



ISROCK

AUTEURS



Thomas ter Laak, Tessa Pronk en Joep van den Broeke (KWR)



Ivo Roessink, Sanne van den Berg en Bas Buddendorf (Wageningen Environmental Research)

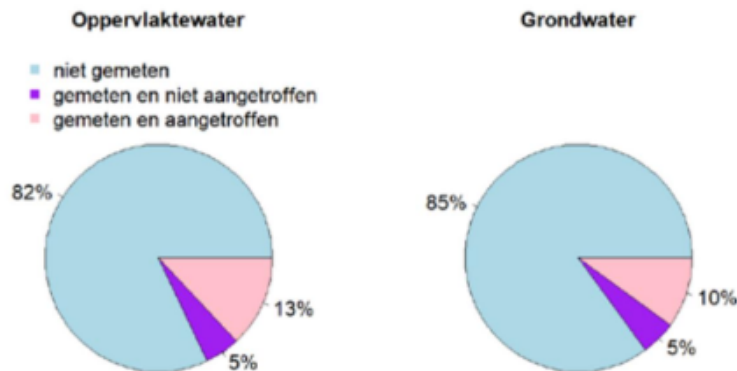


Joke Wezenbeek en Els Smit (RIVM)

MONITORING VAN BIOCIDEN IN DE WATERKETEN

Biociden doen wat ze moeten doen: schadelijke of onwenselijke organismen bestrijden. Maar na gebruik komen ze, afhankelijk van de precieze toepassing, langs verschillende routes in het oppervlaktewater (en mogelijk in drinkwater) terecht. Het ligt voor de hand dat ze daar schadelijk zijn voor wél gewenste organismen. Wat weten we over de emissieroutes en de risico's die dat oplevert voor mens en natuur, en hoe ontwikkelen we efficiënte en doeltreffende monitoringstrategieën?

Biocide betekent letterlijk: leven-dodend. De wet definieert biociden als producten met één of meer werkzame stoffen om schadelijke of ongewenste organismen te bestrijden (te vernietigen, af te weren of onschadelijk te maken). Ze bevatten derhalve bijna altijd toxische stoffen. Dit maakt ze na emissie naar het (water)milieu mogelijk ook schadelijk voor organismen die niet bestreden moeten worden. In de Kennisimpuls Waterkwaliteit (KIWK) werken Rijk, provincies,



Afbeelding 1. Percentage werkzame stoffen in biociden dat wordt gemonitord en aangetroffen in oppervlaktewater (2019) en in grondwater (2000-2018). Bron: Waterkwaliteitsportaal

waterschappen, drinkwaterbedrijven en kennisinstituten samen om meer inzicht te krijgen in de kwaliteit van het grond- en oppervlaktewater en de factoren die deze kwaliteit beïnvloeden. In het KIWK-project Ketenverkenner is onder andere kennis van biociden en hun effect op de waterkwaliteit samengebracht. In de hier beschreven studie is onderzocht wat er bekend is over de aanwezigheid en risico's van biociden in de waterketen, en hoe we dit kunnen gebruiken bij toekomstige monitoring.

Verspreidingsroutes zijn divers

Door chemicaliën in het water te monitoren weten we of emissies problemen opleveren voor de waterkwaliteit. Maar biociden worden nauwelijks gemonitord. Mogelijk omdat weinig bekend is over de omvang van het gebruik en over de emissieroutes. Naar hun toepassing onderscheidt de Europese Biocidenverordening vier hoofdgroepen biociden: desinfectiemiddelen, conserveermiddelen, plaagbestrijdingsmiddelen en overige. In totaal omvatten de vier groepen 22 productsoorten [1]. Het gaat bijvoorbeeld om aangroeiwerende middelen (antifouling) voor schepen, conserveermiddelen in bouwmaterialen, insectenwerende middelen, middelen ter voorkoming van biofilm in koeltorens of van algen in kunstgras. Omdat de toepassingen van biociden zeer divers zijn, zijn ook de verspreidingsroutes naar het water divers. Desinfectiemiddelen zullen vaak via de rioolwaterzuivering in het water terechtkomen (route 1). Voor conserveermiddelen geldt dit ook, maar deze kunnen ook direct vanuit bijvoorbeeld bouwmaterialen of hout in het oppervlaktewater belanden (route 2) of via de bodem in het grondwater (route 3). Bij lozing van koelwater en gebruik van antifoulingmiddelen is directe emissie naar het oppervlaktewater mogelijk (route 2). Plaagbestrijdingsmiddelen kunnen via al deze routes het water bereiken.

Regulering op basis van modellen

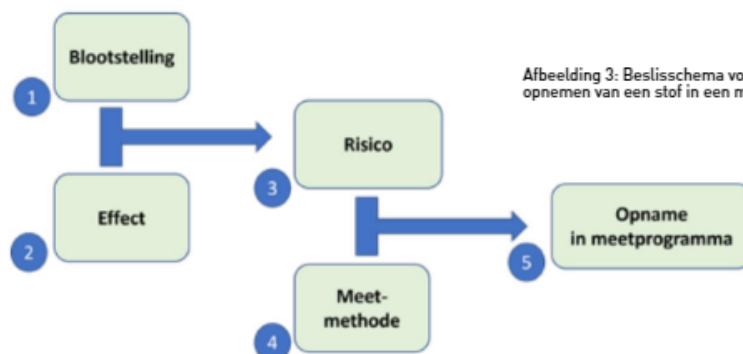
De werkzame stoffen in biociden moeten Europees zijn goedgekeurd of in het beoordelingsprogramma ervan zitten. Vervolgens worden de biociden getoetst voor ze op de Nederlandse markt mogen worden verkocht. Dit doet het College voor de toelating van gewasbeschermingsmiddelen en biociden (Ctgb). Bij de toetsing wordt nagegaan of het middel voldoende werkzaam is en of het geen noemenswaardig nadelig effect heeft op mens en milieu. Een toegelaten biocide heeft bindende gebruiksvoorschriften. Daarin staat waar en hoe het toegepast mag worden, en hoe na gebruik moet worden omgegaan met afval en behandeld materiaal.

De toetsing van biociden is gebaseerd op inschattingen en modellen. Als het werkelijke gebruik afwijkt of de modellen niet alle situaties goed beschrijven, ontstaan verschillen tussen veronderstelde en werkelijke emissies en milieuconcentraties. Alleen door in de waterketen te monitoren kunnen deze verschillen aan het licht komen. Er zijn echter circa 270 stoffen als biocide in gebruik. Het is onmogelijk deze allemaal overal te meten.

Biocidemetingen in de waterketen

Welke biociden worden op dit moment in oppervlakte- en grondwater gemonitord? Een analyse van monitoringsgegevens uit het Waterkwaliteitsportaal (gegevens uit 2019) laat zien dat het in het oppervlaktewater gaat om 18% van de toegelaten werkzame stoffen. Voor grondwater (met minder metingen in het Waterkwaliteitsportaal en daarom geanalyseerd voor de periode 2000-2018) ligt dit percentage op 15%. Respectievelijk 13% en 10% van de toegelaten stoffen wordt ook daadwerkelijk aangetroffen (afbeelding 1).

Op de meeste grondwaterlocaties zaten alle gemeten stoffen onder de rapportagegrens. In oppervlaktewater



Afbeelding 3: Beslisschema voor het al dan niet opnemen van een stof in een meetstrategie

zijn de biociden wijd verspreid: hier werden ze op tweederde van de locaties boven de rapportagegrens aangetroffen. Eenderde van de gemonitorde stoffen werd (één of meer keer) boven de signaleringswaarde aangetroffen in grondwater of in oppervlaktewater [2]. (Signaleringswaarde: wanneer in innamewater voor de drinkwaterproductie de

concentratie voor een nieuwe (opkomende) stof structureel gedurende 3 jaar de 0,1 µg/l overschrijdt, worden de gezondheidsrisico's onderzocht.)

Opstellen meetstrategieën biociden

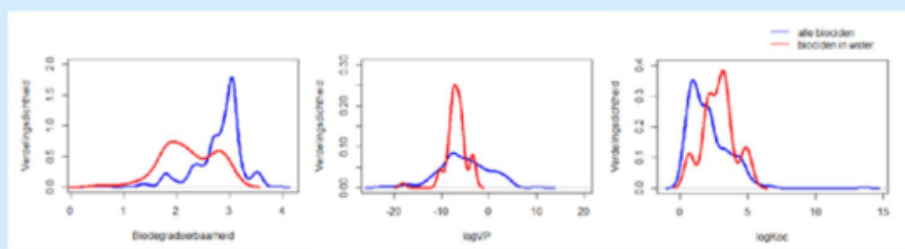
Welke stoffen zouden in een monitoringsprogramma

STOFEIGENSCHAPPEN VAN BIOCIDEN

In het KIWK-project Ketenverkenner zijn de stoffeigenschappen van biociden verzameld [3] en gekoppeld aan de monitoringgegevens uit het Waterkwaliteitsportaal (afbeelding 2). Moeilijk biologisch afbreekbare biociden blijken oververtegenwoordigd te zijn in de metingen [4] terwijl heel vluchtige biociden (met een hoge dampdruk; VP) juist niet worden aangetroffen. Dit kan verklaard worden doordat biologisch makkelijk afbreekbare en vluchtige biociden snel verdwijnen. Verrassend is dat stoffen die sterk hechten aan bodem of sediment (met een hoge sorptiecoëfficiënt aan

organisch koolstof; Koc) in hoge concentraties in het water worden aangetroffen. Hierin speelt zeker een rol dat deze stoffen oververtegenwoordigd zijn in milieuonderzoek omdat de isolatie en analyse ervan makkelijker is [5].

Van de 116 biociden die gezien hun stoffeigenschappen in het water aanwezig kunnen zijn, is er voor 83 geen bekende meetmethode [2]. Deze stoffen worden dus niet gemonitord, ook niet als ze relevant (kunnen) zijn voor de waterkwaliteit. Om een beter beeld te krijgen is het van belang om een meetmethode te ontwikkelen en daadwerkelijk gericht te gaan meten.



Afbeelding 2. Het aantreffen (frequentie) van biociden met een bepaalde stoffeigenschap in de waterketen in relatie tot het in totaal voorkomen van biociden met die stoffeigenschappen. Weergegeven eigenschappen: biodegradeerbaarheid, dampdruk (log VP) en (sorptiecoëfficiënt aan organisch koolstof (log Koc),

opgenomen moeten worden? Dat is idealiter gebaseerd op 1) de kans dat ze worden aangetroffen en 2) de invloed die ze hebben op de waterkwaliteit. De aantrefkans wordt bepaald door de stoffeigenschappen, de selectie van de meetlocaties en de timing van de monitoring. Kijken we naar de huidige gegevens, dan blijkt dat monitoring specifiek gericht op biociden ontbreekt, of niet gebeurt op de meest relevante locaties. Meetgegevens over biociden zijn bijna altijd bijvangst van meetprogramma's gericht op andere stofgroepen, zoals gewasbeschermingsmiddelen [2]. Daarnaast kennen veel werkzame stoffen in biociden ook andere toepassingen; daardoor is onduidelijk of een aangetroffen stof afkomstig is van gebruik als biocide. Om iets te kunnen zeggen over de risico's die stoffen opleveren voor mens en natuur, zijn meer meetgegevens nodig. Het ontwikkelen van robuuste én gevoelige meetmethoden en het integreren ervan in monitoringprogramma's is niet altijd mogelijk of makkelijk. Om een effectieve meetstrategie op te stellen is daarom een goede selectie van te monitoren stoffen nodig [6]. Het project Ketenverkenner heeft hiervoor een beslisschema ontwikkeld (afbeelding 3) [4].

Het schema onderscheidt voor de selectie vier stappen. In stap 1 wordt voor de lokale waterketen de kans op **blootstelling** aan (aantreffen van) een biocide bepaald. Dit op basis van kennis over gebruik, toepassing, stoffeigenschappen (zie kader) en hydrologie. In stap 2 wordt het potentiële **effect** op drinkwaterkwaliteit of de ecologische oppervlaktewaterkwaliteit bepaald. Samen bepalen deze het **risico** van de stof: dat is stap 3. Vervolgens wordt in stap 4 voor de relevante ('geprioriteerde') stoffen gekeken of er een geschikte **meetmethode** beschikbaar is (met voldoende lage detectielimiet) of dat deze moet worden ontwikkeld. Is er een methode beschikbaar (of ontwikkeld), dan worden inventariserende metingen gedaan op geselecteerde locaties. Op basis van de resultaten wordt in stap 5 besloten of de betreffende stoffen in de reguliere monitoring worden opgenomen.

Voor het behouden van een adequaat monitoringsprogramma is het essentieel om inventariserend (meet) onderzoek te blijven doen. Dit om te voorkomen dat we alleen meten wat we al weten en nieuwe stoffen buiten ons zicht blijven – de zogenaamde 'confirmation bias' (voorkeur voor bevestiging) – en om aannames over blootstelling te toetsen. Als een stof structureel niet wordt aangetroffen dan kan de monitoring weer worden gestaakt [7]. Zonder zo'n voortdurende evaluatie verliest het monitoringprogramma op den duur aan doeltreffendheid.

Thomas ter Laak, Tessa Pronk, Joep van den Broeke (KWR), Joke Wezenbeek, Els Smit (RIVM), Ivo Roessink, Sanne van den Berg, Bas Buddendorf (Wageningen Environmental Research)

BRONNEN

1. Ctgb (2022), website geraadpleegd op 11-04-2022. www.ctgb.nl/biociden
2. Pronk, T.E., Wezenbeek, J., & Buddendorf, B. (2022). Biociden Excel Tabel (Version v2) [Data set]. Zenodo. <https://doi.org/10.5281/zenodo.6361682>
3. Wezenbeek, J., Roessink, I., van den Berg, S., ter Laak, T., Pronk, T. (2021). Deltafact Biociden. STOWA: www.stowa.nl/deltafacts/waterkwaliteit/kennisimpuls-waterkwaliteit/biociden, geraadpleegd 11-04-2022.
4. Pronk, T.E., Roessink, I., Smit, E. (2022). MEETSTRATEGIE BIOCIDEN Overwegingen en criteria, STOWA rapport no. 2022-07.
5. Reemtsma, T.; Berger, U.; Arp, H. P. H.; Gallard, H.; Knepper, T. P.; Neumann, M.; Benito Quintana, J.; Voogt, P. (2016). Mind the gap: persistent and mobile organic compounds - water contaminants that slip through. *Environmental Science & Technology* 50(19), 10308 – 10315.
6. Pohl, K., et al. (2015). Environmental monitoring of biocides in Europe - compartment-specific strategies. Workshop Report (June 25–26, 2015 in Berlin).
7. von der Ohe, P. C. and V. Dulio (2013). NORMAN Prioritisation framework for emerging substances. ISBN: 978-2-9545254-0-2.

SAMENVATTING

De toepassingen van biociden zijn zeer divers. Er zijn dan ook veel ketens met producenten, gebruikers en daaraan gerelateerde emissieroutes naar de waterketen. Deze studie – onderdeel van het project Ketenverkenner van de Kennisimpuls Waterkwaliteit – laat zien wat er bekend is over de aanwezigheid van biociden in de waterketen, maar ook vooral dat er veel onbekend is. Onder andere blijkt dat biociden (in tegenstelling tot bijvoorbeeld gewasbeschermingsmiddelen) niet gericht gemonitord worden. Voor het opstellen van een efficiënte en doeltreffende monitoringsstrategie wordt op basis van de beschikbare kennis een beslisschema in vijf stappen gepresenteerd. De eerste stap is het inschatten van de blootstelling (aantrefkans). Hierbij spelen de fysische en chemische eigenschappen van de betreffende stof een belangrijke rol, zoals de studie ook aantoonde.