eemmeer (EEM015) werd de msPAF-grenswaarde door verhoogde PAK-concentraties overschreden. Op deze locatie was de assay 'PAH CALUX' (waarmee specifiek de risico's van PAK's worden aangetoond) helaas niet uitgevoerd. In de oude haven van Hilversum (HIL088) en in een Amsterdamse gracht (ADM022) werd met de msPAF een verhoogd risico aangetoond, dat vooral werd veroorzaakt door zware metalen. Bij de SIMONI-methode worden echter alleen risico's van organische microverontreinigingen geanalyseerd omdat zware metalen en nutriënten zich niet ophopen in *passive samplers*. Er wordt nu onderzoek gedaan om een msPAF voor 8 metalen en ammoniak in te bouwen in het SIMONI-model, zodat ook bij deze methode de risico's van het totale stoffenmengsel worden bepaald. Op de overige locaties werd met de beide methoden een laag of aanvaardbaar milieurisico aangetoond.



## Conclusies

Met de gemiddelden en hoogst gemeten resultaten van de klassieke chemische monitoring worden op alle veertien AGV-locaties overschrijdingen van één of meer MKE- of MTR-normen gevonden. De risicoanalyse met de ESF-TOX-technieken geeft een meer genuanceerd beeld van de vervuilingstoestand. Op grond van het onderzoek met de beide sporen van de ESF-TOX wordt geconcludeerd dat de hoogste milieurisico's worden veroorzaakt in de glastuinbouwgebieden van de Legmeerpolders en bij een riooloverstort in Bussum. Met de msPAF-methode is aangetoond dat lage concentraties geneesmiddelen al verhoogde milieurisico's kunnen veroorzaken in de Amstel en de Vecht. Het SIMONI-onderzoek heeft aangetoond dat rwzi's waarvan het effluent niet of nauwelijks wordt verdund met oppervlaktewater (rwzi's Hilversum en Blaricum) een verhoogd milieurisico veroorzaken en dat ook vuilstortplaatsen (Ankeveen en Kortenhoef) een risico voor het watermilieu kunnen zijn. In de AGV-strategie voor microverontreinigingen is vastgelegd dat meer SIMONI-onderzoek zal worden uitgevoerd om de chemische milieurisico's in het gehele AGV-beheergebied in kaart te brengen. Aan de hand van deze analyses kan worden bepaald waar de meest effectieve maatregelen kunnen worden genomen om de chemische waterkwaliteit te verbeteren.

## Referenties

1. Posthuma, L., Zwart D. de, Osté, L., Oost, R. van der, Postma, J. (2016), *Ecologische Sleutelfactor Toxiciteit. Deel 1: Methode voor het in beeld brengen van de toxiciteit*. STOWA-rapport 2016-15A
2. Oost R van der et al. (2017). SIMONI (Smart Integrated Monitoring) as a novel bioanalytical strategy for water quality assessment: Part I. model design and effect-based trigger values. *Environ. Toxicol. Chem.* 36: 2385-2399.
3. Oost, R. van der en Nguyen, M.T. (2016). *Ecologische Sleutelfactor Toxiciteit. Deel 4: SIMONI procedures voor effectgerichte monitoring*. STOWA-rapport 2016-15D
4. Oost, R. van der et al. (2017). SIMONI (Smart Integrated Monitoring) as a novel bioanalytical strategy for water quality assessment: Part II. Field feasibility survey. *Environ. Toxicol. Chem.* 36: 2400-2416.