stowa

LANDELIJKE SCREENING NIEUWE STOFFEN

2015
25

stowa

LANDELIJKE SCREENING NIEUWE STOFFEN

2015
25

COLOFON

UITGAVE
Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer
Postbus 2180
3800 CD Amersfoort

AUTEURS
Dr J.F. Postma
ing. C.M. Keijzers

TOTSTANDKOMING
De basis van het onderzoek wordt gevormd door de resultaten uit de vrijwillige monitoring zoals die, op verzoek van het Ministerie van Infrastructuur en Milieu in de afgelopen jaren door meerdere waterbeheerders is uitgevoerd en die in een eerder stadium in de vorm van factsheets zijn gerapporteerd. De interpretatie van de onderzoeksgegevens is uitgevoerd in opdracht van- en onder begeleiding van de Kring Monitoring en de STOWA.

WEBSITES
www.stowa.nl

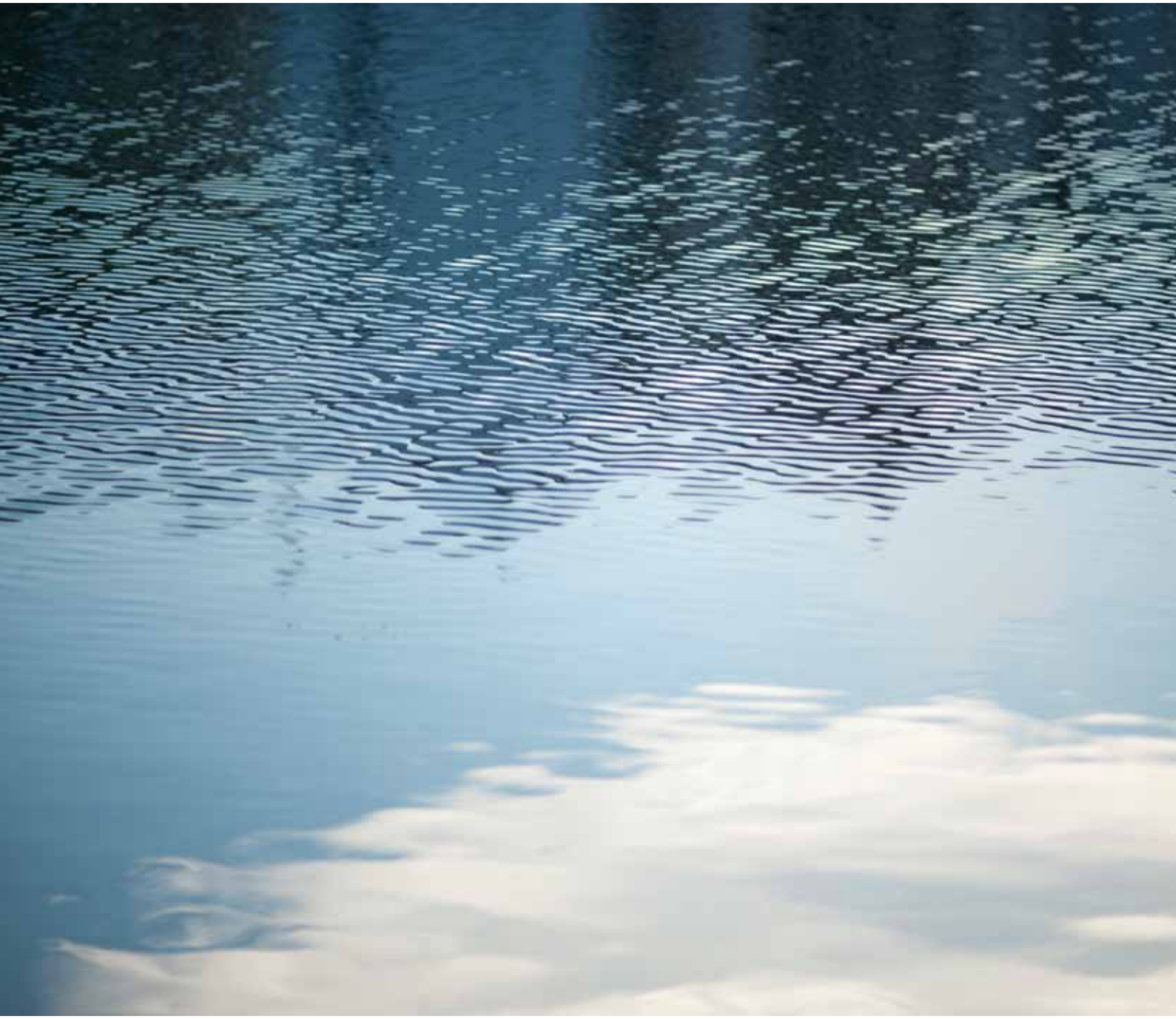
VORMGEVING
Vormgeving Studio B, Nieuwkoop

FOTOGRAFIE
Istock, STOWA

STOWA 2015-25
ISBN 978.90.5773.673.5
AMERSFOORT, JULI 2015

COPYRIGHT
Teksten uit dit rapport mogen worden overgenomen, mits met bronvermelding. De in het rapport ontwikkelde, dan wel verzamelde kennis is om niet verkrijgbaar. De eventuele kosten die STOWA voor rapporten in rekening brengt, zijn uitsluitend kosten voor het vormgeven, vermenigvuldigen en verzenden.

DISCLAIMER
Dit rapport is gebaseerd op de meest recente inzichten in het vakgebied. Desalniettemin moeten bij toepassing ervan de resultaten te allen tijde kritisch worden beschouwd. De auteurs en STOWA kunnen niet aansprakelijk worden gesteld voor eventuele schade die ontstaat door toepassing van het gedachtegoed uit dit rapport.



TEN GELEIDE

Voor de KRW dient de chemische en ecologische toestand van het oppervlaktewater te worden vastgesteld. Hiervoor meten de waterbeheerders de zogenaamde prioritaire en specifieke verontreinigende stoffen. Deze stoffen zijn opgenomen in het Besluit kwaliteitseisen en monitoring water (BKMW) en de Regeling monitoring KRW. Deze stoflijsten worden regelmatig herzien. In 2013 werden door de EU 12 nieuwe prioritaire stoffen toegevoegd aan de bestaande lijst van 33. Daarnaast heeft het RIVM in 2012 5 stoffen aangewezen als NL Watchlist stoffen. Deze stoffen zijn te beschouwen als kandidaat specifiek verontreinigende stoffen.

De aanpassing van de lijsten was voor het Ministerie van Infrastructuur en Milieu aanleiding om de waterbeheerders uit te nodigen voor deelname aan een screeningsonderzoek naar de nieuwe prioritaire stoffen en de kandidaat specifiek verontreinigende stoffen. De resultaten zijn door RWS getoetst aan de normen en gerapporteerd aan het Ministerie.

De waterschappen hadden echter behoefte aan een uitgebreidere evaluatie. De KRW monitoring en toetsing is complex, en voor een individuele waterbeheerder kost het veel moeite om de wijzigingen en verplichtingen bij te houden. Daarnaast is de mogelijke uitbreiding van de KRW-monitoring met nieuwe stoffen kostbaar, tijdrovend en kent nieuwe technische uitdagingen. Daarom is een uitgebreidere evaluatie uitgevoerd, waarbij naast de gegevens uit de landelijke screening aanvullend bij het Informatiehuis Water alle beschikbare gegevens over de periode 2011-2014 zijn opgevraagd. Op die manier konden 32.000 metingen op in totaal 800 locaties in de rapportage worden betrokken. Dat betekent dat voor veel van de stoffen vrijwel een landsdekkend inzicht is verkregen. Deze uitgebreidere evaluatie geeft goed inzicht in de consequenties voor de toekomstige monitoring, en geeft aanbevelingen hoe deze op te pakken, bijvoorbeeld door verbetering van de rapportagegrenzen, of het overstappen op meten in biota.

De screening en de rapportage illustreren hoe belangrijk het is om bij nieuwe stoffen zowel de monitoring als de rapportage landelijk te coördineren. Het is vervolgens van belang dat het vervolg ook gezamenlijk wordt aangepakt. Een gezamenlijke aanpak leidt tot een efficientere inzet van de middelen en tot een beter resultaat. De bevindingen in dit rapport vormen het startpunt voor een verdere uitwerking van de consequenties voor de toekomstige monitoring, zowel binnen als buiten KRW kader. Hierin trekken de waterschappen en RWS gezamenlijk op. De STOWA zal zich inspannen voor de gezamenlijke aanpak.

INHOUD

Colofon 2
Ten geleide 5
Samenvatting 8

1. INLEIDING 12

2. MATERIAAL & METHODE 16
2.1 Geselecteerde stoffen 17
2.2 Gebruikte gegevens 17
2.3 Data-controle 19
2.4 Uitgevoerde bewerkingen en interpretatie 22

3. RESULTATEN 26
3.1 Nieuwe prioritaire stoffen 27
3.1.1 Aclonifen 27
3.1.2 Bifenox 30
3.1.3 Cybutryne (Irgarol) 32
3.1.4 Cypermethrin 35
3.1.5 Dichloorvos 37
3.1.6 Dicofol 40
3.1.7 Dioxinen 42
3.1.8 Heptachloor 43
3.1.9 Hexabroomcyclododecaan (HBCD) 47
3.1.10 PFOS 49
3.1.11 Quinoxyfen 52
3.1.12 Terbutryn 53
3.2 Kandidaat specifiek verontreinigende stoffen 56
3.2.1 Amidotrizoïnezuur 56
3.2.2 Carbamazepine 60
3.2.3 Di-isopropylether 65
3.2.4 Metformine 69
3.2.5 Metoprolol 73

4. CONCLUSIES & AANBEVELINGEN 78

5. REFERENTIES 84

6. BIJLAGEN 85

STOWA in het kort 88

SAMENVATTING

Bij het periodiek herzien van lijsten met geldende oppervlaktewaternormen kunnen stoffen worden toegevoegd of verwijderd. Zo zijn in de beschikking 2013/39/EU van 12 augustus 2013 twaalf nieuwe stoffen aan de lijst van 33 prioritaire stoffen toegevoegd. Voor deze stoffen moet Nederland in 2018 een voorlopig monitoringsprogramma hebben opgesteld. Daarnaast heeft het RIVM in 2012 een evaluatie uitgevoerd van de lijst met specifiek verontreinigende stoffen. In deze evaluatie zijn stoffen gedeselecteerd maar is ook een zogenaamde Nederlandse watchlist[1] opgesteld met vijf stoffen die wellicht in de reguliere programma's moeten worden opgenomen. In de afgelopen paar jaar hebben de waterbeheerders in allerlei kaders (waaronder het project 'vrijwillige monitoring', de KRW en GBM-meetnetten) een uitgebreide monitoring uitgevoerd gericht op de aanwezigheid van deze 17 nieuwe stoffen. Dit heeft geresulteerd in circa 32000 metingen afkomstig van ±800 locaties.

In het huidige rapport zijn deze monitoringsresultaten gepresenteerd, waarna de bevindingen zijn gebruikt bij het opstellen van een advies voor eventuele vervolgmonitoring. Overigens is dit advies voor vervolg monitoring breed geformuleerd en niet strikt op KRW-monitoring gericht. Voor de prioritaire stoffen heeft het advies veel te maken met het voldoende nauwkeurig kunnen analyseren, waarbij het kader of doel van de monitoring een secundaire rol speelt. Voor de vijf watchlist stoffen is ondertussen een besluit genomen over hun formele status in de komende jaren. De normen voor deze stoffen zijn beleidsmatig vastgesteld, maar er is besloten om géén van de stoffen op te nemen in de officiële regelgeving (MR) als specifiek verontreinigende stof binnen de KRW. Voor deze stoffen hebben de werkzaamheden zich ook gericht op aanvullend inzicht in ruimtelijke en temporele variaties, trefkansen en relaties met debieten om op die manier eventuele vervolg monitoring te helpen richten.
Noot. In onderstaande toelichting wordt gesproken over normoverschrijdende concentraties. In veel gevallen was een formele toetsing niet mogelijk omdat de beschikbare gegevens niet aan de minimale meetfrequentie voldeden. Om toch een idee van de ordegrootte te krijgen zijn telkens de maximale concentraties per locatie met deze normwaarden vergeleken.

Allereerst zijn hieronder de belangrijkste stof-overstijgende conclusies weergegeven. Vervolgens zijn de adviezen voor toekomstige monitoring in een viertal clusters samengevoegd. De aanbevelingen zijn generiek geformuleerd en kunnen, te samen met andere elementen (zoals wettelijke kaders, doel van de monitoring, waterbeheerder specifiek), vervolgens gebruikt worden bij de uiteindelijke opzet van monitoringsprogramma's dan wel het vormgeven van aanvullend onderzoek.

Algemene conclusies

- Voor vrijwel alle nieuwe prioritaire stoffen beïnvloedt de rapportagegrens de reikwijdte van de conclusies. Dit geldt soms voor alle laboratoria, soms voor enkele en soms alleen voor zoutwater. Alleen voor quinoxifen is de rapportagegrens bij alle laboratoria voldoende laag. Voor de meeste stoffen is een compleet en gedetailleerd inzicht in de frequentie en ernst van eventuele normoverschrijdingen daardoor pas mogelijk nadat de analytische nauwkeurigheid is vergroot.
- In veel gevallen kunnen de laboratoria van de waterschappen, of die door hen worden ingehuurd, profiteren van de kennis bij Rijkswaterstaat over methoden waarmee lagere rapportagegrenzen zijn te bereiken.

[1] Ook in Europa circuleren meerdere lijsten met (mogelijke) aandachtstoffen, die niet perse met de Nederlandse lijst overeenkomen, bijvoorbeeld omdat doelen en criteria kunnen verschillen.

- Voor alle nieuwe prioritaire stoffen met een norm voor oppervlaktewater én biota zijn er analytische problemen in het bereiken van voldoende lage rapportagegrenzen in oppervlaktewater. Aanbevolen wordt om voor deze stoffen in te zetten op een biotameetnet en (vooralsnog) geen verdere inspanning te leveren voor de monitoring in oppervlaktewater. Het opzetten van een biotameetnet heeft ook andere voordelen, zoals aansluiting op de biotanormen van al bestaande prioritaire stoffen, de monitoring van dioxine waar alleen een biotanorm voor is en nadere monitoring voor enkele specifiek verontreinigende probleemstoffen, waar de norm op gehalten in biota is gebaseerd (zoals cobalt).
- Meerdere prioritaire stoffen zijn ook onderdeel van de monitoring binnen de gewasbeschermingsmiddelen meetnetten en de maximale concentraties zoals die in het onderzoek zijn beschreven zullen in veel gevallen juist uit deze meetnetten afkomstig zijn. Afstemming tussen de KRW-monitoring en het meetnet gewasbeschermingsmiddelen is daarmee wenselijk. Voor stoffen die nog niet in het landelijk meetnet GBM zijn opgenomen, zoals aclonifen en bifenox, valt dit als nog te overwegen om zo een betere aansluiting met emissies te bewerkstelligen.
- Voor de vijf mogelijk nieuwe specifiek verontreinigende stoffen lijken de risico's voor Nederland als geheel mee te vallen. Eventuele risico's richten zich op oppervlaktewater met een drinkwaterfunctie (amidotrizoïnezuur[2], metoprolol) of op een lokale bron bovenstrooms in de Maas (di-isopropylether).

  Alleen voor carbamazepine zijn lokale overschrijdingen van de beleidsmatige JG-MKN te verwachten. Metformine lijkt geen risico's voor de ecologie of drinkwater bereiding te vormen, maar aanvullend onderzoek naar het, in het milieu vrij stabiele afbraakproduct, guanylurea is wenselijk.

ADVIES VOOR EVENTUELE VERVOLG MONITORING

Hiertoe zijn de adviezen per stof ingedeeld in vier clusters. Uitspraken over de analytische zekerheid zijn telkens gebaseerd op de laagst gerealiseerde rapportagegrens, die soms door slechts één laboratorium wordt gehanteerd. De adviezen over eventuele vervolg monitoring zijn gebaseerd op een vergelijking van de concentraties in oppervlaktewater met norm- en risicowaarden en zijn te zien als een 'wens voor meer inzicht'. De kaders waarbinnen aan deze wens gevolg kan worden gegeven zullen per stof, watersysteem en waterbeheerder verschillen.

[2] Voor amidotrizoïnezuur is de normstelling nog niet voltooid.

1) Verdere monitoring wordt geadviseerd, aangezien er (in delen van het land) op meerdere locaties betrouwbaar vast te stellen overschrijdingen óf bijna overschrijdingen van een normwaarde plaatsvinden		
Prioritair	Overschrijdingen van JG-MKN en MAC-MKN waarde in regionaal water [1]	
Aclonifen		
	Irgarol	Overschrijdingen van JG-MKN en MAC-MKN waarde in overgangs- en kustwater [2]
	Terbutryn	Overschrijdingen van JG-MKN en MAC-MKN waarde in regionaal water en de JG-MKN waarde in overgangswater [2]
Specifiek		
Amidotrizoïnezuur		In regionaal water met RWZI-last en (rijks)water met drinkwater functie [3]
	Carbamazepine	Overschrijdingen van JG-MKN waarde in overgangs- en kustwater In regionaal water met RWZI-last en (rijks)water met drinkwater functie [3]
	Di-isopropylether	In Maas-water met een drinkwaterfunctie [3, 4]
	Metoprolol	Vooral relevant in regionale wateren met een drinkwaterfunctie waar een invloed vanuit RWZI's niet kan worden uitgesloten (voor zover die bestaan) [5]
		[1] Afstemming met gewasbeschermingsmeetnet wenselijk [2] Voor sommige laboratoria is verlaging van rapportagegrens noodzakelijk [3] Vergeleken met niet-stofspecifieke streefwaarde voor drinkwater [4] Bijna overschrijding van geurdrempel; alleen voor Maas relevant [5] Bijna overschrijding van drinkwaternorm in regionaal water
2) Verdere monitoring is wenselijk omdat er op meerdere locaties in zoet en zoutwater overschrijdingen van de normwaarde plaatsvinden, maar eigenlijk pas zinvol als simultaan onderzoek wordt gedaan naar betere en/of andere technieken (o.a. biotanormen) omdat de huidige rapportagegrenzen te hoog zijn voor een betrouwbare toetsing		
Prioritair	PFOS	In zowel zoet als zoutwater overschrijding van JG-MKN waarde [1,2,3]
	Bifenox	Overschrijdingen van JG-MKN en MAC-MKN waarde in regionaal water [4]
	Dichloorvos	In zowel zoet als zoutwater overschrijding van JG-MKN of MAC-MKN waarde [1,2,4]
	Heptachloor+ -epoxide	In zowel zoet als zoutwater overschrijding van JG-MKN en MAC-MKN waarde [1,2,3]
Specifiek	-	
		[1] Omdat rapportagegrens > JG-MKN is werkelijk aantal overschrijdingen wrsch. hoger [2] Veel overschrijdingen van de normwaarde liggen op de rapportagegrens en zijn daarmee minder betrouwbaar [3] Vervanging van huidige monitoring door monitoring aan de hand van de biotanorm zou ten zeerste overwogen moeten worden. Deze ligt in de ppb range, terwijl de JG-MKN een factor 1000 (PFOS) tot 30000 (heptachloor) lager ligt en kan daardoor waarschijnlijk met een hogere betrouwbaarheid geanalyseerd worden. [4] Afstemming met gewasbeschermingsmeetnet wenselijk
3) Verdere monitoring kan beperkt worden tot hetgeen minimaal is verplicht omdat de concentraties (ver) onder de (concept) normen liggen		
Prioritair	Quinoxyfen	In 1333 uitgevoerde analyses is quinoxyfen geen enkele keer aangetroffen [1]
Specifiek	Metformine	Vaak gemeten maar altijd (ver) onder JG-MKN waarde
		[1] Rapportagegrens factor 3 onder JG-MKN
4) Verdere monitoring is pas zinvol als rapportagegrenzen zijn verlaagd (cypermethrin) of als men is overgestapt op toetsing aan biotanormen (andere stoffen)		
Prioritair	Cypermethrin	Nergens meetbaar aangetroffen maar rapportagegrens > JG-MKN [1]
	Dicofol	In slechts één van 701 monsters aangetroffen op rapportagegrens
	Dioxine	Niet in de monitoring opgenomen; alleen biotanorm beschikbaar
	HBCD	Slechts acht metingen beschikbaar [1]. Advies gebaseerd op milieuchemische kenmerken
Specifiek	-	
		[1] Geen data van RWS

1. INLEIDING

Bij de beoordeling van de kwaliteit van oppervlaktewater wordt in de KRW onderscheid gemaakt in twee groepen milieuverontreinigende stoffen. Dit zijn enerzijds de prioritair en prioritair gevaarlijke stoffen en anderzijds de specifiek verontreinigende stoffen. 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 (EU, 2013). Voor deze stoffen moet Nederland in 2018 een voorlopig monitoringsprogramma hebben opgesteld.

Daarnaast 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. Dit heeft geresulteerd in de zogenaamde Nederlandse 'watchlist'. Deze lijst bevat (nieuwe) stoffen, die op basis van eerste monitoringsresultaten mogelijk een probleem vormen in het oppervlakte- of drinkwater, maar waarvan nog onvoldoende bekend was om te kunnen concluderen of normstelling cq. vaststelling in het BKMW of de Regeling monitoring KRW gewenst zou zijn. Aanbevolen werd om deze stoffen aanvullend te analyseren, zodat bij een volgende revisie alsnog kan worden besloten of de stof moet worden opgenomen in het BKMW, in de regeling monitoring KRW of dat deze stof kan worden afgevoerd. Door het RIVM werd geadviseerd om een dergelijke aanvullende monitoring voor met name vijf stoffen op te zetten. Dit zijn amidotrizoïnezuur, carbamazepine, metformine, metoprolol en di-isopropylether. Deze stoffen (zie voor gebruik tabel 2.2) zijn structureel en in meerdere rijkswateren aangetroffen in concentraties, die (mogelijk) een risico vormen voor de drinkwaterbereiding en/of de ecologie. Bovendien waren er aanwijzingen dat de concentraties van deze stoffen in kleinere, regionale wateren hoger kunnen zijn dan in de rijkswateren. Dit komt doordat voor deze stoffen (m.u.v. di-isopropylether) RWZI-effluenten een van de belangrijkste bronnen voor het oppervlaktewater vormen. De omvang van de set meetgegevens was echter onvoldoende om in 2012 al te concluderen of deze stoffen ook voor regionale wateren een structureel probleem kunnen zijn. Naast de aanbeveling tot aanvullende monitoring van deze vijf stoffen, heeft het RIVM ook geadviseerd om voor sommige stoffen een voorlopige risicogrens af te leiden. De resultaten hiervan zijn ondertussen door het RIVM gerapporteerd (Moermond, 2014).

De herziening van de lijsten met prioritaire en specifiek verontreinigende stoffen leidde daarmee in beide gevallen tot een aanbeveling voor aanvullende monitoring. Dit heeft geleid tot een (vrijwillig) screeningsonderzoek dat in de afgelopen jaren is uitgevoerd en waaraan vele waterbeheerders in Nederland een bijdrage hebben geleverd (zie brief Ministerie van Infrastructuur en Milieu d.d. 12 juni 2012; bijlage 1). Het belangrijkste doel van dit onderzoek was meer inzicht krijgen in de concentraties van de verschillende stoffen ten behoeve van de organisatie van toekomstige monitoring. Ook is aandacht besteed aan eventuele regionale verschillen of verschillen tussen watertypen. Het huidige rapport bespreekt de resultaten van dit onderzoek en doet aanbevelingen voor eventuele vervolg monitoring. Deze zijn generiek geformuleerd en kunnen, te samen met andere elementen (zoals wettelijke kaders, doel van de monitoring, waterbeheerder specifiek), vervolgens gebruikt worden bij de uiteindelijke opzet van monitoringsprogramma's dan wel het vormgeven van aanvullend onderzoek.

LEESWIJZER

In hoofdstuk 2 wordt ingegaan op de opzet en omvang van de uitgevoerde monitoring, de geanalyseerde stoffen, en de deelnemende waterbeheerders. In hoofdstuk 3 worden de resultaten voor ieder van de 17 gemonitorde stoffen (12 nieuwe prioritaire en 5 stoffen vanuit de watchlist) besproken. Hoofdstuk 4 vat de belangrijkste bevindingen samen en doet aanbevelingen over verdere besluitvorming.

2. MATERIAAL & METHODE

2.1 GESELECTEERDE STOFFEN

Voor 17 stoffen of stofgroepen is een overzicht opgesteld gebaseerd op de monitoringsresultaten uit de periode tussen 2011 en voorjaar 2014. Twaalf van deze stoffen behoren tot de lijst van nieuwe prioritaire stoffen, zoals die in de EU richtlijn 2013/39 zijn vastgesteld (EU, 2013; tabel 2.1). De andere vijf (tabel 2.2) zijn stoffen uit de Nederlandse watchlist (Smit & Wuijts, 2012). Voor ieder van deze stoffen is gekeken naar het gebruik en toepassing, naar de status en achtergrond van de huidige normen en naar de gehanteerde rapportagegrenzen om zo een systematische rapportage van de monitoringsresultaten en interpretatie daarvan te ondersteunen.

Tabel 2.1 De twaalf nieuwe prioritaire stoffen

Stof	Toepassing
Aclonifen	Herbicide
Bifenox	Herbicide
Cybutryne (Irgarol)	Biocide
Cypermethrin	Insecticide
Dichloorvos	Insecticide
Dicofol	Miticide
Dioxinen	Bijproduct in industriële processen
Heptachloor	Insecticide
Hexabroomcyclododecaan	Vlamvertrager
PFOS	Vlamvertrager
Quinoxyfen	Fungicide
Terbutryn	Herbicide

Tabel 2.2 Vijf stoffen uit de Nederlandse watchlist

Stof	Toepassing
Amidotrizoinezuur	Röntgencontrastmiddel
Carbamazepine	Anti-epilepticum (geneesmiddel)
Di-isopropylether	Oplosmiddel
Metformine	Anti-diabeticum (geneesmiddel)
Metoprolol	β-blocker (geneesmiddel)

2.2 GEBRUIKTE GEGEVENS

De basis van het onderzoek wordt gevormd door de resultaten uit de vrijwillige monitoring zoals die, op verzoek van het Ministerie van Infrastructuur en Milieu (zie bijlage 1), in de afgelopen jaren door meerdere waterbeheerders is uitgevoerd en die in een eerder stadium in de vorm van factsheets zijn gerapporteerd. Binnen dit onderzoek werden de 17 stoffen door de meeste waterschappen op telkens twee KRW-locaties twee keer per jaar gedurende twee jaar geanalyseerd. De resulterende dataset omvatte circa 4000 analyseresultaten verspreid over heel Nederland (zie figuur 2.1 voor de bemonsterde locaties).

In sommige gevallen blijken deelnemende waterschappen op (veel) meer locaties en met een hogere frequentie te hebben gemeten. Daarnaast werd niet door alle waterbeheerders aan dit onderzoek mee gedaan, terwijl ook deze waterbeheerders wel degelijk onderzoek naar deze stoffen kunnen hebben uitgevoerd. Verder blijkt de analyse van deze stoffen niet perse beperkt te zijn tot locaties in KRW-waterlichamen en werd bijvoorbeeld voor enkele van de nieuwe specifiek verontreinigende stoffen ook gericht onderzoek gedaan naar concentraties in kleine wateren nabij de bronnen (RWZI's). Ook zijn sommige stoffen (zoals dichloorvos of cypermethrin) niet alleen opgenomen in de KRW-monitoring maar kunnen deze stoffen ook

onderdeel uitmaken van een meetnet gewasbeschermingsmiddelen. Ten slotte maakten twee prioritaire stoffen (dichloorvos en heptachloor) hiervoor onderdeel uit van de specifiek verontreinigende stoffen en zijn zij om deze reden ook meer frequent geanalyseerd.

Figuur 2.1 Overzicht van de KRW-locaties, die zijn bemonsterd als onderdeel van de uitgevoerde vrijwillige monitoring (RWS + waterschappen).

In sommige gevallen blijken deelnemende waterschappen op (veel) meer locaties en met een hogere frequentie te hebben gemeten. Daarnaast werd niet door alle waterbeheerders aan dit onderzoek mee gedaan, terwijl ook deze waterbeheerders wel degelijk onderzoek naar deze stoffen kunnen hebben uitgevoerd. Verder blijkt de analyse van deze stoffen niet perse beperkt te zijn tot locaties in KRW-waterlichamen en werd bijvoorbeeld voor enkele van de nieuwe specifiek verontreinigende stoffen ook gericht onderzoek gedaan naar concentraties in kleine wateren nabij de bronnen (RWZI's). Ook zijn sommige stoffen (zoals dichloorvos of cypermethrin) niet alleen opgenomen in de KRW-monitoring maar kunnen deze stoffen ook onderdeel uitmaken van een meetnet gewasbeschermingsmiddelen. Ten slotte maakten twee prioritaire stoffen (dichloorvos en heptachloor) hiervoor onderdeel uit van de specifiek verontreinigende stoffen en zijn zij om deze reden ook meer frequent geanalyseerd.
Al met al bleken er voor de 17 stoffen veel meer monitoringsgegevens beschikbaar te zijn dan de resultaten uit alleen de vrijwillige monitoring. Om een meer compleet overzicht van de monitoringsresultaten te krijgen is daarom aanvullend gebruik gemaakt van de gegevens, zoals die in het databestand van het Informatiehuis Water (IHW) over de periode 2011-voorjaar 2014 zijn opgenomen. Ten slotte is via de servicedesk van Rijkswaterstaat nagegaan of ook zij over aanvullende gegevens beschikken. Door deze acties nam het totaal aantal analyseresultaten tot circa 32.000 toe. Een overzicht van deze dataset is opgenomen in tabel 2.3, waarbij de gegevens per stof, jaar en waterbeheerder zijn ingedeeld. Ook is aangegeven welk deel van de monitoringsresultaten een concentratie boven de rapportagegrens op heeft geleverd.

Een overzicht van de circa 800 locaties, die in het onderzoek zijn betrokken is opgenomen in figuur 2.2 (per waterbeheerder gemarkeerd). Voor de indeling per waterschap is gekeken naar de huidige situatie. Gegevens uit eerdere jaren voor waterschappen als WS Veluwe, WS

Vallei & Eem, WS Zeeuwse Eilanden of WS Regge & Dinkel zijn opgenomen onder WS Vechtstromen, WS Vallei en Veluwe en WS Scheldestromen.

Figuur 2.2 Overzicht van de circa 800 locaties, die in het onderzoek zijn betrokken. De locaties zijn per waterschap gemarkeerd.

Uit figuur 2.2 zou men kunnen afleiden dat het aantal bemonsterde locaties sterk verschilt per waterschap. Zo is de dichtheid in Groningen en delen van Brabant opvallend lager. Bij navraag bleek dit echter niet perse gekoppeld aan het aantal bemonsterde locaties, maar ook aan de vraag of alle beschikbare data zijn aangeleverd aan de database van IHW (sommige waterschappen hebben zich vrij strikt aan de vraagstelling van de vrijwillige monitoring gehouden). In de opzet van het onderzoek is er echter voor gekozen om niet bij alle waterschappen eventueel aanvullende (project) data op te vragen omdat hiermee veel tijd is gemoeid die niet direct leidt tot een betere beantwoording van de onderzoeksvraag.

2.3 DATA-CONTROLE

De verzamelde gegevens zijn uitgebreid gecontroleerd. Hierbij werden meerdere onduidelijkheden en vergissingen geconstateerd in zowel de oorspronkelijke projectgegevens als de IHW-gegevens. Waar nodig zijn deze constateringen met de waterbeheerders kortgesloten om zo correcties aan te kunnen brengen. De vergissingen betroffen aspecten als:

- Limiettekens ('<-waarden') die veelvuldig niet in de data zijn opgenomen
- Locaties, die met dezelfde x en y-coördinaten aan twee verschillende waterbeheerders zijn toegewezen
- Concentraties buiten de normale range, die blijken te berusten op vergissingen
- Concentraties die met een verkeerde eenheid zijn ingevoerd
- Dummy-locaties waar een set van 5 locaties op 12 stoffen telkens exact dezelfde meetbare concentraties geven
- Dubbelingen

In de dataset van de vrijwillige monitoring zijn door meerdere waterbeheerders ook gegevens opgenomen over de behaalde recovery en reproduceerbaarheid. Deze gegevens waren

niet voor ieder waterschap cq. laboratorium voorhanden en ontbraken ook in de dataset van IHW. Deze gegevens konden daarom niet voor alle stoffen en laboratoria worden beoordeeld. Waar nodig/mogelijk zijn hierover per stof wel opmerkingen geplaatst. In Rijkswaterstaat (2013) is bijvoorbeeld aangegeven dat voor een betrouwbare kwantificering van een stof een recovery tussen de 75-125% wordt aangehouden en dat gegevens bij een recovery buiten deze bandbreedte beter alleen kwalitatief geïnterpreteerd kunnen worden.

Tabel 2.3 Overzicht van de gebruikte gegevens, ingedeeld per stof, jaar en waterbeheerder. Ook is het aantal waarnemingen boven de rapportagegrens aangegeven.

		Rijkswaterstaat		HH Amstel Gooi Vecht		HH Stichtse Rijnlanden		HH Hol N-kwartier		HH Delfland		HH Rijnland		HH Schieland Krimp.		WS Aa Maas		WS Brab Delta		WS Dommel		WS Groot Salland		WS Holl Delta		WS Hunze Aas	
	jaar	n	n>rg	n	n>rg	n	n>rg	n	n>rg	n	n>rg	n	n>rg	n	n>rg	n	n>rg	n	n>rg	n	n>rg	n	n>rg	n	n>rg	n	n>rg
aclonifen	2011									8	1							48	1			33	0				
	2012																					26	0				
	2013																					26	0			193	2
	2014																					2	0				
bifenox	2011	1	1			99	0			8	0							36	0			33	0				
	2012					99	2					5	0	27	0							26	0				
	2013					120	0					2	0	40	1							26	0			2	0
	2014																					2	0				
cybutryne (irgarol)	2011	285	110																			33	0				
	2012																					26	0				
	2013	56	2																			26	0				
	2014																					2	0				
cypermethrin	2011																					34	0				
	2012																					26	0				
	2013																					26	0			4	0
	2014																					2	0				
dichloorvos	2011	747	1	15	0	119	0	330	0	4	0	347	0					48	2			34	0	158	0		
	2012	719	1	26	0	99	0	185	0	376	1	419	0	47	0							26	0	675	1	179	0
	2013	714	4	4	0	120	0	183	0	345	5	354	0	48	0	25	0	44	0			26	0	192	0	195	0
	2014																					2	0				
dicofol	2011																										
	2012																					23	0				
	2013	56	0																			26	0				
	2014																					2	0				
heptachloor	2011	318	0					93	1	92	0	12	0					60	0			32	0	40	0		
	2012			22	0	58	1	72	0	20	0	48	0	20	0	36	0	47	0			25	0	246	0		
	2013	832	49					72	0	31	0	12	0	11	0	1	0	13	0			26	0	112	0	7	0
	2014																					2	0				
HBCD	2013																									2	0
PFOS	2012	174	30													8	0			8	0						
	2013																									2	0
quinoxyfen	2011																					35	0				
	2012																					25	0				
	2013																					24	0			2	0
	2014																					1	0				
terbutryn	2011	286	46	15	0	119	0	360	0	187	0							48	0			34	0				
	2012			26	0			185	0	376	2	12	0	47	0							26	1	499	0		
	2013	56	6	4	0	120	1	186	0	345	1	1	0	48	0	1	0	38	0			26	1	192	2	4	0
	2014																					2	0				
amidotrizoinezuur	2011																										
	2012															4	0			8	0						
	2013	42	29	2	1	2	1	2	0	1	0	2	0	2	0											2	0
	2014			2	0	2	0	2	0	1	0	2	0	2	0							1	1				
carbamazepine	2010											60	22	24	0									4	0		
	2011																										
	2012			8	8							161	83	27	0	4	4			8	8	12	12				
	2013	42	41	2	1	122	69	2	2	1	0	150	78	42	1							10	10			2	2
	2014			2	1	2	0	2	2	1	0	2	0	2	0							2	1				
di-isopropylether	2010																							1	0		
	2011	391	144																								
	2012															4	0			8	0						
	2013	298	107	2		2		2		1		2		2												4	0
	2014			2		2		2		1		2		2													
metformine	2012			8	4											4	2			8	5						
	2013	42	42	2	2	2	1	2	2	1	1	2	1	2	1											2	1
	2014			2	1	2	2	2	2	1	1	2	1	2	1							2	2				
metoprolol	2011																										
	2012			8	4											4	4			8	7						
	2013	42	31	2	2	2	2	2	2	1	1	2	2	2	2											2	2
	2014			2	1	2	2	2	2	1	0	2	1	2	1							1	1				

		WS Noorderzijlvest		WS Peel Maasvallei		WS Reest Wieden		WS Rijn IJssel		WS Rivierenland		WS Roer Overmaas		WS Scheldestromen		WS Vallei Veluwe		WS Vechtstromen		WS Zuiderzeeland		WS Fryslan		Totaal	
	jaar	n	n>rg	n	n>rg	n	n>rg	n	n>rg	n	n>rg	n	n>rg	n	n>rg	n	n>rg	n	n>rg	n	n>rg	n	n>rg	n	n>rg
aclonifen	2011					30	0					8	0	141	0	35	0	40	0	108	1	287	0	738	3
	2012					14	0	24	0					144	2			56	0	38	0	335	0	637	2
	2013	4	0			18	0							151	1	5	0	53	0	38	0	316	1	804	4
	2014																							2	0
bifenox	2011					30	0							75	0	35	0	40	0	108	1	287	2	752	4
	2012					14	0	24	0					164	1			56	0	38	1	335	0	788	4
	2013	3	0			18	0			54	0			151	0	5	0	53	0	38	0	316	0	828	1
	2014																							2	0
cybutryne (irgarol)	2011					30	4									35	1	40	1	90	3			513	119
	2012					14	1	24	0									56	1	38	0	36	0	194	2
	2013					18	0							8	0	5	0	53	1	38	0	316	11	520	14
	2014																							2	0
cypermethrin	2011					30	0	12	0					141	0	25	0	40	0	108	0	287	0	677	0
	2012					14	0	24	0					144	0			56	0	38	0	335	0	637	0
	2013	4	0			18	0	17	0					151	0	5	0	99	0	38	0	316	0	678	0
	2014																							2	0
dichloorvos	2011			14	0	30	0	24	0			111	1	121	0	35	0	115	0	108	0	315	0	2675	4
	2012	35	0			14	0	24	0	121	0	146	0	144	0			82	0	38	0	335	0	3690	3
	2013	8	0	8	0	18	0	17	0	175	0	116	0	151	0	5	0	123	0	38	0	316	0	3225	9
	2014																							2	0
dicofol	2011													141	0							10	0	151	0
	2012					14	0							143	0			26	0	38	0			244	0
	2013	2	1			18	0							151	0	5	0	8	0	38	0			304	1
	2014																							2	0
heptachloor	2011					29	0	155	0			13	0	60	0	33	0	174	0	88	0	164		1363	1
	2012					11	0	11	0	18	0	77	0	144	0	2	0	176	0	38	0	155	4	1226	5
	2013	5	0			18	0			55	0	60	0	151	0	8	0	205	0	38	0	165	3	1822	52
	2014																							2	0
HBCD	2013	5	0											6	1									13	1
PFOS	2012			4	0							8	0											202	30
	2013	4	1											8	1									14	2
quinoxyfen	2011					30	0	35	0					60	0	35	0	40	0	108	0			343	0
	2012					14	0	36	0					144	0			58	0	38	0			315	0
	2013	4	0			18	0	17	0					151	0	5	0	99	0	38	0	316	0	674	0
	2014																							1	0
terbutryn	2011					30	0							141	0	35	0	79	0	110	0	287	0	1731	46
	2012					14	0	24	12	28	0			144	1			56	8	38	0	335	0	1810	24
	2013	3	0			18	0	17	0	175	0			151	3	5	0	99	0	38	0	316	0	1843	14
	2014																							2	0
amidotrizoinezuur	2011																	41	20					41	20
	2012			4	0							6	0											22	0
	2013	5	2							2	0											76	1	138	34
	2014									2	0													14	1
carbamazepine	2010																							88	22
	2011															12	12			48	18			60	30
	2012			4	2					16	0	8	6					43	29					291	152
	2013	10								56	29							16	16			76	22	531	271
	2014									2	1													15	5
di-isopropylether	2010																							1	0
	2011																							391	144
	2012			4	0							8	0					3	0					27	0
	2013	5	2							2														320	109
	2014									2														13	0
metformine	2012			4	3							8	5					43	36					75	55
	2013	5	0							2	2													62	53
	2014									2	1													15	11
metoprolol	2011																	72	38					72	38
	2012			4	1							8	5					43	30					75	51
	2013	5	2							2	2											76	9	138	57
	2014									2	2													14	10

2.4 UITGEVOERDE BEWERKINGEN EN INTERPRETATIE

Een toekomstig besluit over de wijze waarop de monitoring voor deze stoffen kan worden opgezet, wordt sterk gestuurd door de vraag in hoeverre er normoverschrijdingen plaatsvinden. Dit betreft zowel de kans op overschrijdingen, de mate van overschrijding als eventuele regionale verschillen. In veel gevallen voldoen de gegevens echter niet aan de voorwaarden voor een formele toetsing. In de meeste gevallen wordt dit veroorzaakt doordat de monstername frequentie niet overeenkomt met de minimum eisen voor prioritaire dan wel specifiek verontreinigende stoffen (maandelijks of vier keer per jaar). Daarnaast voldoet de rapportagegrens van meerdere stoffen en meerdere laboratoria niet aan de Europese QA/QC eis dat deze ten hoogste 1/3 van de norm mag bedragen (EU, 2009).
Er is daarom besloten om geen formele toetsing op de gegevens uit te voeren. Dit is ook niet nodig. Een keuze over de opzet van de monitoring kan evengoed (en soms zelfs beter) worden gestuurd door een overzicht van individuele waarnemingen van concentraties boven de JG-MKN of MAC-MKN. In de beschrijving van de gegevens maar ook in de figuren, die ter ondersteuning zijn opgesteld, zijn daarom individuele metingen met de normen vergeleken en waar deze per locatie worden samengevat (zoals in figuren) is gekozen voor het 'locatie-maximum'. Een locatie met 2 waarnemingen waarvan er één boven de JG-MKN ligt blijft zo in beeld, ondanks het feit dat het gemiddelde van die twee waarnemingen best onder de JG-MKN kan liggen. Zolang de data echter niet aan de minimum eisen voldoen, zal een waterbeheerder rekening houden met een mogelijke overschrijding en er bij de opzet van de monitoring dus op willen letten. Een overschrijding van de MAC-MKN is (zie Protocol Toetsen en Beoordelen) overigens in alle gevallen een probleem, ook bij een te lage monstername frequentie. In die gevallen kan de werkelijke overschrijding alleen maar hoger worden als aan de minimale bemonsteringsfrequentie zou worden voldaan. De term 'normoverschrijding' duidt op het resultaat van een formele toetsing en wordt binnen de kaders van dit rapport dan ook alleen gebruikt als zo'n formele toetsing kon worden uitgevoerd (een voldoende hoge meetfrequentie voor de JG-MKN of een toetsing aan de MAC-MKN). Tegelijkertijd is het lastig om een eenduidige term te gebruiken om situaties aan te duiden waarin de hoogst gemeten concentraties hoger zijn dan de betreffende normwaarde. In het bijschrift van de figuren is daarom een aanvullende toelichting opgenomen, terwijl in de tekst zoveel mogelijk de term 'concentraties die de normwaarde overschrijden' wordt gehanteerd.

Zoals gezegd wordt voor iedere stof een overzicht gegeven van de aanwezige normen. Voor de nieuwe prioritaire stoffen zijn dit JG-MKN en MAC-MKN-waarden, die door de EU zijn afgeleid en voor heel Europa gelden. Voor de vijf stoffen van de Nederlandse watchlist is de diversiteit groter. Voor carbamazepine, metformine en metoprolol zijn JG-MKN en MAC-MKN-waarden afgeleid volgens de KRW systematiek (Moermond, 2014). Deze normen zijn door de Stuurgroep Normstelling op 17 december 2014 beleidsmatig vastgesteld. Carbamazepine zou wegens plaatselijke overschrijding van de JG-MKN waarde in aanmerking komen voor opname in de officiële regelgeving (MR) als specifiek verontreinigende stof binnen de KRW. Er is echter besloten dit niet te doen, maar wel aanvullende monitoring uit te gaan voeren. De normen hebben daarmee een beleidsmatige status, maar zijn geen wettelijke milieukwaliteitseisen in het kader van de KRW. Voor amidotrizoïnezuur kon door Moermond (2014) wegens gebrek aan gegevens geen norm worden afgeleid en voor di-isopropylether is een indicatieve milieurisicogrens afgeleid door Smit en Wuijts (2012). Ten slotte zijn er soms aparte normen voor oppervlaktewater met een drinkwaterfunctie afgeleid. Deze kunnen stofspecifiek zijn maar ook gebaseerd op generieke richtlijnen, zoals het Europees Rivierenmemorandum (IAWR et al, 2013). De normwaarden voor prioritaire stoffen zijn officieel vastgesteld waardoor de term 'norm' passend is. Voor de vijf stoffen van de watchlist is dit nog niet het geval. Om de terminologie niet te complex te maken wordt voor deze stoffen ook over een 'norm' gesproken, mits de waarde op de Europese manier zijn afgeleid en ook door

het RIVM (Moermond, 2014) over een JG-MKN of MAC-MKN wordt gesproken. Dit is voor di-isopropylether niet het geval. Deze wordt daarom als indicatieve milieurisicogrens aangeduid. De niet stofspecifieke waarden in het Europees rivieren memorandum (IAWR et al., 2013) worden als streefwaarden aangeduid. Deze waarde zou door geen van de individuele metingen overschreden mogen worden, maar heeft alleen betekenis als aan het oppervlaktewater ook een drinkwaterfunctie is toegekend. Omdat deze streefwaarde geen wettelijke status heeft is hier de term 'norm' niet van toepassing.

Voor veel stoffen liggen de rapportagegrenzen van ten minste enkele laboratoria boven de JG-MKN of soms MAC-MKN. In die gevallen kan een zinvolle vergelijking niet worden uitgevoerd. Concentraties, die in die gevallen als meetbaar zijn gerapporteerd (meestal slechts een beperkt aantal), betekenen automatisch een individuele overschrijding van het JG-MKN. De werkelijke frequentie waarmee het JG-MKN wordt overschreden zal echter waarschijnlijk hoger liggen, mits men in staat was geweest om lagere rapportagegrenzen te hanteren. Voor dergelijke stoffen is aanvullend onderzoek nodig of wordt een laboratorium aangeraden om haar methode met die van andere laboratoria te optimaliseren. Dit betekent echter ook dat de kans op het aantreffen van zo'n stof tussen de laboratoria (en dus waterbeheerders) zal verschillen. In de bespreking van de gegevens zijn alle metingen daarom opgedeeld op basis van de rapportagegrens. Om ook per waterbeheerder het overzicht te behouden, zijn de waterbeheerders vervolgens ingedeeld op de rapportagegrens die binnen de dataset van die beheerder het meest werd gehanteerd. Uitzonderingen (bijv. per jaar verschillend of voor bepaalde locaties) treden altijd op.

Afbakening van het project

Het primaire doel van het project was inzicht krijgen in de concentraties van de verschillende stoffen ten behoeve van de organisatie van toekomstige monitoring. In de detaillering bleek het wenselijk om een onderscheid te maken tussen de prioritaire en specifiek verontreinigende stoffen.

Bij het opstellen van de Nederlandse watchlist voor de specifiek verontreinigende stoffen is niet alleen gelet op eventuele risico's voor ecologie of drinkwater maar zijn de vijf gemonitorde stoffen ook geselecteerd omdat deze in goed meetbare concentraties in oppervlaktewater worden aangetroffen. Verder is voor deze stoffen in eerder onderzoek al veel aandacht besteed aan de relatie met emissies. Zo is voor de vier humane geneesmiddelen bekend dat de hoogste concentraties worden aangetroffen in regionale wateren met een duidelijke belasting met RWZI effluent (zie bijvoorbeeld STOWA, 2009; 2011; 2013) en is voor di-isopropylether bekend dat deze is gerelateerd aan een bovenstroomse bron in de Maas (Smit en Wuijts, 2012). Ook is recent onderzocht in hoeverre de waterkwaliteit bij de innamepunten voor de drinkwaterproductie wordt beïnvloed door restanten uit Nederlands rioolwater, dan wel door de aanvoer uit het buitenland via de Rijn en de Maas. Dit blijkt per stof, rivier en innamepunt te verschillen (Van der Aa et al., 2014). Daarnaast geven de al aanwezige factsheets over de vrijwillige monitoring inzicht in de concentraties in KRW-waterlichamen. Er is daarmee al veel informatie voorhanden om eventuele vervolg monitoring vorm te geven. Dit geldt voor zowel vervolg monitoring binnen de KRW-kaders, maar evenzo voor bijvoorbeeld projectmonitoring naar lokale emissies. In de huidige rapportage wordt op deze kennis voortgeborduurd door aan de hand van de meer uitgebreide dataset waar mogelijk te kijken naar aspecten als ruimtelijke en temporele variaties, trefkansen, analysekarakteristieken tussen de verschillende laboratoria en relaties met debieten. Hiermee kan eventuele vervolg monitoring meer specifiek worden opgezet. Verder levert het opstellen van dergelijke overzichten al snel de vraag op naar de relatie met emissiebronnen. In de eerder genoemde STOWA rapporten en door Van der Aa et al. (2014) is hierover al veel kennis verzameld en deze

vraag maakt daarom geen onderdeel uit van het huidige rapport. De huidige projectopzet met gegevens van meer dan 800 locaties is hiervoor ook minder geschikt.

Voor de nieuwe prioritaire stoffen is veel minder inzicht aanwezig over de concentraties in het Nederlandse oppervlaktewater en was het überhaupt nog de vraag of de betreffende stoffen met een voldoende lage rapportagegrens geanalyseerd kunnen worden. Om deze vraag te beantwoorden is het onderscheid tussen KRW-waterlichamen en kleinere regionale wateren minder belangrijk en is het van belang om gegevens uit zoveel mogelijk verschillende watertypen bij elkaar te voegen. In het huidige project wordt hierin voorzien door de gegevens van de vrijwillige monitoring samen te voegen met de gegevens zoals die bij IHW beschikbaar zijn. Adviezen over vervolg monitoring richten zich voor deze stoffen op meer algemene vragen zoals of monitoring in oppervlaktewater zinvol kan worden uitgevoerd en of biotamonitoring wenselijk is. Een eventueel onderscheid tussen watertypen is hierbij secundair en aangegeven indien de gegevens dit toelieten.

3. RESULTATEN

De resultaten van de uitgevoerde monitoring zijn hieronder per stof samengevat. In §3.1 worden de 12 nieuwe prioritaire stoffen besproken, terwijl de 5 stoffen uit de watchlist in §3.2 zijn opgenomen. Per stof wordt eerst ingegaan op de verschillende normen, hun status en de manier waarop ze zijn afgeleid. Vervolgens worden de resultaten besproken aan de hand van een samenvattende tabel en een ondersteunende figuur. In de tabellen zijn de resultaten per rapportagegrens gegroepeerd met een onderscheid tussen regionale en rijkswateren. De regionale waterbeheerders zijn geclusterd op basis van de meestal door hen gehanteerde rapportagegrens. Vervolgens is aangegeven hoeveel analyses er met welke rapportagegrens zijn uitgevoerd en welk deel hiervan (%) boven die rapportagegrens lagen. Daarnaast is de mediane waarde en de concentratie range opgenomen. Ten slotte is gekeken naar de ranges aan concentraties zoals die uit andere databases of overzichten bekend zijn. Voor de 12 prioritaire stoffen is dat met name de Watson-database, die inzicht geeft in de emissies via de effluenten van rwzi's. Voor de vijf stoffen van de watchlist is ook de informatie van twee andere literatuur bronnen opgenomen (Moermond, 2014; Stowa, 2013).
In de figuren zijn locaties gekleurd op basis van de maximale concentratie die op die locatie is aangetroffen. Deze wordt vergeleken met de relevante normen. NB. Een locatie waar een overschrijding van de JG-MKN is aangetroffen in één van de monsters is aldus gekleurd, ondanks het feit dat het berekende jaargemiddelde best kleiner dan het JG-MKN kan zijn. De onderbouwing voor deze keuze is gelegen in het feit dat een formele toetsing in veel gevallen niet mogelijk was en daarnaast dat dergelijke waarden voor de opzet van monitoring evengoed relevant zijn (zie §2.4).

3.1 NIEUWE PRIORITAIRE STOFFEN

De twaalf prioritaire stoffen zijn hieronder op alfabetische volgorde in de verschillende subparagraven besproken.

3.1.1 ACLONIFEN

Aclonifen is een herbicide, dat in de akkerbouw wordt toegepast tegen eenjarige grassen en tweezaadlobbige onkruiden. De stof is een difenylether, die de biosynthese van carotenoïden[3] remt en daarmee tot het verbleken van behandelde planten leidt. Aclonifen wordt op de grond vóór het uitkomen van het onkruid of rechtstreeks op het onkruid toegepast.

Normen

Voor aclonifen zijn de officiële waterkwaliteitsnormen vastgelegd in EU richtlijn 2013/39 (EU, 2013). Voor zoetwater is zowel de JG-MKN als de Mac-MKN 0,12 µg/l, terwijl voor overig oppervlaktewater (brak/zout) een 10* lagere norm van 0,012 µg/l geldt. Bij het opstellen van deze normen wordt rekening gehouden met zowel de ecologische risico's als de humane risico's bij de consumptie van vis of schelpdieren uit oppervlaktewater. Niet onverwacht, is bij de normstelling voor het herbicide aclonifen gebleken dat macrofyten de meest gevoelige organismen zijn. Zowel de JG-MKN als de MAC-MKN zijn daarmee gebaseerd op de ecologische risico's als meest kritische route. De humane risico's via de consumptie van drinkwater worden in de KRW-normstelling niet integraal in de JG-MKN of Mac-MKN meegenomen, maar apart gespecificeerd[4]. In het geval van aclonifen geldt voor oppervlaktewater met een drinkwaterfunctie een iets lagere norm van 0,1 µg/l op basis van de richtlijn 98/83/EC.

[3] Gele tot roodachtige kleurstoffen uit de chromoplasten van planten.

[4] In de oude richtlijn Integrale Normstelling Stoffen (INS) uit 2007 was vastgelegd dat risico's voor de drinkwaterbereiding in de generieke normstelling werd geïntegreerd. De huidige Europese richtlijn (EQS-guidance) specificeert wel de methodiek om een norm voor oppervlaktewater met een drinkwaterfunctie af te leiden, maar het resultaat geldt alleen bij de innamepunten en telt niet mee in de generieke norm. Dit is nu apart geregeld in Bijlage 3 van het BKMW.

Resultaten

Tussen 2011 en voorjaar 2014 is aclonifen op in totaal 198 verschillende locaties gemeten. Van de 2181 beschikbare metingen zijn er slechts 9 als meetbaar gerapporteerd (<1%). Daarvan liggen er 2 op de rapportagegrens (die tussen 0,01 en 0,04 µg/l varieert) en drie waarnemingen liggen maximaal 2* boven de rapportagegrens. De vier goed meetbare concentraties waren 0,15 µg/l (regionaal kanaal ten zuiden van Delft, juni 2011), 0,16 µg/l (Boven Mark bij Breda, juni 2011), 0,20 µg/l (Isabellakanaal nabij Terneuzen; juni 2012) en 0,23 µg/l (Munnikesloot nabij Tjuchem, mei 2012). Dit beeld komt overeen met de gegevens in de bestrijdingsmiddelenatlas, waarin per jaar 1 of enkele overschrijdingen van de norm zijn vermeld.

Figuur 3.1 Geografische ligging van de locaties waar **aclonifen** is geanalyseerd inclusief een vergelijking van de maximale concentratie per locatie met geldende normen.

NB. Het betreft hier een illustratie van de vraag of de maximale concentraties een rapportagegrens of normwaarde al dan niet overschrijden. Het is geen formele normtoetsing.

RG = rapportagegrens

< RG	
RG en < JGM	JGM_{zoet} = 0,12 µg/l
JGM en < MAC	MAC_{zoet} = 0,12 µg/l
> MAC	

Deze vier goed meetbare concentraties aclonifen liggen boven de JG-MKN van 0,12 µg/l. Op alle vier de locaties is in hetzelfde jaar echter ook in andere maanden gemeten, waarbij lagere concentraties zijn vastgesteld (veelal <rapportagegrens). De jaargemiddelde aclonifen concentratie ligt daarmee onder de JG-MKN. Voor aclonifen is de MAC-MKN echter gelijk gesteld aan de JG-MKN[5] en bedraagt daarmee ook 0,12 µg/l. Op alle vier de locaties is daardoor toch sprake van een overschrijding van de KRW-norm. Ook de norm voor oppervlaktewater met een drinkwaterfunctie van 0,1 µg/l wordt op deze vier locaties overschreden. Deze vier locaties zijn echter allemaal regionale wateren, waar naar alle waarschijnlijkheid geen sprake is van een drinkwaterfunctie.

Helaas zijn er in de periode van 2011-2014 geen aclonifen concentraties in Rijkswater beschikbaar. Daardoor kan niet bekeken worden of in oppervlaktewater mét een drinkwa-

[5] De EU-risicobeoordeling komt voor de MAC-MKN uit op een waarde van 0,07 µg/l en is daarmee kleiner dan de JG-MKN. In dat geval wordt in de normstelling de MAC-MKN gelijk gesteld aan de JG-MKN.

terfunctie deze drinkwaternorm ook wordt overschreden (overigens minder waarschijnlijk). Ook kan niet bekeken worden in hoeverre de rapportagegrens in brak en zoutwater volstaat voor de toetsing aan de norm, die in overig oppervlaktewater 10* lager ligt (0,012 µg/l). Alleen uit 2007 zijn 15 metingen op 4 rijkswater locaties bekend (zie tabel 3.1), die in alle gevallen aangaven dat de concentratie kleiner was dan de rapportagegrens van 0,05 µg/l. De drinkwaternorm wordt daarmee niet overschreden, maar voor normtoetsing in brak en zout oppervlaktewater zou een lagere rapportagegrens noodzakelijk zijn.

Tabel 3.1 Monitoringsresultaten van aclonifen (µg/l).
JG-MKN$_{zoet}$=0,12 µg/l; MAC-MKN$_{zoet}$=0,12 µg/l; JG-MKN$_{zout}$=0,012 µg/l; MAC-MKN$_{zout}$=0,012 µg/l

			Huidig onderzoek		
	RG	n	n>RG %	Mediaan(µg/l)	Range (µg/l)
Rijkswateren (2007)					
Rivieren	0,05	7	0	<0,05	<0,05
Meren		0			
Kanalen	0,05	4	0	<0,05	<0,05
Kust, overgang	0,05	4	0	<0,05	<0,05
Regionale wateren					
GS, RW, RIJ, RO, VV, VS, ZZ	0,01	554	<1	<0,01	<0,01-0,01
HA, NZ	0,02	197	1	<0,02	<0,02-0,23
SS, WF	0,03	1374	<1	<0,03	<0,03-0,20
DE, BD	0,04	56	4	<0,04	<0,04-0,16

RG=rapportagegrens
HA Hunze en Aas; NZ Noorderzijlvest; BD Brabantse Delta; RO Roer en Overmaas; DE Delfland; RIJ Rijn en IJssel; RW Reest en Wieden; SS Scheldestromen; WF Fryslân; GS Groot Salland; VS Vechtstromen; VV Vallei en Veluwe; ZZ Zuiderzeeland

Zoals gezegd varieert de rapportagegrens bij de meeste laboratoria tussen de 0,01 en 0,04 µg/l (met af en toe 0,05 µg/l). De Europese QA/QC richtlijn (EU, 2009) stelt dat een lidstaat minimaal 1/3 * norm als rapportagegrens dient te hebben. De 0,04 µg/l voldoet aan deze eis. Dit betekent dat de huidige analysemethode voor zoetwater voldoende gevoelig is, alhoewel sommige laboratoria hun methode wellicht nog iets kunnen optimaliseren. Voor 'overig oppervlaktewater' is er wel een aandachtspunt, omdat de JG-MKN daar een factor 10 lager ligt en daarmee min of meer op de laagste rapportagegrens van de huidige dataset (0,012 versus 0,01 µg/l).

Conclusies en aanbevelingen Aclonifen

- In minder dan 1% van alle 2181 beschikbare analyseresultaten is een meetbare concentratie aclonifen vastgesteld. In vier metingen ligt de concentratie boven de 0,12 µg/l en wordt de MAC-MKN overschreden. De JG-MKN wordt waarschijnlijk niet overschreden (Noot. Beide normen zijn hetzelfde, maar bij de JG-MKN wordt aan het jaargemiddelde getoetst). Al met al is aclonifen niet een stof die voor Nederland als geheel een belangrijke rol in de waterkwaliteit speelt, maar wel een die op meer lokale schaal tot een normoverschrijding kan leiden. Voor zover het beperkte aantal gegevens uit 2007 (n=15) deze conclusie toelaten, lijken de concentraties in rijkswater de norm voor oppervlaktewater met een drinkwaterfunctie (0,1 µg/l) niet te overschrijden. Voor normtoetsing in brak en zoutwater zal wel een verlaging van de rapportagegrens nodig zijn (in 2007: 0,05 µg/l) om aan de Europese QA/QC eis te voldoen.

- Voor de regionale wateren kan geconcludeerd worden dat een grootschalige monitoring voor aclonifen niet erg effectief is gezien de lage trefkans, terwijl er op meerdere locaties tegelijkertijd wel degelijk overschrijdingen van de MAC-MKN zijn vastgesteld. Als dit in KRW-waterlichamen gebeurt is verdere monitoring verplicht, maar voor kleinere wateren wordt vooral ook afstemming met het gewasbeschermingsmeetnet aanbevolen.

3.1.2 BIFENOX

Bifenox is een herbicide, dat onder andere bij de graanteelt wordt toegepast. Deze difenylether wordt door jonge delen van de plant, bladeren en deels ook wortels opgenomen, waarna het in de plant tot de vorming van peroxides leidt. Deze peroxides tasten de celmembranen aan en kunnen tot celdood leiden. Ook kan bifenox de fotosynthese remmen.

Normen

Voor bifenox zijn de officiële waterkwaliteitsnormen vastgelegd in EU richtlijn 2013/39 (EU, 2013). Voor zoetwater is de JG-MKN 0,012 µg/l en de MAC-MKN 0,04 µg/l, terwijl voor overig oppervlaktewater (brak/zout) een 10* lagere norm geldt (JG-MKN=0,0012 en MAC-MKN=0,004 µg/l). Zoals te verwachten voor een herbicide, zijn vooral algen en waterplanten erg gevoelig voor de effecten van bifenox. De ecologische risico's zijn daarmee groter dan de humane risico's en bepalend voor de genoemde normen. Voor oppervlaktewater met een drinkwaterfunctie wordt een norm van 0,1 µg/l gehanteerd (EU-richtlijn 98/83/EC).

Resultaten

Tussen 2011 en het voorjaar van 2014 is bifenox op 215 verschillende locaties in totaal 2398 keer geanalyseerd. In 8 monsters werd een meetbare concentratie aangetroffen (<1%).

Figuur 3.2 Geografische ligging van de locaties waar **bifenox** is geanalyseerd inclusief een vergelijking van de maximale concentratie per locatie met geldende normen.

NB. Het betreft hier een illustratie van de vraag of de maximale concentraties een rapportagegrens of normwaarde al dan niet overschrijden. Het is geen formele normtoetsing.

RG = rapportagegrens

< RG	
> RG en < JGM	JGM_{zoet} = 0,012 µg/l
> JGM en < MAC	MAC_{zoet} = 0,04 µg/l
> MAC	

In slechts drie monsters was de bifenox concentratie meer dan 2 keer hoger dan de rapportagegrens, namelijk 0,19 µg/l (de Rotte, jan 2013), 1,1 µg/l (Hallum, juni 2011) en 4,4 µg/l (Passageule bij Biervliet, april 2012) (tabel 3.2). Daarmee lijkt bifenox geen gewasbeschermingsmiddel cq. nieuwe prioritaire stof die voor Nederland als geheel een belangrijke rol speelt. Overigens moet hierbij worden aangetekend dat er voor de bifenox-concentraties in rijkswater geen recente gegevens voorhanden zijn. Alleen uit 2007 zijn 16 metingen op 4 rijkswater locaties bekend (zie tabel 3.2), die in alle gevallen aangaven dat de concentratie kleiner was dan de rapportagegrens van 0,03 µg/l.

Een betrouwbare toetsing van de normen is voor bifenox echter niet mogelijk. De rapportagegrenzen van de verschillende laboratoria variëren iets maar liggen vrijwel allemaal tussen de 0,01 en 0,05 µg/l, terwijl de JG-MKN 0,012 µg/l bedraagt (en voor 'overig oppervlaktewater' nog een factor 10 lager!). De Europese QA/QC richtlijn stelt dat een lidstaat minimaal 1/3 * norm als rapportagegrens dient te hebben. Daarmee zou de rapportagegrens eigenlijk 0,3 * 0,012 = 0,0036 µg/l = 3,6 ng/l moeten bedragen. Dit ligt een factor 3 onder de momenteel gehanteerde laagste rapportagegrens en behoeft daarmee aandacht. In het EU-EQS risicodossier is opgenomen dat bifenox sterk aan sediment kan binden en dat de stof een potentie tot bioconcentratie heeft, alhoewel de logKoc waarde met 3,85 (2,7 - 4,4) ook weer niet heel erg hoog is. Dit kan betekenen dat men met analyses in zwevende stof of passive samplers de kans op het aantreffen van bifenox kan vergroten; een formele normtoetsing is dan echter nog steeds niet mogelijk.

Tabel 3.2 Monitoringsresultaten van bifenox (µg/l).
JG-MKN$_{zoet}$=0,012 µg/l; MAC-MKN$_{zoet}$=0,04 µg/l; JG-MKN$_{zout}$=0,0012 µg/l; MAC-MKN$_{zout}$=0,004 µg/l

			Huidig onderzoek		
	RG	n	n>RG %	Mediaan (µg/l)	Range (µg/l)
Rijkswateren (2007)					
Rivieren	0,03	8	0	<0,03	<0,03
Meren		0			
Kanalen	0,03	4	0	<0,03	<0,03
Kust, overgang	0,03	4	0	<0,03	<0,03
Regionale wateren					
GS, RW, RIJ, SS, VV, VS, ZZ	0,01	936	<1	<0,01	<0,01-4,4
SR, DE, RY, SK, BD, RI	0,02	518	<1	<0,02	<0,02-0,19
WF	0,03	938	<1	<0,03	<0,03-1,1
HA, NZ	0,05	6	0	<0,05	<0,05

RG=rapportagegrens
HA Hunze en Aas; NZ Noorderzijlvest; BD Brabantse Delta; SR Stichtse Rijnlanden; DE Delfland; RY Rijnland; RI Rivierenland; RIJ Rijn en IJssel; RW Reest en Wieden; SK Schieland en Krimpenerwaard; SS Scheldestromen; WF Fryslân; GS Groot Salland; VS Vechtstromen; VV Vallei en Veluwe; ZZ Zuiderzeeland

Als men de beschikbare resultaten met de JG-MKN of MAC-MKN vergelijkt, dan worden zowel overschrijdingen van de JG-MKN als van de MAC-MKN geconstateerd. Dit geldt voor alle drie bovengenoemde locaties met een duidelijk meetbare bifenox concentratie. Overigens is de toetsing aan het JG-MKN formeel alleen voor Hallum geldig omdat hier maandelijkse metingen voor beschikbaar zijn. In de andere twee gevallen zijn 4 metingen in dat jaar

uitgevoerd. De toetsing aan de MAC-MKN is wel geldig en zou bij een volledige meetreeks alleen hoger kunnen uitvallen. Dit beeld komt overigens overeen met de gegevens in de bestrijdingsmiddelenatlas, waarin ook slechts enkele overschrijdingen van de normwaarde zijn vermeld.

Conclusies en aanbevelingen Bifenox

- In minder dan 1% van alle 2398 beschikbare analyseresultaten is een meetbare concentratie bifenox vastgesteld. In drie van deze metingen is een duidelijk verhoogde concentratie vastgesteld (0,19 – 4,4 µg/l). In nog eens 5 metingen is een bifenox concentratie gerapporteerd die op of ten hoogste 2* de rapportagegrens is en daarmee een lagere betrouwbaarheid kent.
- De JG-MKN en MAC-MKN liggen met een waarde van 0,012 en 0,04 µg/l beiden rond de momenteel gerealiseerde rapportagegrenzen (0,01 – 0,05 µg/l). Een meetbare bifenox concentratie leidt daarmee al snel tot een overschrijding van een van beide normen (meestal de MAC). In feite moet men echter concluderen dat, afgezien van die enkele, duidelijk verhoogde, bifenox concentratie een betrouwbare toetsing niet mogelijk is.
- Voor de regionale wateren kan geconcludeerd worden dat een grootschalige monitoring voor bifenox niet erg effectief is gezien de relatief hoge rapportagegrens (voor rijkswater zijn er geen gegevens), terwijl de aangetroffen overschrijdingen van de MAC-MKN ook aangeven dat monitoring verplicht kan zijn (afh. van de vraag of de locatie een KRW-waterlichaam is of niet). Voor de niet-KRW waterlichamen wordt daarom een afstemming met het meetnet gewasbeschermingsmiddelen aanbevolen. Net zoals aclonifen is bifenox in het landelijk meetnet GBM (De Weert et al., 2014) wel genoemd als toegepaste stof in de akkerbouw maar is deze niet opgenomen in de 20 geselecteerde probleemstoffen die vereist zijn om te monitoren.
- Uitgebreide monitoring wordt echter pas echt zinvol als de rapportagegrenzen verder zijn verlaagd. Daarmee wordt ook de kans op het aantreffen van een normoverschrijding groter. Simultaan onderzoek naar een mogelijke verlaging van de rapportagegrens wordt daarom aanbevolen. Ook kunnen metingen in andere matrices (sediment, passive samplers, zwevende stof) wellicht de trefkans op bifenox vergroten zodat meer inzicht ontstaat in eventuele regionale verschillen. Een formele normtoetsing is daarmee nog niet gerealiseerd.

3.1.3 CYBUTRYNE (IRGAROL)

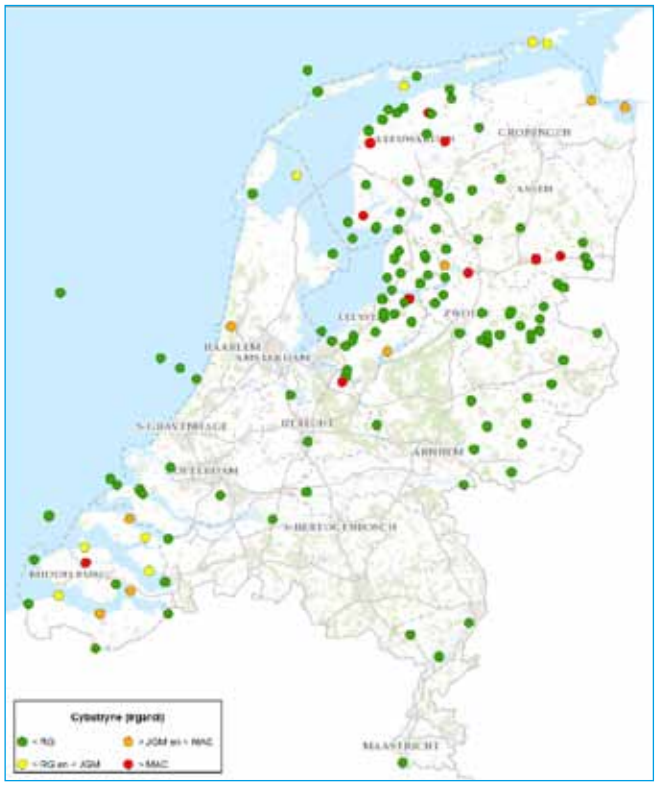
Cybutryne, beter bekend onder de handelsnaam Irgarol, is een biocide, een bestrijdingsmiddel dat niet in de landbouw gebruik wordt. Het remt de fotosynthese van algen en (water) planten via een effect op het fotosysteem II in de chloroplasten.
Sinds het verbod op het gebruik van TBT als aangroeiwerend middel op (zee)schepen, worden alternatieve middelen gebruikt. Irgarol is zo'n alternatief. Dit middel bestrijdt echter alleen de aangroei van algen. Om ook andere organismen zoals zeepokken of mosselen te weren, worden aan Irgarol-bevattende verf ook andere stoffen als koper toegevoegd. 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.

Normen

Voor Irgarol zijn de officiële waterkwaliteitsnormen vastgelegd in de EU richtlijn 2013/39 (EU, 2013). Voor zowel zoet als overig oppervlaktewater is de JG-MKN 0,0025 µg/l en de MAC-MKN 0,016 µg/l. Deze normen zijn gebaseerd op een statistische evaluatie van acute toxiciteitsgegevens voor 34 verschillende soorten primaire producenten (algen en macrofyten) en chronische toxiciteitsgegevens voor 12 soorten. Uit deze evaluatie bleek dat er geen significant verschil is in de gevoeligheid van zoetwater en mariene soorten. De normen zijn daarom aan elkaar gelijk gesteld.

Resultaten

Irgarol is op 150 locaties geanalyseerd, waarbij tussen 2011 en voorjaar 2014 in totaal 1230 metingen zijn uitgevoerd. In 136 monsters is irgarol in een meetbare concentratie aangetroffen. Dit is 11% van het totaal aantal metingen. Vanwege het gebruik in aangroeiwerende verf heeft Rijkswaterstaat zijn meetinspanning vooral gericht op de overgangs- en kustwateren, maar ook in regionale wateren is een uitvoerige set meetgegevens beschikbaar.



Figuur 3.3 Geografische ligging van de locaties waar **irgarol** is geanalyseerd inclusief een vergelijking van de maximale concentratie per locatie met geldende normen.

NB. Het betreft hier een illustratie van de vraag of de maximale concentraties een rapportagegrens of normwaarde al dan niet overschrijden. Het is geen formele normtoetsing.

RG = rapportagegrens

●	< RG	
●	> RG en < JGM	JGM_{zoet} = 0,0025 µg/l
●	> JGM en < MAC	MAC_{zoet} = 0,016 µg/l
●	> MAC	

Van de 136 monsters waarin irgarol is aangetroffen zijn er 86 (63%) afkomstig uit kust- en overgangswater, zoals de Eemsdollard, Waddenzee en Ooster- en Westerschelde. Daarnaast zijn er nog eens 26 (19%) afkomstig uit de Grevelingen en het Veerse meer (beide watertype M32; grote brakke tot zoute meren). De andere 24 monsters zijn afkomstig uit regionale wateren. De hoogste concentraties zijn vastgesteld in het Veerse Meer, Grevelingen, Westerschelde en Eems-Dollard, terwijl de irgarol concentraties op de locaties uit de kust eigenlijk altijd onder de rapportagegrens liggen. De Oosterschelde en Waddenzee liggen hier tussenin. Uit deze regionale verschillen komt het gebruik van irgarol in aangroeiwerende verf duidelijk naar voren.

Van de 24 meetbare irgarol concentraties uit regionale wateren liggen er 14 op de rapportagegrens en de andere 10 tot maximaal 3* er boven. De absolute concentraties zijn soms weliswaar opvallend hoog (bijv. 0,14 µg/l in juni 2013 in de Dokkumer Ee), maar tegelijkertijd is ook deze concentratie minder dan drie keer de rapportagegrens (die bij het Wetterskip op 0,05 µg/l ligt). Hierdoor is de betrouwbaarheid verlaagd.

Tabel 3.3 Monitoringsresultaten van irgarol (µg/l).
JG-MKN$_{zoet}$=0,0025 µg/l; MAC-MKN$_{zoet}$=0,016 µg/l; JG-MKN$_{zout}$=0,0025 µg/l; MAC-MKN$_{zout}$=0,016 µg/l

			Huidig onderzoek		
	RG	n	n>RG %	Mediaan (µg/l)	Range (µg/l)
Rijkswateren					
Rivieren	0,005	16	0	<0,005	<0,005
Meren	0,001[1)]	40	65	<0,005	0,002-0,033
Kanalen	0,005	12	17	<0,005	<0,005-0,010
Kust, overgang	0,001[1)]	274	31	<0,001	<0,001-0,004
Regionale wateren					
GS, RW, RIJ, VV, VS, ZZ	0,01	528	2	<0,01	<0,01-0,03
SS, WF	0,05	360	3	<0,05	<0,05-0,14

RG=rapportagegrens
RIJ Rijn en IJssel; RW Reest en Wieden; SS Scheldestromen; WF Fryslân; GS Groot Salland; VS Vechtstromen; VV Vallei en Veluwe; ZZ Zuiderzeeland
[1)] rapportagegrens is in 2011 0,001 µg/l en in 2013 0,005 µg/l

De rapportagegrens van irgarol ligt bij Rijkswaterstaat op de 0,001 (2011) en 0,005 µg/l (2013), terwijl de regionale waterschappen een rapportagegrens van 0,01 - 0,05 µg/l hanteren. Aangezien de JG-MKN op 0,0025 en de MAC-MKN op 0,016 µg/l ligt, moet men concluderen dat alleen de Rijkswaterstaat metingen in 2011 de gewenste nauwkeurigheid hadden. Waarom deze rapportagegrens in 2013 is verhoogd is onbekend. In de toekomst zou de aandacht zich daarom moeten richten op het realiseren van een rapportagegrens van 0,001 µg/l.

Voor de regionale wateren betekent dit dat er weliswaar overschrijdingen van de JG-MKN en MAC-MKN zijn vastgesteld, maar dat de betrouwbaarheid van deze overschrijdingen laag is. Een enkele vaststelling van één concentratie op de rapportagegrens van 0,01 µg/l levert met 11* een waarde onder deze rapportagegrens toch een jaargemiddelde concentratie van 0,01 + 11*0,01/2 = 0,0054 µg/l op en overschrijdt daarmee de JG-MKN.

Op basis van de Rijkswaterstaat metingen in 2011 zijn er overschrijdingen van de JG-MKN in het Veerse Meer (Soelekerkepolder; gem. 0,016 µg/l), Grevelingen (Dreischor; gem. 0,0041 µg/l), Westerschelde (Hansweert; gem. 0,0034 µg/l), terwijl de concentratie in Terneuzen exact op de JG-MKN ligt. Verder zijn er op het meetpunt in het Veerse meer ook in 5 maanden overschrijdingen van de MAC-MKN vastgesteld (maximale conc = 0,033 µg/l).

Conclusies en aanbevelingen Irgarol

- In 2011 zijn overschrijdingen van de JG-MKN op meerdere locaties in overgangswateren vastgesteld, waaronder Veerse meer, Grevelingen en Westerschelde. Dit illustreert het gebruik van irgarol als middel in aangroeiwerende verf. In het Veerse Meer zijn ook overschrijdingen van de MAC-MKN vastgesteld. Voortzetting van de monitoring in deze overgangswateren is daarmee wenselijk.
- Ook in regionale wateren zijn concentraties vastgesteld die de normwaarde benaderen dan wel overschrijden. In die gevallen is de betrouwbaarheid van deze overschrijding echter beperkt doordat de rapportagegrenzen hoger zijn dan de JG-MKN of (soms) MAC-MKN én alle gerapporteerde concentraties niet meer dan een factor 3 boven deze rapportagegrens

liggen. Voor de regionale waterbeheerders ligt er daarmee een opgave om de rapportagegrenzen te verlagen. Pas dan kan irgarol met de gewenste gevoeligheid gemonitord worden. Met een dergelijke, meer gevoelige monitoring kan ook het bestaande beeld over normoverschrijdingen in regionale wateren wijzigen.
- Rijkswaterstaat heeft als enige in 2011 een rapportagegrens van 0,001 µg/l gehanteerd. Hiermee kan het JG-MKN betrouwbaar getoetst worden. In 2013 hanteerde Rijkswaterstaat een rapportagegrens van 0,005 waardoor een betrouwbare toetsing niet langer mogelijk was.

3.1.4 CYPERMETHRIN

Cypermethrin is een insecticide uit de groep van de synthetische pyrethroïden. Het is een neurotoxisch middel dat aangrijpt op de Na-kanalen in zenuwcellen, waardoor de signaaloverdracht wordt verstoord. Cypermethrin wordt veel in de akkerbouw gebruikt maar wordt ook toegepast in consumentenproducten tegen bijvoorbeeld mieren en kakkerlakken.

Normen

De normen voor cypermethrin zijn vastgelegd in de EU-richtlijn 2013/39. Voor zoetwater is de JG-MKN 8*10-5 µg/l (resp. 0,08 ng/l) en de MAC-MKN 6*10-4 µg/l (resp. 0,6 ng/l), terwijl voor overig oppervlaktewater (brak/zout) een 10* lagere norm geldt (JG-MKN=0,008 en MAC-MKN=0,06 ng/l). Insecten en kreeftachtigen ondervinden de sterkste effecten van cypermethrin en de Europese normen zijn dan ook vooral gebaseerd op de toxiciteit voor deze organismegroepen. Humane risico's via het eten van schelpdieren of vis dan wel via drinkwater spelen pas bij veel hogere concentraties een rol (0,1 - 2,5 µg/l).

Resultaten

Cypermethrin is op 159 locaties geanalyseerd met in totaal 1994 analyses. In geen enkel monster is een meetbare concentratie cypermethrin vastgesteld. Alle metingen betreffen regionale wateren. Van Rijkswaterstaat zijn helaas geen recente analyses beschikbaar, maar alleen 16 analyses uit 2007.

De rapportagegrenzen van de laboratoria variëren veelal tussen de 0,02 en 0,05 µg/l (resp. 20 tot 50 ng/l), terwijl de JG-MKN 0,08 ng/l en de MAC-MKN 0,6 ng/l bedragen. Daarmee liggen de rapportagegrenzen tenminste een factor 30 boven de hoogste norm. De resultaten kunnen daarom niet aan de norm getoetst worden.

Gezien de afwezigheid van cypermethrin concentraties boven de huidige rapportagegrenzen én de momenteel nog te hoge rapportagegrenzen voor de gewenste toetsing, heeft het voortzetten van de huidige monitoring weinig zin. Voor de toekomst zou de aandacht zich óf moeten richten op het verlagen van de rapportagegrenzen óf onderzoek in andere matrices om na te gaan of daarmee de kans op het aantonen van cypermethrin wordt vergroot. In het EU-EQS dossier van cypermethrin is vermeld dat door de lage wateroplosbaarheid (4 ng/l) en hoge logKow-waarde (6,6), cypermethrin sterk aan sediment en zwevende stof kan binden. Analyses in sediment en/of passive samplers kunnen in dat geval wellicht uitkomst bieden.

Figuur 3.4 Geografische ligging van de locaties waar **cypermethrin** is geanalyseerd inclusief een vergelijking van de maximale concentratie per locatie met geldende normen.

NB. Het betreft hier een illustratie van de vraag of de maximale concentraties een rapportagegrens of normwaarde al dan niet overschrijden. Het is geen formele normtoetsing.

RG = rapportagegrens

- < RG
- > RG en < JGM — JGM_{zoet} = 0,08 ng/l
- > JGM en < MAC — MAC_{zoet} = 0,6 ng/l
- > MAC

Tabel 3.4 Monitoringsresultaten van cypermethrin (µg/l).
JG-MKN_{zoet}=0,08 ng/l; MAC-MKN_{zoet}=0,6 ng/l; JG-MKN_{zout}=0,008 ng/l; MAC-MKN_{zout}=0,06 ng/l

			Huidig onderzoek		
	RG	n	n>RG %	Mediaan(µg/l)	Range (µg/l)
Rijkswateren (2007)					
Rivieren	0,05	8	0	<0,05	<0,05
Meren		0			
Kanalen	0,05	4	0	<0,05	<0,05
Kust, overgang	0,05	4	0	<0,05	<0,05
Regionale wateren					
GS, RW, RIJ, VV, VS, ZZ	0,02	612	0	<0,02	<0,02
WF	0,04[1)]	938	0	<0,04	<0,04-<0,05
SS	0,05	436	0	<0,05	<0,05
HA, NZ	0,1	8	0	<0,1	<0,1

RG=rapportagegrens
HA Hunze en Aas; NZ Noorderzijlvest; RIJ Rijn en IJssel; RW Reest en Wieden; SS Scheldestromen; WF Fryslân; GS Groot Salland; VS Vechtstromen; VV Vallei en Veluwe; ZZ Zuiderzeeland
[1)] rapportagegrens is in 2011 0,05 µg/l en in 2012-2013 0,04 µg/l

Conclusies en aanbevelingen Cypermethrin

- In de 1994 metingen op 159 locaties in regionale wateren is cypermethrin nergens in een concentratie boven de rapportagegrens aangetroffen.
- De huidige rapportagegrenzen liggen ten minste een factor 30 boven de hoogste norm (MAC-MKN van 0,6 ng/l).
- Voortzetting van de huidige monitoring is daarmee niet zinvol.
- Mocht in de toekomst een meer nauwkeurige analyse mogelijk zijn, dan wordt aansluiting op de meetnetten voor gewasbeschermingsmiddelen aanbevolen.
- Vanuit de chemische eigenschappen (wateroplosbaarheid en logKow) bieden analyses aan sediment of passive samplers wellicht een alternatieve aanpak om het al dan niet vóórkomen van cypermethrin vast te kunnen stellen.

3.1.5 DICHLOORVOS

Dichloorvos is een insecticide uit de organofosfaatgroep, die de werking van het enzym acetylcholine-esterase remt. Hierdoor hoopt acetylcholine zich op in de synapsen van zenuwcellen, waardoor een goede signaaloverdracht wordt verhinderd. Dichloorvos is sinds 2007 niet meer toegelaten in de Europese unie als werkzame stof in gewasbeschermingsmiddelen (er zijn soms incidentele uitzonderingen zoals het in 2012 lokaal mogen bestrijden van de paprikasnuitkever). Naast de glastuinbouw werd het middel ook toegepast in allerlei andere producten zoals vlooienbanden en vlooienshampoo voor huisdieren of bij de behandeling tegen parasitaire worminfecties bij vogels, honden, vee en mensen.

Normen

In de eerdere planperiode was dichloorvos opgenomen in de lijst met specifiek verontreinigende stoffen. Sinds 2013 (EU-richtlijn 2013/39) is dichloorvos een prioritaire stof. De normstelling is hierbij gelijk gebleven. Voor zoetwater is de JG-MKN 6*10-4 µg/l (resp. 0,6 ng/l) en de MAC-MKN 7*10-4 µg/l (resp. 0,7 ng/l), terwijl voor overig oppervlaktewater (brak/zout) een 10* lagere norm geldt (JG-MKN=0,06 ng/l en MAC-MKN=0,07 ng/l). Deze normen zijn gebaseerd op de ecologische risico's als meest kritische route. Voor de risico's in oppervlaktewater met een drinkwaterfunctie wordt gebruik gemaakt van de meer generieke streefwaarde van 0,1 µg/l.

Resultaten

Dichloorvos is op zeer veel locaties gemeten. In de gebruikte datasets zijn 9592 metingen aanwezig van 693 locaties. In 16 van deze monsters (<0,2%) is een meetbare dichloorvos concentratie vastgesteld. Bij 10 van deze 16 monsters is de gerapporteerde concentratie ten hoogste 2* de rapportagegrens. Deze waarnemingen kennen een lagere betrouwbaarheid (maar overschrijden wel de MAC-MKN). De resterende concentraties variëren tussen de 0,06 - 0,93 µg/l en liggen in het beheergebied van Delfland (4*), Holl. Delta, Roer en Overmaas en Brab. Delta (telkens 1*). Daarnaast is er één waarneming in Rijkswater met een concentraties van 0,18 ng/l gemeten in nov. 2013 en wel 6 km uit de kust bij Goeree. Dit beeld komt goed overeen met de gegevens van de bestrijdingsmiddelen atlas: heel veel locaties maar slechts een enkele keer aangetroffen. Dichloorvos is daarmee geen stof die voor Nederland als geheel een belangrijke rol zal spelen in de waterkwaliteit, alhoewel lokaal normoverschrijdingen zeker kunnen voorkomen.

Tussen de verschillende laboratoria en jaren zijn zeer verschillende rapportagegrenzen gehanteerd, variërend van 0,06 ng/l (RWS in 2013) tot 0,5 µg/l. Aangezien de JG-MKN en MAC-MKN 0,6 en 0,7 ng/l bedragen, betekent dit dat alleen deze laagste rapportagegrens van 0,06 ng/l, zoals Rijkswaterstaat die in 2013 heeft gehanteerd, geschikt is voor norm-toetsing. De waterschappen hanteren rapportagegrenzen tussen de 5 en 500 ng/l, waarmee een betrouw-

bare normtoetsing niet mogelijk is. Althans voor de JG-MKN. De goed meetbare concentraties tussen de 0,06 – 0,93 µg/l (zie hierboven) overschrijden allemaal de MAC-MKN. Ook de eenmalige waarneming van 0,18 ng/l 6 km uit de kust bij Goeree betekent een overschrijding van de MAC-MKN, die voor zoutwater een factor 10 lager ligt (0,07 ng/l). Overigens is het goed om te realiseren dat ook deze overschrijding van de MAC-MKN is gebaseerd op een concentratie die slechts 3* hoger dan de rapportagegrens is.

Figuur 3.5 Geografische ligging van de locaties waar **dichloorvos** is geanalyseerd inclusief een vergelijking van de maximale concentratie per locatie met geldende normen.

NB. Het betreft hier een illustratie van de vraag of de maximale concentraties een rapportagegrens of normwaarde al dan niet overschrijden. Het is geen formele normtoetsing.

RG = rapportagegrens

< RG	
> RG en < JGM	JGM_{zoet} = 0,6 ng/l
> JGM en < MAC	MAC_{zoet} = 0,7 ng/l
> MAC	

Tabel 3.5 Monitoringsresultaten van dichloorvos (µg/l).
JG-MKN$_{zoet}$=0,6 ng/l; MAC-MKN$_{zoet}$=0,7 ng/l; JG-MKN$_{zout}$=0,06 ng/l; MAC-MKN$_{zout}$=0,07 ng/l

		Huidig onderzoek				Watson	
	RG	n	n>RG %	Mediaan(µg/l)	Range (µg/l)	n	Range (µg/l)
Rijkswateren							
Rivieren	0,005	457	<1	<0,005	<0,005-0,009		
Meren	0,005	423	<1	<0,005	<0,005-0,005		
Kanalen	0,005	392	<1	<0,005	<0,005-0,005		
Kust, overgang	0,005	908	<1	<0,01	<0,00006-0,005		
Regionale wateren [1]							
SS	0,005	416	0	<0,005	<0,005		
GS, RW, RIJ, VV, VS, ZZ, WF	0,01	1725	0	<0,01	<0,01		
SR, DE, RY, SK, AM, BD, HD, HA, NZ, PM, RI	0,02	4155	<1	<0,02	<0,001-0,93		
RO	0,05	373	<1	<0,05	<0,005-0,12		
WN, HN	0,5	743	0	<0,5	<0,005-<2,5		
Overig							
Influent						31	< - 0,21
Effluent						210	< - 0,28

RG=rapportagegrens
HA Hunze en Aas; NZ Noorderzijlvest; AM Aa en Maas; BD Brabantse Delta; PM Peel en Maasvallei; RO Roer en Overmaas; SR Stichtse Rijnlanden; DE Delfland; HN Hollands Noorderkwartier; RY Rijnland; RI Rivierenland; RIJ Rijn en IJssel; RW Reest en Wieden; SK Schieland en Krimpenerwaard; SS Scheldestromen; WN Waternet; WF Fryslân; GS Groot Salland; VS Vechtstromen; VV Vallei en Veluwe; ZZ Zuiderzeeland; HD Hollandse Delta
[1] De rapportagegrenzen variëren meestal ook binnen een waterschap (en soms zeer sterk). Waterschappen zijn ingedeeld op basis van de meest frequent gehanteerde rapportagegrens.

Voor dichloorvos is geen specifieke norm voor oppervlaktewater met een drinkwater functie afgeleid en wordt gebruik gemaakt van de generieke streefwaarde van 0,1 µg/l. Deze concentratie wordt een enkele keer in regionaal water overschreden. In Rijkswater ligt de concentratie er ten minste een factor 10 onder. Voor de regionale wateren speelt deze overschrijding waarschijnlijk geen rol omdat het veelal locaties zijn in het regionale meetnet gewasbeschermingsmiddelen en afkomstig uit wateren zonder drinkwaterfunctie.

Voor de monitoring in de komende jaren is het in ieder geval noodzakelijk dat de regionale waterschappen hun analysemethoden op die van Rijkswaterstaat afstemmen. Dit zal de trefkans van dichloorvos in regionaal water naar alle waarschijnlijkheid verhogen. Daarna kan blijken of voortzetting van een dergelijke uitgebreide monitoring van dichloorvos nodig is. Als de trefkans laag blijft, zou men ook kunnen volstaan met een meer gerichte monitoring via het landelijk meetnet gewasbescherming aangevuld met hetgeen minimaal verplicht is vanuit de KRW.

Conclusies en aanbevelingen Dichloorvos

- In minder dan 0,2% van de bijna 10.000 analyseresultaten is een meetbare dichloorvos concentratie vastgesteld. Dichloorvos lijkt daarmee geen stof die voor Nederland als geheel een belangrijke probleemstof vormt. 'Lijkt', omdat een formele normtoetsing in de meeste gevallen niet mogelijk is. Alleen Rijkswaterstaat heeft in 2013 een voldoende gevoelige analysemethode gehanteerd. In alle andere gevallen liggen de rapportagegrenzen (zeer ver) boven de JG-MKN of MAC-MKN.
- Iedere meetbare dichloorvos concentratie leidt daarmee automatisch tot een overschrijding van de MAC-MKN en de JG-MKN. Wel dient men zich te realiseren dat in de helft van deze gevallen de gerapporteerde dichloorvos concentratie maximaal 2* boven de rapportagegrens ligt. In die gevallen zou men er eigenlijk verstandig aan doen om de meting direct te herhalen, om de reproduceerbaarheid vast te stellen.
- De verschillende laboratoria van de waterschappen wordt aanbevolen aansluiting te zoeken bij de analysemethode, waarmee Rijkswaterstaat in 2013 een voldoende lage rapportagegrens heeft kunnen realiseren. Verdere monitoring heeft eigenlijk pas zin als dit gerealiseerd is maar is vervolgens ook nodig om een goed beeld van de werkelijke hoeveelheid normoverschrijdingen te krijgen. Pas daarna kan een meer gefundeerd besluit over verdere monitoring gegeven worden.
- Afstemming met gewasbeschermingsmeetnet is wenselijk.

3.1.6 DICOFOL

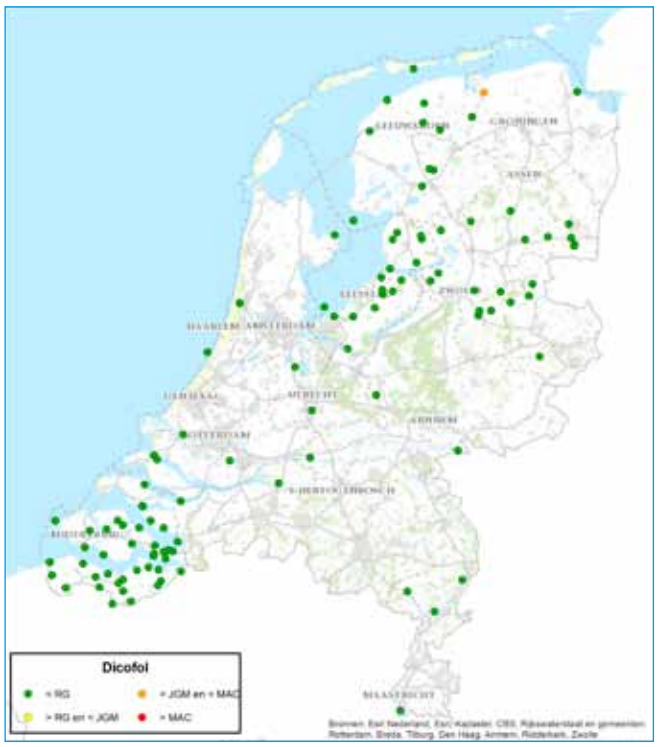
Dicofol was een organochloor bestrijdingsmiddel tegen mijten, dat onder andere werd gebruikt bij de teelt van fruit, groente en sierplanten. Ook is het als biocide gebruikt. Zo werd het op de gevels van gebouwen verspoten. In de EU is het gebruik niet langer toegestaan. De stof is technisch verwant aan DDT en werd industrieel ook uit DDT bereid. Hierdoor komen ook een aantal andere eigenschappen met die van DDT overeen, zoals een hoge potentie voor bioaccumulatie en een slechte afbreekbaarheid in het milieu.

Normen

In de EU-richtlijn 2013/39 zijn JG-MKN waarden voor zoet en overig oppervlaktewater vastgelegd van 1,3 * 10-3 µg/l (cq. 1,3 ng/l) en 3,2 * 10-5 µg/l (cq. 0,032 ng/l) respectievelijk. Uit het achterliggende EQS dossier blijkt dat de producent te weinig (chronische) ecotoxicologische gegevens heeft aangeleverd (mede door het intrekken van de toelating) voor een betrouwbare schatting van de ecologische risico's voor waterorganismen. Daarom konden er geen MAC-MKN waarden worden vastgesteld en zijn de huidige JG-MKN normen gebaseerd op de doorvergiftigingsrisico's voor organismen hogerop in de voedselketen. Ook humane risico's via de consumptie van vis of schelpdieren kunnen een rol spelen maar die risico's zijn net iets lager dan voor toppredatoren in het ecosysteem. Bij het optreden van doorvergiftigingsrisico's leidt de uitgevoerde risicobeoordeling eerst tot een biotanorm (voor dicofol 33 µg/kg versgewicht). Deze waarde wordt vervolgens via vastgestelde accumulatiefactoren teruggerekend naar een norm voor water (in µg/l). Monitoring van concentraties in biota kan daarmee tot een meer betrouwbare toetsing leiden dan analyse van watermonsters.
De risico's voor drinkwater zijn niet specifiek beoordeeld en er wordt aangesloten op het algemene criterium van 0,1 µg/l in oppervlaktewater met een drinkwaterfunctie.

Resultaten

Dicofol is op 107 locaties geanalyseerd, waarbij in totaal 701 metingen zijn verzameld. Deze zijn grotendeels afkomstig uit regionale wateren (92%). Er is slechts één keer een meetbare dicofol concentratie gerapporteerd. Dit betrof een concentratie van 0,01 µg/l in het Reitdiep (WS Noorderzijlvest; okt 2013). Zoals ook bij andere stoffen is opgemerkt, ligt ook deze meting op de rapportagegrens waardoor de betrouwbaarheid van deze analyse beperkt is.



Figuur 3.6 Geografische ligging van de locaties waar **dicofol** is geanalyseerd inclusief een vergelijking van de maximale concentratie per locatie met geldende normen.

NB. Het betreft hier een illustratie van de vraag of de maximale concentraties een rapportagegrens of normwaarde al dan niet overschrijden. Het is geen formele normtoetsing.

RG = rapportagegrens

< RG	
> RG en < JGM	JGM_{zoet} = 1,3 ng/l
> JGM en < MAC	MAC_{zoet} = nvt
> MAC	

De rapportagegrenzen variëren veelal tussen de 5 (Rijkswaterstaat) en 50 ng/l (waterschappen), terwijl de JG-MKN 1,3 ng/l bedraagt (en voor brak en zoutwater 0,032 ng/l). De momenteel uitgevoerde monitoring is daarmee ongeschikt voor de beoogde normtoetsing. De regionale waterschappen doen er verstandig aan om hun analysemethode met behulp van Rijkswaterstaat te optimaliseren, maar ook bij Rijkswaterstaat is er aanvullende aandacht nodig om de rapportagegrenzen verder te verlagen. Als alternatief zou men de monitoring van water-concentraties achterwege kunnen laten en vervangen door monitoring van de biotanorm. Deze norm ligt in de ppb range, waar de JG-MKN nog een factor 1000 lager ligt. Het lijkt daarmee waarschijnlijk dat een toetsing aan de hand van de biotanorm eenvoudiger en meer betrouwbaar kan worden uitgevoerd.

Tabel 3.6 Monitoringsresultaten van dicofol (µg/l).
JG-MKN$_{zoet}$=1,3 ng/l; MAC-MKN$_{zoet}$=nvt; JG-MKN$_{zout}$=0,032 ng/l; MAC-MKN$_{zout}$=nvt

			Huidig onderzoek		
	RG	n	n>RG %	Mediaan (µg/l)	Range (µg/l)
Rijkswateren					
Rivieren	0,005	16	0	<0,005	<0,005
Meren	0,005	14	0	<0,005	<0,005
Kanalen	0,005	12	0	<0,005	<0,005
Kust, overgang	0,005	14	0	<0,005	<0,005
Regionale wateren					
GS, RW, NZ, SS, VV, VS, ZZ, WF	0,05	645	<1	<0,05	<0,01 - 0,01

RG=rapportagegrens
NZ Noorderzijlvest; RW Reest en Wieden; SS Scheldestromen; WF Fryslân; GS Groot Salland; VS Vechtstromen; VV Vallei en Veluwe; ZZ Zuiderzeeland

Conclusies en aanbevelingen Dicofol

- In slechts één van de 701 beschikbare analyses is dicofol meetbaar aangetroffen, maar ook die ene analyse is niet volledig betrouwbaar omdat het een concentratie op de rapportagegrens betreft.
- De rapportagegrenzen liggen echter ten minste een factor 3 boven de JG-MKN (en voor brak en zoutwater ten minste een factor 150). Normtoetsing is daarmee niet mogelijk en voortzetting van de huidige monitoring is niet zinvol.
- Waar mogelijk zouden de rapportagegrenzen verder verlaagd moeten worden en de laboratoria van de regionale waterbeheerders wordt geadviseerd hun methode met de hulp van Rijkswaterstaat te optimaliseren.
- Als alternatief zou men de huidige monitoring met concentraties in oppervlaktewater kunnen vervangen door de opgestelde biotanorm. Deze ligt in de ppb range, terwijl de JG-MKN een factor 1000 lager ligt en kan daardoor waarschijnlijk met een hogere betrouwbaarheid geanalyseerd worden.

3.1.7 DIOXINEN

Een van de bekendste dioxine-verontreinigingen in Nederlands oppervlaktewater betreft de omgeving van de Jan van Riebeeckhaven in het Noordzeekanaal, waar door dioxine-houdende lozingen in de jaren zestig en zeventig door Philips Duphar en de explosie in 1963 bij dat bedrijf een specifieke verontreinigingssituatie is ontstaan (Postma et al., 2013). In dit gebied wordt de biotanorm in Paling zeer regelmatig overschreden. Dergelijke overschrijdingen zijn echter ook op andere plaatsen, zoals het benedenrivierengebied (van den Heuvel-Greve et al., 2009), vastgesteld en vormden een van de redenen waarom in sommige gebieden de commerciële Paling-vangst is verboden (Van Leeuwen et al., 2013).

Normen

De groep van dioxines neemt een aparte positie in aangezien dit de enige prioritaire stof (groep van stoffen) is waar geen JG-MKN of MAC-MKN normen voor zijn afgeleid maar alleen een biotanorm. De norm is gebaseerd op de zogenaamde TEQ-waarde van de som aan dioxines (PCDD) en stoffen met een dioxine-achtige werking namelijk de dibenzofuranen (PCDF)

en een aantal non- en mono-ortho PCB's. Dergelijke analyses omvatten de bepaling van 7 dioxines, 10 dibenzofuranen en 12 PCB's en worden getoetst aan de biotanorm van 6,5 ng TEQ/kg vers gewicht[6]. Deze norm is gebaseerd op de humane risico's bij de consumptie van vis of schelpdieren en wordt primair getoetst aan de gehalten in vis.

Binnen de kaders van dit onderzoek zijn er door de waterschappen Hunze en Aas en Noorderzijlvest analyseresultaten aangeleverd voor verschillende dioxinen, variërend van 5 tot 17 verschillende stoffen cq. congeneren per analyse. Beide waterschappen hebben 2 locaties op 2 tot 3 tijdstippen onderzocht. Op 3 locaties zijn meetbare gehalten aangetroffen in een range van 0,0052 tot 0,94 ng/l. Toetsing van deze analyses is echter niet mogelijk aangezien er geen norm voor concentraties in oppervlaktewater is opgesteld.

Conclusies en aanbevelingen Dioxines

- Voor dioxines is geen norm in water afgeleid maar geldt alleen een biotanorm. Gegevens uit de monitoring zoals die door Imares wordt uitgevoerd zijn niet in het onderzoek betrokken, maar uit de literatuur is bekend dat deze biotanorm op meerdere locaties wordt overschreden.
- Formele toetsing van deze groep van stoffen is daarom alleen mogelijk als er gehalten in biota (vis) worden vastgelegd. Analyses aan andere matrices, zoals passive samplers, kan hierbij ondersteuning bieden, maar toekomstig onderzoek zal nog moeten uitwijzen of deze techniek gebruikt kan worden om de norm-toetsing te laten plaatsvinden met eenzelfde mate van gevoeligheid en betrouwbaarheid, zoals dat door de EU wordt geëist.

3.1.8 HEPTACHLOOR

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 echter biologisch actiever is dan de moederverbinding. Ook heptachloorepoxide zal in de voedselketen bioaccumuleren. Het insecticide werd onder andere gebruikt voor de bestrijding van maden van de wortelvlieg, die veel schade in peen kunnen veroorzaken.

Normen

Aangezien het afbraakproduct heptachloorepoxide biologisch actiever is dan heptachloor zelf, heeft men in de Europese normstelling besloten om de norm op te stellen voor én te toetsen aan de gesommeerde concentraties van heptachloor en (cis+trans)heptachloorepoxide. Dit is mede relevant omdat in milieumonsters heptachloorepoxide 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 van 0,0000002 en 0,00000001 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 zijn 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

[6] Som-TEQ: de mate van giftigheid (toxiciteit) van de verschillende dioxines, dibenzofuranen en dioxine-achtige PCBs uitgedrukt in nanogram per kilogram (= ppt). Deze toxische equivalenten (TEQ) worden berekend door de toxiciteit van de stof met die van de meest giftige dioxine 2,3,7,8 TCDD te vergelijken.

functie is geen specifieke risiconorm afgeleid, maar deze zal hoger liggen dan de huidige JG-MKN waarmee het JG-MKN voldoende beschermend is.

Resultaten

De concentraties van heptachloor en heptachloorepoxide zijn in de afgelopen jaren veelvuldig in het Nederlandse oppervlaktewater gemeten. Dit heeft onder meer te maken met het feit dat beide stoffen in de voorafgaande planperiode als specifiek verontreinigende stof zijn aangemerkt en daarom in veel meetprogramma's meegenomen zijn. Overigens werd toen getoetst aan de oude MTR-waarde van 0,5 ng/l, die met het afronden van de Europese normstelling dus een factor 1000 is verlaagd.

Vanaf 2011 zijn de concentraties van heptachloor en heptachloorepoxide in 4355 monsters afkomstig van 343 locaties geanalyseerd. In 58 hiervan (±1%) werd een meetbare concentratie van cis-heptachloorepoxide (50 keer), trans-heptachloorepoxide (6 keer) of heptachloor (2 keer) vastgesteld. Overigens werd in geen enkel monster meer dan één van deze drie stoffen simultaan aangetroffen.

Figuur 3.7 Geografische ligging van de locaties waar **heptachloor** en **heptachloorepoxide** zijn geanalyseerd inclusief een vergelijking van de maximale concentratie per locatie met geldende normen.

NB. Het betreft hier een illustratie van de vraag of de maximale concentraties een rapportagegrens of normwaarde al dan niet overschrijden. Het is geen formele normtoetsing.

RG = rapportagegrens

< RG	
> RG en < JGM	JGM_{zoet} = 0,2 pg/l
> JGM en < MAC	MAC_{zoet} = 0,3 ng/l
> MAC	

Het merendeel van deze waarnemingen is afkomstig uit rijkswater, waarbij vooral op valt dat de locaties Sas van Gent en Schaar van Ouden doel een hoge frequentie hebben met allebei in 11 van de 13 monsters uit 2013 een meetbare concentratie cis-heptachloorepoxide. In totaal zijn er 9 meetbare concentraties in regionale wateren vastgesteld. Deze lagen allen op de rapportagegrens of er maximaal een factor 2 boven.

De 48 meetbare cis-heptachloorepoxide uit rijkswater zijn allemaal in 2013 vastgesteld (de rapportagegrens was in 2013 een factor 20 lager dan in 2011: 0,05 versus 1 ng/l) en liggen maximaal een factor 3,5 boven de rapportagegrens.

De laagste rapportagegrens van 0,05 ng/l, zoals Rijkswaterstaat die in 2013 heeft gehanteerd, ligt nog steeds een factor 250 (zoet) of 5000 (brak en zoutwater) boven de vastgestelde JG-MKN. Een betrouwbare toetsing van de JG-MKN is daarmee niet mogelijk, maar voor locaties als Sas van Gent en Schaar van Ouden doel mag men, gezien de frequentie waarmee de stoffen werden aangetroffen, aannemen dat er een overschrijding van het JG-MKN plaatsvindt. De hoogst gerapporteerde concentraties (zoet: oplopend tot 10 ng/l; zout: oplopend tot 0,18 ng/l) overschrijden ook de MAC-MKN, waarbij wederom moet worden opgemerkt dat de maximale concentratie in zoet oppervlaktewater van 10 ng/l (heptachloorepoxide in de Jispersluissloot; HHNK) en die in zoutwater (0,18 ng/l; Schaar van Ouden doel) op dan wel slechts een factor 3,5 boven de rapportagegrens liggen.

Al met al kan geconcludeerd worden dat de gehanteerde rapportagegrens een belangrijke rol speelt in het al dan niet kunnen aantonen van heptachloorepoxide en dat deze manier van monitoring niet voldoet aan de Europese QA/QC eis dat de rapportagegrens maximaal 1/3 van de norm mag bedragen. Met een norm van 0,2 pg/l of zelfs 0,01 pg/l (brak en zout) moet men zich afvragen of dit überhaupt haalbaar is. Het alternatief (toetsen aan de biotanorm) kan analytisch een meer betrouwbare toetsing opleveren. Met een normwaarde van 6,7 ng/kg ligt deze norm een factor 30000 hoger dan de JG-norm van 0,2 pg/l.

Tabel 3.7 Monitoringsresultaten van de som van heptachloor + heptachloorepoxide (ng/l), die tevens vergeleken worden met ranges uit de Watson-database.
JG-MKN$_{zoet}$=0,2 pg/l; MAC-MKN$_{zoet}$=0,3 ng/l; JG-MKN$_{zout}$=0,01 pg/l; MAC-MKN$_{zout}$=0,03 ng/l

		Huidig onderzoek				Watson	
	RG	n	n>RG %	Mediaan(µg/l)	Range (µg/l)	n	Range (µg/l)
Rijkswateren							
Rivieren	0,05[1)]	240	3	<0,05	<0,05-0,14		
Meren	0,05[1)]	208	5	<0,05	<0,05-0,10		
Kanalen	0,05[1)]	256	5	<0,05	<0,05-0,16		
Kust, overgang	0,05[1)]	397	4	<0,05	<0,05-0,18		
Regionale wateren							
WF	0,5	477	1	<1	<0,5-1,9		
HA, NZ, RO	1	162	0	<1	<1-<10		
SR, RY, SK, AM, RI	5	270	<1	<5	<5-8[2)]		
BD	6	120	0	<6	<5-<20		
RIJ, VS	7	721	0	<9	<4-<20		
WN, HN, DE, GS, HD, RW, VV, ZZ	10	1149	<1	<10	<1-10[2)]		
SS	50	355	0	<50	<30-<100		
Overig							
Influent						29	< det
Effluent						400	<det-10,6

RG=rapportagegrens
HA Hunze en Aas; NZ Noorderzijlvest; AM Aa en Maas; BD Brabantse Delta; RO Roer en Overmaas; SR Stichtse Rijnlanden; DE Delfland; HN Hollands Noorderkwartier; RY Rijnland; RI Rivierenland; RIJ Rijn en IJssel; RW Reest en Wieden; SK Schieland en Krimpenerwaard; SS Scheldestromen; WN Waternet; WF Fryslân; GS Groot Salland; VS Vechtstromen; VV Vallei en Veluwe; ZZ Zuiderzeeland

[1)] in 2011 was de rapportagegrens 1,0 ng/l

[2)] er zijn relatief veel metingen uitgevoerd met een hogere rapportagegrens van 10-40 ng/l (ook verschillend tussen heptachloor en -epoxide), maar de monsters zijn voor het overzicht toch per waterschap geclusterd.

Conclusies en aanbevelingen Heptachloor en heptachloorepoxide

- In ±1% van de 4355 uitgevoerde metingen is een meetbare heptachloor dan wel heptachloorepoxide concentratie vastgesteld (de norm betreft de som van beide). In 84% van deze gevallen betreft het rijkswater. Dit heeft enerzijds te maken met het feit dat heptachloorepoxide op sommige locaties frequent wordt vastgesteld (zoals Sas van Gent en Schaar van Ouden doel) en anderzijds met het feit dat door Rijkswaterstaat alle analyses in 2013 met een rapportagegrens van 0,05 ng/l zijn uitgevoerd, terwijl veel van de laboratoria van regionale waterschappen met een rapportagegrens van 0,5 - 10 ng/l hebben gewerkt.
- Zelfs deze rapportagegrens van 0,05 ng/l ligt echter nog steeds een factor 250 (zoet) dan wel 5000 (brak en zout) boven de JG-MKN. Zelfs een éénmalige vaststelling van heptachloor of heptachloorepoxide op de rapportagegrens leidt daarmee automatisch tot een overschrijding van het JG-MKN. Ook zijn er overschrijdingen van de MAC-MKN vastgesteld, terwijl de betreffende concentratie op de gehanteerde rapportagegrens ligt. Een betrouwbare normtoetsing is daarmee niet mogelijk.

- Voor een betrouwbare toetsing van de normen zouden de rapportagegrenzen aanzienlijk verlaagd moeten worden. Zo ligt de laagste rapportagegrens van 0,05 ng/l (van RWS in 2013) nog steeds een factor 250 (zoet) of 5000 (brak en zoutwater) boven de vastgestelde JG-MKN. In feite mag echter verwacht worden dat deze nauwkeurigheid niet op korte termijn is te realiseren. Het gebruik van alternatieve matrices (zwevende stof of passive samplers) zou een bijdrage kunnen leveren aan het betrouwbaar aantonen van de aanwezigheid van beide stoffen. Logischer is het echter om de huidige monitoring met concentraties in oppervlaktewater te vervangen door een toetsing aan de opgestelde biotanorm. Deze ligt in de ng/kg range, waar de JG-MKN een factor 30000 lager ligt en kan daardoor waarschijnlijk met een hogere betrouwbaarheid geanalyseerd worden.

3.1.9 HEXABROOMCYCLODODECAAN (HBCD)

Hexabroomcyclododecaan (HBCD; ook wel als HBCDD afgekort) is een gebromeerde koolwaterstof, die vrijwel uitsluitend wordt gebruikt als vlamvertragend additief in kunststof, met name polystyreen. Het grootste aandeel van de productie gaat naar polystyreen-hardschuim bestemd voor warmte-isolatie van gebouwen. Een klein deel is bestemd voor polystyreen in behuizingen van elektrische en elektronische apparatuur. Het gehalte aan HBCD in deze kunststoffen kan tot enkele gewichtsprocenten oplopen. HBCD wordt ook gebruikt in brandwerende lagen, die op textiel worden aangebracht. De stof is persistent, moeilijk biologisch afbreekbaar, slecht oplosbaar in water en sterk bioaccumulerend, vooral in vet. HBCD wordt vooral aangetroffen in organismen hogerop in de voedselketen, zoals dolfijnen, zeehonden, ijsberen en zeevogels.

Normen

In de EU-richtlijn 2013/39 zijn voor zowel zoet als overig oppervlaktewater JG-MKN en MAC-MKN waarden vastgelegd. Deze zijn 0,0016 en 0,5 µg/l (JG en MAC-MKN voor zoetwater) respectievelijk 0,0008 en 0,05 µg/l (JG- en MAC-MKN voor overig water). Daarnaast is er een biotanorm van 167 µg/kg vers gewicht vastgelegd. Zoals hierboven is toegelicht is HBCD een sterk bioaccumulerende stof. Doorvergiftiging naar organismen hogerop in de voedselketen is dan ook veruit het meest gevoelige eindpunt in de risicobeoordeling en vormt de basis voor de biotanorm en de daarvan afgeleide JG-MKN waarden. Overigens wordt er in het Europese EQS-dossier direct bij vermeld dat de genoemde JG-MKN waarden van 0,0016 en 0,0008 µg/l voor zoet resp. overig oppervlaktewater als range gezien moeten worden door onzekerheden in de parameters waarmee de biotanorm in een waterconcentratie is terug gerekend. Normtoetsing aan de hand van de biotanorm is daarmee betrouwbaarder. De MAC-MKN waarden zijn uitsluitend gebaseerd op het beschermen van de pelagische gemeenschap en liggen daarom ordegroottes hoger dan de JG-MKN.

Resultaten

Monitoringresultaten van HBCD in water zijn slechts zeer beperkt beschikbaar en betreffen 6 locaties met in totaal 13 metingen. Deze analyses zijn uitgevoerd door de waterschap Noorderzijlvest, Hunze en Aa's en Scheldestromen. Van Rijkswaterstaat of andere waterschappen zijn geen gegevens voor oppervlaktewater beschikbaar.
Van deze 13 metingen ligt er één boven de rapportagegrens: een waarde van 0,28 µg/l bij het gemaal van Cadzand in aug 2013. De rapportagegrens die waterschap Scheldestromen hanteert is 0,1 µg/l, dus deze concentratie bij Cadzand ligt minder dan een factor 3 boven de rapportagegrens.

De rapportagegrenzen van 0,01 en 0,1 µg/l liggen beiden ten minste een factor 5 boven de JG-MKN, waardoor een betrouwbare normtoetsing niet mogelijk is. Een verdere verlaging van de rapportagegrenzen is daarom noodzakelijk. Vanuit de milieuchemische eigenschappen

van deze stof is het echter logischer om te overwegen om de huidige monitoring aan de hand van concentraties in water te vervangen door de (meer betrouwbare) monitoring van gehalten in biota. Zo heeft Rijkswaterstaat in 2000 op 2 locaties onderzoek gedaan naar de HBCD gehalten in de mossel Mytilus edulis. Dit betrof de Bocht van Watum (Eems Dollard) en Hoedekenskerke (Westerschelde). Hierbij varieerden de gehalten tussen de <0,03- 0,17 µg/kg vers gewicht (Bocht van Watum) en 1,6 - 9,2 µg/kg vers (Hoedekenskerke), die daarmee ruim aan de biotanorm van 167 µg/kg voldoen. In de wetenschappelijke literatuur zijn meer gegevens over gehalten in biota aanwezig. Zo heeft Van Leeuwen (2009) onderzoek gedaan naar HBCD in mosselen, garnalen en vis. Voor de meeste soorten varieerden de gehalten van <0,1 - 7,3 µg/kg en voldeden daarmee aan de biotanorm. Alleen in Paling waren de gehalten (veel) hoger (van <0,1 - 230 µg/kg), waarmee de hoogste gehalten de biotanorm overschrijden. Dit betrof de Waal bij Tiel en de Nieuwe Merwede. Er is echter geen uitgebreide literatuurstudie uitgevoerd.

RG = rapportagegrens

< RG	
> RG en < JGM	JGM_{zoet} = 0,0016 µg/l
> JGM en < MAC	MAC_{zoet} = 0,5 µg/l
> MAC	

Figuur 3.8 Geografische ligging van de locaties waar **HBCD** is geanalyseerd inclusief een vergelijking van de maximale concentratie per locatie met geldende normen.

NB. Het betreft hier een illustratie van de vraag of de maximale concentraties een rapportagegrens of normwaarde al dan niet overschrijden. Het is geen formele normtoetsing.

Tabel 3.8 Monitoringsresultaten van hexabroomcyclododecaan (HBCD) (µg/l), die tevens vergeleken worden met ranges uit de Watson-database.
JG-MKN$_{zoet}$=0,0016 µg/l; MAC-MKN$_{zoet}$=0,5 µg/l; JG-MKN$_{zout}$=0,0008 µg/l; MAC-MKN$_{zout}$=0,05 µg/l

		Huidig onderzoek				Watson	
	RG	n	n>RG %	Mediaan(µg/l)	Range (µg/l)	n	Range (µg/l)
Rijkswateren							
Rivieren		0					
Meren		0					
Kanalen		0					
Kust, overgang		0					
Regionale wateren							
HA, NZ	0,01	7	0	<0,01	<0,01		
SS	0,1	6	17	<0,1	<0,1-0,28		
Overig							
Influent						5	0,00001-0,03
Effluent						27	9,5*10-^{7}-0,003

RG=rapportagegrens
HA Hunze en Aas; SS Scheldestromen; NZ Noorderzijlvest

Conclusies en aanbevelingen HBCD

- In één van de 13 beschikbare analyses is HBCD meetbaar aangetroffen.
- De rapportagegrenzen liggen ten minste een factor 5 boven de JG-MKN (en voor brak en zoutwater ten minste een factor 10; gegevens van Rijkswaterstaat ontbreken). Betrouwbare normtoetsing is daarmee niet mogelijk, waardoor de huidige monitoring in water weinig zinvol is.
- Waar mogelijk zouden de rapportagegrenzen verder verlaagd moeten worden. Vanuit de milieuchemische eigenschappen van deze stof is het echter logischer om te overwegen om de huidige monitoring aan de hand van concentraties in water te vervangen door de (meer betrouwbare) monitoring van gehalten in biota.
  Deze biotanorm ligt in de ppb range, terwijl de norm voor oppervlaktewater een factor 1000 lager ligt. Daarnaast wordt in het EU-risicodossier ook aangegeven dat de JG-MKN waarden als 'range' gezien moeten worden, omdat de parameters waarmee deze zijn berekend uit de biotanorm ook onzekerheden kennen.

3.1.10 PFOS

Perfluoroctaansulfanaat (PFOS) kent diverse toepassingen, zoals het gebruik als 'surfactant' in schuimvormende blusmiddelen. PFOS verlaagt de oppervlaktespanning van het bluswater en blusschuim, waardoor dit zich sneller over brandbare vloeistoffen kan verspreiden. Ook tapijten en de bekleding van meubels en auto's worden met PFOS behandeld om zo de resistentie tegen vuil, water en olie te verhogen. De papierindustrie past PFOS toe op allerlei papier, karton en producten zoals wegwerpborden en voedingsverpakkingen, wederom om deze een hogere resistentie tegen vuil, vet en water te geven.

Normen

De normen van PFOS zijn in de Europese richtlijn 2013/39 vastgelegd en beschreven in het EU-EQS dossier. Uit deze risicobeoordeling blijkt dat de humane risico's bij de consumptie van vis en schelpdieren groter zijn dan de ecologische risico's. Om deze humane consumptie

te beschermen is een biotanorm van 9,1 µg/kg vers gewicht afgeleid. Met behulp van een bioconcentratie factor zijn hiermee vervolgens de JG-MKN van 0,00065 en 0,00013 µg/l (resp. 0,65 en 0,13 ng/l) voor zoet en overig oppervlaktewater afgeleid. Omdat de MAC-MKN alleen op de ecologische risico's bij een acute blootstelling zijn gebaseerd, liggen deze waarden factoren hoger dan de JG-MKN en bedragen 36 en 7,2 µg/l voor zoet en overig oppervlaktewater respectievelijk. Voor oppervlaktewater met een drinkwater functie is een voorlopige streefwaarde van 0,53 µg/l afgeleid.

Resultaten

Voor PFOS zijn 216 analyses van 35 verschillende locaties beschikbaar. Het merendeel van deze analyses (80%) is uitgevoerd in rijkswater. In 32 monsters is een meetbare PFOS concentratie vastgesteld. Deze variëren van 0,01 en 0,41 µg/l en liggen daarmee allemaal boven de JG-MKN van 0,65 ng/l. Van deze 32 monsters zijn er 30 afkomstig uit rijkswater. Vooral op de locaties Schaar van Ouden Doel (Westerschelde), IJmuiden en Wiene (Twenthekanaal) worden frequent meetbare PFOS concentraties vastgesteld, waarbij de jaargemiddelde concentratie ook het JG-MKN overschrijdt. Doordat de rapportagegrens hoger is dan de JG-MKN is er echter ook op locaties met een lagere frequentie van meetbare PFOS concentraties sprake van een overschrijding van de JG-MKN, zoals bij Keizersveer (in 2012 waren 2 van de 14 metingen meetbaar; jaargemiddelde conc 25 ng/l) en Maassluis (1 meetbare concentratie in 2012; jaargemiddelde conc 5,5 ng/l). De maximale PFOS concentratie in rijkswater bedroeg 0,186 µg/l (Keizersveer, dec 2012; duplo meting op dezelfde dag 0,108 µg/l), terwijl Schaar van Ouden Doel de hoogste trefkans heeft (in alle 14 analyses in 2012 in een meetbare concentratie aangetroffen; 0,018 – 0,052 µg/l).

Figuur 3.9 Geografische ligging van de locaties waar **PFOS** is geanalyseerd inclusief een vergelijking van de maximale concentratie per locatie met geldende normen.

NB. Het betreft hier een illustratie van de vraag of de maximale concentraties een rapportagegrens of normwaarde al dan niet overschrijden. Het is geen formele normtoetsing.

RG = rapportagegrens

< RG	
> RG en < JGM	JGM_{zoet} = 0,65 ng/l
> JGM en < MAC	MAC_{zoet} = 36 µg/l
> MAC	

De twee waarnemingen in regionale wateren hebben betrekking op het Paterswoldsemeer (WS Noorderzijlvest; 0,41 µg/l; okt 2013) en het gemaal Cadzand-Bad (WS Scheldestromen; april 2013; 0,011 µg/l). Alhoewel in deze gevallen geen maandelijkse metingen beschikbaar zijn, is ook in deze gevallen hoogst waarschijnlijk sprake van een overschrijding van het JG-MKN. De MAC-MKN wordt nergens overschreden en ook de streefwaarde van 0,53 µg/l voor oppervlaktewater met een drinkwaterfunctie wordt niet overschreden (alhoewel de concentratie van 0,41 in het Paterswoldsemeer wel in de buurt zit.

Tabel 3.9 Monitoringsresultaten van perfluoroctaansulfonaat (PFOS) (µg/l), die tevens vergeleken worden met ranges uit de Watson-database.
JG-MKN$_{zoet}$=0,65 ng/l; MAC-MKN$_{zoet}$=36 µg/l; JG-MKN$_{zout}$=0,13 ng/l; MAC-MKN$_{zout}$=7,2 µg/l

		Huidig onderzoek				Watson	
	RG	n	n>RG %	Mediaan(µg/l)	Range (µg/l)	n	Range (µg/l)
Rijkswateren							
Rivieren	0,01	40	5	<0,01	<0,01-0,186		
Meren	0,01	11	0	<0,01	<0,01		
Kanalen	0,01	53	25	<0,01	<0,01-0,031		
Kust, overgang	0,01	70	21	<0,01	<0,01-0,052		
Regionale wateren							
HA, NZ, SS	0,01	14	14	<0,01	<0,01-0,41		
AM, DO, PM, RO	0,05	28	0	<0,05	<0,05		
Overig							
Influent						0	-
Effluent						27	0,004-0,74

RG=rapportagegrens
HA Hunze en Aas; NZ Noorderzijlvest; AM Aa en Maas; BD Brabantse Delta; DO Dommel; PM Peel en Maasvallei; RO Roer en Overmaas; SR Stichtse Rijnlanden; DE Delfland; HN Hollands Noorderkwartier; RY Rijnland; RI Rivierenland; RIJ Rijn en IJssel; RW Reest en Wieden; SK Schieland en Krimpenerwaard; SS Scheldestromen; WN Waternet; WF Fryslân; GS Groot Salland; VS Vechtstromen; VV Vallei en Veluwe; ZZ Zuiderzeeland; HD Hollandse Delta

Conclusies en aanbevelingen PFOS

- In 15% van de uitgevoerde metingen is een meetbare PFOS concentratie vastgesteld. In 94% van deze gevallen betreft het rijkswater. Dit heeft enerzijds te maken met het feit dat PFOS op sommige locaties altijd wordt vastgesteld (zoals Schaar van Ouden doel) en anderzijds met het feit dat door Rijkswaterstaat alle analyses met een rapportagegrens van 0,01 µg/l zijn uitgevoerd, terwijl veel van de laboratoria van regionale waterschappen met een rapportagegrens van 0,05 µg/l hebben gewerkt.
- De rapportagegrens van 0,01 µg/l ligt een factor 15 (zoet) dan wel 77 (brak en zout) boven de JG-MKN. Zelfs een éénmalige vaststelling van PFOS op de rapportagegrens leidt daarmee automatisch tot een overschrijding van het JG-MKN. Maar formeel moet men ook constateren dat een normtoetsing niet mogelijk is.
- Waar mogelijk zouden de rapportagegrenzen verder verlaagd moeten worden en de laboratoria van de regionale waterbeheerders wordt geadviseerd hun methode met behulp van Rijkswaterstaat te optimaliseren. De vraag is echter of op deze manier de rapportagegrens voldoende verlaagd kan worden. Opnemen van PFOS in een (nog op te zetten) biotameetnet is waarschijnlijk een effectiever advies, zeker gezien het feit dat een dergelijke monitoring ook voor andere stoffen (zoals dioxine) nodig is. De biotanorm voor PFOS ligt in de ppb

range, terwijl de JG-MKN een factor 1000 lager ligt en kan daardoor waarschijnlijk met een hogere betrouwbaarheid geanalyseerd worden.

3.1.11 QUINOXYFEN

Quinoxyfen is het actieve ingrediënt van verschillende fungiciden. In de akkerbouw wordt het middel op diverse teelten ingezet, meestal tegen de schimmelziekte meeldauw. Het middel werkt slecht tegen een al gevestigde ziekte en wordt daarom vooral preventief toegepast. De stof heeft een lage wateroplosbaarheid (enkele tientallen µg/l), adsorbeert eenvoudig aan zwevende stof en sediment en heeft een sterke potentie tot bioaccumulatie.

Normen

In de EU-richtlijn 2013/39 is voor zoet oppervlaktewater een JG-MKN van 0,15 µg/l en een MAC-MKN van 2,7 µg/l vastgelegd. Voor overig oppervlaktewater (brak en zout) zijn de normen 0,015 en 0,54 µg/l respectievelijk. Uit de risicobeoordeling blijkt dat de JG-MKN is gebaseerd op de risico's voor de aquatische levensgemeenschap. De risico's op doorvergiftiging voor organismen hogerop in de voedselketen als mede de humane risico's via de consumptie van vis of schelpdieren zijn echter min of meer even sterk (risico-waarden: 0,16 - 0,18 µg/l).
De humane risico's via drinkwater zijn niet apart beoordeeld. In het Europese EQS-dossier wordt hiervoor verwezen naar de algemene richtlijn van 0,1 µg/l cf. de richtlijn 98/83/EC. Voor oppervlaktewater mét een drinkwater functie is deze norm daarmee scherper dan de JG-MKN en bepalend voor de risico's. Voor zoet oppervlaktewater zonder drinkwater functie alsmede voor overige oppervlaktewater volstaat de toetsing aan de JG-MKN en MAC-MKN.

Figuur 3.10 Geografische ligging van de locaties waar **quinoxyfen** is geanalyseerd inclusief een vergelijking van de maximale concentratie per locatie met geldende normen.

NB. Het betreft hier een illustratie van de vraag of de maximale concentraties een rapportagegrens of normwaarde al dan niet overschrijden. Het is geen formele normtoetsing.

RG = rapportagegrens

< RG	
> RG en < JGM	JGM_{zoet} = 0,15 µg/l
> JGM en < MAC	MAC_{zoet} = 2,7 µg/l
> MAC	

Resultaten

Quinoxyfen is op 141 locaties geanalyseerd, waarbij in totaal 1333 metingen zijn verricht. De analyses zijn door een groot aantal waterschappen verspreid over het land uitgevoerd, zoals WS Scheldestromen, Noorderzijlvest, Groot Salland en Zuiderzeeland, maar in een baan van noord-west naar zuid-oost ontbreken metingen (zie figuur 3.10).

Quinoxyfen is in geen enkel monster boven de rapportagegrens aangetroffen. Analyses in rijkswater zijn helaas niet beschikbaar. De rapportagegrens varieerde tussen de 0,01 en 0,05 µg/l. Daarmee is de analysemethode voldoende gevoelig voor de beoogde normtoetsing (JG-MKN = 0,15 µg/l resp. drinkwaternorm 0,1 µg/l). Op basis hiervan kan geconcludeerd worden dat quinoxyfen geen belangrijke rol speelt in de Nederlandse waterkwaliteit.

Tabel 3.10 Monitoringsresultaten van quinoxyfen (µg/l), die tevens vergeleken worden met ranges uit de Watson-database.
JG-MKN$_{zoet}$=0,15 µg/l; MAC-MKN$_{zoet}$=2,7 µg/l; JG-MKN$_{zout}$=0,015 µg/l; MAC-MKN$_{zout}$=0,54 µg/l

		Huidig onderzoek				Watson	
	RG	n	n>RG %	Mediaan(µg/l)	Range (µg/l)	n	Range (µg/l)
Rijkswateren							
Rivieren		0					
Meren		0					
Kanalen		0					
Kust, overgang		0					
Regionale wateren							
GS, RW, RIJ, SS, VV, VS, ZZ	0,01	1011	0	<0,01	<0,01		
HA, NZ	0,02	6	0	<0,02	<0,02		
WF	0,05	316	0	<0,05	<0,05		
Overig							
Influent						0	-
Effluent						63	< det

RG=rapportagegrens
HA Hunze en Aas; NZ Noorderzijlvest; RIJ Rijn en IJssel; RW Reest en Wieden; SS Scheldestromen; WF Fryslân; GS Groot Salland; VS Vechtstromen; VV Vallei en Veluwe; ZZ Zuiderzeeland

Conclusies en aanbevelingen Quinoxyfen

- In de 1333 uitgevoerde analyses is quinoxyfen geen enkele keer aangetroffen. De rapportagegrens ligt ten minste een factor 3 onder de JG-MKN en een factor 2 onder de generieke streefwaarde voor oppervlaktewater met een drinkwater functie. Alleen zijn er geen analyses uit rijkswater beschikbaar. Quinoxyfen speelt hiermee geen belangrijke rol in de Nederlandse waterkwaliteit.

3.1.12 TERBUTRYN

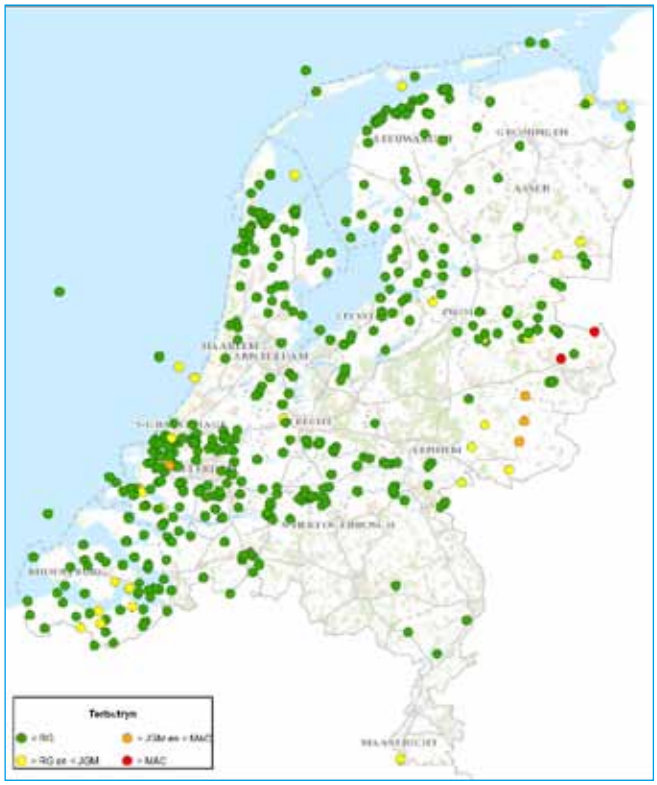
Terbutryn is een herbicide uit de groep van de triazines, dat onder andere werd gebruikt in de aardappel-, wintertarwe- en bloementeelt. De stof wordt door zowel de wortels als het gebladerte geabsorbeerd en remt vervolgens de fotosynthese. Terbutryn kan ook gebruikt worden als aquatisch herbicide tegen submerse of drijfblad vegetatie in bijv. visvijvers. Binnen de EU is terbutryn niet langer toegelaten als gewasbeschermingsmiddel onder de richtlijn 91/414, maar het middel kan nog wel als biocide gebruikt worden.

Normen

De normen voor terbutryn zijn vastgelegd in de Europese richtlijn 2013/39. Voor zoet oppervlaktewater bedraagt de JG-MKN 0,065 µg/l en de MAC-MKN 0,34 µg/l. Voor overig oppervlaktewater (brak en zout) zijn de normen een factor 10 lager en bedragen 0,0065 en 0,034 µg/l respectievelijk. Algen bleken de meest gevoelige groep te zijn voor de negatieve effecten van terbutryn, hetgeen met een gebruik als herbicide niet onlogisch is. De risico's voor organismen hogerop in de voedselketen en de humane risico's bij de consumptie van vis of schelpdieren zijn lager (geschatte risicowaarde: 0,34-0,37 µg/l). De humane risico's via drinkwater zijn niet apart beoordeeld. In het Europese EQS-dossier wordt hiervoor verwezen naar de algemene richtlijn van 0,1 µg/l cf. de richtlijn 98/83/EC.

Resultaten

Op 472 locaties is gekeken naar de terbutryn concentraties door in totaal 5386 analyses uit te voeren. In 84 monsters werd een meetbare terbutryn concentratie vastgesteld (1,6%). Van deze 84 analyses zijn er 32 afkomstig uit regionaal water (met name uit WS Rijn en IJssel & Vechtstromen; n=12 & 8) en 52 uit rijkswater. Daarmee is de trefkans in regionaal water veel kleiner dan in rijkswater, terwijl de gemiddelde gemeten concentratie in regionaal water juist hoger ligt (0,07 versus 0,002 µg/l). Dit verschil komt vooral doordat de rapportagegrens van Rijkswaterstaat een factor 10 lager ligt dan bij de regionale waterbeheerders. Verder valt op dat het merendeel van de door Rijkswaterstaat gerapporteerde terbutryn concentraties afkomstig waren uit 2011 toen een rapportagegrens van 0,001 µg/l werd gehanteerd en slechts zes uit 2013 toen een rapportagegrens van 0,005 µg/l werd gehanteerd. De gehanteerde rapportagegrens is daarmee sterk bepalend voor het aantal terbutryn waarnemingen, maar de meest betrouwbare metingen (d.w.z. degene met het grootste verschil t.o.v. rapportagegrens) zijn juist vastgesteld in regionale wateren met een hoge rapportagegrens.



Figuur 3.11 Geografische ligging van de locaties waar **terbutryn** is geanalyseerd inclusief een vergelijking van de maximale concentratie per locatie met geldende normen.

NB. Het betreft hier een illustratie van de vraag of de maximale concentraties een rapportagegrens of normwaarde al dan niet overschrijden. Het is geen formele normtoetsing.

RG = rapportagegrens

< RG	
> RG en < JGM	JGM_{zoet} = 0,065 µg/l
> JGM en < MAC	MAC_{zoet} = 0,34 µg/l
> MAC	

Tabel 3.11 Monitoringsresultaten van terbutryn (µg/l), die tevens vergeleken worden met ranges uit de Watson-database.

JG-MKN$_{zoet}$=0,065 µg/l; MAC-MKN$_{zoet}$=0,34 µg/l; JG-MKN$_{zout}$=0,0065 µg/l; MAC-MKN$_{zout}$=0,034 µg/l

		Huidig onderzoek				Watson	
	RG	n	n>RG %	Mediaan(µg/l)	Range (µg/l)	n	Range (µg/l)
Rijkswateren							
Rivieren	0,005	16	19	<0,005	<0,005-0,016		
Meren	0,001	40	0	<0,001	<0,001-<0,005		
Kanalen	0,005	12	<1	<0,005	<0,005		
Kust, overgang	0,001	274	18	<0,001	<0,001-0,008		
Regionale wateren							
DE, HN, SR, WN, RY, SK, AM, BD, GS, HD, RW, RIJ, RI, SS, VV, VS, ZZ	0,01	4099	<1	<0,01	<0,01-0,42		
HA, NZ	0,02	7	0	<0,02	<0,02		
WF	0,04	938	0	<0,04	<0,04 -<0,05		
Overig							
Influent						2	< det
Effluent						19	<0,02-0,9

RG=rapportagegrens

HA Hunze en Aas; NZ Noorderzijlvest; AM Aa en Maas; BD Brabantse Delta; SR Stichtse Rijnlanden; DE Delfland; HN Hollands Noorderkwartier; RY Rijnland; RI Rivierenland; RIJ Rijn en IJssel; RW Reest en Wieden; SK Schieland en Krimpenerwaard; SS Scheldestromen; WN Waternet; WF Fryslân; GS Groot Salland; VS Vechtstromen; VV Vallei en Veluwe; ZZ Zuiderzeeland; HD Hollandse Delta

Conclusies en aanbevelingen Terbutryn

- Terbutryn kan voldoende gevoelig geanalyseerd worden, alhoewel er bij sommige laboratoria ruimte voor een verdere optimalisatie is.
- In 1,6% van de metingen is een meetbare concentratie terbutryn vastgesteld. Veel van deze waarnemingen liggen op of max. een factor 2 boven de rapportagegrens. De betrouwbaarheid van deze waarnemingen is lager.
- In vier locaties, allen gelegen in regionale wateren, is 'jaargemiddeld' sprake van een overschrijding van het JG-MKN (alhoewel deze meetreeksen formeel niet voldoen aan de eis van een maandelijkse monstername voor prioritaire stoffen) en in twee daarvan ook van het MAC-MKN.
- Terbutryn is daarmee geen stof die voor Nederland als geheel een rol in de waterkwaliteit speelt, alhoewel er lokaal wel degelijk overschrijdingen van de normen optreden. Aangezien terbutryn alleen nog als biocide is toegelaten, is voor deze stof afstemming met het meetnet gewasbeschermingsmiddelen minder noodzakelijk.

3.2 KANDIDAAT SPECIFIEK VERONTREINIGENDE STOFFEN

De vijf kandidaat specifieke stoffen, afkomstig van de Nederlandse watchlist[7], zijn hieronder op alfabetische volgorde in de verschillende sub-paragraven besproken.

3.2.1 AMIDOTRIZOÏNEZUUR

Amidotrizoïnezuur (dat ook wel diatrizoaat wordt genoemd) is een jodiumhoudend röntgencontrastmiddel, dat in eerdere onderzoeken geregeld is aangetroffen in concentraties in de ordegrootte van 10 tot een paar 100 ng/l (Moermond, 2014; STOWA, 2013). De stof is opgenomen in de Rijnstoffenlijst 2011 (ICBR, 2011b) en krijgt daarmee ook in internationaal kader aandacht. De belangrijkste zorgen richten zich op de risico's voor drinkwaterbereiding, mede omdat de stof met de huidige zuiveringsstappen moeilijk is te verwijderen. Als humaan geneesmiddel wordt de stof vaak aangetroffen in het effluent van ziekenhuizen. In het Verg(h)ulde Pillen onderzoek (STOWA, 2009) is ingeschat dat 20 tot 74% van de vracht van amidotrizoïnezuur afkomstig is uit ziekenhuizen. Omdat het middel poliklinisch wordt toegediend en mensen daarna al snel weer naar huis gaan wordt een belangrijk deel ook thuis uitgescheiden. In beide gevallen komt het afvalwater op de rwzi terecht. Rwzi's vormen daarmee de belangrijkste emissiebron naar het oppervlaktewater. Gezien de al bekende concentraties in Rijn en Maas-water is er voor Nederland sprake van zowel een bovenstroomse belasting als van lokale bronnen.

Normen

Voor amidotrizoïnezuur is nog geen formele waterkwaliteitsnorm opgesteld, mede door een te beperkte beschikbaarheid van chronische toxiciteitsgegevens. Door Moermond (2014) wordt gewezen op twee meer algemene (en dus niet stofspecifieke) streefwaarden van <0,1 µg/l (IAWR, 2008[8]) of <0,1 - <1 µg/l (ICBR, 2011a). Deze streefwaarden worden gehanteerd voor geneesmiddelen cq. röntgencontrastmiddelen in oppervlaktewater met een drinkwaterfunctie. Aangezien deze indicatieve normen geregeld werden overschreden is amidotrizoïnezuur door het RIVM (Smit & Wuijts, 2012) op de Nederlandse watchlist geplaatst met een aanbeveling tot een meer uitgebreide monitoring.

Resultaten

Amidotrizoïnezuur is in de periode tussen 2011 en het voorjaar van 2014 op 74 locaties geanalyseerd waarbij in totaal 216 metingen zijn verricht. Bij de meeste locaties zijn in één jaar met een tussenperiode van enkele maanden twee metingen uitgevoerd. In sommige gevallen zijn deze twee metingen in opeenvolgende jaren uitgevoerd en in vier locaties (allen Wetterskip Fryslân) zijn er 10 monsternames in één jaar uitgevoerd. Daarnaast zijn zo'n 20 locaties 4 tot 6 keer per jaar bemonsterd.

Amidotrizoïnezuur is in 48 monsters (22%) aangetroffen in concentraties boven de rapportagegrens. Daarnaast is amidotrizoïnezuur in 8 monsters (4%) aangetroffen in een concentratie boven de detectiegrens maar onder de rapportagegrens (allen RWS). De concentraties boven de rapportagegrens variëren meestal tussen de 30-150 ng/l (71% van de waarnemingen). In 13 monsters werd een concentratie boven de 150 ng/l aangetroffen, variërend van 160 tot 2800 ng/l. Deze concentraties liggen redelijk in de range, die eerder door Moermond (2014), Rijkswaterstaat (2013) en Stowa (2013) zijn gerapporteerd. De 2800 ng/l is echter aan de hoge kant en ligt ook boven de range aan concentraties, die in de Watson database voor effluent is opgenomen.

[7] Ook in Europa circuleren meerdere lijsten met (mogelijke) aandachtstoffen, die niet perse met de Nederlandse lijst overeenkomen, bijvoorbeeld omdat doelen en criteria kunnen verschillen.

[8] IAWR et al., 2013 is een meer recente versie van dit document.

Figuur 3.12 Geografische ligging van de locaties waar **amidotrizoinezuur** is geanalyseerd inclusief een vergelijking van de maximale concentratie per locatie met voorgestelde normen.

NB. Het betreft hier een illustratie van de vraag of de maximale concentraties een rapportagegrens of normwaarde al dan niet overschrijden. Het is geen formele normtoetsing.

RG = rapportagegrens

< RG	
> RG en <0,1µg/l	IAWR et al., 2013
> 0,1 µg/l	Generieke streefwaarde
nvt	

Opvallend is dat 10 van de 13 waarnemingen boven de 150 ng/l in 2011 door waterschap Vechtstromen zijn verricht. Vooral in de Boven Dinkel nabij Losser zijn hoge concentraties vastgesteld, waarbij de vijf beschikbare metingen varieerden tussen de 210 en 2800 ng/l. Dit wordt wellicht veroorzaakt doordat het effluent van de RWZI's van Gronau en Losser via de Boven Dinkel worden afgevoerd.

In tabel 3.12 zijn de resultaten samengevat, waarbij een onderscheid is gemaakt tussen rijks- en regionale wateren. Omdat de rapportagegrens tussen de regionale waterbeheerders (cq. laboratoria) verschilt zijn deze gegevens verder opgedeeld op basis van de rapportagegrens.

Door het ontbreken van een Nederlandse norm kunnen de monitoringsresultaten niet getoetst worden. De (niet stofspecifieke) streefwaarde van <0,1 µg/l voor geneesmiddelen in oppervlaktewater met een drinkwaterfunctie (IAWR et al, 2013) wordt echter op meerdere locaties in rijkswater overschreden (en ook enkele keren in regionaal water, maar die hebben meestal geen drinkwaterfunctie). Dit betreft vooral de maximale concentraties; gemiddelden (voor zover die bepaald kunnen worden met een n=2) liggen onder deze grenswaarde.

Tabel 3.12 Monitoringsresultaten van amidotrizoïnezuur (ng/l), die tevens vergeleken worden met ranges uit de literatuur (Moermond, 2014; Stowa, 2013 en de Watson-database).
Geen indicatieve JG-MKN of MAC-MKN beschikbaar.

	Huidig onderzoek					Moermond		STOWA		Watson	
	RG	n	n>RG %	Mediaan (ng/l)	Range (ng/l)	n	Range (ng/l)	n	Range (ng/l)	n	Range (ng/l)
Rijkswateren											
Rivieren	50	12	42	43	32-163		10-620	171	20-750		
Meren	50	8	63	63	48-119		30-610				
Kanalen	50	12	58	52	38-95		50-750				
Kust, overgang	50	10	40	39	34-88		30-240				
Regionale wateren											
HA, NZ	10	7	29	<10	<10-10			24	<10-440		
AM, DO, PM, RO, VS[1]	20	64	31[2]	<20	<20-2800[2]		580-1300				
SR, DE, HN, RY, RI, SK, WN	50	26	8	<50	<50-160						
WF	200	76	1	<200	<200-300						
GS	?	1	100	70	70						
Overig											
Influent										12	<d-740
Effluent								8	<50-100	27	<d-1600
Grondwater								5	<10		
Drinkwater								52	<10-90		

RG=rapportagegrens
HA Hunze en Aas; NZ Noorderzijlvest; AM Aa en Maas; DO Dommel; PM Peel en Maasvallei; RO Roer en Overmaas; SR Stichtse Rijnlanden; DE Delfland; HN Hollands Noorderkwartier; RY Rijnland; RI Rivierenland; SK Schieland en Krimpenerwaard; WN Waternet; WF Fryslân; GS Groot Salland; VS Vechtstromen[1]
Moermond (2014): range over de jaren 2010-2012
[1] Rapportagegrens varieert binnen de metingen van dit waterschap. Ingedeeld op basis van de meest voorkomende rapportagegrens.
[2] Alleen boven RG aangetroffen in metingen door WS Vechtstromen in 2011

De resultaten laten enkele opvallende verschillen zien. Zo is er een groot verschil in de kans op het aantreffen van amidotrizoïnezuur tussen de rijks- en de regionale wateren. Voor de rijkswateren was dit in 60% van de monsters het geval (29 van de 42), terwijl amidotrizoïnezuur in slechts 15% van de monsters uit regionale wateren werd aangetroffen (en 85% hiervan betrof het onderzoek van waterschap Vechtstromen uit 2011).
Voor een deel wordt dit verschil verklaard doordat er bij één laboratorium sprake was van een relatief hoge rapportagegrens (<200 ng/l; geldend voor 76 monsters). In de overige 98 monsters uit regionale wateren, die met een vergelijkbare of lagere rapportagegrens dan de rijkswateren (<50 ng/l) zijn geanalyseerd, werd amidotrizoïnezuur echter evengoed in slechts 24 monsters (21 daarvan door WS Vechtstromen) aangetroffen (trefkans 24% tov 60% voor RWS). Dit is opvallend aangezien de monitoring mede was geïnitieerd vanuit het vermoeden dat de concentraties in sommige regionale wateren wel eens beduidend hoger zouden kunnen liggen dan in de rijkswateren. De verklaring voor dit verschil is waarschijnlijk deels gelegen in de bemonsterde locaties. Als de belasting vanuit RWZI-effluent op de gese-

lecteerde locaties relatief laag is, zou dit de huidige resultaten goed kunnen verklaren. Deze informatie is echter niet voor alle locaties voorhanden. Tegelijkertijd bevestigen de hoge concentraties in de regionale wateren van Waterschap Vechtstromen het vermoeden dat afhankelijk van de belasting de concentraties in kleine wateren inderdaad beduidend hoger kunnen liggen dan in rijkswateren.

Naast de concentraties in verschillende wateren (ruimtelijke variatie) is ook het eventueel optreden van temporele variatie van belang voor het opzetten van een monitoringsprogramma. Deze is in het huidige onderzoek echter nauwelijks onderzocht. Alleen het Wetterskip Fryslân heeft in 2013 op vier locaties telkens 10 monsters geanalyseerd. Helaas was de door hen gehanteerde methode nog onvoldoende ontwikkeld, waardoor alle concentraties onder de rapportagegrens van 200 ng/l lagen. Daarnaast zijn er enkele locaties met 4-6 monsters. Dit is echter een nog te beperkte dataset om betrouwbare uitspraken te kunnen doen over het al dan niet optreden van variatie over de maanden.

Een ander opvallend punt is de afwezigheid van een concentratieverschil tussen de binnenkomende rivieren (Lobith; Eijsden) en het water in de Noordzee (Noordwijk). Weliswaar is het aantal metingen beperkt (2 per locatie), maar het feit dat de amidotrizoïnezuur concentraties bij Lobith en Eijsden variëren tussen de <50 en 163 ng/l, terwijl er in Noordwijk (2km uit de kust) concentraties van 68 en 86 ng/l zijn vastgesteld, is opmerkelijk te noemen (aangezien dit zou betekenen dat er geen verdunning door de Noordzee plaatsvindt). Dit aspect zou in de toekomst meer aandacht verdienen.

Een laatste punt van aandacht is de analytisch chemische kant van de monitoring. Voor zover opgegeven varieert de rapportagegrens tussen de 10 en 200 ng/l en de recovery tussen de 50 en 109%. Dit komt goed overeen met de waarden zoals die bij Rijkswaterstaat zijn gehanteerd in de jaren 2010-2012 (Rijkswaterstaat, 2013). Twee laboratoria hebben ook de reproduceerbaarheid gespecificeerd. Deze bedroeg 22 en 26% (bij een recovery van 109 resp. 97,4%), wat ruimte voor verbetering aangeeft. Omdat de meeste concentraties in dezelfde ordegrootte liggen als de rapportagegrenzen (10-100 ng/l), zou toekomstige monitoring vergezeld moeten gaan van een verdere analytisch chemische methode ontwikkeling. Op zijn minst lijkt er ruimte voor een optimalisatie van bestaande methoden tussen de laboratoria. Zo hanteerde Rijkswaterstaat in 2012 een rapportagegrens van 10 ng/l (Rijkswaterstaat, 2013; momenteel 50 ng/l). Deze rapportagegrens werd in het huidige onderzoek ook gehanteerd door de waterschappen Hunze en Aa's en Noorderzijlvest.

Conclusies en aanbevelingen Amidotrizoïnezuur

- Door het ontbreken van een Nederlandse norm kunnen de monitoringsresultaten niet getoetst worden. De (niet stofspecifieke) streefwaarde van <0,1 µg/l voor geneesmiddelen in oppervlaktewater met een drinkwaterfunctie (IAWR et al, 2013) wordt echter op meerdere locaties in rijkswater overschreden. Dit geldt overigens ook voor regionale wateren. Deze hebben echter waarschijnlijk geen drinkwaterfunctie.
- In rijkswater is de trefkans groter dan in regionaal water, maar zijn de concentraties lager dan de maximale waarden die in sommige regionale wateren zijn vastgesteld.
- Gelet op de eerder geuite zorgen over de mogelijke risico's voor oppervlaktewater met een drinkwaterfunctie én de daarbij gehanteerde voorlopige grenswaarden (0,1 tot 1 µg/l), bevestigt het huidige onderzoek dat monitoring van amidotrizoïnezuur bij deze gebruiksfunctie is aan te bevelen, aangezien de maximale concentraties in dezelfde ordegrootte liggen.

- Voor een dergelijke monitoring kunnen de volgende aandachtspunten worden meegegeven:
  - Meer inzicht in variaties over de maanden.
  - Meer inzicht in de concentraties in regionale wateren met een bekende belasting vanuit RWZI's. De concentraties in dergelijke wateren kunnen oplopen tot enkele µg/l.
  - Meer inzicht in de vraag of er een concentratie verschil optreedt tussen het binnenkomende rivier water (Lobith; Eijsden) en de Noordzee. Het verschil tussen de rijkswateren lijkt in de huidige dataset mee te vallen.
- Bij de analytisch chemische kant van de monitoring lijkt een verdere optimalisatie haalbaar. De laagst gehanteerde rapportagegrens van 10 ng/l zou voldoende gevoelig moeten zijn om een goed oordeel over de risico's van amidotrizoïnezuur te vormen aangezien deze een factor 10 lager ligt dan de laagste voorlopige grenswaarde (100 ng/l). Deze rapportagegrens wordt echter nog niet door ieder laboratorium gerealiseerd. De Europese QA/QC richtlijn stelt dat een lidstaat minimaal 1/3 * norm als rapportagegrens dient te hebben.
- Aanvullend onderzoek naar andere meettechnieken (biota, sediment, passive samplers etc) is daarmee niet noodzakelijk en, vanuit de chemische eigenschappen van deze stof (bijv. een goede wateroplosbaarheid), ook niet de meest aangewezen richting.

3.2.2 CARBAMAZEPINE

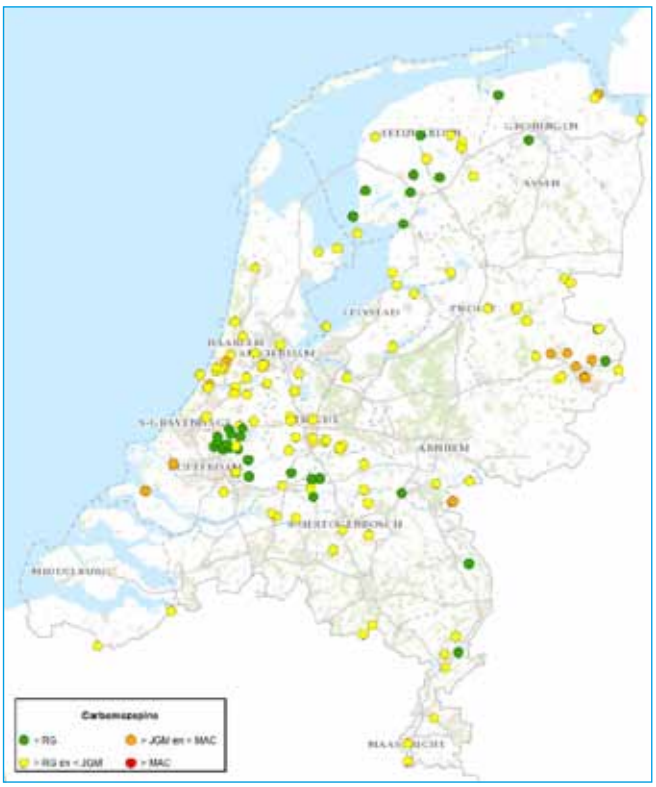
Carbamazepine wordt vooral als anti-epilecticum voorgeschreven. In eerdere onderzoeken is deze stof geregeld in het oppervlaktewater aangetroffen, waarbij de concentraties opliepen tot enkele honderden ng/l (Moermond, 2014; STOWA, 2013; tabel 3.13). Er zijn aanwijzingen dat deze stof een bedreiging voor de drinkwaterfunctie kan vormen en ook effecten op het ecosysteem zijn bij de aangetroffen concentraties niet uit te sluiten (Smit & Wuijts, 2012). Carbamazepine stond op de lijst van kandidaat-prioritaire stoffen onder de KRW en is in meerdere landen als mogelijke probleemstof geïdentificeerd. Ook is deze stof opgenomen in de Rijnstoffenlijst 2011 (ICBR, 2011b). Vanuit het gebruik als humaan geneesmiddel is het begrijpelijk dat de RWZI's de belangrijkste emissieroute vormen (±97%; ICBR, 2010). In Nederland wordt per jaar zo'n 8500 kilo carbamazepine gebruikt, terwijl het gebruik in grote landen als Duitsland en Frankrijk kan oplopen tot 80.000 kilo per jaar (ICBR, 2010). Voor Nederland is er daarmee sprake van zowel een bovenstroomse belasting als van lokale bronnen.

Normen

Voor carbamazepine zijn door het RIVM normen afgeleid, die beleidsmatig zijn vastgesteld. Voor zoetwater is een JG-MKN norm van 0,5 µg/l en een MAC-MKN van 1600 µg/l afgeleid (Moermond, 2014). Voor zoutwater zijn deze normen een factor 10 lager. Deze normen zijn gebaseerd op de ecologische risico's bij een langdurige blootstelling aan carbamazepine. De eveneens afgeleide risicogrenzen voor humane consumptie van vis of schelpdieren dan wel drinkwater liggen beduidend hoger (81 en 54 µg/l respectievelijk; Moermond, 2014) en zijn daarmee niet bepalend voor eventuele risico's. Deze waarden liggen overigens ook beduidend hoger dan de voorgestelde, meer generieke streefwaarde voor geneesmiddelen in oppervlaktewater met een drinkwaterfunctie van 0,1 µg/l (IAWR et al., 2013).

Resultaten

Carbamazepine is tussen 2010 en het voorjaar van 2014 op 139 locaties geanalyseerd waarbij in totaal 985 metingen zijn verricht. Op veel locaties zijn in een jaar, met een tussenperiode van enkele maanden, 2-4 metingen verricht. Er zijn echter ook meer dan 30 locaties waar in een of soms twee jaar maandelijkse monsters zijn geanalyseerd.



Figuur 3.13 Geografische ligging van de locaties waar **carbamazepine** is geanalyseerd inclusief een vergelijking van de maximale concentratie per locatie met beleidsmatig vastgestelde normen.

NB. Het betreft hier een illustratie van de vraag of de maximale concentraties een rapportagegrens of normwaarde al dan niet overschrijden. Het is geen formele normtoetsing.

RG = rapportagegrens

< RG	
> RG en < JGM	JGM_{zoet} = 0,5 µg/l
> JGM en < MAC	MAC_{zoet} = 1600 µg/l
> MAC	

Carbamazepine is in 480 monsters (49%) aangetroffen in concentraties boven de rapportagegrens. Deze concentraties variëren meestal tussen de 20-180 ng/l (10 en 90 percentiel). In 11 monsters is een concentratie boven de 500 ng/l vastgesteld. Dit zijn allemaal regionale wateren met als maximum een concentratie van 1900 ng/l in locatie 20-013 van waterschap Vechtstromen genaamd 'Koppelleiding Steenriet, Hengelo'[9]. In overeenstemming met amidotrizoïnezuur (§3.2.1) valt ook voor carbamazepine op dat veel van de hoge concentraties afkomstig zijn uit metingen van het waterschap Vechtstromen. Zo zijn 6 van de 11 monsters met een carbamazepine concentratie ≥500 ng/l afkomstig uit kleine regionale wateren uit hun beheergebied zoals de Bornsche beek, Gammelkerbeek en de Elsbeek. Dit duidt op een andere keuze bij het selecteren van locaties. Zo is de Bornsche Beek een locatie waarvan bekend is dat deze sterk wordt belast door de grote RWZI's van Hengelo en Enschede. Andere locaties met een carbamazepine concentratie >500 ng/l zijn de Leidse trekvaart (540 ng/l), de Haarlemse trekvaart (890 ng/l) en de Groesbeek (500-670 ng/l)[10]. Overigens zijn in vrijwel alle gevallen op dezelfde locaties maar op andere dagen ook lagere concentraties carbamazepine vastgesteld.

Hiermee liggen deze concentraties redelijk in de range, die eerder door Moermond (2014), Rijkswaterstaat (2013) en Stowa (2013) zijn gerapporteerd. Alleen de 11 waarden van ≥500 ng/l liggen aan de hoge kant van de bekende range. Dit kan deels te maken hebben met een toegenomen trefkans omdat het aantal monsters uit regionale wateren in het huidige over-

[9] In het verleden werd de Koppelleiding niet belast met effluent, maar dit is sinds enkele jaren wel het geval. Bij tijd en wijle wordt in de Koppelleiding water ingelaten vanuit de Elsbeek, dat op de betreffende locatie vrijwel alleen uit effluent van de RWZI Enschede bestaat.

[10] Ook een locatie met een bekende belasting vanuit RWZI-effluent.

zicht sterk is toegenomen. De carbamazepine concentratie van 1900 ng/l blijft daarbij opvallend hoog en ligt in de range die vanuit de Watson database wordt aangegeven voor zowel influent als effluent.
Samenvattend betekent dit dat de kans op het aantonen van carbamazepine in rijkswater groter is dan in regionaal water (tabel 3.13), maar tegelijkertijd dat de hoogste concentraties juist in enkele regionale wateren zijn vastgesteld. Dit is goed te verklaren vanuit een bovenstroomse belasting aangevuld met lokale bronnen (cq. RWZI's) en komt overeen met het beeld voor bijvoorbeeld amidotrizoïnezuur.

Tabel 3.13 Monitoringsresultaten van carbamazepine (ng/l), die tevens vergeleken worden met ranges uit de literatuur (Moermond, 2014; Stowa, 2013 en de Watson-database).
Beleidsmatige JG-MKN$_{zoet}$=0,5 µg/l; MAC-MKN$_{zoet}$=1600 µg/l; JG-MKN$_{zout}$=0,05 µg/l; MAC-MKN$_{zout}$=160 µg/l

	Huidig onderzoek					Moermond		STOWA		Watson	
	RG	n	n>RG %	Mediaan (ng/l)	Range (ng/l)	n	Range (ng/l)	n	Range (ng/l)	n	Range (ng/l)
Rijkswateren											
Rivieren	10	12	100	51	18-125		<-190	246	<5-300		
Meren	10	8	100	65	23-91		<-140				
Kanalen	10	12	92	45	<10-91		<-160				
Kust, overgang	10	10	100	46	10-104		30-70				
Regionale wateren											
AM, DO, GS, ZZ, HA, PM, RO, VV	10	110	68	25	<10-200			36	10-540		
SR, RI, HN, RY, SK, VS, HD	20	743	45	<20	<20-1900						
NZ, DE, WF, WN	50	90	36	<50	<50-280						
Overig											
Influent										66	110-2200
Effluent								46	230-1500	99	74-1774
Grondwater								29	10-83		
Drinkwater								42	<10-25		

RG=rapportagegrens
HA Hunze en Aas; NZ Noorderzijlvest; AM Aa en Maas; DO Dommel; HD Hollandse Delta; PM Peel en Maasvallei; RO Roer en Overmaas; SR Stichtse Rijnlanden; DE Delfland; HN Hollands Noorderkwartier; RY Rijnland; RI Rivierenland; SK Schieland en Krimpenerwaard; WN Waternet; WF Fryslân; GS Groot Salland; VS Vechtstromen; VV Vallei en Veluwe; ZZ Zuiderzeeland
Moermond (2014): range over de jaren 2010-2012

Alhoewel de monsterfrequentie op veel locaties niet voldoet aan de minimale frequentie van 4*per jaar (voor specifiek verontreinigende stoffen), is toch een vergelijking uitgevoerd tussen de gemiddelden en maxima per locatie en de opgestelde waterkwaliteitsnormen. Uit deze vergelijking blijkt dat het JG-MKN van 0,5 µg/l op 3 van de 139 locaties wordt overschreden. Dit zijn de hierboven al genoemde Elsbeek (870 ng/l in juni 2012), Groesbeek (590 ng/l in sept. 2013) en Leidse Trekvaart (540 ng/l in sept. 2013). In alle drie gevallen is er echter slechts één waarneming in dat jaar. De term 'gemiddelde' is daarmee onjuist en voor 2 van de 3 locaties is er ook nog één waarneming in een aansluitend jaar met een concentratie <0,5 µg/l. Noot. Op de andere locaties waar een carbamazepine concentratie >0,5 µg/l is vastgesteld waren in hetzelfde jaar ook andere analyses onder deze grens beschikbaar, waardoor het

jaargemiddelde <0,5 µg/l was. Al met al kan geconcludeerd worden dat de maximale concentraties op meerdere locaties rond en boven het JG-MKN liggen en dat op meerdere locaties ook formeel (jaargemiddeld) overschrijdingen van dit JG-MKN voor kunnen komen.

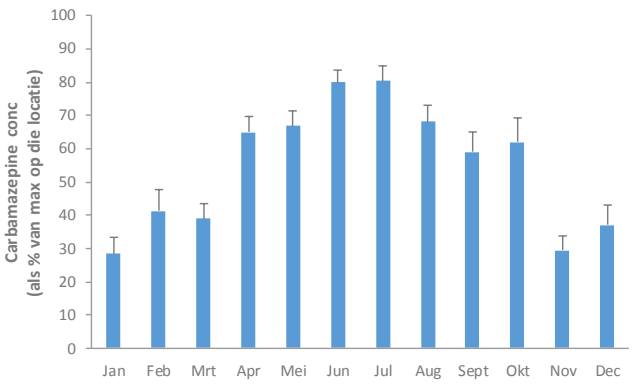
Voor overig oppervlaktewater ligt de norm een factor 10 lager en geldt een JG-MKNzout van 50 ng/l. Van de 5 locaties bemonsterd in kust- of overgangswater overschrijden in 2013 3 locaties de normwaarde licht. Dit zijn Bocht van Watum (gem 62 ng/l), Maassluis (gem 55 ng/l) en Scheelhoek (gem 72 ng/l). In Noordwijk (gem 46 ng/l) en Schaar van Ouden doelen (27 ng/l) wordt de JG-MKN niet overschreden. Overigens is het goed om te realiseren dat dit telkens het gemiddelde van slechts 2 metingen betreft. Tegelijkertijd liggen de carbamazepine concentraties in Maassluis en Schaar van Ouden doelen over de jaren 2010-2012 ook/wel boven de 50 ng/l (Rijkswaterstaat, 2013), terwijl die voor de Bocht van Watum in die jaren <50 ng/l (telkens 6 metingen).
Het MAC-MKN van 1600 µg/l in zoet oppervlaktewater of 160 µg/l in brak en zoutwater wordt nergens overschreden.

In regionale wateren is de variatie in de carbamazepine concentratie groter dan in rijkswateren. Dit komt doordat er zowel laag belaste referentielocaties (met een carbamazepine concentratie lager dan in rijkswater) als hoog belaste locaties nabij RWZI's zijn bemonsterd. Zo zijn 86 van de 88 monsters (98%) met een carbamazepine concentratie >100 ng/l afkomstig uit regionale wateren. Dit is in overeenstemming met de verwachting (RWZI's als belangrijkste emissiebron) en met de maxima zoals die in eerder onderzoek aan regionale wateren zijn gerapporteerd. Smit en Wuijts (2012) noemen bijvoorbeeld maximale concentraties van 530 en 620 ng/l voor waterschap de Dommel (2003 en 2008); 420-770 ng/l voor vijf locaties bij waterschap Roer en Overmaas (2009) en 450 ng/l voor waterschap Brabantse Delta (2011).

Behalve deze verschillen tussen regionale en rijkswateren is ook gekeken naar de verschillen tussen rijkswateren en de Noordzee. De twee beschikbare analyses laten voor Noordwijk (2 km uit de kust) concentraties zien van 45 en 47 ng/l (mei en juli 2013), terwijl de concentraties in de binnenkomende rivieren (Lobith; Eijsden) tussen de 18 en 125 ng/l variëren (n=4). Het aantal analyses is natuurlijk beperkt, maar de metingen laten geen ordegrootte verschil zien; hetgeen opmerkelijk genoemd mag worden door de kennelijke afwezigheid van verdunning door (naar verwachting minder belast) Noordzee-water.

Naast dit gemiddelde beeld zijn er meer dan 30 locaties waar in één of soms twee jaar maandelijkse monsters zijn geanalyseerd. Deze resultaten geven inzicht in de temporele variatie en zijn opgenomen in figuur 3.14 (locaties waarbij het merendeel van de analyses onder de rapportagegrens liggen zijn niet meegenomen). Omdat de concentraties per locatie verschillen, zijn de concentraties per maand uitgedrukt als % van de maximale concentratie die op die locatie en in dat jaar is vastgesteld. Deze berekeningen zijn uitgevoerd met 24 locatie-jaar combinaties, afkomstig van 18 verschillende locaties (voor 6 locaties zijn dus meetreeksen van 2 jaar beschikbaar). Vervolgens zijn de resultaten over deze 24 locatie-jaar combinaties gemiddeld. Figuur 3.14 geeft een duidelijk verschil over de maanden met lage concentraties in de winter en maximale concentraties in de zomermaanden. De standaard fouten zijn klein, waaruit blijkt dat dit patroon voor alle 18 verschillende locaties redelijk uniform is. De oorzaak van deze temporele variatie is onbekend. Mogelijke factoren zijn variaties in de emissies (maar dit is minder waarschijnlijk gelet op het chronische gebruik van dit middel) of gelegen in het waterkwantiteitsbeheer (meer of minder verdunning in het RWZI effluent zelf of in het oppervlaktewatersysteem). Recente modelberekeningen door RIVM (Van der Aa et al., 2014) en Wetterskip Fryslân (mond. mededeling) geven inderdaad aan, dat het weer cq. debieten een belangrijke rol spelen, zowel voor wat betreft de concen-

tratie in effluent als bij de verdunning in oppervlaktewater. In het algemeen zal gelden dat bij een neerslagoverschot de verdunning in beide compartimenten groter is.



Figuur 3.14 Carbamazepine concentraties over de maanden. Voor 18 locaties waren in totaal 24 maandelijkse meetreeksen beschikbaar. Voor iedere maand is de concentratie carbamazepine omgerekend als % van de maximale concentratie op die locatie en jaar. Deze waarden zijn vervolgens gemiddeld over de 24 meetreeksen.

Ten slotte is gekeken naar de analytisch chemische kant van de monitoring. De meeste monsters zijn geanalyseerd met een rapportagegrens van 20 ng/l (75%). Daarnaast is 15% geanalyseerd met een rapportagegrens van 10 ng/l en 9% met een rapportagegrens van 50 ng/l (op enkele uitzonderingen na). Voor zover opgegeven varieert de recovery tussen de 90-104%. Deze waarden komen redelijk overeen met de waarden zoals opgegeven door Rijkswaterstaat over de jaren 2010-2012 (Rijkswaterstaat, 2013). Wel valt op dat de rapportagegrens bij Rijkswaterstaat in 2010 en 2011 5 ng/l was en in 2012 zelfs 0,6. De reproduceerbaarheid is door twee laboratoria gespecificeerd en bedroeg 9 en 16,4% bij een rapportagegrens van 10 resp. 50 ng/l. Dit behoeft verdere aandacht. Aangezien rapportagegrenzen van 10 tot 50 ng/l tot een factor 10 kleiner zijn dan de voorgestelde norm voor zoetwater is er geen noodzaak tot aanvullend onderzoek om de rapportagegrenzen te verlagen of naar alternatieve meetmethoden te zoeken. Voor zoutwater ligt dit iets anders omdat de norm daar een factor 10 kleiner is, maar de door Rijkswaterstaat gehanteerde rapportagegrens van 10 ng/l voldoet ook in dit geval. De huidige analyses in oppervlaktewater zijn daarmee geschikt voor de beoogde doelstellingen. Daarbinnen is er voor sommige laboratoria ruimte voor een verdere optimalisatie van de methoden.

Conclusies en aanbevelingen Carbamazepine

- De JG-MKN norm ligt op 0,5 µg/l en wordt in 11 monsters overschreden (op 3 locaties ook jaargemiddeld maar formeel een te klein aantal waarnemingen). De carbamazepine concentraties liggen daarmee op meerdere locaties rond of boven de JG-MKN waarde en formele normoverschrijdingen zijn te verwachten. Op deze locaties is mogelijk sprake van ecologische risico's en zou een maandelijkse monitoring zijn aan te bevelen.
  In overgangs- en kustwater wordt de norm (die in dit geval een factor 10 lager is) frequenter overschreden. In 2013 is dit in 3 van de 5 locaties het geval, waarbij de overschrijding met concentraties tussen de 55-72 ng/l als licht is te kwalificeren). Overigens zijn dit telkens slechts 2 metingen per locatie waardoor de term 'jaargemiddeld' onjuist is. De MAC-MKN wordt nergens overschreden en ook humane risico's zijn niet waarschijnlijk. De (niet stofspecifieke) streefwaarde van <0,1 µg/l voor geneesmiddelen in oppervlaktewater met een drinkwaterfunctie (IAWR et al., 2013) wordt echter wel op meerdere locaties overschreden.
- In regionale wateren is de variatie in de carbamazepine concentratie groter dan in rijkswateren. Dit komt doordat er zowel laag belaste referentielocaties als hoog belaste locaties nabij RWZI's zijn bemonsterd. Zo zijn 86 van de 88 monsters (98%) met een carbamazepine concentratie >100 ng/l afkomstig uit regionale wateren. Deze waarnemingen komen goed overeen met de maxima zoals die in eerder onderzoek aan regionale wateren zijn gerapporteerd. Alleen de carbamazepine concentratie van 1900 ng/l (nabij Hengelo) blijft opval-

lend hoog en ligt in de range die vanuit de Watson database wordt aangegeven voor zowel influent als effluent.

- Gelet op de eerder geuite zorgen over de mogelijke risico's voor oppervlaktewater met een drinkwaterfunctie én het mogelijk optreden van ecologische risico's, bevestigt het huidige onderzoek deze risico's en is een doorgaande monitoring van carbamazepine aan te bevelen. Dit geldt met name voor regionale wateren met een relatief grote belasting met RWZI-effluent (vanuit de ecologische risico's) en Rijkswater met een drinkwaterfunctie.
- Er is een sterke seizoensvariatie aangetroffen in de 24 beschikbare, maandelijkse meetreeksen met carbamazepine concentraties, die in de zomer twee keer zo hoog zijn als in de wintermaanden. De redenen voor dit verschil zijn onbekend. Gezien het chronische gebruik van dit middel zijn variaties in de eigenlijke emissies minder waarschijnlijk en zal het waterkwantiteitsbeheer (verdunning voorafgaand aan de RWZI of in het oppervlaktewater) een rol spelen.
- Voor een continuerende monitoring kunnen de volgende aandachtspunten worden meegegeven:
  - Meer inzicht in (de redenen van) temporele variaties (vooral op hoog belaste locaties een maandelijkse monitoring uitvoeren).
  - Meer inzicht in de concentraties in regionale wateren met een bekende belasting vanuit RWZI's (een juiste toets op een jaargemiddelde norm).
  - Meer inzicht in de vraag of er een concentratie verschil optreedt tussen het binnenkomen de rivier water (Lobith; Eijsden) en de Noordzee.
- Bij de analytisch chemische kant van de monitoring lijkt een verdere optimalisatie haalbaar. De huidige rapportagegrenzen zijn (veelal) voldoende laag voor de gewenste normtoetsing, maar een verdere afstemming van methoden tussen laboratoria en de (voor sommige) lage reproduceerbaarheid verdienen aandacht. Aan de Europese QA/QC richtlijn, die stelt dat een lidstaat minimaal 1/3 * norm als rapportagegrens dient te hebben, wordt voldaan mits men in zoutwater de rapportagegrens van 10 ng/l blijft hanteren.
- Aanvullend onderzoek naar andere meettechnieken (biota, sediment, passive samplers etc) is daarmee niet noodzakelijk en, vanuit de chemische eigenschappen van deze stof (bijv. een goede wateroplosbaarheid), ook niet direct de meest aangewezen richting.

3.2.3 DI-ISOPROPYLETHER

Di-isopropylether (afgekort: DIPE) is een oplosmiddel, dat in een groot aantal chemische processen wordt gebruikt. Zo wordt de stof veel gebruikt om minerale en dierlijke oliën, vetten en natuurlijke harsen op te lossen. Daarnaast wordt di-isopropylether in veel chemische laboratoria gebruikt als extractiemiddel voor organische contaminanten in water. Het is een kleurloze vloeistof, die makkelijk vervluchtigt. Aeratie als onderdeel van de waterzuivering is daarmee een eenvoudige behandeling om de concentraties te verlagen. De stof is in de watchlist opgenomen vanwege mogelijke risico's voor oppervlaktewater met een drinkwaterfunctie. Het is echter opvallend dat hoge concentraties tot nu toe alleen in de bovenstroomse delen van de Maas worden aangetroffen (Smit & Wuijts, 2012). Gegevens over de concentraties in regionale wateren zijn schaars.

Normen

Voor di-isopropylether zijn geen officiële normen vastgesteld. Door Smit en Wuijts (2012) zijn de beschikbare indicatieve normen beschouwd. Zij leiden voor het aquatisch ecosysteem een indicatieve milieurisicogrens af van 91,7 µg/l. Humane risico's als gevolg van de consumptie van vis of schelpdieren spelen geen rol, omdat de stof slecht bioaccumuleert. Ook hebben zij gekeken naar de humane risico's via drinkwater, waarvoor een indicatieve milieurisicogrens van 700 µg/l is afgeleid. Deze waarde ligt aanzienlijk hoger dan de generieke streefwaarde van <1 µg/l zoals die door de IAWR et al. (2013) is voorgesteld voor antropogene, orga-

nische microverontreinigingen zonder specifiek werkingsmechanisme in oppervlaktewater met een drinkwaterfunctie. Naast deze voorlopige waarden op basis van ecologische of drinkwater risico's is er ook een geurdrempel van <10 µg/l (Smit & Wuijts, 2012).

Figuur 3.15 Geografische ligging van de locaties waar **di-isopropylether** is geanalyseerd inclusief een vergelijking van de maximale concentratie per locatie met voorgestelde risicogrenzen.

NB. Het betreft hier een illustratie van de vraag of de maximale concentraties een rapportagegrens of risicogrens al dan niet overschrijden. Het is geen formele normtoetsing.

RG = rapportagegrens

iMKN=indicatieve milieurisicogrens

< RG	
> RG en < iMKN	iMKN = 91,7 µg/l
> JGM en < 700	Drinkwater <700 µg/l
> 10 µg/l	

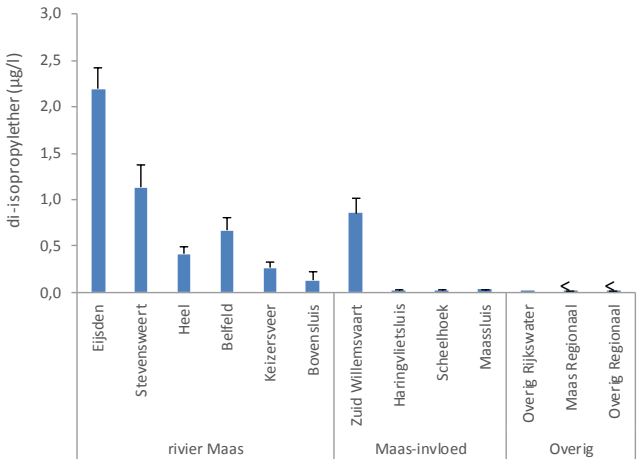
Resultaten

Di-isopropylether is op 61 locaties geanalyseerd, waarbij in totaal 752 metingen zijn uitgevoerd. In 253 monsters (34%) is di-isopropylether aangetroffen in concentraties tussen de 0,01 en 8,4 µg/l. Dit zijn vrijwel allemaal locaties in de Maas of met een invloed van Maaswater. In andere rijkswateren is di-isopropylether sporadisch en in lage concentraties aangetroffen. In regionale wateren is de stof niet aangetroffen. Ook door Smit en Wuijts (2012) werd al gewezen op de aanwezigheid van een lokale bron in de Maas bovenstrooms Eijsden en werd geadviseerd om deze bron te lokaliseren. Om de invloed van deze bron te illustreren zijn de gegevens in figuur 3.16 samengevat op basis van het stroomgebied en watertype. Zelfs tot in het overgangswater (Haringvliet; Scheelhoek) lijkt de invloed van de bron in de Maas terug te vinden. De concentraties zijn weliswaar laag (<0,0 -0,2 µg/l), maar de stof wordt vaker aangetroffen dan in rijkswateren zonder Maas-invloed.

Tabel 3.14 Monitoringsresultaten van di-isopropylether (µg/l), die tevens vergeleken worden met ranges uit de literatuur (Smit & Wuijts, 2012 en de Watson-database).
Indicatieve MKN_{zoet}=91,7 µg/l; indicatieve risicogrens drinkwater =700 µg/l

	Huidig onderzoek					Smit&Wuijts		Watson	
	RG	n	n>RG %	Mediaan (µg/l)	Range (µg/l)	n	Range (µg/l)	n	Range (µg/l)
Rijkswateren									
Rivieren	0,01	276	66	0,07	<0,01-8,38		< - 12		
Meren	0,01	160	2	<0,01	<0,01-0,02		< - 0,03		
Kanalen	0,01	147	18[1)]	<0,01	<0,01-3,96		< - 0,03		
Kust, overgang	0,01	106	38	<0,01	<0,01-0,20		< - 0,24		
Regionale wateren									
NZ, HA	0,5	6	0	<0,5	<0,05-0,5				
AM, DO, PM, RO, VS	0,1	27	0	<0,1	<0,1				
RY, SK, DE, SR, HN, WN, RI	226	0	<2	<2					
Overig									
Influent									
Effluent								3	<det
Grondwater									
Drinkwater									

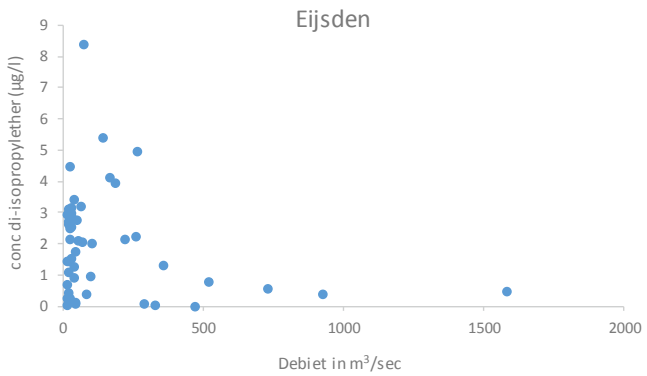
RG=rapportagegrens
HA Hunze en Aas; NZ Noorderzijlvest; AM Aa en Maas; DO Dommel; PM Peel en Maasvallei; RO Roer en Overmaas; SR Stichtse Rijnlanden; DE Delfland; HN Hollands Noorderkwartier; RY Rijnland; RI Rivierenland; SK Schieland en Krimpenerwaard; WN Waternet; VS Vechtstromen
Smit & Wuijts (2012): range van jaren 2008-2010 genomen
[1)] Alleen de Zuid-Willemsvaart bij Nederweert



Figuur 3.16 Di-isopropylether concentraties (µg/l) op verschillende locaties langs de Maas en vergeleken met locaties in andere rijkswateren of regionale wateren. Weergegeven zijn de gemiddelde concentraties met de standaardfout.

Vanwege deze lokale bron, stroomopwaarts van Eijsden is ook gekeken naar de patronen in de concentraties bij Eijsden. In 2011 zijn de di-isopropylether concentraties in totaal 50 keer gemeten (circa 4* per maand). Uit deze gegevens blijkt geen eenduidige relatie met de datum van monstername (resultaten niet geïllustreerd). Wel is er sprake van een relatie met het debiet zoals die iedere 20 minuten in Eijsden wordt vastgelegd (live.waterbase.nl). Di-isopro-

pylether concentraties boven de 2 µg/l zijn namelijk alleen vastgesteld als het gemiddelde dag debiet (en daarmee de verdunning) lager is dan 250 m^3/sec (figuur 3.17). Tegelijkertijd duidt deze figuur ook op een discontinue emissie, aangezien bij een laag debiet ook lage concentraties kunnen worden vastgesteld.



Figuur 3.17 Relatie tussen het debiet in Eijsden (m^3/sec) en de di-isopropylether concentraties (µg/l) in 2011.

De door Smit en Wuijts (2012) voorgestelde indicatieve milieurisicogrenzen voor ecologische en drinkwater risico's liggen ver boven de range aan concentraties, zoals die zijn vastgesteld (risicogrenzen: 91,7 en 700 µg/l; oppervlaktewater: 0,01 - 8,4 µg/l). Er kan daarom geconcludeerd worden dat de di-isopropylether concentraties in het Nederlandse oppervlaktewater geen risico's voor het ecosysteem of de productie van drinkwater vormen. De situatie in de Maas vormt wel een aandachtspunt vanuit de vastgestelde geurdrempel. Deze bedraagt 10 µg/l (Smit & Wuijts, 2012) en wordt in Eijsden af en toe overschreden. Dit is overigens bij de huidige monitoring niet vastgesteld, maar door Smit en Wuijts (2012) zijn maxima van 11-12 µg/l gerapporteerd.

Conclusies en aanbevelingen Di-isopropylether

- De indicatieve milieurisicogrenzen voor ecologische en drinkwater risico's bedragen 91,7 en 700 µg/l en worden nergens overschreden. De hoogst gemeten concentratie is 8,4 µg/l (Eijsden, april 2011) en ligt daarmee ten minste een factor 10 onder deze ecologische risicogrens. De vastgestelde geurdrempel van 10 µg/l wordt in de bovenstroomse delen van de Maas wel bedreigd of incidenteel overschreden. Dit geldt ook voor de generieke streefwaarde van <1 µg/l zoals die door de IAWR et al., (2013) is voorgesteld voor antropogene, organische microverontreinigingen zonder specifiek werkingsmechanisme in oppervlaktewater met een drinkwaterfunctie.
- Di-isopropylether is alleen in de Maas en door de Maas beïnvloedt oppervlaktewater aangetroffen (op enkele incidentele en lage concentraties na). Continuering van de monitoring in ander oppervlaktewater (zowel rijks- als regionaal water) is daarmee niet noodzakelijk. Continuering van de monitoring in de Maas zou zich als vinger aan de pols kunnen concentreren op Eijsden, e.e.a. afhankelijk van het eventueel kunnen maken van afspraken om de bovenstroomse emissie te reduceren.
- Chemisch analytisch is de stof voldoende nauwkeurig te meten. De rapportagegrens bedraagt veelal 0,01 µg/l, terwijl de concentraties oplopen tot enkele µg/l en de norm nog een ordegrootte hoger ligt.
- Voor de Maas wordt aanbevolen om de emissiebron te lokaliseren en te bekijken of er emissie beperkende maatregelen mogelijk zijn. Naast een algemene zorg plicht, is dit vooral gestuurd door de geurdrempel van 10 µg/l, die incidenteel in Eijsden wordt overschreden.

3.2.4 METFORMINE

Metformine is een geneesmiddel voor type 2 diabetes, dat sinds 1967 op de Europese markt is toegelaten en in Nederland door meer dan een half miljoen mensen wordt gebruikt. Recent onderzoek heeft aangetoond dat tot meer dan de helft van de totale geneesmiddelenconcentratie uit metformine en het afbraakproduct guanylurea kan bestaan (STOWA, 2013). Uit eerdere metingen in oppervlaktewater bleek verder dat de metformine concentraties de generieke streefwaarde voor humane geneesmiddelen in oppervlaktewater met een drinkwaterfunctie (conc <0,1 µg/l; IAWR, 2008; 2013) geregeld overschreden (Smit & Wuijts, 2012). Tegelijkertijd leken de eerste berekeningen ook aan te geven dat het werkelijke risico voor zowel de ecologie als de drinkwaterfunctie mee zou kunnen vallen. Smit & Wuijts (2012) hebben de stof daarom voorgedragen voor aanvullende monitoring binnen de watchlist, terwijl tegelijkertijd werd geadviseerd om de voorlopige risicobeoordeling te verfijnen.

Normen

Voor metformine zijn door het RIVM normen afgeleid (Moermond, 2014), die beleidsmatig zijn vastgesteld. De JG-MKN en MAC-MKN zijn gelijk en bedragen 780 µg/l voor zoet oppervlaktewater en 78 µg/l voor zout oppervlaktewater. Daarnaast heeft Moermond (2014) ook gekeken naar de risico's voor drinkwater. De betrouwbaarheid van deze risicobeoordeling werd als laag ingeschat omdat er geen betrouwbare waarde voor de ADI (Acceptable Daily Intake) kon worden afgeleid. Als indicatieve humaan-toxicologische norm voor de drinkwaterbereiding werd 196 µg/l voorgesteld. Deze waarde is kleiner dan de JG-MKN. Bij het toetsen moet men zich dus realiseren dat voldoen aan het JG-MKN niet betekent dat er dan ook geen risico's op de drinkwaterbereiding optreden. Gezien de onzekerheid van de ADI kan men als alternatief de waargenomen concentraties ook toetsen aan de (niet stofspecifieke) streefwaarde van <0,1 µg/l voor geneesmiddelen in oppervlaktewater met een drinkwaterfunctie (IAWR et al., 2008).
Aanvullend zijn de hoge concentraties van het afbraakproduct guanylurea een bron van zorg. Waar metformine goed afbreekt (in RWZI's tot zo'n 90%; STOWA, 2011) lijkt guanylurea in oppervlaktewater redelijk persistent te zijn, terwijl er tegelijkertijd nauwelijks informatie aanwezig is over de fysisch-chemische eigenschappen en de eventuele risico's (Moermond, 2014).

Resultaten

Metformine is in de periode tussen 2012 en het voorjaar van 2014 op 63 locaties geanalyseerd, waarbij in totaal 152 metingen zijn verricht. Bij de meeste locaties zijn in één jaar met een tussenperiode van enkele maanden twee metingen verricht. In sommige gevallen zijn deze twee metingen in opeenvolgende jaren uitgevoerd. Alleen waterschap Vechtstromen heeft in haar onderzoek op 12 locaties in 2012 vrij consequent 4 metingen per jaar verricht. Langere meetreeksen zijn niet beschikbaar.

In 78% van de monsters is metformine aangetroffen in concentraties boven de rapportagegrens. Dit beeld komt overeen met eerdere onderzoeken, waarin metformine ook veelvuldig werd aangetroffen (STOWA, 2013). De meeste concentraties variëren tussen de 0,1-1,0 µg/l (71% van deze metingen) met 16 waarden boven de 2 µg/l. De twee hoogste concentraties zijn 4,3 en 7,9 µg/l in twee regionale wateren uit het onderzoek van waterschap Vechtstromen. Al met al liggen deze concentraties redelijk in de range, die eerder door Moermond (2014) en Stowa (2013) zijn gerapporteerd.

Figuur 3.18 Geografische ligging van de locaties waar **metformine** is geanalyseerd inclusief een vergelijking van de maximale concentratie per locatie met beleidsmatig vastgestelde normen.

NB. Het betreft hier een illustratie van de vraag of de maximale concentraties een rapportagegrens of normwaarde al dan niet overschrijden. Het is geen formele normtoetsing.

RG = rapportagegrens

< RG	
> RG en < 0,1µg/l	IAWR et al., 2013
> 0,1 en < JGM	JGM_{zoet} = 780 µg/l
> JGM	

NB. Monitoringsresultaten zijn niet aan de specifieke drinkwater norm van 196 µg/l maar aan de niet stofspecifieke streefwaarde van <0,1 µg/l getoetst. Dit ivm de onzekerheid van de ADI zoals aangegeven in de RIVM studie.

In tabel 3.15 zijn de resultaten samengevat, waarbij wederom een onderscheid is gemaakt tussen rijks- en regionale wateren. Omdat de rapportagegrens tussen de regionale waterbeheerders (cq. laboratoria) verschilt, zijn de gegevens ingedeeld op basis van de rapportagegrens. Uit dit overzicht blijkt dat de range aan concentraties nauwelijks tussen rijkswater en regionale wateren verschilt, alhoewel het percentage meetbare concentraties in regionale wateren iets lager ligt (in 30% van de metingen uit regionale wateren ligt de metformine concentratie onder de rapportagegrens). In overgangswater (watertype O2) varieert de metformine concentratie tussen de 0,1 en 1,3 µg/l, een range die goed met het zoete rijkswater overeen komt. Alleen bij Noordwijk (2km uit de kust) liggen de concentraties lager (0,04 en 0,07 µg/l; n=2).

De beleidsmatig vastgestelde normen liggen op 780 µg/l voor de JG-MKN (zoetwater) en 78 µg/l voor de JG-MKN in brak en zoutwater. De indicatieve humaan-toxicologische norm voor de drinkwaterbereiding ligt op 196 µg/l. In het huidige onderzoek zijn maximale concentraties vastgesteld van 4-8 µg/l. Deze liggen daarmee tenminste 25* lager dan de normen, waardoor geconcludeerd kan worden dat metformine hoogstwaarschijnlijk geen risico voor de ecologie of drinkwaterbereiding vormt. Wel is het hierbij van belang om aandacht te schenken aan het afbraakproduct guanylurea. De risico's van deze stof zijn niet bekend, maar de concentraties van guanylurea kunnen in dezelfde ordegrootte of zelfs hoger liggen dan die van metformine en guanylurea is in het milieu zeer stabiel.

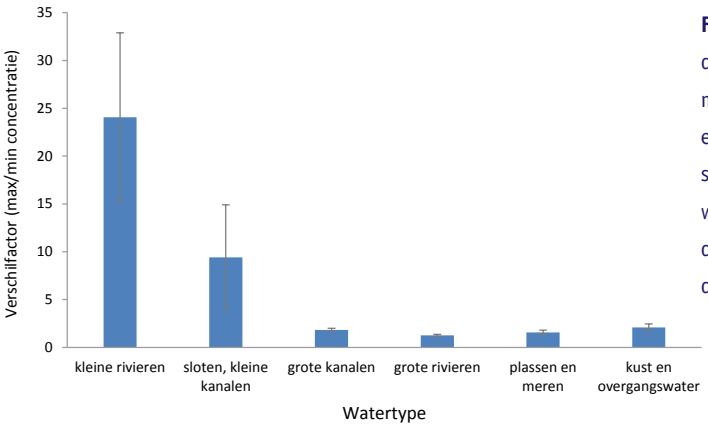
Tabel 3.15 Monitoringsresultaten van metformine (µg/l), die tevens vergeleken worden met ranges uit de literatuur (Moermond, 2014; Stowa, 2013 en de Watson-database).
Beleidsmatige JG-MKN$_{zoet}$ & MAC-MKN$_{zoet}$=780 µg/l; JG-MKN$_{zout}$ & MAC-MKN$_{zout}$=78 µg/l

	Huidig onderzoek					Moermond		STOWA		Watson	
	RG	n	n>RG %	Mediaan (µg/l)	Range (µg/l)	n	Range (µg/l)	n	Range (µg/l)	n	Range (µg/l)
Rijkswateren											
Rivieren	0,03	12	100	0,75	0,43-2,8		<-2,8	43	0,07-4,2		
Meren	0,03	8	100	0,44	0,15-0,54		0,077-0,99				
Kanalen	0,03	12	100	0,44	0,15-2,7		<-3,2				
Kust, overgang	0,03	10	100	0,27	0,04-1,3						
Regionale wateren											
VS	0,02	43	84	0,75	<0,02-7,9						
AM, DO, PM, RO	0,05	24	63	0,14	<0,05-2,6			32	0,40-6,4		
RY, SK, DE, SR, HN, WN, RI, GS	0,1	36	69	0,28	<0,1-2,2						
NZ, HA	0,5	7	14	<0,5	<0,5-2,1						
Overig											
Influent										37	<-1151
Effluent								34	0,71-27,5	33	<-103
Grondwater								13	<0,05		
Drinkwater								6	<0,05		

RG=rapportagegrens
HA Hunze en Aas; NZ Noorderzijlvest; AM Aa en Maas; DO Dommel; PM Peel en Maasvallei; RO Roer en Overmaas; SR Stichtse Rijnlanden; DE Delfland; HN Hollands Noorderkwartier; RY Rijnland; RI Rivierenland; SK Schieland en Krimpenerwaard; WN Waternet; GS Groot Salland; VS Vechtstromen
Moermond (2014): range van jaren 2010-2012 genomen

Naast de vraag of de absolute concentraties tussen rijks- en regionale wateren verschillen, is ook naar de spreiding in concentraties gekeken. Door Smit & Wuijts (2012) wordt opgemerkt dat het verschil tussen de minimale en maximale concentraties in rijkswateren klein was. Om na te gaan of dit ook voor de huidige dataset geldt, is voor iedere locatie de maximale concentratie gedeeld door de minimale concentratie (vrijwel alle waarnemingen betroffen 2 monsternames/locatie; in een enkel geval is n=3). Vervolgens zijn deze factoren per watertype samengenomen. De resultaten (figuur 3.19) laten duidelijke verschillen tussen de watertypen zien. Waar de grotere (rijks)wateren ook in de huidige dataset weinig variatie kennen (het verschil tussen de max en min varieert tussen een factor 1 en 3) laten de kleinere, regionale wateren een veel grotere variatie zien, waarbij het verschil tussen de hoogste en laagste concentratie op een locatie kan oplopen tot een factor 100. Zo'n groot verschil kan ook optreden bij metingen die in de tijd relatief dicht bij elkaar liggen. De grenslocatie in de Dommel, waar op 10 april 2012 een concentratie van 2,6 µg/l werd gemeten is bijvoorbeeld ook een maand eerder bemonsterd met een veel lagere metformine concentratie (<0,05 µg/l; 12 maart 2012). Iets vergelijkbaar werd ook waargenomen voor de Tongelreep (<0,05 en 0,89 µg/l in maart en april 2012 respectievelijk), de Hertogswetering (<0,05 en 0,88 µg/l in maart en april 2012 respectievelijk) of de Grote Molenbeek (<0,05 en 0,66 µg/l in februari en april 2012 respectievelijk). Opvallend genoeg zijn dit allemaal kleine regionale wateren (3 keer type R5; 1 keer type M3) in het stroomgebied van de Maas. Hierbij speelt het watertype waarschijnlijk

een belangrijkere rol dan het stroomgebied (Maas versus Rijn, Schelde en Eems). Zo zijn er geen monsters in een R5 water uit het stroomgebied van de Rijn, Schelde of Eems in het onderzoek betrokken. NB. Voor de locaties van waterschap Vechtstromen kon het watertype niet uit de IHW-data achterhaald worden. Waar deze grote variatie in een korte tijd door wordt veroorzaakt is niet bekend. Het meest waarschijnlijke is dat dit te maken heeft met de mate waarin de emissie vanuit een RWZI wordt verdund (bijv. seizoensverschillen in regenwater), aangezien het onwaarschijnlijk is dat de humane emissie van dit geneesmiddel een vergelijkbare variatie tussen de maanden kent.



Figuur 3.19 Verschil tussen de hoogste en laagste metformine concentratie op een locatie, waarbij de uitkomsten zijn samengevat per groep watertypen. Weergegeven zijn de gemiddelden met de standaardfout.

Ten slotte is gekeken naar de analytisch chemische kant van de monitoring. De meeste monsters zijn geanalyseerd met een rapportagegrens van 20 tot 50 ng/l (70%). De rapportagegrens is daarmee voldoende laag om metformine betrouwbaar te monitoren; hetgeen wordt geïllustreerd door het feit dat 78% van de analyses boven de rapportagegrenzen ligt. Er zijn daarmee geen redenen tot aanvullend onderzoek om de rapportagegrenzen te verlagen of naar alternatieve meetmethoden te zoeken. De huidige analyse-technieken in oppervlaktewater zijn geschikt voor de beoogde doelstellingen. Over de recovery en reproduceerbaarheid van de analyse zijn weinig gegevens bekend.

Conclusies en aanbevelingen Metformine

- De JG-MKN norm ligt op 780 µg/l en wordt nergens overschreden. De twee hoogste concentraties in het huidige onderzoek waren 4,3 en 7,9 µg/l en liggen daarmee een factor 100 onder de norm. Ook de indicatieve humaan-toxicologische norm voor de drinkwaterbereiding (196 µg/l) werd nergens overschreden. Metformine vormt daarmee hoogstwaarschijnlijk geen risico voor de ecologie of drinkwaterbereiding. Wel is er aandacht nodig voor de mogelijke risico's van het, in het milieu zeer stabiele, afbraakproduct guanylurea.
- Waar metformine in alle monsters uit rijkswateren wordt gedetecteerd, worden in 30% van de monsters uit regionale wateren concentraties onder de rapportagegrens vastgesteld. De maximale waarden lijken echter niet veel tussen rijks- en regionale wateren te verschillen. Dit is wel het geval voor de spreiding in de metingen. In rijkswateren was het verschil tussen de hoogste en laagste concentratie (n=2) maximaal een factor 3, terwijl dit verschil in regionale wateren kon oplopen tot een factor 100. Deze grote variatie betrof vooral kleinere watertypen als R5, M3 en M1a.
- Voor een eventuele vervolg monitoring kunnen de volgende aandachtspunten worden meegegeven:

- Meer inzicht in temporele variaties en dan vooral in regionale wateren met een bekende belasting vanuit RWZI's (liefst gekoppeld aan hydrologische kennis om de variaties te kunnen duiden).
- Simultaan analyseren van metformine en het afbraakproduct guanylurea.

- Analytisch is metformine voldoende betrouwbaar te meten. In 78% van de monsters worden meetbare concentraties vastgesteld en de rapportagegrens is ten minste een factor 1000 lager dan de JG-MKN.

3.2.5 METOPROLOL

Metoprolol is een beta-blokker waarmee verschillende cardiologische aandoeningen, zoals een hartinfarct, worden behandeld. Ook wordt het middel gebruikt bij de behandeling van hoge bloedruk en migraine. Het is een van de meest gebruikte geneesmiddelen in Nederland met 975.000 gebruikers in 2010. In eerder onderzoek (RIWA) werd het middel frequent in oppervlaktewater aangetroffen met concentraties oplopend tot enkele tienden van een µg. Deze concentraties liggen daarmee binnen de range van de generieke streefwaarde voor humane geneesmiddelen in oppervlaktewater met een drinkwaterfunctie (conc <0,1 µg/l; IAWR et al, 2013). Op grond hiervan is metoprolol opgenomen op de watchlist (Smit & Wuijts, 2012). Het is een middel dat zich op basis van de fysisch-chemische eigenschappen waarschijnlijk moeilijk laat verwijderen met de conventionele waterzuiveringstechnieken. Uit onderzoek op een zevental RWZI's en een AWZI komt een gemiddelde verwijdering van zo'n 25-30% naar voren (STOWA, 2011).

Normen

Voor metoprolol zijn door het RIVM normen afgeleid (Moermond, 2014), die beleidsmatig zijn vastgesteld. Op basis van de beschikbare gegevens (sommige gegevens waren niet publiekelijk toegankelijk) heeft Moermond (2014) een waterkwaliteitscriterium afgeleid van 62 µg/l voor ecologische risico's in zoetwater en 6,2 µg/l voor zoutwater. Daarnaast is een waarde van 22 µg/l afgeleid voor het beschermen van humane risico's bij de consumptie van vis of schelpdieren. Deze kent echter een lage betrouwbaarheid door het ontbreken van voldoende gegevens. De beleidsmatige vastgestelde JG-MKN voor zoetwater is daarom op de ecologische risico's gebaseerd en bedraagt 62 µg/l. Als MAC-MKN is een waarde van 760 µg/l voor zoetwater en 76 µg/l voor zoutwater afgeleid. Ten slotte is gekeken naar de risico's bij de consumptie van drinkwater. Dit levert een waterkwaliteitscriterium op van 9,8 µg/l. Dit betekent dat de JG-MKN onvoldoende bescherming biedt voor oppervlaktewater met een drinkwaterfunctie[11]. Deze wateren kunnen beter aan dit lagere criterium van <9,8 µg/l getoetst worden.

Resultaten

Metoprolol is op 83 locaties gemeten en werd in 156 van de 299 monsters (52%) aangetroffen in concentraties boven de rapportagegrens (varieerde van 10 tot 50 ng/l). De metoprolol concentraties liggen meestal tussen de 10 en 700 ng/l (73% van de meetbare concentraties). In 16 monsters (±5%) zijn concentraties >1 µg/l vastgesteld. Al deze monsters zijn afkomstig uit regionale wateren. De hoogste twee concentraties van 3,9 en 4,3 zijn vastgesteld in Groesbeek (sept 2013) en een sloot nabij Wervershoof (sept 2013). Alhoewel de mediane waarden weinig verschillen, betekenen de hogere maxima dat de risico's in regionaal water hoger zijn dan in Rijkswateren. Overall komen de waarden goed overeen met de ranges zoals die in de literatuur worden vermeld (zie tabel 3.16), alhoewel de hoogste concentraties (oplopend tot 4,3 µg/l) deze range iets overschrijden en overeenkomen met de range die in de Watson database (n=88) is opgenomen voor effluent. Daarnaast wordt er door Smit en Wuijts (2012) ook melding gemaakt van enkele meetresultaten in regionale wateren met maximale concentra-

[11] In de oude richtlijn Integrale Normstelling Stoffen (INS) uit 2007 was vastgelegd dat risico's voor de drinkwaterbereiding in de generieke normstelling werd geïntegreerd. De huidige Europese richtlijn (EQS-guidance) specificeert wel de methodiek om een norm voor oppervlaktewater met een drinkwaterfunctie af te leiden, maar het resultaat geldt alleen bij de innamepunten en telt niet mee in de generieke norm. Dit is nu apart geregeld in Bijlage 3 van het BKMW

ties van 0,36 µg/l (Roer) en 1,1 µg/l (Dommel, 2008). Ook deze waarden komen goed overeen met de ranges uit het huidige onderzoek.

De huidige gegevens laten geen consistente verschillen in de concentraties tussen de maanden zien.
De gegevens-set voor temporele variatie is echter beperkt. Voor een meer gedetailleerde analyse is het nodig dat er op meer locaties maandelijks wordt gemonitord. Dergelijke meetreeksen zijn nu alleen beschikbaar voor enkele locaties in Friesland maar in dit onderzoek lagen vrijwel alle concentraties onder de rapportagegrens van 50 ng/l. Daarnaast heeft waterschap Vechtstromen op 19 locaties in 2011 en 2012 telkens 3-4 keer per jaar gemonsterd. Ook deze gegevens laten geen duidelijke temporele effecten zien.

RG = rapportagegrens

< RG	
> RG en < JGM	JGM_{zoet} = 62 µg/l
> JGM en < MAC	MAC_{zoet} = 760 µg/l
> MAC	

Figuur 3.20 Geografische ligging van de locaties waar **metoprolol** is geanalyseerd inclusief een vergelijking van de maximale concentratie per locatie met beleidsmatig vastgestelde normen.

NB. Het betreft hier een illustratie van de vraag of de maximale concentraties een rapportagegrens of normwaarde al dan niet overschrijden. Het is geen formele normtoetsing.

Tabel 3.16 Monitoringsresultaten van metoprolol (µg/l), die tevens vergeleken worden met ranges uit de literatuur (Moermond, 2014; Stowa, 2013 en de Watson-database).
Beleidsmatige JG-MKN$_{zoet}$=62 µg/l; MAC-MKN$_{zoet}$=760 µg/l; JG-MKN$_{zout}$=6,2 µg/l; MAC-MKN$_{zout}$=76 µg/l

	Huidig onderzoek					Moermond		STOWA		Watson	
	RG	n	n>RG %	Mediaan (µg/l)	Range (µg/l)	n	Range (µg/l)	n	Range (µg/l)	n	Range (µg/l)
Rijkswateren											
Rivieren	0,01	12	50	0,014	<0,01-0,08		<- 0,29	196	<0,005-0,29		
Meren	0,01	8	63	0,056	<0,01-0,13		<- 0,09				
Kanalen	0,01	12	75	0,021	<0,01-0,14		<- 0,19				
Kust, overgang	0,01	10	80	0,053	<0,01-0,17		<- 0,12				
Regionale wateren											
AM, DO, NZ, HA, PM, RO, GS	0,01	32	69	0,025	<0,01-0,37			36	<0,01-1,2		
VS	0,02	115	59	0,080	<0,02-3,30						
SR, DE, WF, RI, HN, RY, SK, WN	0,05	110	32	<0,050	<0,05-4,30						
Overig											
Influent										65	0,66-6,1
Effluent								46	0,32-3,2	88	0,28-4,0
Grondwater								29	<0,01		
Drinkwater								91	<0,06-0,026		

RG=rapportagegrens
HA Hunze en Aas; NZ Noorderzijlvest; AM Aa en Maas; DO Dommel; PM Peel en Maasvallei; RO Roer en Overmaas; SR Stichtse Rijnlanden; DE Delfland; HN Hollands Noorderkwartier; RY Rijnland; RI Rivierenland; SK Schieland en Krimpenerwaard; WN Waternet; WF Fryslân; GS Groot Salland; VS Vechtstromen
Moermond: range van jaren 2010-2012 genomen

ties van 0,36 µg/l (Roer) en 1,1 µg/l (Dommel, 2008). Ook deze waarden komen goed overeen met de ranges uit het huidige onderzoek.

De huidige gegevens laten geen consistente verschillen in de concentraties tussen de maanden zien.
De gegevens-set voor temporele variatie is echter beperkt. Voor een meer gedetailleerde analyse is het nodig dat er op meer locaties maandelijks wordt gemonitord. Dergelijke meetreeksen zijn nu alleen beschikbaar voor enkele locaties in Friesland maar in dit onderzoek lagen vrijwel alle concentraties onder de rapportagegrens van 50 ng/l. Daarnaast heeft waterschap Vechtstromen op 19 locaties in 2011 en 2012 telkens 3-4 keer per jaar gemonsterd. Ook deze gegevens laten geen duidelijke temporele effecten zien.

De beleidsmatig vastgestelde normen voor ecologische risico's (62 en 6,2 µg/l voor zoet en zout water respectievelijk) worden nergens overschreden. Zowel de hoogste concentratie voor zoetwater (4,3 µg/l) als voor zout water (0,17 µg/l) ligt ten minste een factor 10 lager dan de norm. Dit ligt anders voor de drinkwater risico's. Het waterkwaliteitscriterium van 9,8 µg/l voor oppervlaktewater met een drinkwaterfunctie wordt weliswaar nergens overschreden, maar de huidige maximum concentratie ligt met 4,3 µg/l wel dicht in de buurt. Overigens heeft de Groesbeek, waarin dit maximum werd vastgesteld, geen drinkwaterfunctie en

zal dit in zijn algemeenheid ook niet vaak het geval zijn voor kleinere regionale wateren. Toch is dit kleine verschil een reden om de monitoring te continueren. De concentraties in rijkswater liggen ten minste een factor 50 onder deze voorlopige norm voor oppervlaktewater met een drinkwaterfunctie.

Met een rapportagegrens van 10 tot 50 ng/l kon metoprolol in 52% van de monsters worden aangetoond. Deze rapportagegrenzen liggen ten minste een factor 100 lager dan het laagst voorgestelde waterkwaliteitscriterium (9,8 µg/l voor oppervlaktewater met een drinkwaterfunctie). De monitoring van metoprolol is daarmee voldoende nauwkeurig om een betrouwbare toetsing mogelijk te maken. Verder onderzoek op dit vlak is niet noodzakelijk. Wel is door sommige laboratoria een relatief lage reproduceerbaarheid gemeld (12-23%). Op dat vlak zou onderlinge afstemming van de methoden tussen laboratoria de resultaten kunnen verbeteren.

Conclusies en aanbevelingen Metoprolol

- De beleidsmatige JG-MKN en MAC-MKN worden nergens overschreden. De hoogste concentraties liggen ten minste een factor 10 lager dan de norm. Dit ligt anders voor de drinkwater risico's. Het waterkwaliteitscriterium van 9,8 µg/l voor oppervlaktewater met een drinkwaterfunctie wordt weliswaar nergens overschreden, maar de huidige maximum concentratie ligt met 4,3 µg/l wel dicht in de buurt. Overigens betrof deze locatie geen oppervlaktewater met een drinkwaterfunctie. Toch is dit kleine verschil voldoende reden om de monitoring te continueren. De concentraties in rijkswater liggen overigens ten minste een factor 50 onder deze norm voor oppervlaktewater met een drinkwaterfunctie.
- De mediane metoprolol concentraties verschillen nauwelijks tussen regionale en rijkswateren. Dit ligt anders voor de maximale concentraties. Deze liggen steevast in regionale wateren. De metoprolol concentraties kunnen hierbij oplopen tot 4,3 µg/l, terwijl maximale concentraties in rijkswateren veelal tussen de 0,1-0,2 µg/l liggen.
- Vanwege het geringe verschil tussen de hoogst gemeten concentraties en het voorlopige criterium voor oppervlaktewater met een drinkwater functie wordt enige continuering van de monitoring aanbevolen. Dit is vooral relevant in regionale wateren met een drinkwater functie waar een invloed vanuit RWZI's niet kan worden uitgesloten (voor zover die bestaan). In die situatie is aanvullend inzicht in eventuele temporele variaties wenselijk.
- Analytisch is metoprolol voldoende betrouwbaar te meten. In 52% van de monsters worden meetbare concentraties vastgesteld en de rapportagegrens is ten minste een factor 100 lager dan het laagste waterkwaliteitscriterium.

4. CONCLUSIES & AANBEVELINGEN

De resultaten en bevindingen, zoals die in hoofdstuk 3 per stof zijn beschreven, zijn hieronder veralgemeniseerd om gebruikt te kunnen worden bij de opzet van eventuele vervolg monitoring. Deze veralgemenisering is in twee stappen vormgegeven. Allereerst zijn hieronder de belangrijkste stof-overstijgende conclusies weergegeven. Vervolgens zijn ook de bevindingen voor iedere individuele stof samengevat (tabel 4.1) om op basis hiervan adviezen voor toekomstige monitoring op te stellen. Deze zijn in een viertal clusters samengevoegd.
De conclusies en aanbevelingen zijn generiek geformuleerd en kunnen, te samen met andere elementen (zoals wettelijke kaders, doel van de monitoring, waterbeheerder specifiek), vervolgens gebruikt worden bij de uiteindelijke opzet van monitoringsprogramma's dan wel het vormgeven van aanvullend onderzoek.

Algemene conclusies

- Voor vrijwel alle prioritaire stoffen beïnvloedt de rapportagegrens de reikwijdte van de conclusies. Dit geldt soms voor alle laboratoria (bifenox, cypermethrin, dicofol, heptachloor, HBCD, PFOS), soms voor enkele (irgarol, dichloorvos, terbutryn) en soms alleen voor zoutwater (aclonifen). Alleen voor quinoxifen is de rapportagegrens bij alle laboratoria voldoende laag. Voor de meeste stoffen is een compleet en gedetailleerd inzicht in de frequentie en ernst van eventuele normoverschrijdingen daardoor pas mogelijk nadat de analytische nauwkeurigheid is vergroot.
- In veel gevallen kunnen de laboratoria van de waterschappen of die door hen worden ingehuurd profiteren van de kennis bij Rijkswaterstaat over methoden waarmee lagere rapportagegrenzen zijn te bereiken.
- Voor alle nieuwe prioritaire stoffen met een norm voor oppervlaktewater én biota (dicofol, PFOS, HBCD en heptachloor+ -epoxide) zijn er analytische problemen in het bereiken van voldoende lage rapportagegrenzen in oppervlaktewater. Aanbevolen wordt om voor deze stoffen in te zetten op een biotameetnet en geen verdere inspanning te leveren voor de monitoring in oppervlaktewater. Het opzetten van een biotameetnet heeft ook andere voordelen, zoals aansluiting op de biotanormen van al bestaande prioritaire stoffen (die met de recente herziening in aantal zijn uitgebreid), de monitoring van dioxine waar alleen een biotanorm voor is en nadere monitoring voor enkele specifiek verontreinigende probleemstoffen, zoals cobalt, waar de norm op gehalten in biota is gebaseerd.
- Meerdere prioritaire stoffen zijn ook onderdeel van de monitoring binnen de gewasbeschermingsmiddelen meetnetten en de maximale concentraties zoals die in het onderzoek zijn beschreven zullen in veel gevallen juist uit deze meetnetten afkomstig zijn. Afstemming tussen de KRW-monitoring en het meetnet gewasbeschermingsmiddelen is daarmee wenselijk. Voor stoffen die nog niet in het landelijk meetnet GBM (De Weert et al., 2014) zijn opgenomen, zoals aclonifen en bifenox, valt dit als nog te overwegen om zo een betere aansluiting met emissies te bewerkstelligen.
- Voor de vijf mogelijk nieuwe specifiek verontreinigende stoffen lijken de risico's voor Nederland als geheel mee te vallen. Eventuele risico's richten zich op oppervlaktewater met een drinkwaterfunctie (amidotrizoïnezuur, metoprolol) of op een lokale bron bovenstrooms in de Maas (di-isopropylether).
- Alleen voor carbamazepine zijn lokale overschrijdingen van de JG-MKN te verwachten. Metformine lijkt geen risico's voor de ecologie of drinkwater bereiding te vormen, maar aanvullend onderzoek naar het, in het milieu vrij stabiele afbraakproduct, guanylurea is wenselijk.
- Voor drie van de vier humane geneesmiddelen (amidotrizoïnezuur, carbamazepine, metoprolol) valt op dat de concentraties in de grote rivieren op ordegrootte hetzelfde zijn als in de Noordzee. Dit is opvallend aangezien het Noordzee-water voor de meeste antropogene stoffen een lagere verontreinigingsgraad kent en verdunning daarmee normaliter verwacht mag worden.

Bevindingen per stof en advies voor monitoring

In tabel 4.1 zijn de bevindingen voor iedere stof samengevat. In deze tabel is zoveel mogelijk relevante informatie opgenomen, maar het aantal voetnoten illustreert ook dat de detaillering in hoofdstuk 3 evengoed nodig kan zijn. Uitspraken over de analytische zekerheid zijn telkens gebaseerd op de laagst gerealiseerde rapportagegrens, die soms door slechts één laboratorium wordt gehanteerd.

Op basis van dit overzicht is vervolgens een advies over toekomstige monitoring opgesteld, waarbij de 17 stoffen in vier clusters zijn ingedeeld. Deze adviezen over eventuele vervolg monitoring zijn gebaseerd op een vergelijking van de concentraties in oppervlaktewater met norm- en risicowaarden en zijn te zien als een 'wens voor meer inzicht'. De kaders waarbinnen aan deze wens gevolg kan worden gegeven zullen per stof, watersysteem en waterbeheerder verschillen. Onderstaand advies is daarmee gebaseerd op een gemiddeld beeld. Bij het opzetten van een regionaal monitoringsplan wordt meetnetbeheerders aangeraden om ook de meer gedetailleerde analyses in het voorgaande hoofdstuk in ogenschouw te nemen en de relevantie voor hun eigen beheergebied en doelstellingen te beschouwen.

De stoffen zijn ingedeeld op basis van één van de vier volgende monitoringsadviezen:

1) Verdere monitoring wordt geadviseerd, aangezien er (in delen van het land) op meerdere locaties betrouwbaar vast te stellen overschrijdingen of bijna overschrijdingen van de normwaarde plaatsvinden.

2) Verdere monitoring is wenselijk omdat er op meerdere locaties in zoet en zoutwater overschrijdingen van de normwaarde plaatsvinden, maar eigenlijk pas zinvol als simultaan onderzoek wordt gedaan naar betere en/of andere technieken omdat de huidige rapportagegrenzen te hoog zijn voor een betrouwbare toetsing.

3) Verdere monitoring kan beperkt worden tot hetgeen minimaal is verplicht omdat de concentraties (ver) onder de (concept) normen liggen.

4) Verdere monitoring is pas zinvol als rapportagegrenzen zijn verlaagd.

Lijst van voetnoten en opmerkingen behorend bij tabel 4.1

RG = rapportagegrens; ? = geen norm beschikbaar

Welke doelen worden met name beoogd bij continuering van monitoring (naast vinger aan de pols):

a) Opbouwen formeel toetsbare meetreeksen (minimale meetfrequentie per jaar realiseren)
b) Inzicht in temporele variatie (vooral op hoog belaste locaties)
c) Inzicht in omvang lokale bronnen (voor humane geneesmiddelen in te schatten via kentallen voor emissies vanuit RWZI's; STOWA, 2011)
d) Simultaan inzicht in afbraakproduct
e) Afstemming met meetnet gewasbeschermingsmiddelen wenselijk
f) Wettelijk verplicht vanaf 2018 maar eigenlijk pas zinvol bij lagere rapportagegrens
g) RWS kan zich beperken tot hetgeen wettelijk minimaal verplicht is
h) Wellicht beter te vervangen door toetsing aan biotanorm

1) Maar zeer lokaal (<1% van de waarnemingen)
2) Getoetst op een generieke, en dus niet-stofspecifieke, streefwaarde voor water met een drinkwater functie
3) Betreft (waarschijnlijk) regionaal oppervlaktewater zonder drinkwaterfunctie
4) Onzeker voor brak en zoutwater
5) Analyses aan sediment of passive samplers bieden wellicht een mogelijkheid
6) Laagste rapportagegrens voldoet aan eis. Voor sommige laboratoria is verdere optimalisatie mogelijk
7) De rapportagegrens ligt (ver) boven de norm en de stof is nergens (of sporadisch en minder betrouwbaar) aangetoond in een conc > rapportagegrens
8) Maar wel in de buurt
9) De geurdrempel wordt in Eijsden dicht benaderd
10) Mogelijk aandachtspunt voor regionaal water met een drinkwater functie

Tabel 4.1 Samenvattend overzicht van de bevindingen per stof.

	Overschrijding van normwaarde			Verschil rijks-regionaal water	Rapportage grens	Monitoring, met als doel...	Opmerking
	JG-MKN	MAC-MKN	Drinkwater				
Nieuwe prioritaire stoffen							
Aclonifen	ja [1)]	ja [1)]	ja [2,3)]	Rijks: geen recente gegevens	ok [4)]	Ja, maar e	<1% van metingen is >RG
Bifenox	ja [1)]	ja [1)]	ja [2,3)]	Rijks: geen recente gegevens	te hoog [5)]	Ja, maar e, f	<1% van metingen is >RG
Irgarol (Cybutryne)	ja, vooral zout	ja, vooral zout	nee	Vooral in zout	Rijks: ok [6)] Regionaal: te hoog	Ja, zout maar f	
Cypermethrin	onbekend [7)]	onbekend [7)]	nee	Rijks: geen recente gegevens	te hoog [5)]	Nee, f	Alle metingen <RG
Dichloorvos	ja [1)]	ja [1)]	ja [2,3)]	Regionaal: hogere maxima	Rijks: ok [6)] Regionaal: te hoog	Nee, f, g	<1% van metingen is >RG
Dicofol	onbekend [7)]	onbekend [7)]	nee	Nergens meetbaar	te hoog [5)]	Nee, f, h	Alle metingen <RG
Dioxine	nvt (maar wel biotanorm)	nvt	nvt	Geen gegevens	in biota: ok	Ja, h	Alleen biotanorm opgesteld
Heptachloor	ja	ja	nee	Rijks: grotere trefkans maar ook gevolg van det. grens	te hoog	Ja, f, h	
HBCD	onbekend [7)]	onbekend [7)]	onbekend[7)]	Te weinig gegevens	te hoog [5)]	Nee, f, h	Slechts 8 metingen
PFOS	ja	nee	nee [8)]	Rijks: grotere trefkans maar ook gevolg van det. grens	te hoog	Ja, f, h	
Quinoxyfen	nee	nee	nee	Nergens meetbaar	ok [6)]	Ja, maar e	
Terbutryn	ja [1)]	ja [1)]	ja [2,3)]	Regionaal: hogere maxima	ok [6)]	Ja	
Nieuwe specifiek verontreinigende stoffen							
Amidotrizoinezuur	?	?	ja [2)]	Rijks: grotere trefkans Regionaal: hogere maxima	ok [6)]	Ja, a, b, c	
Carbamazepine	ja, rijks (zout!) en regionaal	nee	ja [2)]	Rijks: grotere trefkans Regionaal: hogere maxima	ok [6)]	Ja, a, b, c	Hoge conc in zomer
Di-isopropylether	nee (ja [9)])	nee	nee (ja [2)])	Lokale bron bovenstrooms Eijsden	ok [6)]	Ja, c	
Metformine	nee	nee	nee (ja [2)])	Rijks: grotere trefkans maar zelfde conc. range	ok [6)]	Ja, a, b, d	Hogere spreiding in regionaal water & meer inzicht in afbraakproduct
Metoprolol	nee	nee	nee [8,10)]	Regionaal: hogere maxima	ok	Ja, b	

Ad 1) Op meerdere locaties betrouwbare overschrijding (of bijna overschrijding) van de normwaarde

Monitoringsadvies:
Verdere monitoring is (voor delen van het land) wenselijk. Voor andere delen kan men volstaan met hetgeen minimaal is verplicht.

Geldt voor:
a) Nieuwe prioritaire: Aclonifen, irgarol, terbutryn
b) Nieuwe specifiek verontreinigende: amidotrizoïnezuur, carbamazepine, di-isopropylether, metoprolol

Onderbouwing:
- Aclonifen: Overschrijdingen van JG-MKN en MACMKN in enkele regionale wateren
- Irgarol: Overschrijdingen van JG-MKN en MAC-MKN in overgangs- en kustwater en regionaal water
- Carbamazepine: Overschrijdingen van beleidsmatige JG-MKN in overgangs- en kustwater en regionaal water
- Amidotrizoïnezuur, carbamazepine: in regionaal water met RWZI-last en (rijks)water met drinkwater functie
- Di-isopropylether: in (Maas) water met een drinkwaterfunctie. Landsdekkende monitoring weinig zinvol.
- Metoprolol: vooral relevant in regionale wateren met een drinkwater functie waar een invloed vanuit RWZI's niet kan worden uitgesloten (voor zover die bestaan).
- De stof is analytisch voldoende gevoelig te meten (bij sommige laboratoria is optimalisatie mogelijk)

Opmerkingen:
- Aclonifen: Afstemming met gewasbeschermingsmeetnet wenselijk; geen RWS data
- Lokale overschrijdingen in regionaal water wrsch. beïnvloed door analytische nauwkeurigheid (irgarol)
- Carbamazepine: onderzoek naar seizoensvariatie gewenst
- Di-isopropylether: Maas-gebonden probleem; bijna overschrijding van geurdrempel

Ad 2) Overschrijding van de JG-MKN en/of MAC-MKN op meerdere locaties maar met huidige technieken onvoldoende betrouwbaar vast te stellen.

Monitoringsadvies:
Verdere monitoring is wenselijk omdat er op meerdere locaties in zoet en zout water overschrijdingen van de normwaarde plaatsvinden, maar met name zinvol als simultaan onderzoek wordt gedaan naar betere en/of andere technieken omdat de huidige rapportagegrenzen te hoog zijn voor een betrouwbare toetsing.

Geldt voor:
a)Nieuwe prioritaire: PFOS, bifenox, dichloorvos, heptachloor + heptachloorepoxide
b) Nieuwe specifiek verontreinigende: -

Onderbouwing:
- De locaties met een overschrijding van de normwaarde zijn niet direct te koppelen aan een regionale emissie en treden op meerdere locaties op
- De rapportagegrens ligt rond of hoger dan de norm waardoor verlaging van de rapportagegrens waarschijnlijk zal leiden tot een verdere toename van het aantal overschrijdingen
- Vanuit het gebruik van de stof is een landelijke aanwezigheid niet onlogisch

Opmerkingen:
- Vervanging van huidige monitoring door monitoring aan de hand van de biotanorm wordt aanbevolen (PFOS, heptachloor)

- Met de huidige analysetechnieken zullen vooral de sterkst verontreinigde locaties worden opgemerkt. De trefkans van dergelijke monitoring kan worden verhoogd door gericht op zoek te gaan. Analysegegevens van de waterbodem kunnen bijv. een nuttige bron voor mogelijke verontreinigingen met heptachloor + -epoxide vormen.

Ad 3) Concentraties liggen duidelijk onder de (concept) normen

Monitoringsadvies:
Monitoring kan worden beperkt tot hetgeen wettelijk is verplicht.

Geldt voor: a) Nieuwe prioritaire: Quinoxyfen
b) Nieuwe specifiek verontreinigende: Metformine

Onderbouwing:
- De stof is nergens boven de rapportagegrens aangetroffen of (metformine) de stof wordt vaak gemeten maar altijd ver onder de norm.
- De stof is analytisch voldoende gevoelig te meten (bij sommige laboratoria is optimalisatie mogelijk)

Opmerkingen:
- Geen recente gegevens RWS voor quinoxyfen (wel enkele uit 2007)
- Voor metformine wordt aanvullend onderzoek naar samenhang met afbraakproduct guanylurea aanbevolen.

Ad 4) Verdere monitoring is pas zinvol als rapportagegrenzen zijn verlaagd

Monitoringsadvies:
Stop met de monitoring en investeer in verbeterde analysetechnieken (cypermethrin) of vervang monitoring door monitoring van biota (dicofol, HBCD, dioxine). Ondanks het af en toe aantreffen van een meetbare concentratie (die dan tot een overschrijding van de normwaarde leidt), wegen de inspanning en kosten voor meten in oppervlaktewater niet op tegen de baten.

Geldt voor: a) Nieuwe prioritaire: Cypermethrin, dicofol, HBCD, dioxine
b) Nieuwe specifiek verontreinigende: -

Onderbouwing:
- Nergens (of incidenteel en minder betrouwbaar) gemeten boven rapportagegrens
- Rapportage grens ligt (veel) hoger dan norm
- Voor dioxines bestaat alleen een biotanorm
- HBCD-advies vooral gebaseerd op milieuchemische kenmerken (slechts 8 metingen)

Opmerkingen:
- Geen gegevens RWS voor cypermethrin en HBCD
- Alternatieve matrices als sediment of passive samplers bieden wellicht aanvullende mogelijkheden (zoeken naar bronnen, hotspots), maar normtoetsing is moeilijk

5. REFERENTIES

De Weert, J., E. Roex, J. Klein & G. Janssen (2014). Opzet landelijk meetnet gewasbeschermingsmiddelen land- en tuinbouw. Deltares rapport 1207762-008.

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 (2013). Richtlijn 2013/39/EU van het Europees parlement en de raad van 12 augustus 2013 tot wijziging van Richtlijn 2000/60/EG en Richtlijn 2008/105/EG wat betreft prioritaire stoffen op het gebied van het waterbeleid.

IAWR (2008). Danube, Meuse and Rhine memorandum 2008.

IAWR, IAWD, AWE, AWWR & RIWA-Maas (2013). Memorandum regarding the protection of European rivers and watercourses in order to protect the provision of drinking water.

ICBR (2010). Evaluatierapport humane geneesmiddelen. Int. Commissie ter bescherming van de Rijn; rapportnr. 182 incl. bijlagen.

ICBR (2011a). Evaluatierapport Röntgencontrastmiddelen. Int. Commissie ter bescherming van de Rijn; rapportnr. 187.

ICBR (2011b). Rijnstoffenlijst 2011. Int. Commissie ter bescherming van de Rijn; rapportnr. 189.

Moermond C.T.A. (2014). Environmental risk limits for pharmaceuticals. Derivation of WFD water quality standards for carbamazepine, metoprolol, metformin and amidotrizoic acid. RIVM Letter Report 270006002/2014.

Postma, J.F., M.J.C. Rozemeijer & J.H.M. Schobben (2013). De invloed van de waterbodem op de waterkwaliteitsdoelen van het Noordzeekanaal met specifieke aandacht voor de dioxineproblematiek. IMARES rapport C092/13.

Rijkswaterstaat (2013). Evaluatie screening RWS 2011-2012. Rapportage screeningsonderzoek van microverontreinigingen in de Nederlandse oppervlaktewateren van Rijkswaterstaat. Uitgevoerd door KWR Watercycle Research Institute.

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.

STOWA (2009). Verg(h)ulde pillen eindrapport. Deel b – case studies bij het Refaja ziekenhuis te Stadskanaal, het St. antonius ziekenhuis te Nieuwegein en het 'Leids universitair medisch centrum'. STOWA rapport nummer 2009-06.

STOWA (2011). Zorg. Deel C. Eindrapportage. STOWA rapportnummer 2011-02.

STOWA (2013). Humane geneesmiddelen in de waterketen. STOWA 2013-06.

Van der Aa, N.G.F.M., C.T.A. Moermond, E. Meijers & C.I. Bak-Eijsberg (2014). Drinkwaterbereiding uit oppervlaktewater: verkennende analyse herkomst vier geneesmiddelen. Carbamazepine, metoprolol, metformine, amidotrizoïnezuur. RIVM Rapport 2014-0059

Van den Heuvel, M., L. Osté, H. Hulsman & M. Kotterman (2009). Aal in het benedenrivierengebied. Deel 1, Feiten. Deltares rapport.

Van Leeuwen, S. (2009). Fluorinated, Chlorinated and Brominated Contaminants in Fish for Human Consumption. Methods and Measurements. PhD thesis. VU Amsterdam.

Van Leeuwen, S.P.J., M.J.J. Kotterman, M. Hoek-van Nieuwenhuizen, M.K. van der Lee & L.A.P. Hoogenboom (2013). Dioxines en PCB's in rode aal uit Nederlandse binnenwateren. Resultaten tussen 2006 en 2012. Rikilt rapport 2013.010.

6. BIJLAGE 1

Bijlage 1: Brief Ministerie van Infrastructuur en Milieu dd 12 juni 2012 aangaande het verzoek tot deelname aan aanvullende monitoring

Ministerie van Infrastructuur en Milieu

> Retouradres Postbus 20901 2500 EX Den Haag

Wetterskip Fryslan
T.a.v. Dagelijks bestuur
Postbus 36
8900 AA Leeuwarden

1-8 JUN 2012

WFN1209313

Directoraat-Generaal Milieu en Internationaal
Plesmanweg 1-6
Den Haag
Postbus 20901
2500 EX Den Haag
www.rijksoverheid.nl

Contactpersoon
ir. J.M.C. Appelman
Senior Beleidsmedewerker

T 070 339 39 39
M 06-52740185

Ons kenmerk
IenM/BSK-2012107154

Datum 1 2 JUNI 2012
Betreft Budgetreservering in 2013 voor aanvullende waterkwaliteitsmetingen

Geachte heer/mevrouw,

Met deze brief wil ik u verzoeken deel te nemen aan een screeningsonderzoek oppervlaktewaterkwaliteit in 2013. Doel van de screening is om een beeld te krijgen van de aanwezigheid van enkele nieuwe stoffen die de komende jaren onder de Kaderrichtlijn Water (KRW) gemonitoord moeten gaan worden. Op basis van deze informatie kunnen voorstellen gemaakt worden om deze stoffen de komende jaren op efficiënte wijze te monitoren zodat kosten kunnen worden bespaard. Om dit screeningsonderzoek mogelijk te maken wil ik u verzoeken voor het jaar 2013 hiervoor middelen te reserveren.
De milieukwaliteitseisen en verplichtingen voor monitoring die voortvloeien uit de KRW zijn geïmplementeerd via het Besluit kwaliteitseisen en monitoring water (Bkmw 2009) en de daaronder hangende Ministeriële Regeling (MR). De KRW vereist het monitoren van zowel op Europees niveau vastgestelde prioritaire stoffen alsmede van stoffen die op nationaal niveau relevant worden bevonden (de zogeheten specifiek verontreinigende stoffen). Zowel de lijst met prioritaire stoffen als de lijst met specifiek verontreinigende stoffen worden op dit moment herzien. Dit is een terugkerende proces, enerzijds vanuit de gedachte dat stoffen die nu worden gemeten door genomen maatregelen op een gegeven moment niet meer relevant hoeven te zijn voor reguliere monitoring van de waterkwaliteit, terwijl er anderzijds nieuwe stoffen in beeld kunnen komen die een probleem lijken te zijn voor ecologie, humane gezondheid en/of drinkwaterbereiding.
Evaluatie van de nationaal vastgestelde lijst met specifiek verontreinigde stoffen is vastgelegd in het Nationaal Waterplan. Voor deze evaluatie is vanaf 2010 een projectgroep samengesteld met vertegenwoordigers van belanghebbende organisaties onder voorzitterschap van het ministerie van IenM, mede ter voorbereiding op de tweede ronde stroomgebiedbeheerplannen. Uit onderzoek van deze projectgroep is gebleken dat ca. 70 stoffen uit de MR zodanig verminderd relevant zijn dat geadviseerd wordt om bij de eerstvolgende herziening van de MR deze stoffen uit de MR te verwijderen. Omdat deze stoffen mogelijk wel relevant zijn voor lokale toetsing en vergunningverlening zullen de normen voor deze stoffen blijven bestaan. Ook blijven deze van

Pagina 1 van 3

toepassing voor het waterkwaliteitsbeleid op grond van de algemene zorg van de waterbeheerder voor een goede waterkwaliteit. In het Handboek wet- en regelgeving waterbeheer zullen hiervoor beleidsregels worden opgenomen.

Door de projectgroep is ook een viertal nieuw te meten specifiek verontreinigende stoffen vastgesteld, waarvoor uit nu beschikbare monitoringgegevens relevante aanwijzingen komen dat ze op nationale schaal dusdanig relevant zijn dat opname in het Bkmw/MR wordt overwogen. Alvorens hiertoe te besluiten wordt aanbevolen eerst een landsdekkend beeld te verkrijgen via een verkennend screeningsonderzoek. Dit moet een doelmatige opzet mogelijk maken van de verplichte KRW-monitoring in volgende jaren.

De in Europees verband herziene lijst van prioritaire stoffen wordt naar verwachting in 2013 vastgesteld. De lijst omvat een aantal nieuwe stoffen en zal in het volgende Bkmw worden geïmplementeerd. Het is wenselijk om in de 2de generatie waterbeheerplannen een eerste beeld te kunnen presenteren van de normoverschrijdingen van de nieuwe prioritaire stoffen in het Nederlandse oppervlaktewater. Om die reden wordt de waterbeheerders gevraagd om de screening in 2013 tevens te richten op de nieuwe Europese prioritaire stoffen. Voor een aantal prioritaire stoffen zijn ontwikkelingen gaande in de richting van het meten in biota. In de nu voorgestelde screening voor 2013 wordt het meten in biota nog niet meegenomen.

Om het screeningsonderzoek naar de aanwezigheid van nieuwe nationaal relevante en Europees prioritaire stoffen in 2013 mogelijk te maken wordt aan alle waterschappen en Rijkswaterstaat gevraagd aan dit onderzoek een bijdrage te leveren. De benodigde analysekosten bedragen voor een locatie, op basis van vier bemonsteringen per jaar, voor de specifiek verontreinigende stoffen ca. 2 duizend euro en voor de prioritaire stoffen ca. 5 tot 6 duizend euro.

Een doelmatige opzet van de screening, met inbegrip van het aantal te bemonsteren meetpunten, locatiekeuzes en meetfrequentie, zal in de loop van 2012 vanuit een landelijke gecoördineerde aanpak worden uitgewerkt onder verantwoordelijkheid van het ministerie van IenM en in afstemming met het regionaal afstemmingsoverleg monitoring (RAM). Naar verwachting zal het per waterbeheerder gaan om maximaal 2-4 locaties. Vooruitlopend hierop verzoek ik u vanuit uw waterschap de benodigde middelen te reserveren om het screeningsonderzoek in 2013 mogelijk te maken.

Het voorstel voor de screening is besproken in het Cluster Monitoring, Rapportage en Evaluatie (MRE) waarin afstemming over o.a. KRW-zaken plaatsvindt tussen het ministerie van IenM (DG Ruimte en Water en Rijkswaterstaat), de Unie van Waterschappen, het IPO, de VNG en het ministerie van ELenI. Cluster MRE heeft zijn steun voor het voorstel uitgesproken. RWS zal een soortgelijk verzoek binnen de eigen organisatie uitzetten. Het is overigens aan elk waterschap zelf, om te bepalen of en in welke mate wordt bijgedragen aan het landelijk gecoördineerde screeningsonderzoek. De grootste urgentie ligt nu bij het verkrijgen van een landsdekkend beeld van het viertal nieuw te meten specifiek verontreinigende stoffen.

Directoraat-Generaal Milieu en Internationaal

Ons kenmerk
IenM/BSK-2012107154

Echter een goed beeld van de aanwezigheid van nieuwe prioritaire stoffen geeft ook belangrijke informatie over de doorwerking van de nog Europees vast te stellen lijst met prioritaire stoffen.

Directoraat-Generaal Milieu en Internationaal

Ons kenmerk
IenM/BSK-2012107154

Hoogachtend,

De Staatssecretaris van Infrastructuur en Milieu,
Voor deze:
De directeur-generaal Milieu en Internationaal,
o.l. de directeur Duurzaamheid

drs. K. de Snoo

Pagina 3 van 3

STOWA IN HET KORT

STOWA is het kenniscentrum van de regionale waterbeheerders (veelal de waterschappen) in Nederland. STOWA ontwikkelt, vergaart, verspreidt en implementeert toegepaste kennis die de waterbeheerders nodig hebben om de opgaven waar zij in hun werk voor staan, goed uit te voeren. Deze kennis kan liggen op toegepast technisch, natuurwetenschappelijk, bestuurlijk- juridisch of sociaalwetenschappelijk gebied.

STOWA werkt in hoge mate vraaggestuurd. We inventariseren nauwgezet welke kennisvragen waterschappen hebben en zetten die vragen uit bij de juiste kennisleveranciers. Het initiatief daarvoor ligt veelal bij de kennisvragende waterbeheerders, maar soms ook bij kennisinstellingen en het bedrijfsleven. Dit tweerichtingsverkeer stimuleert vernieuwing en innovatie. Vraaggestuurd werken betekent ook dat we zelf voortdurend op zoek zijn naar de 'kennisvragen van morgen' - de vragen die we graag op de agenda zetten nog voordat iemand ze gesteld heeft - om optimaal voorbereid te zijn op de toekomst.

STOWA ontzorgt de waterbeheerders. Wij nemen de aanbesteding en begeleiding van de gezamenlijke kennisprojecten op ons. Wij zorgen ervoor dat waterbeheerders verbonden blijven met deze projecten en er ook 'eigenaar' van zijn. Dit om te waarborgen dat de juiste kennisvragen worden beantwoord. De projecten worden begeleid door commissies waar regionale waterbeheerders zelf deel van uitmaken. De grote onderzoekslijnen worden per werkveld uitgezet en verantwoord door speciale programmacommissies. Ook hierin hebben de regionale waterbeheerders zitting.

STOWA verbindt niet alleen kennisvragers en kennisleveranciers, maar ook de regionale waterbeheerders onderling. Door de samenwerking van de waterbeheerders binnen STOWA zijn zij samen verantwoordelijk voor de programmering, zetten zij gezamenlijk de koers uit, worden meerdere waterschappen bij één en het zelfde onderzoek betrokken en komen de resultaten sneller ten goede van alle waterschappen.

DE MISSIE VAN STOWA IS:

Het samen met regionale waterbeheerders definiëren van hun kennisbehoeften op het gebied van het waterbeheer en het voor én met deze beheerders (laten) ontwikkelen, bijeenbrengen, beschikbaar maken, delen, verankeren en implementeren van de benodigde kennis.