



Merijn Schriks, KWR Watercycle Research Institute

Margo van der Kooi, KWR Watercycle Research Institute

Minne Heringa, KWR Watercycle Research Institute

Annemarie van Wezel, KWR Watercycle Research Institute

Gezondheidskundige evaluatie van 'nieuwe stoffen' in grond-, oppervlakte- en drinkwater

Steeds betere chemisch-analytische technieken leiden tot detectie van 'nieuwe stoffen' in oppervlakte-, grond- en drinkwater. Omdat drinkwaternormen voor deze stoffen vaak ontbreken, is het gezondheidskundige belang van de aangetroffen concentraties vaak onduidelijk. Dit artikel geeft indicatieve gezondheidskundige normen voor een selectie van 50 voor de watercyclus relevante stoffen. Bij bijna alle geëvalueerde stoffen blijkt een substantiële marge te bestaan tussen de (indicatieve) drinkwaternorm en de maximaal aangetroffen concentraties in het water. Hierbij wordt echter geen rekening gehouden met mogelijke mengselinteracties tussen stoffen.

Wereldwijd komen in watersystemen duizenden chemicaliën voor. Alleen al in de Europese Unie bestaan meer dan 100.000 geregistreerde stoffen (EINECS-lijst), waarvan ongeveer 70.000 voor dagelijks gebruik. Schattingen geven aan dat jaarlijks circa 300 miljoen ton synthetische stoffen hun weg vinden naar natuurlijke wateren¹⁾. Deze emissie van stoffen zou een toenemend probleem kunnen worden voor drinkwaterbedrijven, in het bijzonder omdat de implementatie van de nieuwe Europese chemicaliënwetgeving (REACH) kan leiden tot gebruik van meer polaire stoffen. Deze stoffen zijn met de momenteel toegepaste zuiveringstechnieken moeilijker te verwijderen tijdens drinkwaterproductie. Onlangs verrichtten Loos en collega's²⁾ een studie naar de aanwezigheid van 35 polaire

organische stoffen in Europese rivieren. Zij vonden concentraties tot 40 µg/l. Vanuit toxicologisch perspectief vormen veel van zulke stoffen een bron van zorg: over deze stoffen is vaak geen informatie beschikbaar is en er zijn geen drinkwaternormen voor. Daarom is eerder het TTC-concept (Threshold of Toxicological Concern) voorgesteld als streefwaarde voor de watersector³⁾. De TTC is gebaseerd op het voorzorgprincipe. Hierdoor kan een overschatting van het werkelijke risico ontstaan.

Binnen het bedrijfstakonderzoek onderzocht KWR Watercycle Research Institute 50 relatief polaire 'nieuwe stoffen' ($\log K_{ow} < 3$) die relevant zijn voor de watercyclus, met het doel voor deze stoffen (indicatieve) drinkwaternormen vast te stellen. Het tweede doel was om de maximaal aangetroffen concentraties van deze stoffen in oppervlakte-, grond- en drinkwater te vergelijken met deze indicatieve norm. Zo ontstaat een beeld van de risico's voor de menselijke gezondheid die de aangetroffen concentraties van 'nieuwe stoffen' met zich meebrengen. Meer inzicht in mogelijke gezondheidskundige effecten helpt waterbedrijven beslissingen te nemen over eventuele (nieuwe) maatregelen.

Methode van onderzoek

De toxicologische evaluatie van de geselecteerde stoffen bestond uit een reeks stappen. Eerst werd gezocht naar officiële drinkwaternormen, bijvoorbeeld van de

VN-wereldgezondheidsorganisatie WHO en/of het Noord-Amerikaanse milieubureau EPA. Als officiële drinkwaternormen ontbraken, werd een indicatieve gezondheidskundige drinkwaternorm afgeleid uit beschikbare gegevens over de toelaatbare dagelijkse opname (Tolerable Daily Intake of TDI) of op basis van toxicologische literatuurgegevens. Als standaard werd hierbij een lichaamsgewicht van 70 kilo gehanteerd, een drinkwaterconsumptie van twee liter per dag en een allocatiefactor voor de blootstelling via het drinkwater van tien procent.

Het verzamelen van informatie over de hoogste gemeten concentraties van de geëvalueerde stoffen in oppervlaktewater beperkte zich bij voorkeur tot de (Nederlandse) benedenloop van de Rijn en Maas en metingen in het afgelopen decennium. Deze concentraties werden onder andere gehaald uit jaarverslagen van de vereniging van rivierwaterbedrijven RIWA en de Arbeidsgemeenschap Rhein-Wasserwerke. Het databestand REWAB (registratie van waterkwaliteitsgegevens van de waterleidingbedrijven) werd gebruikt als voornaamste bron om te zoeken naar concentraties van stoffen in drinkwater. Als hierin informatie ontbrak was, werd uitgeweken naar andere bronnen.

Ten slotte is het gezondheidskundig risico beoordeeld door de (indicatieve) drinkwaternorm te vergelijken met de gemeten concentratie in water (gemeten concen-

TTC is van origine opgezet voor het evalueren van niet-gereguleerde stoffen die aanwezig zijn in lage concentraties in voedsel⁴⁾. Deze TTC (1.5 µg stof per persoon per dag voor niet-genotoxische stoffen en 0.15 µg/kg stof per persoon per dag voor genotoxische stoffen) is door Van der Hoek *et al.* gebruikt voor de berekening van een drinkwaterrelevante TTC, te weten 0.1 µg/l voor niet-genotoxische stoffen en 0.01 µg/l voor genotoxische stoffen.

tratie gedeeld door de (indicatieve) drinkwaternorm). Een quotiënt van 1 betekent daarbij een concentratie in (drink)water die gelijk is aan de (indicatieve) norm. Stoffen met een quotiënt van 1 of meer in drinkwater kunnen mogelijk risico's opleveren voor de humane gezondheid. Voor stoffen met een quotiënt van 0.1 of meer is meer onderzoek wenselijk naar hun aanwezigheid. Voor stoffen die voorkomen in oppervlakte- en grondwater, werd deze drempel gesteld op 0.2 of meer, omdat drinkwaterzuivering een extra veiligheidsmarge introduceert. Stoffen in oppervlakte-, grond- of drinkwater die een quotiënt hebben van respectievelijk 0.2 of meer of 0.1, kunnen worden beschouwd als niet-zorgwekkend voor de humane gezondheid.

Resultaten

(Indicatieve) drinkwaternormen

Voor tien stoffen was een officiële WHO-drinkwaternorm beschikbaar. Voor 40 stoffen werd een indicatieve norm afgeleid uit toxicologische literatuurgegevens. De (indicatieve) normen varieerden tussen 0,0001 mg/l voor NDMA en 415 mg/l voor het röntgencontrastmiddel iopamidol (zie de tabel). Alle geïodideerde röntgencontrastmiddelen hadden een relatief hoge indicatieve norm (en dus een lage toxiciteit), variërend van 6.7 tot 415 mg/l. In het geval van ETBE en MTBE lag de indicatieve norm minstens een factor vijfhonderd hoger dan de organoleptische norm van 15 µg/l (MTBE) en ~1 µg/l (ETBE)⁵.

Aanwezigheid in oppervlakte-, grond- en/of drinkwater

Voor 37 van de 50 stoffen werden in de jaarrapporten van RIWA en ARW gegevens gevonden over de maximaal gevonden concentraties in oppervlaktewater (zie de tabel). Voor twee stoffen (MTBE en clofibrac acid) waren alleen grondwaterconcentraties beschikbaar. Concentraties van de andere stoffen werden gevonden in andere bronnen, zoals wetenschappelijke publicaties. De hoogste maximale concentratie werd gevonden voor EDTA, gevolgd door onder andere DTPA, p,p'-sulfonyldiphenol en urotropine. In drinkwater werden voor slechts 35 stoffen maximale concentraties aangetroffen. Ook hier werd de hoogste concentratie gevonden voor EDTA.

Vergelijking concentraties met (indicatieve) drinkwaternormen

Voor alle stoffen die zijn gevonden in oppervlakte-, grond- en/of drinkwater was het berekende quotiënt < 1 (zie tabel). De drie stoffen met het hoogste quotiënt in oppervlaktewater (de meest zorgwekkende) zijn 1,4-dioxane, carbamazepine en PFOA. Voor MTBE en ETBE zouden - op basis van een organoleptische norm - quotiënten berekend kunnen worden van respectievelijk 1.8 en 1.2. Deze resultaten duiden echter eerder op een (smaak- en geur)probleem voor de drinkwaterproductie dan op risico's voor de humane gezondheid. Alle röntgencontrastmiddelen scoorden relatief lage quotiënten (weinig zorgwekkend), zowel in oppervlaktewater als in drinkwater. Slechts voor twee stoffen werd in drinkwater een

quotiënt gevonden van 0.1 (benzeen en PFOA): dit pleit ervoor de aanwezigheid van deze stoffen in drinkwater(bronnen) nauwgezet te blijven volgen. Voor 15 stoffen zijn geen gegevens gevonden over hun aanwezigheid in drinkwater. Hun mogelijke

effect op de humane gezondheid is daarom onduidelijk.

Discussie en conclusies

Snelle ontwikkelingen binnen de analytische chemie leiden tot de detectie van steeds weer nieuwe stoffen in drinkwater en de bronnen

Overzicht van geëvalueerde stoffen met concentraties in oppervlaktewater of grondwater (aangegeven met *) en drinkwater, hun (indicatieve) drinkwaternorm en berekende quotiënt (potentieel carcinogene stoffen zijn aangegeven met **). - = niet beschikbaar. Chemische categorieën: 1) geïodideerde contrastmedia, 2) algemene organische stoffen, 3) algemene pesticiden, 4) geoxigeneerde benzineadditieven, 5) gefluoreerde organische stoffen, 6) farmaceutische stoffen.

stof	maximale concentratie (µg/l)		(indicatieve) norm (µg/l)	quotiënt	
	oppervlakte-water / grondwater	drinkwater		oppervlakte-water / grondwater	drinkwater
1,4-dioxane ^{2**}	10	0.5	30	0.3	0.02
4-methylbenzene Sulfamide ²	0.06	NB	2600	0.00002	-
Acetylsalicylate ⁶	0.065	0.12	25	0.003	0.005
AMPA ³	5	1.1	900	0.006	0.001
Amidotrizoic acid ¹⁾	0.63	0.25	250.000	0.000003	0.000001
BAM ³⁾	0.05	0.23	52.5	0.001	0.004
Bentazone ³⁾	0.1	0.28	300	0.0003	0.0009
Benzeen ^{2**}	0.74	0.96	10	0.07	0.1
Benzothiazole ²⁾	0.03	0.01	90	0.0003	0.0001
Benzotriazole ²⁾	0.54	0.2	1000	0.0005	0.0002
BCIPE ²⁾	2.9*	1.9	140	0.02*	0.01
Carbamazepine ⁶⁾	0.227	0.03	1	0.2	0.03
Carbendazim ³⁾	1.5	NB	105	0.01	-
Chloridazon ³⁾	0.3	NB	189	0.002	-
Clofibrac acid ⁶⁾	0.091	0.14	30	0.003	0.005
2,4-D ³⁾	0.2	0.11	30	0.007	0.004
Diethyl phtalate ²⁾	0.9	NB	2800	0.0003	-
DEET ³⁾	0.06	0.03	6250	0.00001	0.000005
DEA ²⁾	0.29	NB	750	0.0004	-
Diglyme ²⁾	3.64	0.15	175	0.02	0.0009
DTPA ²⁾	12.2	9	350	0.03	0.03
Dimethenamid ³⁾ 0.12	NB	245	0.0005	-	-
DMA ²⁾	0.34	NB	190	0.002	-
Diuron ³⁾	0.68	0.08	7	0.1	0.01
ETBE ⁴⁾	1.2	NB	525	0.002	-
EDTA ²⁾	29	13.6	600	0.05	0.02
Glyphosate ³⁾	1.2	0.46	900	0.001	0.0005
Imidacloprid ³⁾	0.06	NB	210	0.0003	-
Iohexol ¹⁾	0.5	0.06	375.000	0.000001	0.0000002
Iomeprol ¹⁾	0.97	0.01	6700	0.0001	0.000001
Iopamidol ¹⁾	0.714	0.1	415.000	0.000002	0.0000002
Iopromide ¹⁾	0.56	0.04	250.000	0.000002	0.0000002
Isoproturon ³⁾	0.31	0.02	9	0.03	0.002
MTBE ⁴⁾	27.3*	1.25	9400	0.003*	0.0001
Metoprolol ⁶⁾	0.2	2.1	50	0.004	0.04
N-butylbenzene sulphonamide ²⁾	0.78	0.05	292	0.003	0.0002
Nicosulfuron ³⁾	0.17	NB	700	0.0002	-
NDMA ^{2**}	0.0071	0.002	0.1	0.07	0.02
p,p'-sulfonyldiphenol ²⁾	10	NB	60	0.1	-
PFOS ⁵⁾	0.11	0.02	0.5	0.2	0.04
PFOA ⁵⁾	0.647	0.52	5.3	0.1	0.1
Phenazone ⁶⁾	0.11	0.03	125	0.0009	0.0002
Simazine ³⁾	0.13	0.06	2	0.07	0.03
Sulfamethoxazole ⁶⁾	0.11	0.03	440	0.0003	0.00007
Tolyltriazole ²⁾	0.29	NB	875	0.0003	-
Trichloroethene ²⁾	1.35	1.75	20	0.007	0.09
TEP ²⁾	0.189	NB	1950	0.0001	-
TPPO ²⁾	0.344	0.13	28	0.01	0.005
TCEP ²⁾	0.29	NB	77	0.004	-
Urotropine ²⁾	10	NB	500	0.02	-

daarvan (oppervlaktewater en grondwater). Deze evaluatie van 50 'nieuwe stoffen' toont aan dat op basis van de maximaal gevonden concentraties slechts een fractie van deze stoffen mogelijk aanleiding geeft tot zorgen over de humane gezondheid. Vooral van stoffen met een zeer lage (indicatieve) drinkwaternorm, zoals 1,4-dioxaan, benzeen en NDMA, moet worden gevolgd in welke concentraties ze voorkomen in drinkwater en in de bronnen daarvan. Aangetoond is reeds dat concentraties van stoffen kunnen variëren door een fluctuerende afvoer van rivieren⁶. Dit kan mogelijk periodiek leiden tot een potentieel gezondheidskundig probleem. Verder toont deze evaluatie aan dat de TTC - zoals afgeleid voor het voorkomen van onbekende stoffen in drinkwater - een conservatieve waarde is. De TTC moet vooral worden toegepast indien geen toxicologische gegevens beschikbaar zijn.

De twee perfluorverbindingen (PFOS en PFOA) die zijn geëvalueerd in dit onderzoek, vormen op dit moment niet direct een probleem voor humane gezondheid. Vanwege toenemende accumulatie in het milieu moeten ze echter goed gevolgd worden. PFOA is in 2006 bij een incident in een concentratie van 0.53 µg/l gevonden in drinkwater⁷. De röntgencontrastmiddelen die potentieel aanwezig kunnen zijn in drinkwater en de bronnen daarvan, geven geen aanleiding tot zorg over de humane

gezondheid. Vanwege hun persistente karakter, relatief hoge emissie en onbekende effecten op aquatische organismen zou een evaluatie van de milieueffecten van deze stoffen interessant kunnen zijn.

Slechts een fractie van de geëvalueerde stoffen vormt mogelijk een zorg voor de humane gezondheid, maar een aantal onderzekerheden verdient de aandacht. Een drinkwaternorm wordt gebaseerd op toxiciteitsgegevens van één enkele stof. Daarom zijn de langetermijneffecten van mengsels van allerlei stoffen onduidelijk. Begrip van mengselinteracties tussen stoffen en implementatie van deze informatie is belangrijk voor het ontwikkelen van toekomstige normen. Effectgerichte (bio)assays kunnen daarbij zeer behulpzaam zijn⁸. Ten slotte is aandacht nodig voor stoffen waarover geen of weinig gegevens beschikbaar zijn met betrekking tot hun voorkomen in (drink) water, in het bijzonder de stoffen met een relatief lage (indicatieve) drinkwaternorm.

Meer informatie over dit onderzoek is te vinden in het rapport 'Toxicological relevance of emerging contaminants for drinking water quality' van KWR Watercycle Research Institute (BTO 2009.022).

LITERATUUR

- 1) Schwarzenbach R., B. Escher, K. Fenner, T. Hofstetter, C. Johnson, U. von Gunten en B. Wehrli (2006). The challenge of micropollutants in aquatic systems. *Science* 313(5790), pag. 1072-1077.
- 2) Loos R., B. Gawlik, G. Locoro, E. Rimaviciute, S. Contini en G. Bidoglio (2009). EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. *Environ. Pollut.* 157(2), pag. 561-568.
- 3) Van der Hoek, J.P., M. Mons, P. Stoks en D. van der Kooij (2008). Visie op en streefwaarden voor milieuvreemde stoffen in drinkwater. *H₂O* nr. 4, pag 1-4
- 4) Kroes R., A. Renwick, M. Cheeseman, J. Kleiner, I. Mangelsdorf, A. Piersma, B. Schilter, J. Schlatter, F. van Schothorst, J. Vos en G. Wurtzen (2004). Structure based thresholds of toxicological concern (TTC): guidance for application to substances present in low levels in the diet. *Food Chem. Toxicol.* 42, pag. 65-83.
- 5) Van Wezel A., L. Puijker, C. Vink, A. Versteegh en P. de Voogt (2009). Odour and flavour thresholds of gasoline additives (MTBE, ETBE and TAME) and their occurrence in Dutch drinking water collection areas. *Chemosphere* 5, pag. 672-675.
- 6) Walraven N. en R. Laane (2009). Assessing the discharge of pharmaceuticals along the Dutch coast of the North sea. *Rev. Environ. Contam. T.* 199, pag. 1-18.
- 7) Skutlarek D., M. Exner en H. Farber (2006). Perfluorinated surfactants in surface and drinking waters. *Environ. Sci. Pollut. R. Int.* 5, pag. 299-307.
- 8) Van der Oost R. (2008). Visie op mengseltoxiciteit in drinkwater. BTO-rapport 2008.009.

