

# MICROVERONTREINIGINGEN IN AFSTROMENDE NEERSLAG



RAPPORT

2020  
04

MICROVERONTREINIGINGEN IN  
AFSTROMENDE NEERSLAG  
RESULTATEN OP BASIS VAN  
INFLUENTMETINGEN EN FINGERPRINTING

RAPPORT

2020

04

ISBN 978.90.5773.865.4



[stowa@stowa.nl](mailto:stowa@stowa.nl) [www.stowa.nl](http://www.stowa.nl)

TEL 033 460 32 00

Stationsplein 89 3818 LE Amersfoort

POSTBUS 2180 3800 CD AMERSFOORT

Publicaties van de STOWA kunt u bestellen op [www.stowa.nl](http://www.stowa.nl)

# COLOFON

UITGAVE Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer  
Postbus 2180  
3800 CD Amersfoort

AUTEURS Jeroen Langeveld (Partners4UrbanWater)  
Johan Post (Partners4UrbanWater)  
Erik Liefthing (Partners4UrbanWater)

## MET BIJDRAGEN VAN

Erwin Roex (Deltares)  
Nanette van Duijnhoven (Deltares)  
Anja Derksen (AD eco advies)

## BEGELEIDINGSCOMMISSIE

Bert Palsma (STOWA)  
Melanie Kuiper (Waterschap Drents Overijsselse Delta)  
Levien van Dixhoorn (Waterschap Brabantse Delta)  
Mark Lamers (Hoogheemraadschap Hollands Noorderkwartier)  
Wobke Gerritse (Waterschap Rivierenland)  
Alex Sengers (Hoogheemraadschap Schieland en Krimpenerwaard)  
Anja Derksen (AD eco advies)

DRUK Kruyt Grafisch Adviesbureau  
STOWA STOWA 2020-04  
ISBN 978.90.5773.865.4

Copyright Teksten en figuren uit dit rapport mogen alleen worden overgenomen met bronvermelding.  
Disclaimer Deze uitgave is met de grootst mogelijke zorg samengesteld. Niettemin aanvaarden de auteurs en de uitgever geen enkele aansprakelijkheid voor mogelijke onjuistheden of eventuele gevolgen door toepassing van de inhoud van dit rapport.

# TEN GELEIDE

De verbetering van de kwaliteit van het oppervlaktewater krijgt een impuls door de verwijdering van organische microverontreinigingen (waaronder medicijnresten) op de RWZI. Hierbij ligt de focus nadrukkelijk op het “echte” afvalwater (droogweer-afvoer). In hoeverre hemelwaterafvoer een bron van microverontreinigingen voor het oppervlaktewater is, is minder bekend. Doormiddel van de innovatieve methode van “fingerprinting” is een eerste stap naar verbreding en verbetering van deze kennis gezet.

In dit onderzoek is voor de eerste keer de fingerprinting methode toegepast. Deze methode maakt gebruik van de in het afvalwater aanwezige tracerstoffen, die kunnen worden gebruikt om nauwkeurig terug te rekenen welk aandeel hemelwater aanwezig is in een specifiek monster. Daarmee is het mogelijk om uit metingen in het influent van een rwzi te herleiden wat de concentratie van organische microverontreinigingen in afstromende hemelwater is geweest. Behalve voor de omvang van de emissies van de RWZI, zijn deze resultaten ook van belang voor alle directe lozingen van hemelwater, zoals bijvoorbeeld uit gescheiden rioleringsstelsels.

Het onderzoek heeft een goed beeld opgeleverd van de aanwezigheid van organische microverontreinigingen in afstromend hemelwater. Voor het ontwerp van nazuivering op de RWZI is dit minder van belang. Er is wel een duidelijk belang voor verlaging van de toxische druk in het oppervlaktewater. Hiervoor is inzicht in de herkomst en routes van organische microverontreinigingen noodzakelijk. Zo kan de fingerprint methode worden ingezet om de emissieregistratie te verbeteren waarmee de basis voor beleid en maatregelen wordt verstevigd. Juist op het gebied van een aantal stoffen die specifiek aan afstromend hemelwater zijn gekoppeld, is dit waardevol. Voor een aantal stoffen geldt dat de hemelwaterroute een significante bijdrage aan de toxische druk op het oppervlaktewater geeft.

De fingerprint methode werkt en kan breed worden ingezet om de concentraties microverontreinigingen in oppervlaktewater te verklaren, routes te begrijpen en beleid ter verbetering van de oppervlaktewaterkwaliteit te ondersteunen.

Joost Buntsma  
Directeur STOWA

# SAMENVATTING

Het STOWA rapport 2018-72 ('verkenning belang emissieroute riolering voor organische microverontreinigingen') geeft aan dat de beschikbare data over medicijnresten en bestrijdingsmiddelen die via de riolering worden geloosd voor de Nederlandse situatie onvoldoende is. Internationale metingen zijn niet één op één te vertalen vanwege verschillen in gebruik van de betreffende stoffen. In Nederland zijn nog nauwelijks metingen gedaan aan de emissieroute via de riolering. Het kennishiaat ten aanzien van deze stoffen vraagt om de beschikbaarheid van meer metingen in Nederland.

## NIEUWE ONDERZOEKSMETHODE

In dit onderzoek is voor de eerste keer de fingerprinting methode toegepast. De fingerprinting methode maakt gebruik van de in het afvalwater aanwezige tracerstoffen, die kunnen worden gebruikt om nauwkeurig terug te rekenen welk aandeel regenwater aanwezig is in een specifiek monster. Met behulp van deze methode is het mogelijk om uit metingen in het influent van een rwzi te herleiden wat de concentratie van organische microverontreinigingen in afstromende hemelwater is geweest.

De resultaten van het onderzoek laten zien dat de methode goed kan worden toegepast. Bij 22 van de 33 bemonsterde buien leverde de methode een bruikbaar resultaat op, waarbij het mogelijk was om het aandeel afstromend regenwater in het monster nauwkeurig terug te rekenen aan de hand van de geselecteerde medicijnen ibuprofen (en afbraakproduct 2-hydroxyibuprofen), naproxen en diclofenac. Bij 11 van de 33 buien leverde de methode geen bruikbaar resultaat op. Dit was het geval bij monsters met een aandeel hemelwater < 25% in het monster en bij zuiveringskring Beilen, waar de achtergrondconcentraties bij DWA niet representatief genoeg bleken te zijn. Een representatieve en stabiele DWA achtergrondconcentratie is een harde vereiste voor fingerprinting.

## RESULTATEN METINGEN EN CONCLUSIES

Het onderzoek heeft een goed beeld opgeleverd van de aanwezigheid van organische microverontreinigingen in afstromend hemelwater. Zoals verwacht mag worden op basis van de STOWA hemelwaterdatabase, zijn alle onderzochte PAK's aangetroffen. Van de onderzochte 63 medicijnen zijn er 45 aangetroffen, terwijl 24 van de onderzochte 254 organische bestrijdingsmiddelen minimaal eenmaal zijn aangetroffen. Daarnaast zijn 6 van de 28 onderzochte organochloorbestrijdingsmiddelen en 2 van de 7 onderzochte PCB's aangetroffen.

De resultaten van het onderzoek geven ook een duidelijke indicatie van de concentraties van organische microverontreinigingen in afstromend hemelwater. Doordat het voornamelijk gaat om een beperkt aantal monsters (22) waarvoor bruikbare resultaten beschikbaar zijn gekomen, is het doen van uitspraken over 'de' gemiddelde concentratie in afstromend hemelwater nog te voorbarig. Op basis van de resultaten zijn de volgende conclusies getrokken:

- Glyfosaat is het duidelijkste voorbeeld van een bestrijdingsmiddel dat wordt gebruikt in stedelijk gebied met een duidelijke seizoensinvloed.
- DEET (insectenwerend middel) is een stof die zowel vrijkomt via het afvalwater (DWA) als via het afstromend hemelwater en beiden in significante concentraties van enkele microgrammen per liter.
- Ftalimide is een fungicide dat veelvuldig ruim boven de rapportagegrens is aangetroffen in afstromend hemelwater.

- Mecoprop is een stof die wordt ingezet als wortelwerend middel in dakbedekking. De metingen liggen meestal onder de rapportagegrens. In de gevallen dat de stof boven de rapportagegrens is aangetroffen, betreft dit vrij hoge waarden, waardoor de berekende gemiddelde waarde op een vergelijkbaar niveau komt als in veel internationale metingen. Afstromend hemelwater is daarmee een relevante emissieroute voor deze stof.
- De overige bestrijdingsmiddelen kunnen worden ingedeeld in 2 groepen:
  - De eerste groep omvat landbouw bestrijdingsmiddelen, zoals de regelmatig aangetroffen herbiciden terbutylazine, dimethenamid-P, chloorprofam en S-metolachloor, die met name worden aangetroffen in het begin van het groeiseizoen. De link met de landbouw is in de onderzochte zuiveringskringen met een landelijk karakter eenvoudig te maken, hoewel de emissieroute nog niet duidelijk is. Daarnaast zijn er nog ongeveer 20 stoffen die slechts 1 of enkele keren zijn aangetroffen.
  - De tweede groep betreft insecticiden zoals imidacloprid, fipronil, permethrin en lindaan, die veelvuldig zijn aangetroffen in DWA en niet significant in afstromend hemelwater. Voor deze stoffen is waarschijnlijk het huishoudelijk gebruik, vaak op huisdieren, de belangrijkste route.
- PAK's zijn in dit onderzoek in hoge concentraties aangetroffen in afstromend hemelwater. Voor PAK's is afstromend hemelwater een belangrijke emissieroute. Dat wordt tevens bevestigd door gegevens uit de STOWA Hemelwaterdatabase 2020, waarbij de concentraties voor sommige PAK's boven de milieukwaliteitseisen voor KRW prioritaire stoffen liggen.
- De onderzochte bijzondere stoffen zijn in zeer veel monsters aangetroffen. Slechts voor drie van deze stoffen, trichloorpropylfosfaat, een brandvertrager, pentachloorbenzeen, eveneens een brandvertrager en triisobutylfosfaat, een weekmaker en oplosmiddel, is de emissieroute via afstromend hemelwater significant.

#### **DOORVERTALING NAAR EMISSIEREGISTRATIE EN AANBEVELINGEN NADER ONDERZOEK**

Voor de EmissieRegistratie geldt dat deze voor een aantal stoffen bijgewerkt dient te worden op basis van de resultaten van dit onderzoek. Dit geldt met name voor PAK's, glyfosaat, DEET, trichloorpropylfosfaat en triisobutylfosfaat.

De eerste aanbeveling is om het onderzoek te herhalen in een aantal zuiveringskringen in een (groot-)stedelijke omgeving om zo een betere uitspraak te kunnen doen voor de landelijke emissie. Dit kan er gelijk toe bijdragen dat een aantal stoffen, waarvoor nu te weinig waarnemingen zijn, met de extra data wel kan worden verwerkt in een update van de EmissieRegistratie.

De tweede aanbeveling is om de aanwezigheid van de stof permethrin in afstromend hemelwater nader te onderzoeken. Aandachtspunt daarbij is het feit dat deze stof zeer toxisch is, zelfs bij concentraties onder de gebruikte rapportagegrens.

# DE 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 onderzoeklijnen 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 aan alle waterschappen.

De grondbeginselen van STOWA zijn verwoord in onze missie:

*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.*

# MICROVERONTREINIGINGEN IN AFSTROMENDE NEERSLAG RESULTATEN OP BASIS VAN INFLUENTMETINGEN EN FINGERPRINTING

## INHOUD

|          |                                                        |           |
|----------|--------------------------------------------------------|-----------|
|          | TEN GELEIDE                                            |           |
|          | SAMENVATTING                                           |           |
|          | DE STOWA IN HET KORT                                   |           |
| <b>1</b> | <b>INLEIDING</b>                                       | <b>1</b>  |
|          | 1.1 Aanleiding                                         | 1         |
|          | 1.2 Doelstelling en afbakening                         | 2         |
|          | 1.3 Leeswijzer                                         | 3         |
| <b>2</b> | <b>METHODE EN AANPAK</b>                               | <b>4</b>  |
|          | 2.1 Onderzoeksmethode                                  | 4         |
|          | 2.2 Gevolgde aanpak                                    | 5         |
|          | 2.2.1 Afleiden referentieniveaus DWA tracerstoffen     | 5         |
|          | 2.2.2 Meetlocaties                                     | 5         |
|          | 2.2.3 Procedure monsternamen                           | 6         |
|          | 2.2.4 Uitgevoerde metingen en analysepakket            | 6         |
|          | 2.2.5 Data analyse                                     | 7         |
| <b>3</b> | <b>RESULTATEN 'FINGERPRINTING'</b>                     | <b>9</b>  |
|          | 3.1 Samenstelling afvalwater bij DWA                   | 9         |
|          | 3.2 Aandeel afstromend hemelwater                      | 10        |
| <b>4</b> | <b>RESULTATEN: AANWEZIGHEID MICROVERONTREINIGINGEN</b> | <b>12</b> |
|          | 4.1 Glyfosaat/AMPA                                     | 12        |
|          | 4.2 Aanwezigheid organische bestrijdingsmiddelen       | 12        |
|          | 4.3 Aanwezigheid organochloor bestrijdingsmiddelen     | 14        |
|          | 4.4 Aanwezigheid PCB's                                 | 15        |
|          | 4.5 Aanwezigheid PAK                                   | 15        |
|          | 4.6 Aangetroffen bijzondere stoffen                    | 15        |
|          | 4.7 Aangetroffen geneesmiddelen                        | 17        |



|             |                                                                                  |           |
|-------------|----------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>5</b>    | <b>CONCENTRATIES MICROVERONTREINIGINGEN IN AFSTROMEND HEMELWATER</b>             | <b>19</b> |
| 5.1         | Berekende concentratie glyfosaat/AMPA in afstromend hemelwater                   | 20        |
| 5.2         | Berekende concentratie organische bestrijdingsmiddelen in afstromend hemelwater  | 20        |
| 5.3         | Berekende concentratie organochloorbestrijdingsmiddelen in afstromend hemelwater | 21        |
| 5.4         | Berekende concentratie PCBs in afstromend hemelwater                             | 22        |
| 5.5         | Berekende concentratie PAK's in afstromend hemelwater                            | 22        |
| 5.6         | Berekende concentratie bijzondere stoffen in afstromend hemelwater               | 23        |
| 5.7         | Berekende concentratie medicijnen in afstromend hemelwater                       | 24        |
| <b>6</b>    | <b>VERGELIJKING MEETWAARDEN MET EMISSIEREGISTRATIE</b>                           | <b>26</b> |
| <b>7</b>    | <b>INSCHATTING TOXICITEIT AFSTROMEND HEMELWATER: MSPAF</b>                       | <b>30</b> |
| <b>8</b>    | <b>CONCLUSIES EN VOORUITBLIK</b>                                                 | <b>33</b> |
| 8.1         | Methode fingerprinting                                                           | 33        |
| 8.1.1       | Praktische aspecten                                                              | 33        |
| 8.2         | Inhoudelijke bevindingen                                                         | 34        |
| 8.2.1       | Onderlinge verhoudingen concentraties stofgroepen                                | 34        |
| 8.2.2       | Aangetroffen verontreinigingen in afstromend hemelwater                          | 34        |
| 8.2.3       | Toxiciteit van afstromend hemelwater en overstortend rioolwater                  | 35        |
| 8.3         | Aanbevelingen                                                                    | 36        |
| 8.3.1       | Verbetering EmissieRegistratie                                                   | 36        |
|             | Nader onderzoek                                                                  | 36        |
| <b>9</b>    | <b>REFERENTIES</b>                                                               | <b>37</b> |
| BIJLAGE I   | LAY OUT ZUIVERINGSKRINGEN                                                        | 39        |
| BIJLAGE II  | RESULTAAT FINGERPRINTING                                                         | 40        |
| BIJLAGE III | OVERZICHT PROBLEEMSTOFFEN                                                        | 42        |
| BIJLAGE IV  | METHODE KAPLAN-MEIER                                                             | 43        |
| BIJLAGE V   | WEERKAART MONSTERNAMEDAGEN                                                       | 47        |
| BIJLAGE VI  | TOELICHTING EMISSIEREGISTRATIE                                                   | 53        |
| BIJLAGE VII | RUWE METINGEN                                                                    | 58        |

# 1

## INLEIDING

### 1.1 AANLEIDING

De mogelijke risico's van organische microverontreinigingen zoals geneesmiddelen en personal care products (PCP's) voor de waterkwaliteit staan in de belangstelling. Zo is deze groep van stoffen een belangrijk speerpunt in de Delta-aanpak zoetwater en waterkwaliteit van het ministerie van I&M. Voor deze groep stoffen is afvalwater de belangrijkste emissieroute en vormen rioolwaterzuiveringen (rwzi's) belangrijke lozingslocaties. Uit onder andere recent onderzoek in Rijn-Oost (Schuman, Evenblij en Verhoek, 2019) blijkt dat de verwijdering van deze stoffen op de rwzi onderling erg kan verschillen en afhankelijk is van de fysisch-chemische eigenschappen van de stof. Hoewel de lozingsroute van het grootste deel van deze stoffen via de rwzi loopt, wordt ook een deel rechtstreeks geloosd, namelijk:

1. via gemengde riooloverstorten;
2. via regenwateruitlaten door de aanwezige foutaansluitingen.

Daarnaast komt een deel van de organische microverontreinigingen, zoals schimmelwerende stoffen uit verf, vrij uit materialen en wordt met het afstromend hemelwater via hemelwateruitlaten, riooloverstorten en de rwzi geloosd.

De relatieve bijdrage van de emissie via hemelwateruitlaten, riooloverstorten en rwzi's verschilt per stof en is afhankelijk van het verwijderingsrendement op de rwzi (hoe hoger rendement, hoe kleiner de bijdrage van effluent), de herkomst van de stof (wordt de stof geloosd via afvalwater of wordt deze door het hemelwater meegenomen tijdens de afstroming) en de kenmerken van de rioolstelsels (met als extremen volledig gemengd en volledig gescheiden). Bijlage VI geeft een illustratie van de verschillen per stof op basis van gegevens uit de EmissieRegistratie.

Uit recent buitenlands onderzoek dat is samengevat in STOWA rapport 2018-72 ('verkenning belang emissieroute riolering voor organische microverontreinigingen') blijkt dat water uit hemelwateruitlaten een groot scala aan organische microverontreinigingen kan bevatten, en dat voor een aantal stoffen de regenwateruitlaten een belangrijkere emissiebron kunnen zijn dan de rwzi. Dit geldt dan vooral voor stoffen die goed verwijderd worden op de rwzi of voor stoffen die vooral via de hemelwaterroute vrijkomen.

Het onderzoek dat op dit gebied tot nu toe is uitgevoerd, is afkomstig uit de ons omringende landen, zoals Duitsland, Frankrijk en Denemarken. Over de emissies van organische microverontreinigingen vanuit overstorten en uitlaten in Nederland is nauwelijks iets bekend. Belangrijk aandachtspunt hierbij is dat bij gemengde rioolstelsels in Nederland jaarlijks ongeveer 7% van het regenwater overstort, terwijl dit in Duitsland ongeveer 50% is. Dit betekent nogal wat voor de relatieve bijdrage aan de totale emissie.

Het STOWA rapport 2018-72 geeft aan dat de beschikbare data over medicijnresten en bestrijdingsmiddelen die via de riolering worden geloosd voor de Nederlandse situatie onvoldoende is. Internationale metingen zijn niet één op één te vertalen vanwege verschillen in gebruik van de betreffende stoffen. In Nederland zijn nog nauwelijks metingen gedaan aan de emissieroute via de riolering. Het kennishiaat ten aanzien van deze stoffen vraagt dus om de beschikbaarheid van meer metingen in Nederland.

## 1.2 DOELSTELLING EN AFBAKENING

De hoofddoelstelling van het project is het verkleinen van het kennishiaat over de emissies van organische microverontreinigingen die geloosd worden via overstorten en uitlaten. Door het kennishiaat te verkleinen kan de Emissieregistratie worden verbeterd voor deze stofgroep, zodat deze gebruikt kan worden voor beleidsmatige keuzes in de omgang met hemelwater en maatregelen gericht op de reductie van de belasting van het oppervlaktewater met organische microverontreinigingen.

De traditionele route om de hiertoe benodigde informatie te verkrijgen is het uitvoeren van metingen bij riooloverstorten en regenwateruitlaten. Metingen bij riooloverstorten zijn echter relatief lastig uitvoerbaar, kostbaar en het duurt bij de gangbare lage overstortingsfrequentie van 2-4 keer per jaar erg lang voordat genoeg monsters zijn verzameld. Bij metingen aan regenwateruitlaten is het nodig om een groot genoeg achterland te hebben om voldoende kans te hebben dat de specifieke stoffen ook worden geloosd. In het vlakke Nederland verzorgen regenwateruitlaten vaak minder dan 1 ha aangesloten oppervlak, waarmee hun afstromingsgebied te klein is voor representatieve monsters.

Het is echter theoretisch ook mogelijk om inzicht te krijgen in de concentraties van afstromend hemelwater door metingen uit te voeren aan het influent van rwzi's. Een 24 uren influent monster dat wordt genomen tijdens een regendag is immers een mengsel van afstromend hemelwater en afvalwater uit het gehele gebied. Als er ergens bestrijdingsmiddelen in stedelijk gebied meespoelen met afstromend hemelwater, dan zou dit ook in het influent zichtbaar moeten zijn. De huidige stand der techniek maakt het namelijk mogelijk om ook ververdunde concentraties organische microverontreinigingen te meten. Uit een influent monster kan de concentratie organische microverontreinigingen in afstromend hemelwater worden berekend indien wordt voldaan aan de volgende voorwaarden:

- het aandeel afstromend hemelwater in het monster is bekend;
- de concentratie van de betreffende stof bij DWA is bekend.

Het grote voordeel van het uitvoeren van metingen aan influent van een rwzi is dat de monsternamen apparatuur standaard beschikbaar is en dat ook de organisatie van de monsternamen eenvoudig is.

In dit project is onderzocht of het nemen van influentmonsters een goede, alternatieve, methode is om inzicht te krijgen in de concentraties organische bestrijdingsmiddelen in afstromende neerslag. Deze alternatieve methode is in dit rapport 'fingerprinting' genoemd.

De tweede doelstelling van dit project is het bepalen of de alternatieve methode praktisch toepasbaar is.

### 1.3 LEESWIJZER

Hoofdstuk 2 geeft een beschrijving van de onderzoeksmethode en de gevolgde aanpak, waarna hoofdstuk 3 ingaat op de resultaten van de methode fingerprinting. Hoofdstuk 4 geeft een beschouwing van de aanwezigheid (of afwezigheid) van de organische microverontreinigingen in de geanalyseerde monsters, waarna hoofdstuk 5 een overzicht geeft van de gemiddelde concentraties in DWA en in afstromend hemelwater. In hoofdstuk 6 zijn de resultaten gebruikt en doorvertaald naar de mogelijkheden om hiermee de EmissieRegistratie te verbeteren. Hoofdstuk 7 geeft aan de hand van een berekening van de toxische druk (msPAF) een nadere duiding van het relatieve belang van de verschillende organische microverontreinigingen. Hoofdstuk 8 besluit met de conclusies en aanbevelingen.

# 2

## METHODE EN AANPAK

### 2.1 ONDERZOEKSMETHODE

De onderzoeksmethode die in dit project is ontwikkeld en getest is ‘fingerprinting’ genoemd. De methode is geïnspireerd op het artikel: *Launay, M.A., Dittmer, U., Steinmetz, H. (2016) Organic micropollutants discharged by combined sewer overflows - Characterisation of pollutant sources and storm-water-related processes. Water Research 104 (2016) 82-92.* In dit artikel is het aandeel regenwater bepaald door gebruik te maken van geleidbaarheidsmetingen. Om aan te tonen dat dit inderdaad mogelijk was, is de gemeten concentratie medicijnresten gebruikt als tracer voor DWA. Het idee om medicijnen te gebruiken als betrouwbare tracer is in dit project gebruikt als basis voor de ‘fingerprinting’ methode.

De methode bestaat uit het doorlopen van de volgende stappen:

1. Selectie van geschikte tracerstoffen waarmee het aandeel afstromend regenwater in een influentmonster kan worden bepaald. Geschikte tracerstoffen moeten voldoen aan de volgende eisen:
  - zij moeten inert zijn (en dus niet reageren in het riool),
  - zij mogen niet binden aan organisch materiaal (en dus niet ‘plakken’ aan bijvoorbeeld een biofilm, waardoor extra toelevering ontstaat tijdens neerslag),
  - zij mogen geen specifiek weekprofiel kennen (geldt voor bijvoorbeeld pijnstillers of bloed-drukverlagers, dus stoffen die niet samenhangen met bepaalde behandeldagen in ziekenhuizen, zoals bijvoorbeeld het geval is bij röntgencontrastvloeistoffen),
  - zij moeten door een aanzienlijk deel van de bevolking worden geslikt om te voorkomen dat de toevallige af- of aanwezigheid van enkele gebruikers de DWA concentratie zou kunnen beïnvloeden,
  - zij mogen niet voorkomen in afstromende neerslag,
  - zij moeten ruim boven de rapportagegrens worden aangetroffen bij DWA en RWA.

Uit het onderzoek van Launay et al. (2016) volgt dat de volgende medicijnen geschikt zijn als tracerstof omdat zij voldoen aan de hiervoor genoemde voorwaarden:

- diclofenac,
  - ibuprofen en het afbraakproduct 2-hydroxyibuprofen,
  - naproxen.
2. Afleiden van het referentieniveau van de 4 tracerstoffen die wel voorkomen in DWA en niet in afstromende neerslag. Dit referentieniveau vormt de achtergrondconcentratie in het afvalwater. De achtergrondconcentratie moet stabiel zijn en zodoende worden bepaald door op een voldoende aantal droge dagen monsters te nemen van het afvalwater.
  3. Nemen monsters tijdens RWA/tijdens een bui.
  4. Bepalen van de gehalten van de tracerstoffen in het monster.
  5. Per tracerstof bepalen van het aandeel regenwater in het monster aan de hand van de verdunningsgraad met behulp van de formule:

$$\text{aandeel hemelwater in monster voor tracer } i = 1 - \frac{C_{\text{tracerstof } i \text{ in RWA monster}}}{C_{\text{tracerstof } i \text{ in DWA gemiddeld}}} \quad (2.1)$$

waarin  $C_{\text{tracerstof}}$  de concentratie van de tracerstof is in respectievelijk het RWA monster en in de gemiddelde DWA.

6. Controleren of het per tracerstof berekende aandeel voldoende goed overeenkomt en indien nodig outliers (uitbijters) verwijderen.
7. Het aandeel hemelwater in het monster berekenen door het gemiddelde te nemen van de resultaten per betrouwbaar geachte tracerstof.
8. Op basis van de gemeten concentratie en het referentieniveau bij DWA vervolgens per stof terugrekenen wat het gehalte is geweest in afstromend regenwater met behulp van de formule:

$$C_{\text{stof } x \text{ in afstromend hemelwater}} = \frac{C_{\text{stof } x \text{ in monster}} - (1 - \text{aandeel hemelwater}) * C_{\text{stof } x \text{ DWA gem}}}{\text{aandeel hemelwater}} \quad (2.2)$$

waarin  $C_{\text{stof } x}$  de concentratie is van stof x in respectievelijk het afstromend hemelwater en in de gemiddelde DWA

Het terugrekenen van het gehalte in regenwater is in principe mogelijk voor elke stof, ook voor stoffen die voorkomen in DWA, zoals metalen en PAK's. Voor stoffen die sterk absorberen aan het organisch materiaal in het riool, zoals aanwezig in de biofilm en het rioolslib, geldt dat ook gecorrigeerd zou moeten worden voor de bijdrage van verontreinigingen die gehecht zijn aan het organisch materiaal dat tijdens een bui uit het riool vrijkomt. De bijdrage van organisch materiaal uit het riool dat vrijkomt tijdens een bui kan variëren in een range tussen 20% en 80% (Schilperoort, 2011). Aangezien dit aandeel niet achteraf te bepalen is, is bij de resultaten aangegeven voor welke stoffen het riool via de zogenaamde 'in-sewer stocks' van invloed kan zijn geweest.

## 2.2 GEVOLGDE AANPAK

### 2.2.1 AFLEIDEN REFERENTIELEVELS DWA TRACERSTOFFEN

De 'fingerprints', ofwel de concentraties en dagvrachten bij DWA, zijn voorafgaand aan dit project al gemeten op 15 rwzi's in Rijn-Oost in het project 'verwijderingsrendementen rwzi's' (Schuman, Evenblij en Verhoek, 2019). Per rwzi zijn uit dit project 5 tot 6 DWA-monsters van het influent beschikbaar, hetgeen een voldoende stabiele DWA referentieconcentratie zou moeten geven voor de tracerstoffen en voor de stoffen die zowel in DWA als RWA kunnen voorkomen.

Uit nadere analyse van de beschikbare metingen bij DWA, gecombineerd met een analyse van de volgens het KNMI gevallen neerslag op de monsternamedagen, is vastgesteld dat de metingen bij rwzi Heino op 23 juli 2018 onmiskenbaar zijn gemeten op een regendag, zodat deze meting als RWA monster is meegenomen. De overige DWA metingen zijn gebruikt om de droogweer referentie te bepalen.

### 2.2.2 MEETLOCATIES

De influentmetingen zijn uitgevoerd bij de 5 rwzi's uit tabel 2.1. Bijlage I geeft de afvoerschema's per zuiveringskring. De zuiveringskringen bevinden zich in relatief landelijk gebied en elke rwzi verwerkt het afvalwater uit een groot aantal kernen, die deels gemengd, verbeterd gescheiden en gescheiden zijn gerioleerd.

TABEL 2.1 MEETLOCATIES

| RWZI      | Kenmerken                                               | Kenmerken achterliggend gebied                                                                                                                                                                                                                      |
|-----------|---------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Raalte    | Ontwerpcapaciteit 81.270 i.e./ 2.500 m <sup>3</sup> /h  | DWA 688 m <sup>3</sup> /h, waarvan 390 m <sup>3</sup> /h huishoudelijk, 26 m <sup>3</sup> /h recreatie en 273 m <sup>3</sup> /h industrie/bedrijven.<br>228 ha gemengd riool, 54 ha verbeterd gescheiden riolering en 13,5 ha gescheiden riolering  |
| Heino     | Ontwerpcapaciteit 11.250 i.e./ 670 m <sup>3</sup> /h    | DWA 125 m <sup>3</sup> /h, waarvan 96 m <sup>3</sup> /h huishoudelijk, 19 m <sup>3</sup> /h recreatie en 10 m <sup>3</sup> /h industrie/bedrijven.<br>54 ha gemengd riool, 20 ha verbeterd gescheiden riolering                                     |
| Steenwijk | Ontwerpcapaciteit 60.000 i.e./ 2.400 m <sup>3</sup> /h  | DWA 851 m <sup>3</sup> /h, waarvan 501 m <sup>3</sup> /h huishoudelijk, 87 m <sup>3</sup> /h recreatie en 263 m <sup>3</sup> /h industrie/bedrijven.<br>161 ha gemengd riool, 125 ha verbeterd gescheiden riolering                                 |
| Echten    | Ontwerpcapaciteit 186.200 i.e./ 4.553 m <sup>3</sup> /h | DWA 1630 m <sup>3</sup> /h, waarvan 964 m <sup>3</sup> /h huishoudelijk, 121 m <sup>3</sup> /h recreatie en 545 m <sup>3</sup> /h industrie/bedrijven.<br>462 ha gemengd riool, 62 ha verbeterd gescheiden riolering en 181 ha gescheiden riolering |
| Beilen    | Ontwerpcapaciteit 123.000 i.e./ 2004 m <sup>3</sup> /h  | DWA 750 m <sup>3</sup> /h, waarvan 297 m <sup>3</sup> /h huishoudelijk, 103 m <sup>3</sup> /h recreatie en 350 m <sup>3</sup> /h industrie/bedrijven.<br>141 ha gemengd riool, 33 ha verbeterd gescheiden riolering                                 |

### 2.2.3 PROCEDURE MONSTERNAME

De monstername van het influent is gecoördineerd door Partners4UrbanWater in nauwe samenwerking met Waterschap Drents Overijsselse Delta (WDOD) en AQUALYSIS. Uit de eerste testmonstername is naar voren gekomen dat het niet eenvoudig is om vooraf te bepalen of de monsters voldoende regenwater bevatten. Om zeker te zijn dat de labanalyses worden verricht op monsters met de juiste eigenschappen (mix van afvalwater en regenwater), is een aantal waarborgen ingebouwd in de procedure:

- Partners4UrbanWater hield de neerslagvoorspelling bij en bij voldoende neerslagkans werden de klaarmeesters en monsternemers geïnformeerd via een appgroep.
- De monsternemers controleerden vervolgens na monstername de juiste werking van de monsternameapparatuur en bij groen licht werd het monster naar het laboratorium gestuurd.
- Daar werd eerst een analyse gedaan op 'goedkope' parameters BZV, CZV, N-Kj en zwevende stof.
- Zodra bleek dat het monster voldeed (de karakteristieken draagt van voldoende verdunning met hemelwater), werden de duurdere analyses op medicijnresten en pesticiden ingezet. Op deze manier werd geborgd dat het analysebudget nuttig werd besteed.

Voor regendagen is gewerkt met een 24-uursmonster. Dit is afwijkend van de procedure uit het onderzoek naar medicijnverwijdering in Rijn-Oost, waar is gewerkt met 48-uursmonsters tijdens DWA.

### 2.2.4 UITGEVOERDE METINGEN EN ANALYSEPAKKET

In dit STOWA project zijn bij de 5 genoemde rwzi's van WDOD vijf maal aanvullende monsternames uitgevoerd tijdens RWA in de zomer van 2018 (mei-september) en 2019 (juni) om zo inzicht te krijgen in de pesticiden, aangevuld met twee controlemetingen tijdens rwa in de winter van 2018/2019. Per 24-uursmonster is het analysepakket uit het Rijn-Oost project, aangevuld met pesticiden, geanalyseerd. In totaal betekent dit 35 analyses (5 rwzi's influent, 7 24-uurs monsters). Met deze werkwijze en het aansluiten op het lopende project in Rijn-Oost is flink bespaard op onderzoekskosten.

Het analysepakket voor volledig bemonsterde buien bestond uit ruim 450 parameters:

- 5 basis influentpakket (BZV, CZV, N, P, droogrest)
- 33 zware metalen
- 15 PAK verbindingen
- 3 Glyfosaat/AMPA/Glyfosinaat
- 254 bestrijdingsmiddelen
- 28 organochloorbestrijdingsmiddelen
- 63 geneesmiddelen
- 7 PCB
- 27 bijzondere stoffen, zoals bisfenol-A en triclosan

### 2.2.5 DATA ANALYSE

De data analyse is zoals gebruikelijk bij organische microverontreinigingen uitgevoerd in twee stappen. In de eerste stap is het aantal waarnemingen, dat boven de rapportagegrens ligt, geteld. Dit biedt inzicht in de aanwezigheid van stoffen. In de tweede stap is het rekenkundig gemiddelde bepaald van de metingen. Een complicerende factor bij deze stap is dat een groot aantal analyses < rapportagegrens heeft opgeleverd, waarbij deze rapportagegrens varieert afhankelijk van de bevindingen van het laboratorium. Dit maakt dat gangbare methodes om om te gaan met de rapportagegrens niet toepasbaar zijn.

In de STOWA rapporten 2013-W01 en 2010-W07 is in de bijlagen een vergelijking opgenomen van de manier waarop omgegaan kan worden met een variabele rapportagegrens. In deze bijlagen wordt de methode 'Baltussen' voorgesteld. De methode 'Baltussen' bestaat uit de volgende stappen:

- Bepaal rekenkundig gemiddelde van de rapportagegrenzen voor waarnemingen < rapportagegrens
- Pas methode 'Volkert Bakker' toe, waarbij de waardering van de rapportagegrens afhankelijk is van het percentage dat kleiner is dan de rapportagegrens volgens:
 
$$(100\% - \text{aandeel} < RG) * RG$$
  - Substitueer alle waarnemingen < RG door deze waarde
  - Bepaal rekenkundig gemiddelde van de reeks

Ten behoeve van de STOWA regenwater database (Liefthing et al., 2020) is onderzocht of het met de methode Baltussen berekende gemiddelde de beste benadering geeft van het echte gemiddelde. Hiertoe is een vergelijking uitgevoerd van deze methode met standaard substitutiemethodes en de methode Kaplan-Meier. De methode Kaplan-Meier kan omgaan met meerdere rapportagegrenzen en is in staat om het gemiddelde uit te rekenen zodra minimaal twee meetwaarden beschikbaar zijn. De methode is onafhankelijk van de kansverdeling van de metingen. Een beschrijving van de methode is opgenomen in bijlage IV. Deze methode is beschikbaar in R, het gratis softwarepakket en de programmeertaal die ontwikkeld zijn voor statistiek en data-analysedoelinden. Op basis van de uitwerking uit bijlage IV is het ook mogelijk om Kaplan-Meier in EXCEL toe te passen.

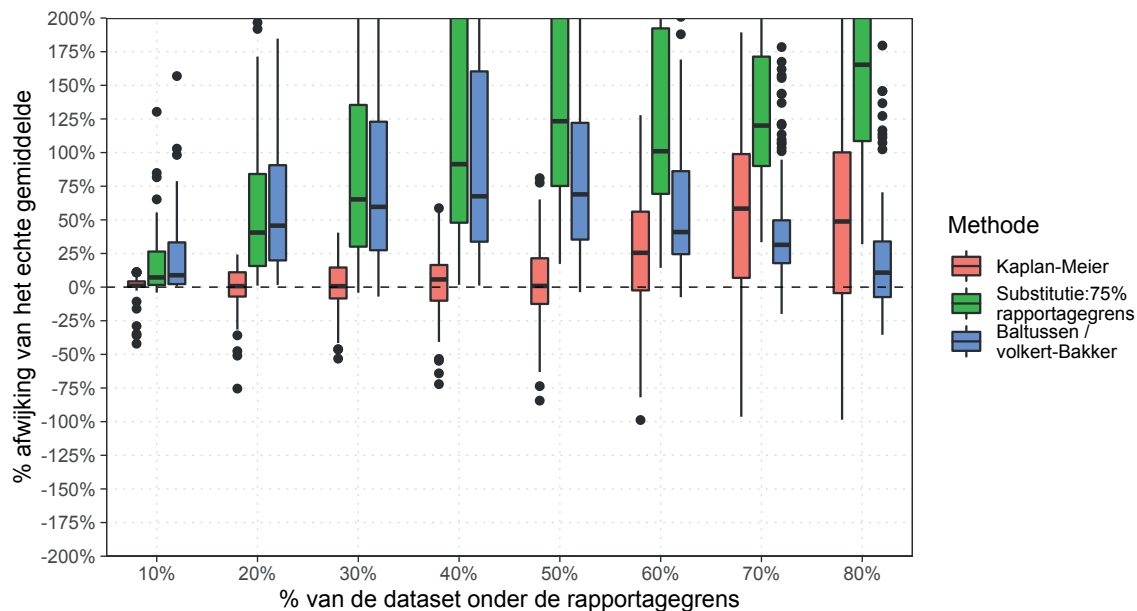
Ten opzichte van standaard substitutiemethodes (die variëren tussen: vervang elke waarneming < RG door 0 en vervang elke waarneming < RG door 75% van RG) scoort de methode Baltussen beter. Ten opzichte van de methode Kaplan-Meier is, afhankelijk van het percentage van de dataset dat onder de rapportagegrens ligt en van de kansverdeling van de waarnemingen, verschillend welke methode het best naar voren komt.

Bij een scheve verdeling (die het meest voorkomt voor dit soort data, dat wil zeggen veel waarnemingen met lage concentraties en enkele hoge pieken), leidt de methode Baltussen tot een overschatting van het gemiddelde, zie figuur 2.1. De methode Kaplan-Meier scoort over



het algemeen beter dan de methode Baltussen, zodat er in dit project voor is gekozen om de methode Kaplan-Meier aan te houden.

**FIGUUR 2.1** VERGELIJKING METHODEN ONGANG RAPPORTAGEGRENSEN. PERCENTAGE AFWIJKING VAN HET ECHTE GEMIDDELDE VOOR DRIE METHODES: SUBSTITUTIE DOOR 75% RAPPORTAGEGRENSEN, KAPLAN-MEIER EN BALTUSSEN AFHANKELIJK VAN HET PERCENTAGE VAN DE DATASET DAT ONDER DE RAPPORTAGEGRENSEN LIGT. HET ECHTE GEMIDDELDE IS BEPAALD DOOR NA TREKKING UIT EEN GAMMA-VERDELING (DE KANSVERDELING DIE HET BESTE PAST OP STOFFEN IN AFSTROMEND HEMLWATER) EERST HET GEMIDDELDE VAN DE WAARDES TE BEPALEN, VERVOLGENS DE RAPPORTAGEGRENSEN TE LEGGEN OP EEN BEPAALDE PERCENTIELWAARDE (10%, 20% ETC.) EN DAARNA DE DRIE METHODES TOE TE PASSEN. DOOR DIT 1000 KEER TE HERHALEN ONTSTAAT INZICHT IN DE BANDBREEDTE/ONZEKERHEID VAN DE METHODES



## 3

## RESULTATEN 'FINGERPRINTING'

## 3.1 SAMENSTELLING AFVALWATER BIJ DWA

Tabel 3.1 toont de gemiddelde concentraties voor medicijnen en enkele algemene parameters bij DWA op basis van de beschikbare monsters. Het afvalwater bij DWA bij de 5 RWZI's is relatief 'dik', ofwel vrij hoge concentraties ten opzichte van het gemiddelde in Nederland. Kennelijk is het aandeel rioolvreemd water beperkt. De concentraties van medicijnen verschillen echter aanzienlijk tussen de rwzi's en ook meer dan de verschillen in algemene parameters. Dit maakt dat alleen al op basis van de concentratieverschillen het afvalwater beter kan worden gekarakteriseerd aan de hand van medicijnresten dan aan de hand van algemene parameters. Opvallend is dat de concentraties aan medicijnen bij Heino het hoogst is en dit ook de rwzi is met relatief het grootste aandeel afvalwater (77%) van inwoners.

TABEL 3.1 MEETWAARDEN BIJ DWA

| Parameter                                                        | Raalte | Heino | Steenwijk | Echten | Beilen |
|------------------------------------------------------------------|--------|-------|-----------|--------|--------|
| <b>Algemene parameter (mg/l)</b>                                 |        |       |           |        |        |
| CZV                                                              | 872    | 958   | 945       | 688    | 790    |
| NKj                                                              | 84     | 97    | 87        | 63     | 68     |
| P <sub>totaal</sub>                                              | 11     | 13    | 11        | 14     | 11     |
| Onopgeloste stoffen                                              | 298    | 353   | 353       | 356    | 364    |
| <b>Medicijnen gebruikt als tracer voor fingerprinting (µg/l)</b> |        |       |           |        |        |
| Ibuprofen                                                        | 8,0    | 11,2  | 9,6       | 4,8    | 3,7    |
| 2-hydroxyibuprofen                                               | 12,9   | 18,6  | 17,5      | 7,8    | 5,6    |
| Diclofenac                                                       | 0,5    | 0,5   | 0,6       | 0,3    | 0,3    |
| Naproxen                                                         | 5,9    | 5,6   | 7,7       | 3,7    | 3,5    |

In tabel 3.2 zijn de meetwaarden van de medicijnen genormeerd naar het gehalte ibuprofen. Op die manier is te zien welke 'karakteristiek' het afvalwater heeft. De verhouding tussen de verschillende medicijnen onderling verschilt niet heel veel per rwzi en komt ook overeen met de verhoudingen die volgen uit de metingen uit STOWA 2011-09. De verhoudingen uit Duitse metingen zijn juist zeer verschillend van die uit het huidige onderzoek, met een verhoudingsgetal voor Diclofenac genormeerd naar ibuprofen van 0,19 en voor Naproxen naar 0,11. Kennelijk is de voorkeursvolgorde voor het voorschrijven van pijnstillers in Duitsland duidelijk anders dan in Nederland.

TABEL 3.2 VERHOUDING MEETWAARDEN MEDICIJNEN, GENORMEERD NAAR IBUPROFEN

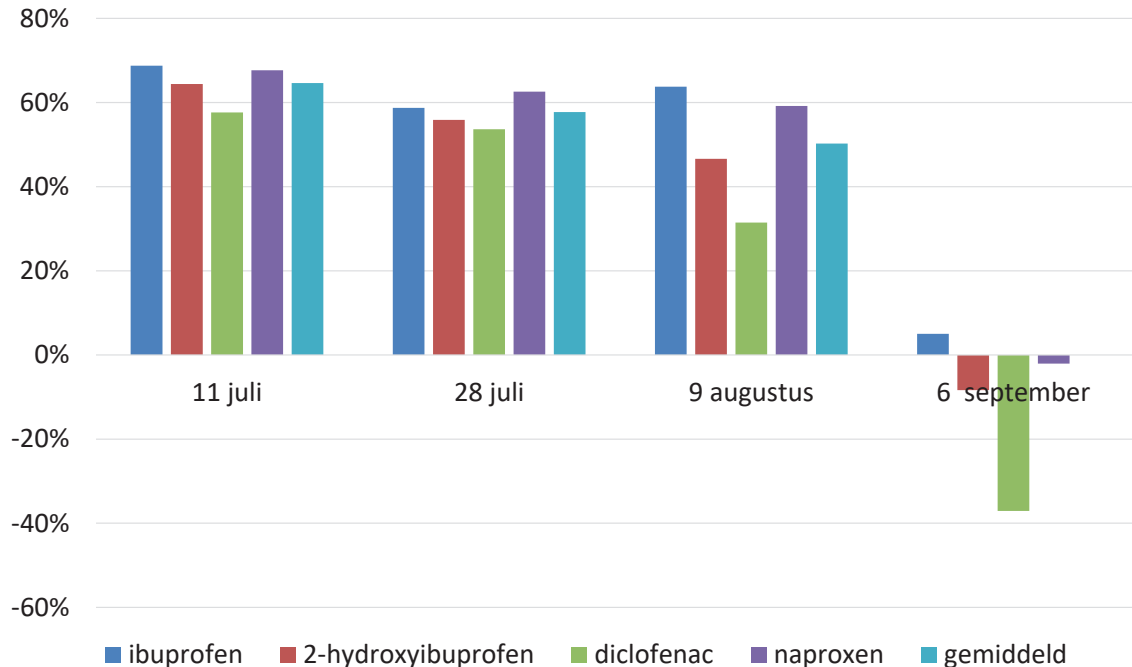
| parameter          | Raalte | Heino | Steenwijk | Echten | Beilen | STOWA<br>2011-09 | Duitsland (Launay,<br>et al., 2016) |
|--------------------|--------|-------|-----------|--------|--------|------------------|-------------------------------------|
| ibuprofen          | 1      | 1     | 1         | 1      | 1      | 1                | 1                                   |
| 2-hydroxyibuprofen | 1,62   | 1,66  | 1,82      | 1,62   | 1,54   |                  |                                     |
| diclofenac         | 0,06   | 0,04  | 0,06      | 0,06   | 0,07   | 0,06             | 0,19                                |
| naproxen           | 0,74   | 0,50  | 0,80      | 0,76   | 0,95   | 0,57             | 0,11                                |

### 3.2 AANDEEL AFSTROMEND HEMELWATER

Figuur 3.1. toont de resultaten van de fingerprinting voor rwzi Raalte voor 4 buien. De mate van verdunning per bui die kan worden afgeleid uit de gemeten concentraties van de 4 stoffen is voor de buien van 11 juli en 28 juli zeer consistent, waardoor deze met grote zekerheid kan worden bepaald. Bij de buien van 9 augustus liggen de waarden verder uiteen door een enigszins afwijkende waarde van diclofenac, maar is nog steeds met een redelijke marge het aandeel regenwater te bepalen. Bij de bui van 6 september is duidelijk geen reëel aandeel afstromend hemelwater te bepalen. Uit nadere analyse bleek dat op die datum de voorspelde neerslag nauwelijks was gevallen en het monster daarmee simpelweg nauwelijks regenwater bevatte. De verschillende (negatieve) aandelen regenwater zijn op die datum daarmee terug te voeren op de variatie in DWA achtergrondconcentratie.

Dit geldt overigens voor alle metingen op alle locaties op 6 september; uiteindelijk is slechts ongeveer 2 mm gevallen per locatie.

FIGUUR 3.1 BEREKEND AANDEEL AFSTROMEND HEMELWATER VOOR VIER INFLUENT MONSTERS OP RWA DAGEN



Tabel 3.3 toont de resultaten voor de gehele dataset voor Raalte. De methode leidt op regendagen tot een betrouwbare inschatting van het aandeel afstromend hemelwater.

**TABEL 3.3 AANDEEL REGENWATER TIJDENS BUI PER MEDICIJN VOOR RAALTE**

| Parameter           | 11-7-2018 | 28-7-2018 | 9-8-2018 | 6-9-2018     | 23-9-2018 | 7-12-2018 | 10-3-2019 | 6-6-2019 |
|---------------------|-----------|-----------|----------|--------------|-----------|-----------|-----------|----------|
| Ibuprofen           | 69%       | 59%       | 64%      | 5%           | 48%       | 45%       | n.b.      | n.b.     |
| 2-hydroxy-ibuprofen | 64%       | 56%       | 47%      | -8%          | 55%       | 45%       | 73%       | 61%      |
| diclofenac          | 58%       | 54%       | 31%      | -37%         | 44%       | 42%       | 78%       | 56%      |
| naproxen            | 68%       | 63%       | 59%      | -2%          | 63%       | 54%       | 80%       | 64%      |
| Gemiddeld           | 65%       | 58%       | 50%      | inconsistent | 52%       | 46%       | 77%       | 60%      |

De details voor de overige zuiveringskringen zijn opgenomen in bijlage II. In totaal zijn 33 monsters volledig geanalyseerd, waarvan bij 7 monsters de resultaten van de fingerprinting door geringe neerslag op 31 mei en 6 september niet consistent waren en daarmee niet bruikbaar. Bij nog eens 4 monsters is het berekende aandeel regenwater zeer klein (< 25%), waardoor de betrouwbaarheid van de berekende concentraties in regenwater te laag is. Dit resulteert in 22 monsters tijdens buien waarvoor bruikbare analysresultaten beschikbaar zijn, ofwel 2/3 van het aantal monsters.

**TABEL 3.4 AANTALLEN ONDERZOCHE BUIEN PER RWZI EN AANTALLEN BRUIKBARE MONSTERS VOOR BEPALING GEHALTES ORGANISCHE MICROVERONTREINIGINGEN**

| Parameter                                                         | Raalte | Heino | Steenwijk | Echten | Beilen | Totaal |
|-------------------------------------------------------------------|--------|-------|-----------|--------|--------|--------|
| Aantal monsters                                                   | 8      | 5     | 7         | 8      | 5      | 33     |
| Aantal monsters niet consistent aandeel afstromend hemelwater     | 1      | 0     | 2         | 2      | 2      | 7      |
| Aantal monsters te klein aandeel afstromend hemelwater in monster | 0      | 0     | 0         | 2      | 2      | 4      |
| Aantal bruikbare monsters                                         | 7      | 5     | 5         | 4      | 1      | 22     |

## 4

# RESULTATEN: AANWEZIGHEID MICROVERONTREINIGINGEN

Als eerste is een analyse uitgevoerd van de *aanwezigheid* of juist *afwezigheid* van microverontreinigingen. Een groot aantal stoffen is in geen enkel monster bij RWA aangetroffen, dit betreft:

- Glyfosinaat uit de set van 3 Glyfosaat/AMPA/Glyfosinaat
- 230 van de 254 bestrijdingsmiddelen
- 22 van de 28 organochloorbestrijdingsmiddelen
- 18 van de 63 geneesmiddelen
- van de 7 PCB
- 7 van de 27 bijzondere stoffen, zoals bisfenol-A en triclosan

Dit hoofdstuk geeft per stofgroep een gedetailleerde omschrijving van de stoffen die wel zijn aangetroffen.

## 4.1 GLYFOSAAT/AMPA

Tabel 4.1 geeft een overzicht van de aantallen keren dat Glyfosaat en AMPA zijn aangetroffen in de monsters. Van de 12 waarnemingen van glyfosaat in RWA monsters waren er 11 in de zomer. In DWA monsters is glyfosaat 3 maal aangetroffen. Dit beeld komt goed overeen met het gebruik van de stof als herbicide die in het groeiseizoen wordt ingezet voor de bestrijding van onkruid op verharding.

TABEL 4.1 AANGETROFFEN GLYFOSAAT/AMPA IN RWA EN IN DWA

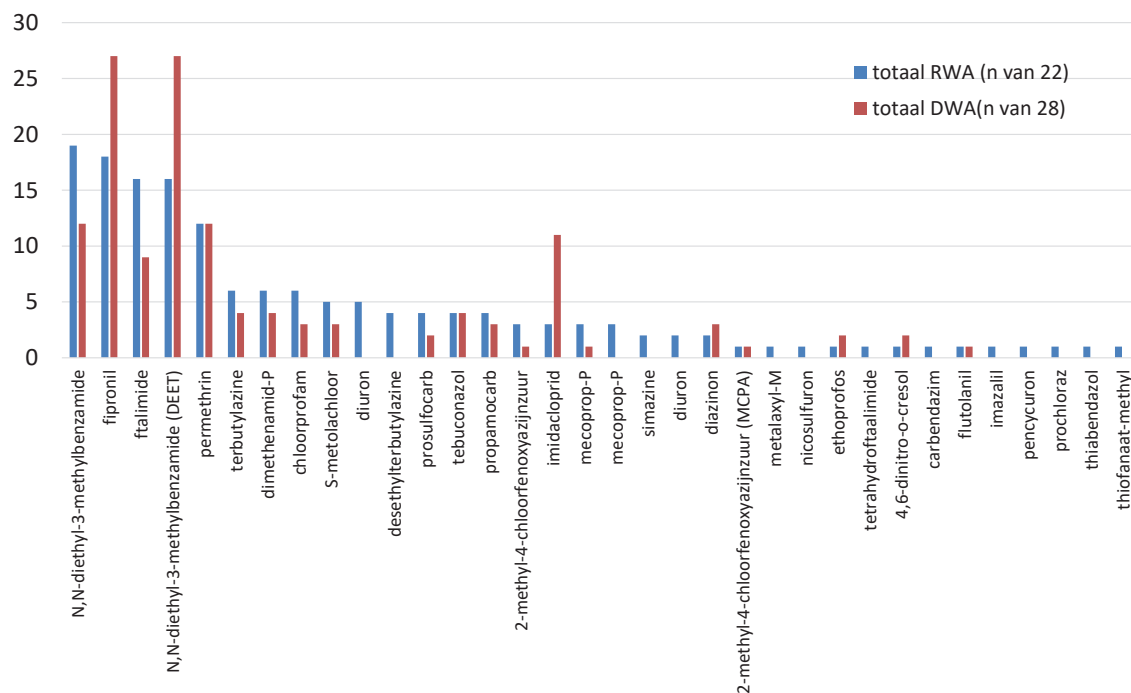
| Parameter | Aantal aangetroffen  |                     |                     | Opmerking |                              |
|-----------|----------------------|---------------------|---------------------|-----------|------------------------------|
|           | Totaal<br>(n van 22) | Zomer<br>(n van 13) | Winter<br>(n van 9) |           | DWA<br>(n van 28)            |
| Glyfosaat | 12                   | 11                  | 1                   | 3         | herbicide                    |
| AMPA      | 8                    | 6                   | 2                   | 3         | afbraakproduct van herbicide |

## 4.2 AANWEZIGHEID ORGANISCHE BESTRIJDINGSMIDDELEN

Figuur 4.1. geeft een overzicht van de aangetroffen organische bestrijdingsmiddelen in de DWA monsters en RWA monsters. In totaal zijn er 28 DWA monsters en 22 RWA monsters gebruikt voor de analyse. De meest aangetroffen bestrijdingsmiddelen zijn zowel aangetroffen in DWA als in RWA. Hieruit volgt dat veel stoffen in ieder geval vrijkomen via de vuilwaterroute. Of zij ook vrijkomen via de hemelwaterroute komt aan de orde in hoofdstuk 5, waarin de gehalten in afstromend hemelwater zijn berekend. Tabel 4.2 bevat dezelfde data als figuur 4.1 en geeft daarbij ook aan of de stof van de RWA monsters in de zomer of de winter is aangetroffen. Voor sommige stoffen, zoals fipronil, worden zowel in de zomer als

in de winter aangetroffen, terwijl permethrin voornamelijk in de zomer wordt aangetroffen. De aanwezigheid bij DWA en/of RWA en zomer/winter kan een indicatie geven van het type gebruik van de stof.

FIGUUR 4.1 AANGETROFFEN ORGANISCHE BESTRIJDINGSMIDDELEN IN RWA EN DWA



TABEL 4.2 AANGETROFFEN ORGANISCHE BESTRIJDINGSMIDDELEN IN RWA EN IN DWA

| Parameter                                                        | Aantal aangetroffen  |                     |                     | Opmerking |                                                                           |
|------------------------------------------------------------------|----------------------|---------------------|---------------------|-----------|---------------------------------------------------------------------------|
|                                                                  | Totaal<br>(n van 22) | Zomer<br>(n van 13) | Winter<br>(n van 9) |           | DWA<br>(n van 28)                                                         |
| N,N-diethyl-3-methylbenzamide<br>(analysepakket gcms-bma)        | 19                   | 13                  | 6                   | 12        | insectenwering                                                            |
| Fipronil                                                         | 18                   | 9                   | 9                   | 27        | insecticide, biocide tegen vlooien, mijten en teken bij honden en katten. |
| Ftalimide                                                        | 16                   | 13                  | 3                   | 9         | bestanddeel fungiciden                                                    |
| N,N-diethyl-3-methylbenzamide<br>(DEET) (analysepakket lcms-zra) | 16                   | 7                   | 9                   | 27        | Insectenwering                                                            |
| permethrin                                                       | 12                   | 10                  | 2                   | 12        | Insecticide. Middel tegen muggen, teken, houtworm                         |
| terbutylazine                                                    | 6                    | 6                   | 0                   | 4         | onkruidbestrijdingsmiddel in maisteelt                                    |
| dimethenamid-P                                                   | 6                    | 6                   | 0                   | 4         | onkruidbestrijdingsmiddel in maisteelt                                    |
| chloorprofam                                                     | 6                    | 5                   | 1                   | 3         | kiemremming in aardappelen en soms ander gewas                            |
| S-metolachloor                                                   | 5                    | 4                   | 1                   | 3         | onkruidbestrijdingsmiddel in maisteelt                                    |
| Diuron                                                           | 5                    | 4                   | 1                   | 0         | onkruidbestrijdingsmiddel                                                 |
| desethylterbutylazine                                            | 4                    | 4                   | 0                   | 0         | herbicide in landbouw                                                     |
| prosulfocarb                                                     | 4                    | 4                   | 0                   | 2         | onkruidbestrijding in aardappelen                                         |
| tebuconazol                                                      | 4                    | 3                   | 1                   | 4         | fungicide, land en tuinbouw en houtbescherming                            |
| propamocarb                                                      | 4                    | 3                   | 1                   | 3         | fungicide, groente en aardappelen                                         |
| 2-methyl-4-chloorfenoxijzijnzuur                                 | 3                    | 3                   | 0                   | 1         | fungicide                                                                 |

| Parameter                              | Aantal aangetroffen  |                     |                     |                   | Opmerking                                                                                          |
|----------------------------------------|----------------------|---------------------|---------------------|-------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                        | Totaal<br>(n van 22) | Zomer<br>(n van 13) | Winter<br>(n van 9) | DWA<br>(n van 28) |                                                                                                    |
| imidacloprid                           | 3                    | 3                   | 0                   | 11                | Pesticide, gewasbescherming, anti-vlooien, kakkerlakken. Stof met kennishaat volgens STOWA 2018-72 |
| mecoprop-P                             | 3                    | 2                   | 1                   | 1                 | Alleen aangetroffen in Raalte en Echten. Stof met kennishaat volgens STOWA 2018-72                 |
| simazine                               | 2                    | 2                   | 0                   | 0                 |                                                                                                    |
| Diazinon                               | 2                    | 1                   | 1                   | 3                 | Insecticide tegen vlooien                                                                          |
| 2-methyl-4-chloorfenoxyzijnzuur (MCPA) | 1                    | 1                   | 0                   | 1                 | Herbicide                                                                                          |
| metalaxyl-M                            | 1                    | 1                   | 0                   | 0                 |                                                                                                    |
| nicosulfuron                           | 1                    | 1                   | 0                   | 0                 |                                                                                                    |
| ethoprosfos                            | 1                    | 0                   | 1                   | 2                 |                                                                                                    |
| tetrahydroftaalimide                   | 1                    | 0                   | 1                   | 0                 |                                                                                                    |
| 4,6-dinitro-o-cresol                   | 1                    | 0                   | 1                   | 2                 |                                                                                                    |
| carbendazim                            | 1                    | 0                   | 1                   | 0                 | Fungicide                                                                                          |
| flutolanil                             | 1                    | 0                   | 1                   | 1                 |                                                                                                    |
| imazalil                               | 1                    | 0                   | 1                   | 0                 |                                                                                                    |
| pencycuron                             | 1                    | 0                   | 1                   | 0                 |                                                                                                    |
| prochloraz                             | 1                    | 0                   | 1                   | 0                 |                                                                                                    |
| thiabendazol                           | 1                    | 0                   | 1                   | 0                 |                                                                                                    |
| thiofanaat-methyl                      | 1                    | 0                   | 1                   | 0                 |                                                                                                    |

#### 4.3 AANWEZIGHEID ORGANOCHLOOR BESTRIJDINGSMIDDELEN

Van de 28 onderzochte organochloorbestrijdingsmiddelen zijn er 6 aangetroffen, zie tabel 4.3. Opvallend is de aanwezigheid van lindaan, voorheen een veel toegepast bestrijdingsmiddel in de landbouw, maar tegenwoordig toegepast in middelen tegen schurft en hoofdvluis.

TABEL 4.3 AANGETROFFEN ORGANOCHLOORBESTRIJDINGSMIDDELEN IN RWA EN IN DWA

| Parameter                             | Aantal aangetroffen  |                     |                     |                   | Opmerking                                               |
|---------------------------------------|----------------------|---------------------|---------------------|-------------------|---------------------------------------------------------|
|                                       | Totaal<br>(n van 22) | Zomer<br>(n van 13) | Winter<br>(n van 9) | DWA<br>(n van 28) |                                                         |
| gamma-hexachloorcyclohexaan (lindaan) | 10                   | 9                   | 1                   | 8                 | Regulier gebruik als middel tegen schurft en hoofdvluis |
| 4,4'-dichloordifenyldichlooretheen    | 7                    | 7                   | 0                   | 9                 | Afbraakproduct van insecticide                          |
| pentachloorbenzeen                    | 5                    | 5                   | 0                   | 1                 | Brandvertrager                                          |
| hexachloorbenzeen                     | 2                    | 2                   | 0                   | 0                 | Fungicide                                               |
| 4,4'-dichloordifenyiltrichloorethaan  | 1                    | 1                   | 0                   | 0                 | Insecticide                                             |
| dieldrin                              | 1                    | 1                   | 0                   | 1                 | Insecticide                                             |

#### 4.4 AANWEZIGHEID PCB'S

Twee van de 7 onderzochte PCB's zijn regelmatig aangetroffen in RWA monsters. In DWA monsters zijn deze slechts eenmaal aangetroffen, zie tabel 4.4.

TABEL 4.4 AANGETROFFEN PCB'S IN RWA EN IN DWA

| Parameter                                    | Aantal aangetroffen  |                     |                     |                   | Opmerking                                                                       |
|----------------------------------------------|----------------------|---------------------|---------------------|-------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
|                                              | Totaal<br>(n van 22) | Zomer<br>(n van 13) | Winter<br>(n van 9) | DWA<br>(n van 28) |                                                                                 |
| 2,2',3,4,4',5'-hexachloorbifenyl<br>(PCB138) | 5                    | 5                   | 0                   | 1                 | historisch gebruik isolatiemiddel, koelvlloeistof<br>en hydraulische vlloeistof |
| 2,2',4,4',5,5'-hexachloorbifenyl<br>(PCB153) | 5                    | 5                   | 0                   | 1                 | historisch gebruik isolatiemiddel, koelvlloeistof<br>en hydraulische vlloeistof |

#### 4.5 AANWEZIGHEID PAK

PAK's komen voor in alle RWA monsters en ook in een groot deel van de DWA monsters over het gehele jaar. PAK komen vooral vrij bij verbranding van organisch materiaal en fossiele brandstoffen en zijn daardoor alom aanwezig in het milieu, zowel buiten als binnen de woning. De aanwezigheid van PAK's in RWA en in DWA monsters is daarmee conform verwachting.

TABEL 4.5 AANGETROFFEN PAK IN RWA EN IN DWA

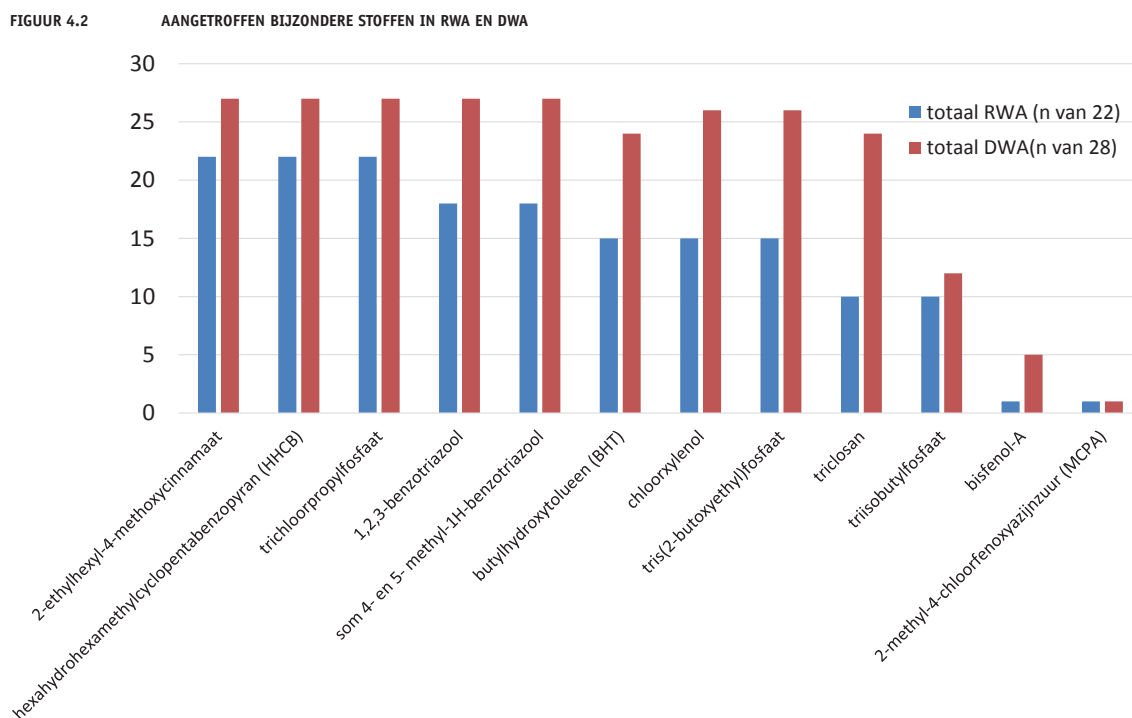
| Parameter              | Aantal aangetroffen  |                     |                     |                   |
|------------------------|----------------------|---------------------|---------------------|-------------------|
|                        | Totaal<br>(n van 22) | Zomer<br>(n van 13) | Winter<br>(n van 9) | DWA<br>(n van 28) |
| fenanthreen            | 22                   | 13                  | 9                   | 12                |
| fluorantheen           | 22                   | 13                  | 9                   | 12                |
| pyreen                 | 22                   | 13                  | 9                   | 12                |
| benzo(a)antraceen      | 18                   | 13                  | 5                   | 11                |
| benzo(a)pyreen         | 18                   | 13                  | 5                   | 9                 |
| benzo(b)fluorantheen   | 18                   | 13                  | 5                   | 11                |
| benzo(ghi)peryleen     | 18                   | 13                  | 5                   | 8                 |
| chryseen               | 18                   | 13                  | 5                   | 12                |
| indeno(1,2,3-cd)pyreen | 17                   | 12                  | 5                   | 6                 |
| naftaleen              | 12                   | 9                   | 3                   | 11                |
| benzo(k)fluorantheen   | 9                    | 8                   | 1                   | 5                 |
| acenafteen             | 6                    | 5                   | 1                   | 5                 |
| fluoreen               | 6                    | 5                   | 1                   | 6                 |
| antraceen              | 4                    | 4                   | 0                   | 5                 |
| dibenzo(a,h)antraceen  | 2                    | 2                   | 0                   | 0                 |

#### 4.6 AANGETROFFEN BIJZONDERE STOFFEN

Een aantal bijzondere stoffen, zoals twee varianten van benzotriazool (geneesmiddel en schoonmaakmiddel), 2-ethylhexyl-4-methoxycinnamaat (UV filter cosmetica) hexahydrohexamethylcyclopentabenzopyran (HHCB) (geurstof) en trichloorpropylfosfaat (vlamvertrager) is in vrijwel alle monsters aangetroffen. Het industriële chemicalie Bisfenol-A is een beperkt aantal keer aangetroffen, waarvan meestal in DWA monsters, zie tabel 4.6.



FIGUUR 4.2



TABEL 4.6

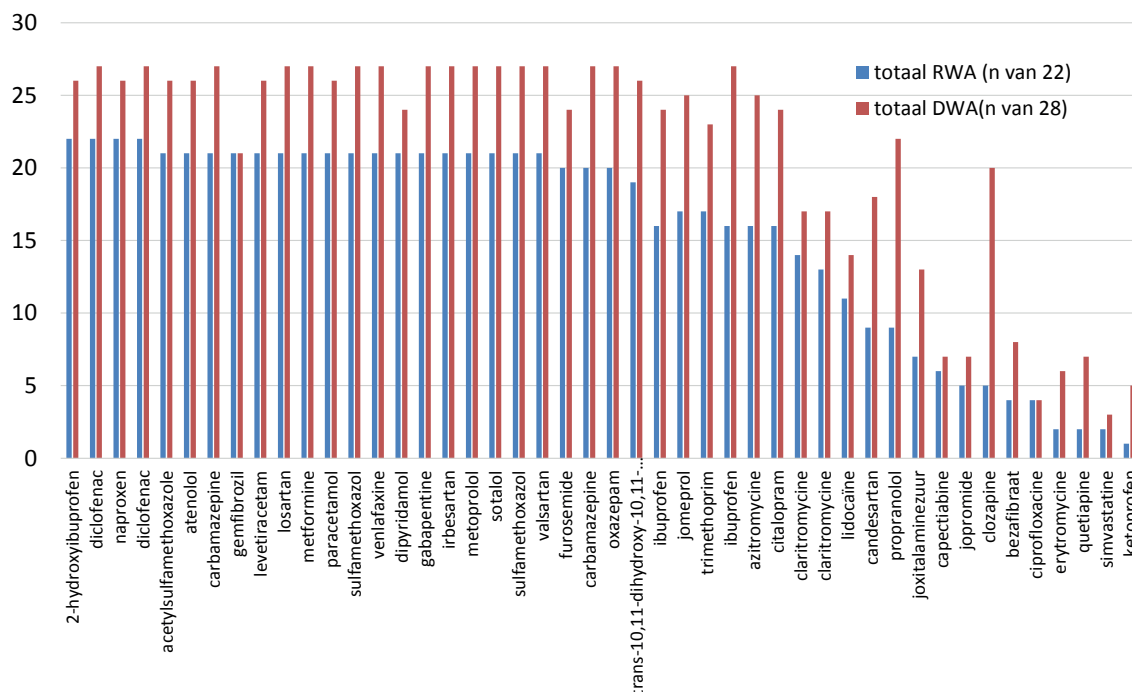
AANGETROFFEN DIVERSE ORGANISCHE MICROVERONTREINIGINGEN IN RWA EN IN DWA

| Parameter                                      | Aantal aangetroffen  |                     |                     |                   | Opmerking                                                                             |
|------------------------------------------------|----------------------|---------------------|---------------------|-------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                | Totaal<br>(n van 22) | Zomer<br>(n van 13) | Winter<br>(n van 9) | DWA<br>(n van 28) |                                                                                       |
| 2-ethylhexyl-4-methoxycinnamaat                | 22                   | 13                  | 9                   | 27                | uv filter cosmetica                                                                   |
| hexahydrohexamethylcyclopentabenzopyran (HHCB) | 22                   | 13                  | 9                   | 27                | geurstof                                                                              |
| trichloorpropylfosfaat                         | 22                   | 13                  | 9                   | 27                | vlamvertrager                                                                         |
| 1,2,3-benzotriazool                            | 18                   | 9                   | 9                   | 27                | anti-corrosie remmer o.a. in vaatwastabletten, antivries                              |
| som 4- en 5- methyl-1H-benzotriazool           | 18                   | 9                   | 9                   | 27                | anti-corrosie remmer o.a. in vaatwastabletten, antivries                              |
| butylhydroxytolueen (BHT)                      | 15                   | 11                  | 4                   | 24                | antioxidant                                                                           |
| chloorxylenol                                  | 15                   | 12                  | 3                   | 26                | bacterie en schimmeldodend middel (dettol)                                            |
| tris(2-butoxyethyl)fosfaat                     | 15                   | 9                   | 6                   | 26                | weekmaker met vlamvertragende eigenschappen                                           |
| triclosan                                      | 10                   | 8                   | 2                   | 24                | cosmetische producten, zeep, antibacterieel en schimmelwerend                         |
| triisobutylfosfaat                             | 10                   | 7                   | 3                   | 12                | weekmaker en oplosmiddel                                                              |
| 2-methyl-4-chloorfenoxiazijnzuur (MCPA)        | 1                    | 1                   | 0                   | 1                 | Herbicide                                                                             |
| bisfenol-A                                     | 1                    | 0                   | 1                   | 5                 | Scala aan toepassingen, in plastic, als coating voedingsverpakking, thermisch papier. |

#### 4.7 AANGETROFFEN GENEESMIDDELEN

Geneesmiddelen zijn aangetroffen in zeer veel monsters. 31 stoffen komen in minstens 80% van de monsters voor, hetgeen bevestigt dat geneesmiddelen alom aanwezig zijn in influent van rwzi's, zie figuur 4.3.

FIGUUR 4.3 AANGETROFFEN MEDICIJNEN IN RWA EN DWA MONSTERS



Tabel 4.7. geeft het overzicht van de aanwezigheid van geneesmiddelen tijdens RWA en tijdens DWA. De tabel geeft daarbij ook aan of de verontreiniging in de zomer of ook in de winter is aangetroffen.

TABEL 4.7 AANGETROFFEN GENEESMIDDELEN IN RWA EN IN DWA

| Parameter              | Aantal aangetroffen  |                     |                     |                   |
|------------------------|----------------------|---------------------|---------------------|-------------------|
|                        | Totaal<br>(n van 22) | Zomer<br>(n van 13) | Winter<br>(n van 9) | DWA<br>(n van 28) |
| 2-hydroxyibuprofen     | 22                   | 13                  | 9                   | 26                |
| diclofenac             | 22                   | 13                  | 9                   | 27                |
| naproxen               | 22                   | 13                  | 9                   | 26                |
| diclofenac             | 22                   | 13                  | 9                   | 27                |
| acetylsulfamethoxazole | 21                   | 13                  | 8                   | 26                |
| atenolol               | 21                   | 13                  | 8                   | 26                |
| carbamazepine          | 21                   | 13                  | 8                   | 27                |
| gemfibrozil            | 21                   | 13                  | 8                   | 21                |
| levetiracetam          | 21                   | 13                  | 8                   | 26                |
| losartan               | 21                   | 13                  | 8                   | 27                |
| metformine             | 21                   | 13                  | 8                   | 27                |
| paracetamol            | 21                   | 13                  | 8                   | 26                |
| sulfamethoxazol        | 21                   | 13                  | 8                   | 27                |
| venlafaxine            | 21                   | 13                  | 8                   | 27                |
| dipyridamol            | 21                   | 13                  | 8                   | 24                |
| gabapentine            | 21                   | 13                  | 8                   | 27                |

| Parameter                                      | Aantal aangetroffen  |                     |                     |                   |
|------------------------------------------------|----------------------|---------------------|---------------------|-------------------|
|                                                | Totaal<br>(n van 22) | Zomer<br>(n van 13) | Winter<br>(n van 9) | DWA<br>(n van 28) |
| irbesartan                                     | 21                   | 13                  | 8                   | 27                |
| metoprolol                                     | 21                   | 13                  | 8                   | 27                |
| sotalol                                        | 21                   | 13                  | 8                   | 27                |
| sulfamethoxazol                                | 21                   | 13                  | 8                   | 27                |
| valsartan                                      | 21                   | 13                  | 8                   | 27                |
| furosemide                                     | 20                   | 12                  | 8                   | 24                |
| carbamazepine                                  | 20                   | 13                  | 7                   | 27                |
| oxazepam                                       | 20                   | 12                  | 8                   | 27                |
| trans-10,11-dihydroxy-10,11-dihydrocarbazepine | 19                   | 11                  | 8                   | 26                |
| ibuprofen                                      | 17                   | 9                   | 8                   | 24                |
| jomeprol                                       | 17                   | 11                  | 6                   | 25                |
| trimethoprim                                   | 17                   | 10                  | 7                   | 23                |
| ibuprofen                                      | 17                   | 7                   | 10                  | 27                |
| azitromycine                                   | 16                   | 13                  | 3                   | 25                |
| citalopram                                     | 16                   | 8                   | 8                   | 24                |
| claritromycine                                 | 14                   | 10                  | 4                   | 17                |
| claritromycine                                 | 13                   | 10                  | 3                   | 17                |
| lidocaïne                                      | 11                   | 7                   | 4                   | 14                |
| candesartan                                    | 9                    | 5                   | 4                   | 18                |
| propranolol                                    | 9                    | 6                   | 3                   | 22                |
| joxitalaminezuur                               | 7                    | 6                   | 1                   | 13                |
| capectiabine                                   | 6                    | 4                   | 2                   | 7                 |
| jopromide                                      | 5                    | 4                   | 1                   | 7                 |
| clozapine                                      | 5                    | 4                   | 1                   | 20                |
| bezafibraat                                    | 4                    | 2                   | 2                   | 8                 |
| ciprofloxacin                                  | 4                    | 3                   | 1                   | 4                 |
| erytromycine                                   | 2                    | 2                   | 0                   | 6                 |
| quetiapine                                     | 2                    | 1                   | 1                   | 7                 |
| simvastatine                                   | 2                    | 2                   | 0                   | 3                 |
| ketoprofen                                     | 1                    | 1                   | 0                   | 5                 |

# 5

## CONCENTRATIES

# MICROVERONTREINIGINGEN IN AFSTROMEND HEMELWATER

De concentraties microverontreinigingen in afstromend hemelwater zijn berekend met de methode fingerprinting, zoals omschreven in hoofdstuk 2. Op hoofdlijnen komt die erop neer dat aan de hand van de concentraties van een aantal medicijnresten per monster met formule 2.1. is teruggerekend wat het aandeel hemelwater is geweest in het specifieke monster. Vervolgens is met behulp van formule 2.2. de concentratie in het afstromende hemelwater bepaald.

Voor stoffen die ook in de DWA stroom voorkomen is het regelmatig voorgekomen dat de met formule 2.2. berekende waarde een negatieve concentratie in afstromend hemelwater oplevert. Dit is het geval wanneer de concentratie in het monster hoger is dan in de referentie bij DWA. Deze situatie komt deels doordat de achtergrondconcentratie bij DWA voor dergelijke stoffen niet constant is en daardoor geen goede DWA referentie bestaat en deels doordat sommige stoffen, waaronder röntgencontrastvloeistoffen, incidenteel in hoge concentraties voorkomen in tijdens een bui genomen monster. Indien een negatieve concentratie is berekend met formule 2.2, is deze vervangen door de waarde '0'. Voor stoffen met waarnemingen <rapportagegrens is de Kaplan-Meier methode gebruikt.

Dit hoofdstuk geeft de berekende hemelwaterconcentraties per stofgroep, analoog aan de in het vorige hoofdstuk gebruikte indeling. Per stof is aangegeven of de stof een significante bijdrage levert aan de emissie. Daarbij is als criterium aangehouden dat de concentratie van de stof in afstromend hemelwater groter moet zijn dan de concentratie in de DWA en ook groter dan 2 maal de rapportagegrens. In de tabellen in dit hoofdstuk zijn de berekende waarden **ROOD** gekleurd indien de berekende concentratie van een stof meer dan 2 maal de rapportagegrens bedraagt. Indien de stof tussen de rapportagegrens en 2 maal de rapportagegrens is aangetroffen is dit **ORANJE** gekleurd. De basiswaarde voor de rapportagegrens is de waarde die het laboratorium Aqualysis op de website heeft gepubliceerd ([www.aqualysis.nl](http://www.aqualysis.nl)), maar deze waarde is naar boven bijgesteld indien het lab het monster bijvoorbeeld heeft moeten verdunnen. De rapportagegrenzen die in de tabellen in dit hoofdstuk zijn opgenomen, zijn de hoogste waarden die door het laboratorium zijn opgegeven in de meetrapporten.

De DWA concentraties in de tabellen in dit hoofdstuk zijn het rekenkundig gemiddelde van de DWA metingen uit het Rijn-Oost project. De concentraties in het afstromend hemelwater zijn de berekende concentraties op basis van de in dit project genomen monsters.

In de tabellen is ook aangegeven of de stof een probleemstof is volgens de top 50 voor de MTR of dat de stof op de probleemstoffenlijst van de VEWIN staat (zie bijlage III). Tevens is voor de

prioritaire stoffen aangegeven indien de eisen voor jaargemiddelde concentratie (JG-MKN) of maximaal acceptabele concentratie (MAC-MKN) is overschreden.

### 5.1 BEREKENDE CONCENTRATIE GLYFOSAAT/AMPA IN AFSTROMEND HEMELWATER

Tabel 5.1. toont de berekende concentraties glyfosaat en AMPA. Beide stoffen zijn voornamelijk in de zomer aangetroffen en nauwelijks in de winter, hetgeen past op het gebruik van glyfosaat.

TABEL 5.1 BEREKENDE GEMIDDELDE CONCENTRATIES GLYFOSAAT EN AMPA ( $\mu\text{G/L}$ )

| Parameter | Concentratie              |                            |                                                             | Opmerking                                                                                                                 |
|-----------|---------------------------|----------------------------|-------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|           | RG<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | DWA<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | Berekend<br>afstromend<br>hemelwater<br>( $\mu\text{g/L}$ ) |                                                                                                                           |
| Glyfosaat | 1                         | 2,3                        | 4,6                                                         | Herbicide. Veel voorkomend in zomer, ruim boven RG, probleemstof volgens VEWIN                                            |
| AMPA      | 1                         | 2,6                        | 0                                                           | afbraakproduct van herbicide. Veel voorkomend in zomer, ruim boven RG, probleemstof volgens VEWIN. Jaargemiddeld onder RG |

### 5.2 BEREKENDE CONCENTRATIE ORGANISCHE BESTRIJDINGSMIDDELEN IN AFSTROMEND HEMELWATER

Tabel 5.2 geeft een overzicht van de berekende concentraties voor de aangetroffen organische bestrijdingsmiddelen. De meest aangetroffen stof is DEET. DEET is gemeten met 2 analysemethoden, die beiden dezelfde rapportagegrens hebben. In beide gevallen levert dit een substantiële bijdrage op vanuit het afstromend hemelwater, waaruit volgt dat de hemelwater route voor deze stof meer aandacht zou moeten krijgen. Fipronil en permethrin worden dominant in DWA aangetroffen. Aangezien voor beide stoffen de  $\log K_{ow}$  vrij hoog is (respectievelijk 4,0 en 4,67) is het goed mogelijk dat de berekende concentratie in afstromend hemelwater wordt veroorzaakt door de bijdrage van sediment en biofilm in het riool en oplading van deze 'in-sewer stocks' tijdens droog weer.

Ftalimide is een fungicide die beperkt in DWA is aangetroffen, maar wel met hogere concentraties in afstromend hemelwater.

Daarnaast is een groep bestrijdingsmiddelen, terbutylazine, dimethenamid-P, chloorprofam, S-metolachloor, diuron, desethylterbutylazine, prosulfocarb, tebuconazol, propamocarb en 2-methyl-4-chloorfenoxyzijnzuur voornamelijk aangetroffen aan het begin van het seizoen (eind mei/begin juni) en niet gedurende de rest van het jaar. Dit patroon komt overeen met het gebruik in de landbouw. Ook uit internationale literatuur (Launay et al., 2016; Wittmer et al., 2010) komt naar voren dat landbouwbestrijdingsmiddelen via hemelwaterriolen worden afgevoerd. De openstaande vraag is of dit verloopt via spoelplaatsen waar landbouwvoertuigen worden schoongemaakt of dat dit verloopt via diffuse verspreiding, bijvoorbeeld via stof via de lucht.

Imidacloprid, een stof met een kennishaat volgens STOWA 2018-72, is slechts enkele malen aangetroffen en komt gemiddeld gezien ook in lage concentraties voor. De berekende concentratie in afstromend hemelwater ligt lager dan de rapportagegrens, waarmee de hemelwater route niet sterk naar voren komt als belangrijke route.

Mecoprop-P, een wortelwerend middel in dakbedekking, is slechts enkele keren gemeten. De concentraties die gemeten zijn, liggen wel ruim boven de rapportagegrens, waarmee dit een stof is die meer aandacht behoeft.

TABEL 5.2 BEREKENDE GEMIDDELDE CONCENTRATIES ( $\mu\text{g/L}$ )

| Parameter                                                        | Concentratie              |                            |                                                             | Opmerking                                                                                                                            |
|------------------------------------------------------------------|---------------------------|----------------------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                  | RG<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | DWA<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | Berekend<br>afstromend<br>hemelwater<br>( $\mu\text{g/L}$ ) |                                                                                                                                      |
| N,N-diethyl-3-methylbenzamide<br>(analysepakket gcms-bma)        | 0,1                       | 6,3                        | 1,5                                                         | Insectenwering. Probleem voor MTR en VEWIN                                                                                           |
| fipronil                                                         | 0,001                     | 0,03                       | 0,0066                                                      | insecticide, biocide tegen vlooien, mijten en teken bij honden en katten. DWA route dominant. Probleem voor MTR.                     |
| ftalimide                                                        | 0,1                       | 0,18                       | 0,50                                                        | bestanddeel fungiciden.                                                                                                              |
| N,N-diethyl-3-methylbenzamide<br>(DEET) (analysepakket lcms-zra) | 0,005                     | 2,7                        | 5,3                                                         | Insectenwering. Probleem voor MTR en VEWIN                                                                                           |
| permethrin                                                       | 0,1                       | 0,30                       | 0,013                                                       | Insecticide. Middel tegen muggen, teken, houtworm. Probleem voor MTR. Zit in regenwater tegen detectiegrens aan. DWA route dominant. |
| terbutylazine                                                    | 0,02                      | 0,05                       | 0,53                                                        | onkruidbestrijdingsmiddel in maisteelt. Probleem voor MTR en voor VEWIN                                                              |
| dimethenamid-P                                                   | 0,01                      | 0,07                       | 0,09                                                        | onkruidbestrijdingsmiddel in maisteelt. Probleem voor VEWIN                                                                          |
| chloorprofam                                                     | 0,02                      | 0,024                      | 0,04                                                        | kiemremming in aardappelen en soms ander gewas                                                                                       |
| S-metolachloor                                                   | 0,02                      | 0,021                      | 0,048                                                       | onkruidbestrijdingsmiddel in maisteelt. Probleem voor VEWIN en MTR                                                                   |
| diuron (lcsm-zra)                                                | 0,05                      | 0,00                       | 0,11                                                        | onkruidbestrijdingsmiddel                                                                                                            |
| desethylterbutylazine                                            | 0,06                      | 0,00                       | 0,19                                                        | herbicide in landbouw                                                                                                                |
| prosulfocarb                                                     | 0,04                      | 0,058                      | 0,14                                                        | onkruidbestrijding in aardappelen                                                                                                    |
| tebuconazol                                                      | 0,02                      | 0,022                      | 0,026                                                       | fungicide, land en tuinbouw en houtbescherming                                                                                       |
| propamocarb                                                      | 0,01                      | 0,11                       | 0,00                                                        | fungicide, groente en aardappelen                                                                                                    |
| 2-methyl-4-chloorfenoxiazijnzuur                                 | 0,25                      | 0,00                       | 0,54                                                        | fungicide                                                                                                                            |
| imidacloprid                                                     | 0,05                      | 0,057                      | 0,024                                                       | Pesticide, gewasbescherming, anti-vlooien, kakkerlakken. Stof met kennishaat volgens STOWA 2018-72. Probleemstof MTR                 |
| mecoprop-P                                                       | 0,25                      | 0,00                       | 0,91                                                        | Alleen aangetroffen in Raalte en Echten. Stof met kennishaat volgens STOWA 2018-72. Probleem voor VEWIN                              |
| simazine                                                         | 0,04                      | 0                          | 0,07                                                        | Bestrijdingsmiddel, prioritaire stof                                                                                                 |
| diazinon                                                         | 0,02                      | 0,031                      | 0,019                                                       | Insecticide tegen vlooien bij katten                                                                                                 |

### 5.3 BEREKENDE CONCENTRATIE ORGANOCHLOORBESTRIJDINGSMIDDELEN IN AFSTROMEND HEMELWATER

In tabel 4.3 is aangegeven dat 6 organochloorbestrijdingsmiddelen zijn aangetroffen. Drie daarvan zijn slechts 1 of 2 maal aangetroffen en dat is te weinig om een gemiddelde rekenconcentratie van te bepalen. Tabel 5.3 bevat daardoor voor nog maar drie stoffen de berekende concentraties.

Lindaan is met hoge concentraties aangetroffen in DWA en met beduidend lagere concentraties in afstromend hemelwater. Met een  $\log K_{OW}$  van 3,8 zou de in het hemelwater aangetroffen concentratie het gevolg kunnen zijn van de in sewer stocks. Ook zou dit het gevolg kunnen zijn van variatie in de achtergrondconcentratie bij DWA. Op basis van dit onderzoek speelt afstromend hemelwater nauwelijks een rol in de emissie van lindaan.

Dit in tegenstelling tot pentachloorbenzeen, een stof die niet vrijkomt via DWA en wel met een significante concentratie in afstromend hemelwater.

TABEL 5.3 BEREKENDE GEMIDDELDE CONCENTRATIES ( $\mu\text{G/L}$ )

| Parameter                             | Concentratie              |                            |                                                             | Opmerking                                                                              |
|---------------------------------------|---------------------------|----------------------------|-------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
|                                       | RG<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | DWA<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | Berekend<br>afstromend<br>hemelwater<br>( $\mu\text{g/L}$ ) |                                                                                        |
| gamma-hexachloorcyclohexaan (lindaan) | 0,001                     | 0,004                      | 0,00                                                        | Regulier gebruik als middel tegen schurft en hoofdluis                                 |
| 4,4'-dichloordifenyldichlooretheen    | 0,001                     | 0,001                      | 0,00                                                        | Afbraakproduct van insecticide                                                         |
| pentachloorbenzeen                    | 0,001                     | 0,000                      | 0,007                                                       | Brandvertrager en fungicide. Boven toegestane jaargemiddelde prioritaire stoffenlijst. |
| hexachloorbenzeen                     | 0,001                     | 0,000                      | 0,001                                                       | Fungicide.                                                                             |

#### 5.4 BEREKENDE CONCENTRATIE PCB'S IN AFSTROMEND HEMELWATER

Twee van de 7 onderzochte PCB's zijn aangetroffen in afstromend hemelwater. De berekende gemiddelde concentraties liggen op de rapportagegrens. Waarschijnlijk komen beide stoffen nog vrij na historisch gebruik.

TABEL 5.4 BEREKENDE GEMIDDELDE CONCENTRATIES PCB'S ( $\mu\text{G/L}$ )

| Parameter                                  | Concentratie              |                            |                                                             | Opmerking                                                                                |
|--------------------------------------------|---------------------------|----------------------------|-------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                            | RG<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | DWA<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | Berekend<br>afstromend<br>hemelwater<br>( $\mu\text{g/L}$ ) |                                                                                          |
| 2,2',3,4,4',5'-hexachloorbifenyyl (PCB138) | 0,001                     | 0,000                      | 0,001                                                       | historisch gebruik isolatiemiddel, koelvloeistof en hydraulische vloeistof. Net boven RG |
| 2,2',4,4',5,5'-hexachloorbifenyyl (PCB153) | 0,001                     | 0,000                      | 0,001                                                       | historisch gebruik isolatiemiddel, koelvloeistof en hydraulische vloeistof. Net boven RG |

#### 5.5 BEREKENDE CONCENTRATIE PAK'S IN AFSTROMEND HEMELWATER

PAK's is een stofgroep die al jarenlang worden meegenomen in onderzoek naar de samenstelling van afstromend hemelwater. Voor de meeste PAK's bevat de STOWA regenwaterdatabase tussen de 300 en 600 waarnemingen. Opvallend is dat veel van die metingen (flink) lager liggen dan de in dit project berekende meetwaarden. Oplading van de biofilm tijdens DWA kan bij een deel van deze stoffen een rol spelen, maar die rol is beperkt gegeven de lage concentraties bij DWA.

De berekende PAK waarden liggen voor 4 PAK's boven de toegestane jaargemiddelde concentratie voor prioritaire stoffen en voor fluorantheen boven de maximaal toelaatbare concentratie. Overigens ligt ook de gemiddelde meetwaarde uit de regenwaterdatabase voor deze stof boven de toegestane jaargemiddelde concentratie, zodat dit wel een stof is die extra aandacht verdient.

TABEL 5.5 BEREKENDE GEMIDDELDE CONCENTRATIES PAK'S (µG/L). RWD = STOWA REGENWATERDATABASE

| Parameter              | Concentratie |               |                                                | Opmerking/concentratie in STOWA regenwaterdatabase   |
|------------------------|--------------|---------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
|                        | RG<br>(µg/l) | DWA<br>(µg/l) | Berekend<br>afstromend<br>hemelwater<br>(µg/l) |                                                      |
| fenanthreen            | 0,005        | 0,11          | 0,155                                          | 0,064 in RWD                                         |
| fluorantheen           | 0,005        | 0,095         | 0,300                                          | 0,11 in RWD, Boven MAC-MKN prioritaire stoffen       |
| pyreen                 | 0,005        | 0,073         | 0,228                                          | 0,044 in RWD                                         |
| benzo(a)antraceen      | 0,010        | 0,027         | 0,149                                          | 0,027 in RWD                                         |
| benzo(a)pyreen         | 0,010        | 0,021         | 0,140                                          | 0,03 in RWD, Boven JG-MKN prioritaire stoffenlijst.  |
| benzo(b)fluorantheen   | 0,010        | 0,025         | 0,137                                          | 0,061 in RWD, Boven JG-MKN prioritaire stoffenlijst. |
| benzo(ghi)peryleen     | 0,010        | 0,017         | 0,107                                          | 0,038 in RWD, Boven JG-MKN prioritaire stoffenlijst. |
| chryseen               | 0,010        | 0,031         | 0,141                                          | 0,044 in RWD                                         |
| indeno(1,2,3-cd)pyreen | 0,010        | 0,016         | 0,108                                          | 0,034 in RWD, Boven JG-MKN prioritaire stoffenlijst. |
| naftaleen              | 0,020        | 0,029         | 0,024                                          | 0,032 in RWD                                         |
| benzo(k)fluorantheen   | 0,010        | 0,014         | 0,075                                          | 0,019 in RWD                                         |
| acenaftteen            | 0,020        | 0,029         | 0,035                                          | 0,12 in RWD                                          |
| fluoreen               | 0,020        | 0,019         | 0,025                                          | 0,015 in RWD                                         |
| antraceen              | 0,010        | 0,013         | 0,020                                          | 0,006 in RWD                                         |
| dibenzo(a,h)antraceen  | 0,010        | 0,000         | 0,023                                          | 0,01 in RWD                                          |

## 5.6 BEREKENDE CONCENTRATIE BIJZONDERE STOFFEN IN AFSTROMEND HEMELWATER

Zoals aangegeven in tabel 4.6 zijn de bijzondere stoffen in zeer veel monsters, dus zowel bij DWA en RWA aangetroffen. Na toepassing van de methode fingerprinting volgt uit de berekende concentraties in afstromend hemelwater dat de berekende concentratie in afstromend hemelwater voor vrijwel alle bijzondere stoffen flink lager liggen dan in de DWA referentie. Aangezien de DWA referentie voor deze stoffen ook enige variatie kent, kunnen de berekende waarden in het afstromend hemelwater voor vrijwel alle bijzondere stoffen het gevolg zijn van een variabele achtergrondconcentratie. De uitzondering vormen de stoffen trichloorpropylfosfaat, een brandvertrager, en triisobutylfosfaat, een weekmaker en oplosmiddel. Voor deze stoffen ligt de berekende concentratie in het afstromend hemelwater tenminste op het niveau van de gemiddelde concentratie in DWA, waarmee de route via afstromend hemelwater van belang kan worden geacht. Gezien de aard van het gebruik van de stoffen, brandvertrager en weekmaker, is het ook niet onwaarschijnlijk dat deze stoffen via de hemelwater-route vrijkomen. Ook de stof pentachloorbenzeen uit tabel 5.3, die significant is aangetroffen in afstromend hemelwater, is een brandvertrager.

Bisfenol-A is in de DWA monsters aangetroffen met een gemiddelde concentratie van 7,4 µg/l. dit komt overeen met de range die in influent is aangetroffen in het LOES onderzoek (Vethaak et al., 2002). Vethaak et al., (2002) hadden in 2 van 5 regenwatermonsters Bisfenol-a aangetroffen, in concentraties van 0,06 µg/l. Onderzoek in Duitsland (Wicke et al., 2015) komt tot vergelijkbare waarden (0,09 µg/l), terwijl onderzoek in Frankrijk (Gasperi et al., 2014) concentraties van 0,6 µg/l vindt. De detectiegrens met de door Aqualysis gebruikte methode ligt op 0,1 µg/l. De hoogste rapportagegrens die is opgeleverd ligt echter op 2 µg/l, zodat een goede vergelijking niet te maken is. Wel komt naar voren dat DWA de dominante bron is voor deze stof en de bijdrage van afstromend hemelwater zeer gering is.



TABEL 5.6 BEREKENDE GEMIDDELDE CONCENTRATIES BIJZONDERE STOFFEN ( $\mu\text{g/L}$ )

| Parameter                                       | Concentratie              |                            |                                                             | Opmerking                                                                                            |
|-------------------------------------------------|---------------------------|----------------------------|-------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                 | RG<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | DWA<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | Berekend<br>afstromend<br>hemelwater<br>( $\mu\text{g/L}$ ) |                                                                                                      |
| 1,2,3-benzotriazool                             | 0,02                      | 4,03                       | 0,09                                                        | geneesmiddel, schoonmaakmiddel (zilver) bestek). Afstromend regenwater niet van belang               |
| som 4- en 5- methyl-1H-benzotriazool            | 0,01                      | 0,78                       | 0,34                                                        | geneesmiddel, schoonmaakmiddel (zilver) bestek). Afstromend regenwater niet van belang               |
| 2-ethylhexyl-4-methoxycinnamaat                 | 0,005                     | 2,0                        | -0,21                                                       | uv filter cosmetica. Afstromend regenwater niet van belang                                           |
| hexahydrohexamethylcyclopenta-benzopyran (HHCB) | 0,02                      | 2,8                        | 0,53                                                        | Geurstof. Afstromend regenwater niet van belang                                                      |
| trichloorpropylfosfaat                          | 0,01                      | 4,4                        | 4,25                                                        | Brandvertrager                                                                                       |
| butylhydroxytolueen (BHT)                       | 0,1                       | 0,97                       | -0,23                                                       | Antioxidant. Afstromend regenwater niet van belang                                                   |
| chloorxylenol                                   | 0,2                       | 1,4                        | -0,24                                                       | bacterie en schimmeldodend middel (dettol). Afstromend regenwater niet van belang                    |
| tris(2-butoxyethyl)fosfaat                      | 1                         | 11,5                       | -9,0                                                        | lijm in voedingsverpakking. Afstromend regenwater niet van belang                                    |
| triclosan                                       | 0,2                       | 0,68                       | -0,19                                                       | cosmetische producten, zeep, anti-bacteriël en schimmelwerend. Afstromend regenwater niet van belang |
| triisobutylfosfaat                              | 0,2                       | 0,29                       | 0,46                                                        | weekmaker en oplosmiddel                                                                             |
| bisfenol-A                                      | 2                         | 7,4                        | 0,00                                                        | Scala aan toepassingen, in plastic, als coating voedingsverpakking, thermisch papier                 |

## 5.7 BEREKENDE CONCENTRATIE MEDICIJNEN IN AFSTROMEND HEMELWATER

De methode fingerprinting gebruikt vier medicijnresten om te bepalen wat het aandeel regenwater in het RWA monster is. Dit zijn de 4 vetgedrukte medicijnen uit tabel 5.7. Deze stoffen zijn gekozen als tracerstof, omdat deze niet vrijkomen via de hemelwaterroute en wel in hoge concentraties voorkomen in het influent tijdens zowel RWA als DWA. In het ideale geval, bij een perfecte referentie tijdens DWA en een niet variabel gebruik van deze pijnstillers, zou de berekende concentratie in het afstromend hemelwater voor deze stoffen verwaarloosbaar moeten zijn en dus 0 moeten bedragen. Deze getallen zijn echter geen 0, maar wijken daar naar boven of naar beneden van af. Dit verschil biedt inzicht in de met fingerprinting te bereiken nauwkeurigheid.

In tabel 5.7 vallen daarnaast de hoge berekende waarden op voor jomeprol, joxitalaminezuur en jopromide. Deze stoffen zijn röntgencontrastvloeistoffen, waarvan bekend is dat deze onregelmatig worden aangetroffen in het influent. De aanwezigheid is afhankelijk van de dagen waarop de specifieke onderzoeken in het ziekenhuis worden gedaan en van de toevalligheid dat deze personen in het afstroomgebied wonen. De DWA referentie voor deze stoffen is daarmee niet stabiel, hetgeen zich uit in hoge toegerekende concentraties in het afstromend hemelwater voor deze stoffen. Iets soortgelijks kan ook gelden voor stoffen die slechts in een deel van de DWA monsters zijn aangetroffen, zoals claritromycine, lidocaïne en candesartan.

TABEL 5.7 BEREKENDE GEMIDDELDE CONCENTRATIES MEDICIJNEN (µG/L)

| Parameter                                      | Concentratie |               |                                          | Opmerking                                                                                                                                                                   |
|------------------------------------------------|--------------|---------------|------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                | RG<br>(µg/l) | DWA<br>(µg/l) | Berekend afstromend<br>hemelwater (µg/l) |                                                                                                                                                                             |
| <b>2-hydroxyibuprofen</b>                      | <b>0,01</b>  | <b>12,8</b>   | <b>0,81</b>                              | Afstromend regenwater niet van belang                                                                                                                                       |
| <b>diclofenac</b>                              | <b>0,01</b>  | <b>0,46</b>   | <b>0,04</b>                              | Afstromend regenwater niet van belang                                                                                                                                       |
| <b>naproxen</b>                                | <b>0,05</b>  | <b>5,3</b>    | <b>0,79</b>                              | Afstromend regenwater niet van belang                                                                                                                                       |
| acetylsulfamethoxazole                         | 0,01         | 0,48          | 0,22                                     | Afstromend regenwater niet van belang                                                                                                                                       |
| atenolol                                       | 0,01         | 0,55          | 0,02                                     | Afstromend regenwater niet van belang                                                                                                                                       |
| carbamazepine                                  | 0,05         | 0,45          | -0,03                                    | Afstromend regenwater niet van belang                                                                                                                                       |
| gemfibrozil                                    | 0,05         | 0,49          | 0,35                                     | Afstromend regenwater niet van belang                                                                                                                                       |
| levetiracetam                                  | 0,01         | 6,37          | 1,09                                     | Afstromend regenwater niet van belang                                                                                                                                       |
| losartan                                       | 0,01         | 1,13          | 0,69                                     | Afstromend regenwater niet van belang                                                                                                                                       |
| metformine                                     | 0,05         | 84,9          | 14,72                                    | Afstromend regenwater niet van belang                                                                                                                                       |
| paracetamol                                    | 0,01         | 239           | -33,77                                   | Afstromend regenwater niet van belang                                                                                                                                       |
| sulfamethoxazol                                | 0,01         | 0,85          | -0,18                                    | Afstromend regenwater niet van belang                                                                                                                                       |
| venlafaxine                                    | 0,01         | 0,26          | -0,01                                    | Afstromend regenwater niet van belang                                                                                                                                       |
| dipyridamol                                    | 0,1          | 5,96          | 1,10                                     | Afstromend regenwater niet van belang                                                                                                                                       |
| gabapentine                                    | 0,01         | 5,41          | 0,56                                     | Afstromend regenwater niet van belang                                                                                                                                       |
| irbesartan                                     | 0,01         | 1,37          | 0,61                                     | Afstromend regenwater niet van belang                                                                                                                                       |
| metoprolol                                     | 0,02         | 1,91          | 0,43                                     | Afstromend regenwater niet van belang                                                                                                                                       |
| sotalol                                        | 0,01         | 1,23          | 0,24                                     | Afstromend regenwater niet van belang                                                                                                                                       |
| sulfamethoxazol                                | 0,01         | 0,85          | -0,18                                    | Afstromend regenwater niet van belang                                                                                                                                       |
| valsartan                                      | 0,01         | 4,36          | -1,99                                    | Afstromend regenwater niet van belang                                                                                                                                       |
| furosemide                                     | 0,05         | 2,86          | -0,35                                    | Afstromend regenwater niet van belang                                                                                                                                       |
| carbamazepine                                  | 0,05         | 0,45          | -0,03                                    | Afstromend regenwater niet van belang                                                                                                                                       |
| oxazepam                                       | 0,01         | 0,62          | 0,15                                     | Afstromend regenwater niet van belang                                                                                                                                       |
| trans-10,11-dihydroxy-10,11-dihydrocarbapazine | 0,01         | 1,56          | 0,28                                     | Afstromend regenwater niet van belang                                                                                                                                       |
| <b>ibuprofen</b>                               | <b>2,5</b>   | <b>7,67</b>   | <b>-0,42</b>                             | Afstromend regenwater niet van belang                                                                                                                                       |
| jomeprol                                       | 0,5          | 6,55          | 4,22                                     | Röntgencontrastvloeistof, hoge berekende waarde in afstromend regenwater komt door lage DWA referentie                                                                      |
| trimethoprim                                   | 0,05         | 0,17          | -0,01                                    | Afstromend regenwater niet van belang                                                                                                                                       |
| azitromycine                                   | 0,1          | 0,74          | 0,15                                     | Afstromend regenwater niet van belang                                                                                                                                       |
| citalopram                                     | 0,1          | 0,17          | -0,04                                    | Afstromend regenwater niet van belang                                                                                                                                       |
| claritromycine                                 | 0,05         | 0,11          | 0,12                                     | Orde van grootte afstromend regenwater komt overeen met die van DWA. Wellicht artefact van methode door relatief weinig DWA metingen. Afstromend regenwater niet van belang |
| lidocaïne                                      | 0,05         | 0,09          | 0,12                                     | Orde van grootte afstromend regenwater komt overeen met die van DWA. Wellicht artefact van methode door relatief weinig DWA metingen                                        |
| candesartan                                    | 0,05         | 0,081         | 0,06                                     | Orde van grootte afstromend regenwater komt overeen met die van DWA. Wellicht artefact van methode door relatief weinig DWA metingen                                        |
| propranolol                                    | 0,05         | 0,10          | 0,00                                     | Afstromend regenwater niet van belang                                                                                                                                       |
| joxitalaminezuur                               | 0,25         | 0,58          | 5,50                                     | Röntgencontrastvloeistof, hoge berekende concentratie komt door 1 hoge gemeten waarde bij RWA en lage DWA referentie                                                        |
| capectiabine                                   | 0,05         | 0,07          | 0,08                                     | Orde van grootte afstromend regenwater komt overeen met die van DWA. Wellicht artefact van methode door relatief weinig DWA metingen                                        |
| jopromide                                      | 0,25         | 0,84          | 1,14                                     | Röntgencontrastvloeistof, hoge berekende waarde in afstromend regenwater komt door lage DWA referentie                                                                      |
| clozapine                                      | 0,05         | 0,10          | -0,01                                    | Afstromend regenwater niet van belang                                                                                                                                       |
| bezafibraat                                    | 0,05         | 0,069         | 0,05                                     | Afstromend regenwater niet van belang                                                                                                                                       |
| ciprofloxacin                                  | 1            | 1,03          | 1,32                                     | Orde van grootte afstromend regenwater komt overeen met die van DWA. Wellicht artefact van methode door relatief weinig DWA metingen.                                       |

# 6

## VERGELIJKING MEETWAARDEN MET EMISSIEREGISTRATIE

STOWA 2018-72 geeft een overzicht van de kennishiaten ten aanzien van de emissie van organische microverontreinigingen via uitlaten en riooloverstorten. Ten gevolge van deze kennishiaten neemt de landelijke EmissieRegistratie ([www.emissieregistratie.nl](http://www.emissieregistratie.nl)) soms geen waarden mee in de bepaling van de emissie via uitlaten en riooloverstorten en soms waarden die niet overeenkomen met gemeten waarden uit de (inter-)nationale literatuur. In dit onderzoek lag de nadruk op het verzamelen van metingen van bestrijdingsmiddelen en medicijnen met als bijvangst een aantal interessante stofgroepen zoals PAK's, PCB's en industriële chemicaliën.

In de tabellen in hoofdstuk 5 zijn alle metingen opgenomen die zijn gebaseerd op ten minste 3 monsters. Binnen de EmissieRegistratie geldt een strengere eis van minimaal 6 monsters voordat de stof kan worden opgenomen in de EmissieRegistratie.

In dit hoofdstuk zijn alle stoffen beschouwd uit hoofdstuk 5 waarbij de berekende concentratie in het afstromend hemelwater tenminste dezelfde orde van grootte heeft als die in DWA en die ruim boven de rapportagegrens uitkomt. Dit zijn de stoffen in de **ROOD** gemarkeerde cellen in de tabellen in hoofdstuk 5. Voor stoffen met minder dan 6 waarnemingen is dit expliciet aangegeven, omdat aanvullende metingen nodig zijn voordat Deltares deze kan verwerken in de EmissieRegistratie. De stoffen zijn navolgend besproken per stofgroep.

### GLYFOSAAT EN METABOLIET AMPA

Glyfosaat en metaboliet AMPA worden beide in RWA in relevante concentraties aangetroffen. Voor beide stoffen is de berekende concentratie in regenwater hoger dan die voor DWA. Dit is conform de verwachting, omdat glyfosaat zowel door overheden als door particulieren op verhardingen gebruikt mag worden en zo via afstromend regenwater in het riool terecht komt. Het gebruik door overheden is de afgelopen jaren wettelijk behoorlijk ingeperkt. Gebaseerd op recente gebruiksgegevens van glyfosaat van zowel overheden<sup>1</sup> als particulieren<sup>2</sup>, gecombineerd met deze metingen, zal in 2020 een nieuwe emissieschatting voor glyfosaat gemaakt worden. In de versie van 2019 zit alleen het gebruik van overheden in de EmissieRegistratie en nog niet het gebruik van particulieren. Bij het maken van de nieuwe emissieschatting zal rekening gehouden moeten worden met het jaarprofiel in het gebruik: in de winter wordt het vrijwel niet aangetroffen. De totale hoeveelheid Glyfosaat in de EmissieRegistratie hoeft naar verwachting niet fors aangepast te worden. De berekende concentratie uit tabel 5.1 komt overeen met de huidige concentratie die is af te leiden uit de EmissieRegistratie.

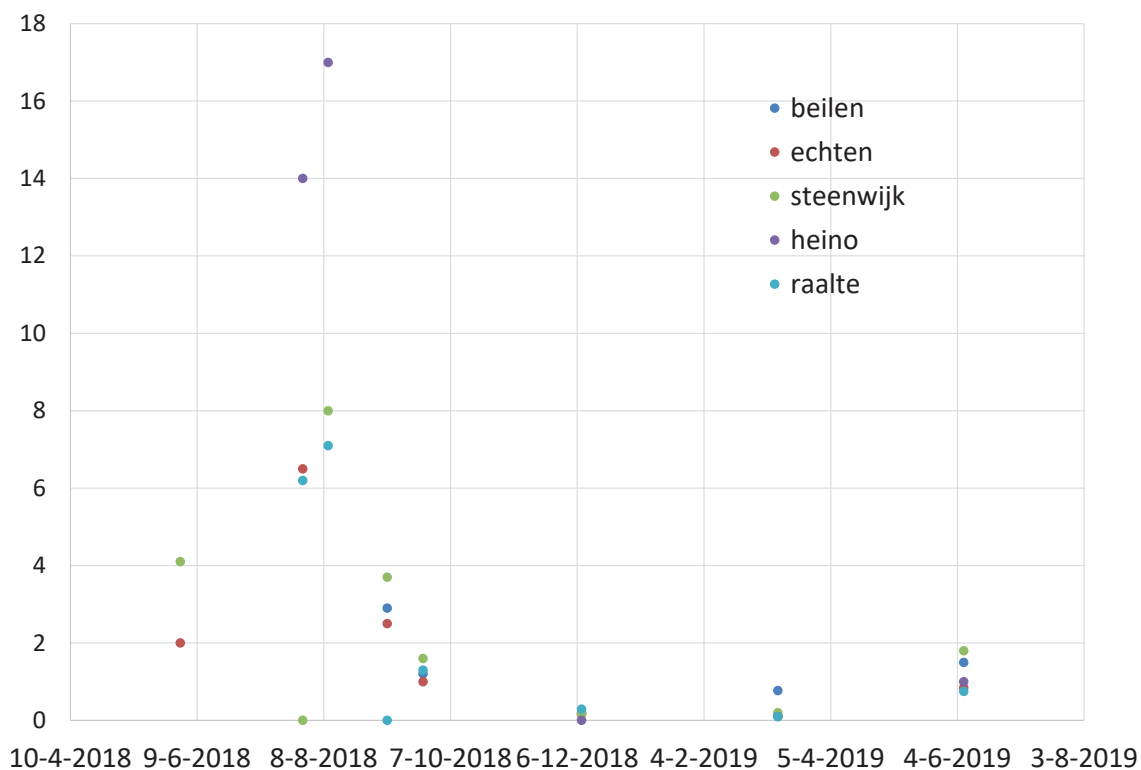
1 <https://www.cbs.nl/nl-nl/nieuws/2019/35/gebruik-bestrijdingsmiddelen-overheden-fors-gedaald>

2 <https://www.rivm.nl/publicaties/particulier-gebruik-biociden-2014-2017>

## DEET

De stof DEET wordt als insectenwerend middel gebruikt. Deze stof wordt zowel in DWA als RWA in substantiële en vergelijkbare concentraties aangetroffen. De berekende concentratie in regenwater ligt ruim boven de rapportagegrens en 50 tot 100 keer hoger dan volgt uit de huidige getallen van de EmissieRegistratie. Ook voor DEET is een seizoenseffect zichtbaar in de metingen, zie figuur 6.1, met in de zomer beduidend hogere concentraties dan in de winter. Deze route verdient nader onderzoek in de EmissieRegistratie.

FIGUUR 6.1 GEMETEN CONCENTRATIE DEET IN RWA MONSTERS



## FTALIMIDE

De stof Ftalimide is een fungicide, die in de meerderheid van de RWA monsters en de helft van de DWA monsters wordt aangetroffen. De gemeten DWA concentratie en de berekende regenwaterconcentratie ligt 5 maal boven de rapportagegrens. De stof staat niet op de lijsten met probleemstoffen en komt ook niet voor in de EmissieRegistratie. Aanbevolen wordt om de stof vanwege het frequente voorkomen wel op te nemen in de EmissieRegistratie.

## LANDBOUWBESTRIJDINGSMIDDELEN TERBUTYLAZINE, DIMETHENAMID-P EN CHLOORPROFAM

De landbouwbestrijdingsmiddelen *terbutylazine*, *dimethenamid-P* en chloorprofam worden ruim boven de rapportagegrens aangetroffen in de zomer aan het begin van het groeiseizoen. In de rest van het jaar worden deze stoffen niet aangetroffen. Dit geldt ook voor *S-metochloor*, desethylterbutylazine, prosulfocarb, tebuconazol, propamocarb en 2-methyl-4-chloorfenoxya-zijnzuur, maar deze stoffen worden minder dan 6 maal boven de rapportagegrens aangetroffen. Voor de *cursief* gedrukte bestrijdingsmiddelen geldt dat deze een probleem vormen voor de MTR of de drinkwatervoorziening. Vrijwel al deze bestrijdingsmiddelen zijn ook meerdere malen aangetroffen in DWA, maar dan wel met lagere concentraties. Het verdient aanbeveling om in ieder geval voor *terbutylazine*, *dimethenamid-P* en chloorprofam de emissieroute via uitlaten en overstorten mee te nemen in de EmissieRegistratie. Aanbevolen wordt om nader

te onderzoeken of deze meetresultaten, die afkomstig zijn uit relatief landelijk gebied, ook gelden in meer verstedelijkte gebieden in Nederland.

### **INSECTICIDEN IMIDACLOPRID, FIPRONIL, PERMETHRIN EN LINDAAN**

Imidacloprid is een insecticide dat in 11 van de 28 DWA monsters is aangetroffen met gemiddeld van 2 maal de detectiegrens en in afstromend hemelwater enkele keren met zeer lage concentraties is berekend. De aanwezigheid in DWA en de beperkte aanwezigheid in regenwater duidt mogelijk op gebruik als diergeneesmiddel (tegen vlooien) of biocide (tegen kakkerlakken in woningen). Het huishoudelijk gebruik leidt echter wel degelijk tot een emissie via overstorten en uitlaten vanuit de DWA stroom, waarmee het aanbeveling verdient om deze emissieroute wel mee te nemen in de EmissieRegistratie. Dit geldt ook voor de insecticiden fipronil en permethrin, die ook worden gezien als probleemstoffen voor de MTR.

Lindaan (gamma-hexachloorcyclohexaan) wordt eveneens regelmatig gemeten in DWA en tijdens RWA. De bron is ook hier duidelijk de DWA route, maar ook hier leidt deze wel tot emissies via overstorten en uitlaten (via foutaansluitingen), zodat het ook hier aanbeveling verdient om deze emissieroute mee te nemen in de EmissieRegistratie.

### **MECOPROP**

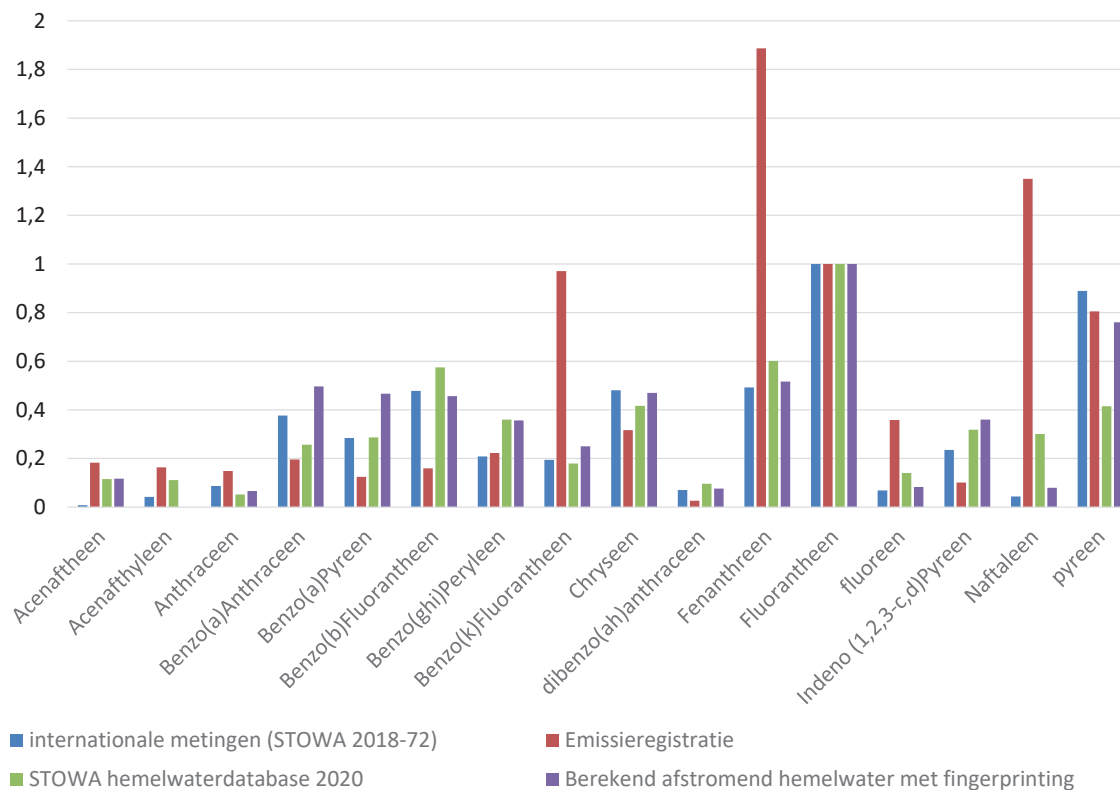
Mecoprop is slechts enkele keren gemeten tijdens RWA. De berekende concentratie in afstromend regenwater, rekening houdend met de waarnemingen < de rapportagegrens, ligt op 4 maal de rapportagegrens. Dit is ruim 2 maal zo hoog als volgt uit de internationale metingen, die zijn samengevat in STOWA 2018-72. Aangezien het aantal waarnemingen boven de rapportagegrens (3 stuks) te laag is om te voldoen aan de eisen van de EmissieRegistratie zijn voor deze stof aanvullende metingen noodzakelijk.

### **PAK'S**

PAK's vormen een groep stoffen waarvoor de emissieroute via overstorten en uitlaten in de EmissieRegistratie is opgenomen. Voor een aantal individuele PAK's worden de eisen voor prioritare stoffen overschreden. De gehalten aan PAK's in afstromend hemelwater liggen hoger dan in de DWA, wat betekent dat de grootste bronnen van deze stoffen voor rioolwater zich niet in huishoudelijk water bevinden, maar vooral in afstromend hemelwater. Belangrijke bronnen zijn atmosferische depositie en wegverkeer (verbrandingsgassen, olielekage, banden- en remslijtage). De meetwaarden uit de STOWA regenwaterdatabase versie 2020 liggen een stuk lager dan de metingen in dit project, maar de relatieve bijdrage per PAK komt wel redelijk overeen met die is opgenomen in tabel 5.5 en die volgt uit internationale metingen uit STOWA 2018-72. In figuur 6.2 is het relatieve aandeel per PAK vergeleken door de concentraties te delen door de meest voorkomende PAK: Fluorantheen. Uit de figuur volgt dat de diverse meetsets vrij eenduidig zijn in de onderlinge verhouding tussen de PAK's en dat de vracht Benzo(k)Fluorantheen, Fenanthreen, Fluoreen en Naftaleen in de emissieregistratie te hoog worden ingeschat, terwijl Benzo(a)Anthraceen, Benzo(a)Pyreen en Benzo(b)Fluorantheen juist weer worden onderschat.

De vergelijking met de metingen laat zien dat het zinvol is om voor de EmissieRegistratie kritisch naar de emissieschattingen voor deze stoffen te kijken.

FIGUUR 6.2 RELATIEVE CONCENTRATIE PER PAK GENORMEERD NAAR AANGETROFFEN CONCENTRATIE FLUORANTHEEN



### TRICHLOROPROPYLFOSFAAT

Trichloorpropylfosfaat is een brandvertrager, die veel wordt toegepast in allerlei producten, waaronder (auto-)lakken en verven. Het wordt in DWA en afstromend regenwater in vergelijkbare concentraties aangetroffen. De route via regenwater en de daarachter liggende bronnen zijn niet bekend bij de EmissieRegistratie en verdienen aandacht. Eenzelfde bevinding geldt voor de brandvertrager pentachloorbenzeen, maar aangezien het aantal meetwaarden boven de rapportagegrens op 5 ligt, is dit nog onvoldoende om deze stof mee te nemen in de EmissieRegistratie.

### TRIISOBUTYLFOSFAAT

Triisobutylfosfaat is een weekmaker en oplosmiddel voor inkt, synthetische harsen, rubbers, lijmen, herbiciden en fungiciden. Bij de metingen bij deze stof moet aangemerkt worden dat de mediane concentratie zowel bij DWA als RWA 0 bedraagt, wat inhoudt dat meer dan 50% van de metingen <RG is. Gezien de vele toepassingen van deze stof kan de bijdrage vanuit regenwater toch aanzienlijk zijn. Deze route en de achterliggende bronnen dienen verder verkend te worden.

## 7

## INSCHATTING TOXICITEIT AFSTROMEND HEMELWATER: MSPAF

In 2016 is er een methodiek ontwikkeld om de ecologische effecten van microverontreinigingen beter in beeld te brengen, de Ecologische Sleutel Factor Toxiciteit (ESF-tox). Onderdeel hiervan is de berekening van de toxische druk op basis van gemeten gehalten stoffen in het water. De toxische druk wordt ook wel msPAF genoemd, wat staat voor Potentieel Aangetaste Fractie van de soorten door meerdere stoffen. Een msPAF berekening neemt de bijdrage van alle in het water aangetroffen stoffen aan de toxiciteit mee. Het resultaat wordt uitgedrukt als een getal tussen de 0 en 1 (of van 0 tot 100%), wat staat voor aandeel van de soorten waterorganismen dat theoretisch een effect ondervindt van de aanwezige stoffen. Een msPAF berekening geeft tevens aan wat de bijdrage van de verschillende stoffen of stofgroepen is.

Ten behoeve van de msPAF berekening zijn twee datasets aangeleverd aan Anja Derksen, AD eco advies. De eerste dataset bestaat uit de rekenwaarde voor de concentratie in afstromend hemelwater en de tweede dataset uit de rekenwaarde voor de concentratie in overstortend rioolwater. Daarbij zijn de volgende uitgangspunten gehanteerd voor het afstromend hemelwater:

- voor metalen en PAK is uitgegaan van de concentraties uit de STOWA regenwaterdatabase, omdat deze is gebaseerd op veel meer metingen dan de 22 in dit project geanalyseerde monsters
- voor medicijnresten is de concentratie in afstromend hemelwater op 0 gesteld, aangezien uit hoofdstuk 5 volgt dat de gevonden waarden naar verwachting het gevolg zijn van de meetmethode met een variabele achtergrondconcentratie.
- voor de overige organische microverontreinigingen is uitgegaan van de in hoofdstuk 5 gerapporteerde meetwaarden.

Voor het overstortende rioolwater zijn de volgende uitgangspunten gehanteerd:

- de rekenwaarde in overstortend rioolwater is berekend uit de gemiddelde concentratie gevonden in de DWA referentiewaardes in het Rijn-Oost project (Schuman et al., 2019) en de gemiddeldes in afstromend hemelwater uit dit project, zoals gerapporteerd in hoofdstuk 5.
- het gemiddelde aandeel afstromend hemelwater in overstortend rioolwater bedraagt 34/77 en het gemiddelde aandeel DWA in overstortend rioolwater bedraagt 43/77. Deze getallen zijn conform de verdeling in de EmissieRegistratie (Liefthing en de Man, 2017).
- voor zware metalen en PAK's zijn ook de meetwaarden uit dit project gebruikt in plaats van de rekenwaarden uit de STOWA regenwaterdatabase. Op die manier is impliciet het mogelijke effect ondervangen van de bijdrage van in-sewer stocks aan de emissie.

De msPAF berekeningen zijn uitgevoerd met de rekentool versie 1.0. Voor een uitgebreidere toelichting op de achtergrond van de methode en de wijze van berekenen wordt verwezen naar Posthuma et al. (2016a) en Posthuma et al. (2016b). De berekende msPAF-waarden zijn beoordeeld conform de voorgestelde grenswaarden in Posthuma et al. (2016c). De grenswaarden zijn gebaseerd op een kalibratie van de toxische druk en de ecologische effecten aan de hand van veldgegevens van macrofauna.

De resultaten van de msPAF berekening zijn opgenomen in tabel 7.1. Bij een msPAF van minder dan 0,5% is er sprake van 'geen of verwaarloosbare acute toxiciteit' ('groen'). Deze grenswaarde komt overeen met hetzelfde beschermingsdoel dat wordt nagestreefd bij MTR-waarden en JG-MKN-waarden in het stoffenbeleid (Posthuma et al., 2016c). Bij een msPAF tussen de 0,5% en 10% is er sprake van verhoogde toxiciteit ('oranje') en vanaf een msPAF van 10% mogen effecten verwacht worden ('rood'). De resultaten laten zien dat de msPAF voor zowel overstortend rioolwater als afstromend hemelwater ruim boven de 10% ligt en daarmee op een niveau ligt waarbij negatieve effecten op de ecologie te verwachten zijn. Grote onzekerheid in de bepaling is de biobeschikbaarheid van zware metalen. De berekende metaalgehalten zijn totaalgehalten. In de msPAF-tool zitten rekenregels om te corrigeren voor de biologische beschikbaarheid van de metalen, waarbij gebruik wordt gemaakt van standaardwaarden voor bijvoorbeeld zwevend stof. Onduidelijk is in hoeverre deze standaardwaarden representatief zijn voor afstromend hemelwater en overstortend rioolwater. De msPAF is daarom ook uitgevoerd zonder de zware metalen mee te nemen. In dat geval neemt de berekende waarde fors af. De berekende msPAF voor overstortend rioolwater ligt zonder zware metalen desondanks nog steeds ruim boven de grenswaarde van 10%. De bepalende stoffen in overstortend rioolwater zijn furosemide, een medicijn dat wordt gebruikt bij hoge bloeddruk, permethrin, een insecticide die vooral via de DWA route vrijkomt, en de PAK benzo(ghi)peryleen. Deze stoffen zijn allen zeer toxisch.

De berekende msPAF voor afstromend hemelwater zonder zware metalen ligt op 3,9%, waarbij de stoffen benzo(ghi)peryleen en permethrin de bepalende factoren zijn. De onderzoeksvraag die hierbij naar voren komt is of de berekende concentratie permethrin in afstromend hemelwater een artefact is van de onderzoeksmethode of dat deze stof daadwerkelijk via de hemelwaterroute vrijkomt.

Door Derksen (2019) is ook de toxische druk (msPAF) van de DWA influenten en effluenten uit het Rijn-Oost project (Schuman et al., 2019). Voor de rwzi's Heino, Echten, Raalte, Beilen bedraagt de msPAF voor influent gemiddeld 18,6% en voor effluent gemiddeld 13,9%. Daarbij moet wel worden aangetekend dat in het genoemde onderzoek vaak een kleiner aantal stoffen was meegenomen dan in tabel 7.1. en dat door Derksen (2019) tevens rekening is gehouden met de beschikbaarheid van zware metalen. In het influent van de 4 rwzi's zijn furosemide en permethrin de bepalende stoffen voor de msPAF, op afstand gevolgd door azitromycine, ibuprofen en naproxen. De eerste 4 stoffen komen bij overstortend rioolwater ook naar voren als bepalende stoffen indien de rol van metalen buiten beschouwing wordt gelaten.

In het effluent van de 4 rwzi's is furosemide nog steeds de dominante stof, gevolgd door azitromycine. Permethrin wordt kennelijk in het actief slib systeem dermate goed verwijderd dat de stof niet meer wordt aangetroffen in het effluent, en daarom niet meer wordt meegenomen in de msPAF berekeningen. Door de extreem hoge toxiciteit kan de stof echter ook onder de rapportagegrens bijdragen aan de toxische druk.



TABEL 7.1 BEREKENDE MSPAF WAARDES

| Parameter                                     | msPAF resultaat |                     |                     | Top-5 stoffen                                                                                                   |
|-----------------------------------------------|-----------------|---------------------|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                               | aantal stoffen  | msPAF Gehele matrix | msPAF Top 5 stoffen |                                                                                                                 |
| overstort msPAF                               | 98              | 41,6%               | 34,9%               | furosemide (11,9%), aluminium (9,6%), zink (7,8%), permethrin (7,0%), ijzer (4,7%)                              |
| overstort msPAF excl furosemide               | 97              | 34,0%               | 27,4%               | aluminium (9,6%), zink (7,8%), permethrin (7,0%), ijzer (4,7%), benzo(ghi)peryleen (1,8%)                       |
| overstort msPAF excl metalen                  | 74              | 25,1%               | 21,1%               | furosemide (11,9%), permethrin (7,0%), benzo(ghi)peryleen (1,8%), deltamethrin (1,5%), azitromycine (1,4%)      |
| overstort msPAF excl metalen excl. furosemide | 73              | 14,9%               | 10,8%               | permethrin (7,0%), benzo(ghi)peryleen (1,8%), deltamethrin (1,5%), azitromycine (1,4%), ibuprofen (0,4%)        |
| regenwateruitlaat msPAF                       | 51              | 16,9%               | 14,8%               | aluminium (9,2%), zink(3,8%), benzo(ghi)peryleen (1,2%), permethrin (0,9%), vanadium (0,5%)                     |
| regenwateruitlaat msPAF excl. metalen         | 36              | 3,9%                | 2,8%                | benzo(ghi)peryleen (1,2%), permethrin (0,9%), diazinon (0,1%), benzo(b)fluorantheen (0,1%), imidacloprid (0,0%) |

# 8

## CONCLUSIES EN VOORUITBLIK

In dit onderzoek is voor de eerste keer de fingerprinting methode toegepast. De fingerprinting methode maakt gebruik van de in het afvalwater aanwezige tracerstoffen, die kunnen worden gebruikt om nauwkeurig terug te rekenen welk aandeel regenwater aanwezig is in een specifiek monster. De methode is geïnspireerd op het onderzoek van Launay et al, 2016.

In de conclusies is onderscheid gemaakt in conclusies ten aanzien van de methode en inhoudelijke conclusies en bevindingen.

### 8.1 METHODE FINGERPRINTING

De resultaten van het onderzoek laten zien dat de methode goed kan worden toegepast, zelfs bij slechts 5 DWA dagen als referentie en 5 tot 7 te bemonsteren RWA dagen. Bij 22 van de 33 bemonsterde buien blijkt de methode goed te werken en is het mogelijk om het aandeel afstromend regenwater in het monster nauwkeurig terug te rekenen aan de hand van de geselecteerde medicijnen ibuprofen (en afbraakproduct 2-hydroxyibuprofen), naproxen en diclofenac. Bij zeer kleine buien die leiden tot een aandeel regenwater in de monsters < 25% werkt de methode niet goed, omdat de fouten die dan ontstaan bij het terugrekenen van de kennelijke concentraties in het afstromende regenwater te groot worden. Vanaf een aandeel regenwater > 25% in het monster werkt de methode wel goed, behalve bij zuiveringskring Beilen, waar de achtergrondconcentraties bij DWA niet representatief genoeg bleken te zijn. Een representatieve en stabiele DWA achtergrondconcentratie is een harde vereiste voor fingerprinting.

Hiermee is een nieuwe manier van het doen van onderzoek naar de samenstelling van afstromend hemelwater beschikbaar gekomen voor onderzoek naar stoffen die niet breed worden toegepast en waarbij het noodzakelijk is om een groot achterland te hebben om de bijdrage van deze stoffen aan de verontreiniging van afstromend hemelwater te kunnen meten. Daarmee is de methode een reëel alternatief voor meten bij regenwateruitlaten, waar het achterland over het algemeen vrij klein is.

Het voordeel van de methode is daarnaast dat het aantal gebeurtenissen per jaar dat theoretisch bemeten kan worden vrij groot is (ongeveer 30 per jaar), terwijl dit bij een meetopzet bij riooloverstorten beperkt blijft tot 2-4 te bemeten gebeurtenissen per jaar.

#### 8.1.1 PRAKTISCHE ASPECTEN

In praktisch opzicht blijft het nemen van RWA monsters een uitdaging. Het blijkt lastig om 1 dag van te voren met voldoende zekerheid te kunnen voorspellen dat het binnen een bepaalde zuiveringskring voldoende gaat regenen (5 mm of meer) om een substantiële hoeveelheid regenwater in het monstervat te krijgen. De ruimtelijke en temporele variabiliteit van de neerslag is dermate groot en onvoorspelbaar dat hierdoor onzekerheid blijft bestaan in het

verkrijgen van een goed monster. Dit praktische knelpunt is te ondervangen door op de rwzi 2 monsternamekasten voor het influent te plaatsen, dagelijks een monster te nemen en dit monster weg te gooien als de bui toch niet viel. Dit is uiteindelijk waarschijnlijk het meest kosteneffectief en een manier om jaarlijks 30 goede monsters te verkrijgen.

De afstemming met de monsternemers en klaarmeesters/operators op de onderzoekslocaties verliep zeer efficiënt via een groepsapp, een werkwijze die navolging verdient. Gezien de kosten is de afspraak gemaakt met het laboratorium om eerst via een paar goedkope analyses te bepalen of het monster een redelijk aandeel neerslag bevat en daarna pas de volledige analyseset uit te voeren. Hoewel deze afspraak logisch lijkt, leidt dit in de praktijk soms tot een lastige afstemming, omdat dit niet volgens de gangbare procedures van een laboratorium is.

## 8.2 INHOUDELIJKE BEVINDINGEN

### 8.2.1 ONDERLINGE VERHOUDINGEN CONCENTRATIES STOFGROEPEN

De concentraties van verontreinigingen in afvalwater en afstromend regenwater variëren enorm. De mate van verdunning met grondwater of regenwater en de grootte van de bui hebben invloed op de absolute concentratie.

Door de onderlinge verhoudingen van de concentraties van stoffen te bekijken, is het mogelijk om het afvalwater of regenwater te karakteriseren en onderling te vergelijken. De onderlinge verhouding in concentraties van medicijnresten in Nederlands afvalwater blijkt vrij goed overeen te komen, terwijl het afvalwater uit Duitsland een andere karakteristiek heeft. De onderlinge verhouding in gemeten concentraties PAK's in dit project en die in de STOWA Hemelwaterdatabase versie 2020 blijkt goed overeen te komen. Kennelijk 'kijken' we naar dezelfde vervuilingmatrix, maar met een andere verdunningsgraad. Deze manier van analyseren is erg behulpzaam bij het beoordelen van meetresultaten. Op deze manier is bijvoorbeeld een aantal gevallen van foutief overgenomen eenheden in de STOWA Hemelwaterdatabase aan het licht gekomen, doordat de metingen van 1 van de stoffen zeer afwijkend was. Ook is hieruit naar voren gekomen dat de vrachten aan PAK's uit de EmissieRegistratie aangepast moeten worden.

### 8.2.2 AANGETROFFEN VERONTREINIGINGEN IN AFSTROMEND HEMELWATER

Het onderzoek heeft een goed beeld opgeleverd van de aanwezigheid van organische microverontreinigingen in afstromend hemelwater.

Zoals verwacht zijn alle onderzochte PAK's aangetroffen. Van de onderzochte 63 medicijnen zijn er 45 aangetroffen, terwijl 24 van de onderzochte 254 organische bestrijdingsmiddelen minimaal eenmaal zijn aangetroffen. Daarnaast zijn 6 van de 28 onderzochte organochloorbestrijdingsmiddelen en 2 van de 7 onderzochte PCB aangetroffen.

De resultaten van het onderzoek geven ook een duidelijke indicatie van de concentraties van organische microverontreinigingen in afstromend hemelwater. Doordat het voornamelijk gaat om een beperkt aantal goedgekeurde monsters (22) is het doen van uitspraken over 'de' gemiddelde concentratie in afstromend hemelwater nog te voorbarig. Op basis van de resultaten zijn de volgende conclusies getrokken:

- Glyfosaat is het duidelijkste voorbeeld van een bestrijdingsmiddel dat wordt gebruikt in stedelijk gebied met een duidelijke seizoensinvloed.
- DEET (insectenwerend middel) is een stof die zowel vrijkomt via het afvalwater (DWA) als

via het afstromend hemelwater en beiden in significante concentraties van enkele microgrammen per liter.

- Ftalimide is een fungicide dat veelvuldig ruim boven de rapportagegrens is aangetroffen in afstromend hemelwater.
- Mecoprop is een stof die wordt ingezet als wortelwerend middel in dakbedekking. De metingen liggen meestal onder de rapportagegrens, maar in een aantal gevallen ruim daar boven, waarmee de berekende waarde op een vergelijkbaar niveau komt als in veel internationale metingen. Afstromend hemelwater is daarmee een relevante emissieroute voor deze stof
- De overige bestrijdingsmiddelen kunnen worden ingedeeld in 2 groepen.
  - De eerste groep omvat landbouw bestrijdingsmiddelen, zoals de regelmatig aangetroffen herbiciden terbutylazine, dimethenamid-P, chloorprofam en S-metolachloor, die met name worden aangetroffen in het begin van het groeiseizoen. De link met de landbouw is in de onderzochte zuiveringskringen met een landelijk karakter eenvoudig te maken, hoewel de emissieroute nog niet duidelijk is. Daarnaast zijn er nog ongeveer 20 stoffen die slechts 1 of enkele keren zijn aangetroffen.
  - De tweede groep betreft insecticiden zoals imidacloprid, fipronil, permethrin en lindaan, die veelvuldig zijn aangetroffen in DWA en niet significant in afstromend hemelwater. Voor deze stoffen is het huishoudelijk gebruik, vaak op huisdieren, de belangrijkste route.
- PAK's zijn in dit onderzoek in hoge concentraties aangetroffen in afstromend hemelwater. Voor PAK's is afstromend hemelwater een belangrijke emissieroute. Dat wordt tevens bevestigd door gegevens uit de STOWA Hemelwaterdatabase 2020, waarbij de concentraties voor sommige PAK boven de milieukwaliteitseisen voor KRW prioritaire stoffen liggen.
- De onderzochte bijzondere stoffen zijn in zeer veel monsters aangetroffen. Slechts voor drie van deze stoffen, Trichloorpropylfosfaat, een brandvertrager, pentachloorbenzeen, eveneens een brandvertrager en Triisobutylfosfaat, een weekmaker en oplosmiddel, is de emissieroute via afstromend hemelwater significant.

### 8.2.3 TOXICITEIT VAN AFSTROMEND HEMELWATER EN OVERSTORTEND RIOOLWATER

Aanvullend op de chemische analyses is de theoretische toxische druk (msPAF) berekend. Hiervoor zijn de rekenwaardes voor afstromend hemelwater en overstortend rioolwater gebruikt zoals deze zijn af te leiden uit de metingen in dit project en zoals deze volgen uit de STOWA hemelwaterdatabase. Uit de berekening komt naar voren dat zowel overstort rioolwater als afstromend hemelwater een msPAF score hebben waarbij de ecologische kwaliteit in theorie nadelig wordt beïnvloed. Deels is dit toe te schrijven aan de wijze waarop is omgegaan met de toxiciteit van zware metalen, maar zelfs zonder de invloed van zware metalen kent overstortend rioolwater een zeer hoge msPAF score en is voor afstromend hemelwater nog steeds sprake van een verhoogde toxiciteit.

Net als bij influent zijn de bepalende stoffen in overstortend rioolwater furosemide en permethrin. Aangezien permethrin goed wordt verwijderd op de rwzi, is dit in effluent geen bepalende stof voor de msPAF. De stof is echter zeer toxisch en kan ook in concentraties onder de rapportagegrens nog bijdragen aan de toxiciteit.

## 8.3 AANBEVELINGEN

### 8.3.1 VERBETERING EMISSIEREGISTRATIE

Voor de EmissieRegistratie geldt dat deze voor een aantal stoffen bijgewerkt dient te worden op basis van de resultaten van dit onderzoek. Dit geldt met name voor PAK's, glyfosaat, DEET, trichloorpropylfosfaat en triisobutylfosfaat.

### NADER ONDERZOEK

In de monsters is een scala aan landbouwbestrijdingsmiddelen aangetroffen. Dit kan deels samenhangen met het landelijk karakter van de onderzochte zuiveringskringen. De aanbeveling is dan ook om het onderzoek te herhalen in een aantal zuiveringskringen in een (groot-) stedelijke omgeving om zo een betere uitspraak te kunnen doen voor de landelijke emissie. Dit kan er gelijk toe bijdragen dat een aantal stoffen, waarvoor nu te weinig waarnemingen zijn, met de extra data wel kan worden verwerkt in een update van de EmissieRegistratie.

De tweede aanbeveling is om de aanwezigheid van de stof permethrin in afstromend hemelwater nader te onderzoeken. Aandachtspunt daarbij is het feit dat deze stof zeer toxisch is, zelfs bij concentraties onder de gebruikte rapportagegrens.

# 9

## REFERENTIES

- Baltussen, J.J.M. (2010). Emissie onderzoek op een zestal rwzi's in het kader van de E-PRTR. STOWA 2010-W07
- Baltussen, J.J.M. (2013). Watergerelateerde emissies vanuit rwzi's in het kader van de iPRTR. STOWA 2013-W01
- Deltares (2017). Effluenten RWZI's, regenwaterriolen, niet-aangesloten riolen, overstorten en IBA's
- Derksen, A. (2019). Effectonderzoek ten behoeve van de afweging van maatregelen bij RWZI's in het beheergebied van Rijn-Oost. Eindrapport. In opdracht van Waterschap Vallei en Veluwe, Waterschap Drents Overijsselse Delta en Waterschap Zuiderzeeland. AD eco advies, Wageningen.
- Gasperi, J., Sebastian, C., Ruban, v., Delamain, M., Percot, S., Wiest, L., Mirande, C., Caupos, E., Demare, D., Diallo, K., Kessoo, M., Saad, M., Schwartz, J. J., Dubois, P., Fratta, C., Wolff, H., Moilleron, R., Chebbo, G., Cren, C., Millet, M., Barraud, S., Gromaire, M. C. (2014). Micropollutants in urban stormwater: occurrence, concentrations, and atmospheric contributions for a wide range of contaminants in three French catchments. *Environ Sci Pollut Res* (2014) 21:5267–5281
- Langeveld, J., Liefing, E., de Man, H., van Duijnhoven, N., Berbee, R. (2017). Update Emissieregistratie riolering. H2O online 5 juli 2017
- Langeveld, J., Liefing, E., Schilperoort, R. (2016). Regenwaterproject Almere : volledige rapportage. Rapport / STOWA (2016-05B)
- Langeveld, J.G., Liefing, H.J. en Roex, E. (2018). Verkenning belang emissieroute riolering voor organische microverontreinigingen. STOWA 2018-72
- Liefing, H.J., Boogaard, F., Langeveld, J.G. (2020). Hemelwaterkwaliteit in Nederland. Database Regenwaterkwaliteit 2007 – 2020. STOWA 2020-04
- Launay, M.A., Dittmer, U., Steinmetz, H. (2016) Organic micropollutants discharged by combined sewer overflows - Characterisation of pollutant sources and stormwater-related processes. *Water Research* 104 (2016) 82-92
- Liefing, E. en de Man, H. (2017). Emissieregistratie afvalwaterketen. Achtergrondrapport bij de in 2017 geactualiseerde factsheet 'Effluenten RWZI's, regenwaterriolen, niet-aangesloten riolen, overstorten en IBA's'
- Posthuma, L., D. de Zwart, R. Keijzers & J. Postma (2016b). Ecologische sleutelfactor toxiciteit. Deel 2. Kalibratie: toxische druk en ecologische effecten op macrofauna. Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer (STOWA), Amersfoort. STOWA 2016-15B.

Posthuma, L., de Zwart D., Osté, L., Postma, J., (2016c). Ecologische sleutelfactor toxiciteit. Deel 3. Technische handleiding en tips ESF-toxiciteit Chemie tool. STOWA 2016-15C.

Posthuma, L., de Zwart D., Osté, L., van der Oost, R., Postma, J., (2016a). Ecologische sleutelfactor toxiciteit. Deel 1. Methode voor het in beeld brengen van de effecten van giftige stoffen in oppervlaktewater. STOWA 2016-15A.

RIONED, 2016. Het nut van stedelijk waterbeheer. Monitor gemeentelijke watertaken 2016. Stichting RIONED, Ede.

Schilperoort, R.P.S. (2011). Monitoring as a tool for the assessment of wastewater quality dynamics. PhD thesis TU Delft

Schuman, E., Evenblij, H., en Verhoek, T. (2019). Verwijderingsrendementen microverontreinigingen op RWZI's in regio Rijn-Oost. Rapport Royal HaskoningDHV

Shoari, N. (2010). Quantitative analysis of left-censored concentration data in environmental site characterization. PhD thesis École de technologie supérieure Université du Québec

Smit, C.E. en Kal. D. (2014). Bestrijdingsmiddelen in oppervlaktewater Vergelijking tussen Nederland en andere Europese landen. RIVM briefrapport 601714026/2014

Vethaak, A.D., Rijs, G.B.J. , Schrap, S.M., Ruiter, H., Gerritsen, A., Lahr, J. (2002). Estrogens and xeno-estrogens in the aquatic environment of the Netherlands : occurrence, potency and biological effects. RIZA/RIKZ-report no. 2002.001

Vewin (2020). Gewasbeschermingsmiddelen en biociden in oppervlaktewater bestemd voor drinkwaterproductie <https://www.vewin.nl/Stoffen/Paginas/default.aspx>. Geraadpleegd op 29 januari 2020

[www.aqualysis.nl](http://www.aqualysis.nl). Bijlage Producten en Diensten Catalogus, gedownload op 27 januari 2020.

Wicke, D., Matzinger, A., Caradot, N., Sonnenberg, H., Schubert, R.L., Von Seggern, D., Heinzmann, B., Roualt, P. (2016) Extent and dynamics of classic and emerging contaminants in stormwater of urban catchment types. Proceedings Novatech 2016

## BIJLAGE I

# LAY OUT ZUIVERINGSKRINGEN

Zie de digitale bijlagen:

- figuur bijlage I\_RWZI Beilen.pdf
- figuur bijlage I\_RWZI Echten.pdf
- figuur bijlage I\_RWZI Heino.pdf
- figuur bijlage I\_RWZI Raalte.pdf
- figuur bijlage I\_RWZI Steenwijk.pdf



## BIJLAGE II

## RESULTAAT FINGERPRINTING

Tabel II.1 geeft een totaaloverzicht van de dagen waarop een monster beschikbaar is voor DWA en voor RWA. De overige tabellen geven het per bui berekende aandeel afstromend regenwater weer per tracer.

De eerste kolom van tabel II.1 geeft het type influent monster: DWA, RWA tijdens groeiseizoen en RWA tijdens de winterperiode. De tweede kolom geeft de datum van monsternamen. De volgende 5 kolommen geven aan of op de betreffende RWZI een influent monster is genomen.

- Voor DWA-dagen is daarbij onderscheid gemaakt in groen (zeker DWA op basis van analyse weerkaarten) en oranje (wellicht beetje regen op basis van weerkaarten uit bijlage IV). Op 28 februari gaat dit om hier en daar 1 mm neerslag, op 11 juli om tussen de 1 en 3 mm neerslag en op 23 juli is sprake geweest van een grote bui bij Echten en een bui tussen 0 en 3 mm bij Heino. De metingen van 23 juli van Echten duiden ook onmiskenbaar op neerslag, zodat dit monster bij de RWA-data is getrokken. De metingen van 23 juli bij Heino duiden niet onmiskenbaar op neerslag, zodat deze bij de DWA dagen is gehouden.
- Voor RWA-dagen is daarbij onderscheid gemaakt naar **GROEN**, de methode van fingerprinting werkt en levert resultaat dat is gebruikt om concentraties organische microverontreinigingen te berekenen en naar **ROOD**, de methode van fingerprinting heeft niet geleid tot de berekening van een betrouwbaar aandeel afstromend hemelwater in het monster, waardoor geen goed onderscheid te maken is in het aandeel DWA en het aandeel RWA.

TABEL II.1 BESCHIKBAARHEID INFLUENT MONSTERS

| type monster | datum     | locatie |       |           |        |        |
|--------------|-----------|---------|-------|-----------|--------|--------|
| DWA          | 25-2-2018 | raalte  |       | steenwijk | echten | beilen |
| DWA          | 28-2-2018 | raalte  | heino | steenwijk | echten | beilen |
| DWA          | 3-3-2018  | raalte  | heino | steenwijk |        | beilen |
| DWA          | 6-3-2019  |         |       |           | echten |        |
| DWA          | 8-7-2018  | raalte  |       | steenwijk | echten | beilen |
| DWA          | 11-7-2018 | raalte  | heino | steenwijk | echten |        |
| DWA          | 14-7-2019 |         |       | steenwijk | echten | beilen |
| DWA          | 17-7-2018 |         | heino |           |        |        |
| DWA          | 23-7-2018 |         | heino |           |        |        |
| RWA          | 23-7-2018 |         |       |           | echten |        |
| RWA          | 31-5-2019 |         |       | steenwijk | echten |        |
| RWA          | 28-7-2018 | raalte  | heino | steenwijk | echten |        |
| RWA          | 9-8-2018  | raalte  | heino | steenwijk |        |        |
| RWA          | 6-9-2018  | raalte  |       | steenwijk | echten | beilen |
| RWA          | 23-9-2018 | raalte  |       | steenwijk | echten | beilen |
| RWAwinter    | 7-12-2018 | raalte  | heino | steenwijk | echten | beilen |
| RWAwinter    | 10-3-2019 | raalte  | heino | steenwijk | echten | beilen |
| RWA          | 6-6-2019  | raalte  | heino | steenwijk | echten | beilen |

TABEL II.2 AANDEEL REGENWATER TIJDENS BUI PER MEDICIJN VOOR RAALTE

| Parameter           | 11-7-2018 | 28-7-2018 | 9-8-2018 | 6-9-2018     | 23-9-2018 | 7-12-2018 | 10-3-2019 | 6-6-2019 |
|---------------------|-----------|-----------|----------|--------------|-----------|-----------|-----------|----------|
| Ibuprofen           | 69%       | 59%       | 64%      | 5%           | 48%       | 45%       | n.b.      | n.b.     |
| 2-hydroxy-ibuprofen | 64%       | 56%       | 47%      | -8%          | 55%       | 45%       | 73%       | 61%      |
| diclofenac          | 58%       | 54%       | 31%      | -37%         | 44%       | 42%       | 78<br>%   | 56%      |
| naproxen            | 68%       | 63%       | 59%      | -2%          | 63%       | 54%       | 80%       | 64%      |
| Gemiddeld           | 65%       | 58%       | 50%      | inconsistent | 52%       | 46%       | 77%       | 60%      |

TABEL II.3 AANDEEL REGENWATER TIJDENS BUI PER MEDICIJN VOOR HEINO

| Parameter           | 28-7-2018 | 9-8-2018 | 7-12-2018 | 10-3-2019 | 6-6-2019 |
|---------------------|-----------|----------|-----------|-----------|----------|
| Ibuprofen           | 59%       | 59%      | 60%       | n.b.      | n.b.     |
| 2-hydroxy-ibuprofen | 58%       | 30%      | 60%       | 81%       | 69%      |
| diclofenac          | 33%       | -2%      | 60%       | 79%       | 67%      |
| naproxen            | 57%       | 21%      | 63%       | 80%       | 63%      |
| Gemiddeld           | 52%       | 27%      | 61%       | 80%       | 66%      |

TABEL II.4 AANDEEL REGENWATER TIJDENS BUI PER MEDICIJN VOOR STEENWIJK

| Parameter           | 31-5-2018    | 9-8-2018 | 6-9-2018     | 23-9-2018 | 7-12-2018 | 10-3-2019 | 6-6-2019 |
|---------------------|--------------|----------|--------------|-----------|-----------|-----------|----------|
| Ibuprofen           | -4%          | 53%      | -25%         | 28%       | 55%       | 56%       | 45%      |
| 2-hydroxy-ibuprofen | 53%          | 37%      | -9%          | 37%       | 61%       | 60%       | 54%      |
| diclofenac          | 11%          | 34%      | -1%          | 31%       | 67%       | 67%       | 49%      |
| naproxen            | -43%         | 40%      | -26%         | 21%       | 53%       | 61%       | 32%      |
| Gemiddeld           | inconsistent | 41%      | inconsistent | 29%       | 59%       | 61%       | 45%      |

TABEL II.5 AANDEEL REGENWATER TIJDENS BUI PER MEDICIJN VOOR ECHTEN

| Parameter           | 23-7-2018 | 31-5-2018    | 28-7-2018 | 6-9-2018     | 23-9-2018 | 7-12-2018 | 10-3-2019 | 6-6-2019 |
|---------------------|-----------|--------------|-----------|--------------|-----------|-----------|-----------|----------|
| Ibuprofen           | -         | -32%         | 3%        | -53%         | 15%       | 30%       | 36%       | n.b.     |
| 2-hydroxy-ibuprofen | 57%       | 30%          | -1%       | -66%         | 9%        | 22%       | 36%       | 36%      |
| diclofenac          | 61%       | -51%         | 5%        | -58%         | 11%       | 44%       | 51%       | 34%      |
| naproxen            | 56%       | -93%         | 13%       | -85%         | 2%        | 18%       | 37%       | 10%      |
| Gemiddeld           | 58%       | inconsistent | 6%        | inconsistent | 9%        | 29%       | 40%       | 27%      |

TABEL II.6 AANDEEL REGENWATER TIJDENS BUI PER MEDICIJN VOOR BEILEN

| Parameter           | 6-9-2018     | 23-9-2018    | 7-12-2018 | 10-3-2019 | 6-6-2019     |
|---------------------|--------------|--------------|-----------|-----------|--------------|
| Ibuprofen           | -62%         | -1%          | 7%        | 26%       | n.b.         |
| 2-hydroxy-ibuprofen | -65%         | -35%         | 18%       | 36%       | -16%         |
| diclofenac          | -52%         | -8%          | 32%       | 60%       | 12%          |
| naproxen            | -81%         | -26%         | 2%        | 68%       | -6%          |
| Gemiddeld           | inconsistent | inconsistent | 15%       | 48%       | inconsistent |

## BIJLAGE III

## OVERZICHT PROBLEEMSTOFFEN

**PROBLEEMSTOFFEN MTR (TOP 50, ALFABETISCH) UIT SMIT, C.E. EN KAL. D. (2014)**

Aldrin, azinfos-methyl, azoxystrobin, captafol, captan, carbendazim, chloorfenvinfos, chlorpyrifos, chloorthiofos, dichlorvos, diethyltoluamide (DEET), difenoconazool, ethofenprox, ETU, fenamifos, fenoxycarb, fenpropidin, fipronil, fluazifop-butyl, flucycloxuron, flufenacet, flufenoxuron, flumioxazin, heptachloor-epoxide, imidacloprid, indoxacarb, kresoxim-methyl, methiocarb, methoxyfenozide, metolachloor, metribuzine, metsulfuron-methyl, mevinfos, monolinuron, permethrin, pirimicarb, pirimifos-methyl, pyraclostrobin, pyridaben, pyridafof, pyriproxyfen, spinosad, spiromesifen, spiroxamine, teflubenzuron, telodrin, terbuthylazin, thiacloprid, trichloorfon, trifloxystrobin

**PROBLEEMSTOFFEN DRINKWATERBEREIDING VOLGENS VEWIN (ALFABETISCH)**

aminomethylfosfonzuur (AMPA), 2,4-D, azadirachtin A, bentazon, boscalid, carbendazim, chloridazon, diethyltoluamide DEET, dimethenamide, dimethenamide-p, dimethoaat, ethofumesaat, etridiazool, fenpropimorf, fluopyram, fluroxypyr, glufosinaat-ammonium, glyfo-saat, isoproturon, lambda-cyhalothrin, MCPA, mecoprop (MCP), metamidron, metolachlor, metribuzine, monobroomazijnzuur, oxamyl, prosulfocarb, pyrimethanil, terbutylazine, thia-bendazool, tolclifos-methyl en de metabolieten:

2,6-dichloorbenzamide (BAM), desfenylchloridazon, dimethenamide-ESA, metazachloor-C-metaboliet, metazachloor-S-metaboliet, metolachloor-C-metaboliet, metolachloor-S-metabo-liet, monochloorazijnzuur, N,N-dimethylsulfamide (DMSA), THPI (metab. captan), trifluora-zijnzuur (TFA)

## BIJLAGE IV

## METHODE KAPLAN-MEIER

De Kaplan-Meier methode kan worden gebruikt voor het bepalen van samenvattingsstatistieken, zoals het gemiddelde of de standaarddeviatie, voor datasets waarin een deel van de gemeten concentraties lager dan de rapportagegrens (RG) liggen. Het voordeel van Kaplan-Meier ten opzichte van soortgelijke methodes is het kunnen omgaan met meerdere rapportagegrenzen en dat geen verdere informatie over de verdeling van de gemeten concentraties nodig is. Dit laatste betekent dat het niet uitmaakt welke vorm het histogram van concentraties voor een bepaalde stof heeft. De enige voorwaarde voor toepasbaarheid is dat minimaal twee gemeten concentraties hoger dan de rapportagegrens liggen.

Het principe van de methode berust op het bijhouden van een boekhouding waarbij steeds alle meetwaarden onder een gemeten concentratie geteld worden. Dit geschiedt door meetwaarden te sorteren van groot naar klein, waarna het aandeel concentraties lager dan elke unieke waarde wordt berekend. Wanneer dit in een grafiek wordt uitgezet is het gemiddelde gelijk aan de oppervlakte onder de grafieklijn. In het volgende voorbeeld wordt de methode stapsgewijs toegepast.

**VOORBEELD**

De volgende concentraties voor stof X zijn gemeten in afstromend hemelwater: 9, <6, 12, <5, 9, <10, 11 mg/l.

1. Sorteert de gemeten concentraties van groot naar klein. Indien de laatste waarde <RG, wordt deze geduid als 'gemeten concentratie' in plaats van <RG om een systematische afwijking van het gemiddelde te voorkomen (zie ook de vetgedrukte waarde in de laatste rij van tabel IV.1). Maak vervolgens een tabel van alle uniek gemeten concentraties.
2. Voeg een kolom toe met het aantal keer dat deze of een kleinere concentratie gemeten is.
3. Voeg een kolom toe met daarin het aantal keer dat een is concentratie gemeten, mits boven de RG.

Dit geeft de volgende tabel voor dit voorbeeld. Zie ook hoe de laatste waarde ontdaan is van het RG label (<-teken).

TABEL IV.1 OVERZICHT GEMETEN CONCENTRATIES IN AFSTROMEND HEMELWATER

| Unieke concentraties | Aantal meetwaarden met deze of lagere concentratie | Aantal meetwaarden boven RG |
|----------------------|----------------------------------------------------|-----------------------------|
| [ x ]                | [ n ]                                              | [ d ]                       |
| 12                   | 7                                                  | 1                           |
| 11                   | 6                                                  | 1                           |
| <10                  | 5                                                  | 0                           |
| 9                    | 4                                                  | 2                           |
| <6                   | 2                                                  | 0                           |
| 5                    | 1                                                  | 1                           |

4. Bereken de statistiek  $F = 1 - \frac{d}{n}$
5. Voeg een kolom toe met de naam CDF, waarin rij één ( $i=1$ ) de waarde 1,000 bevat. De overige rijen worden ingevuld met de formule  $CDF_i = CDF_{i-1} \times F_{i-1}$ , oftewel voor rij twee ( $i=2$ ) volgt  $0,857 \times 1,000 = 0,857$  en voor rij drie ( $i=3$ )  $0,833 \times 0,857 = 0,714$

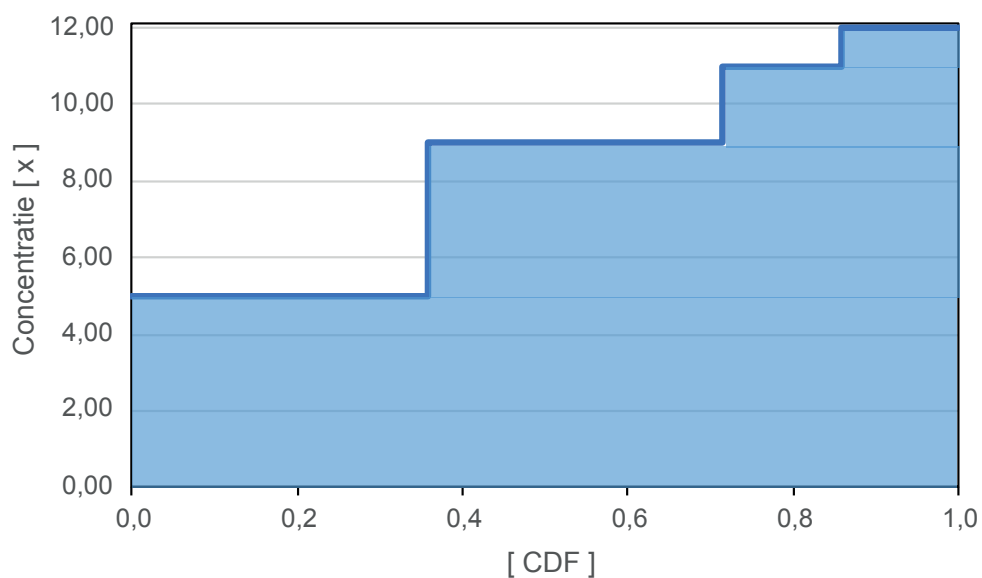
TABEL IV.2

UITWERKING BEREKENING VOOR GEMIDDELDE CONCENTRATIE

| Unieke concentraties | Aantal meetwaarden met deze of lagere concentratie | Aantal meetwaarden boven RG | [ F ] | [ CDF ] | Oppervlakte kolom |
|----------------------|----------------------------------------------------|-----------------------------|-------|---------|-------------------|
| [ x ]                | [ n ]                                              | [ d ]                       |       |         | [ Opp ]           |
| 12                   | 7                                                  | 1                           | 0,857 | 1,000   | 1,714             |
| 11                   | 6                                                  | 1                           | 0,833 | 0,857   | 1,571             |
| <10                  | 5                                                  | 0                           | 1,000 | 0,714   | 0,000             |
| 9                    | 4                                                  | 2                           | 0,500 | 0,714   | 3,214             |
| <6                   | 2                                                  | 0                           | 1,000 | 0,357   | 0,000             |
| 5                    | 1                                                  | 1                           | 0,000 | 0,357   | 1,786             |
|                      |                                                    |                             |       | 0,000   |                   |

6. De grafiek van unieke concentraties  $x$  uitgezet tegen kolom  $CDF$  is in Figuur 1 weergegeven. De gemiddelde concentratie, aangepast voor meetwaarden onder de rapportagegrens, wordt gegeven door het oppervlak onder deze grafiek. Door het oppervlak in Figuur 1 op te delen in kolommen en het oppervlak van de gevormde rechthoeken (zie ook de laatste kolom van Tabel 2) op te tellen wordt het gemiddelde berekend. In formulevorm is dit  $\sum x \times (CDF_{i+1} - CDF_i)$ , oftewel  $12 \times (1 - 0,857) + 11 \times (0,857 - 0,714) + \dots + 5 \times (0,357 - 0,000) = 8,286$

FIGUUR IV.1

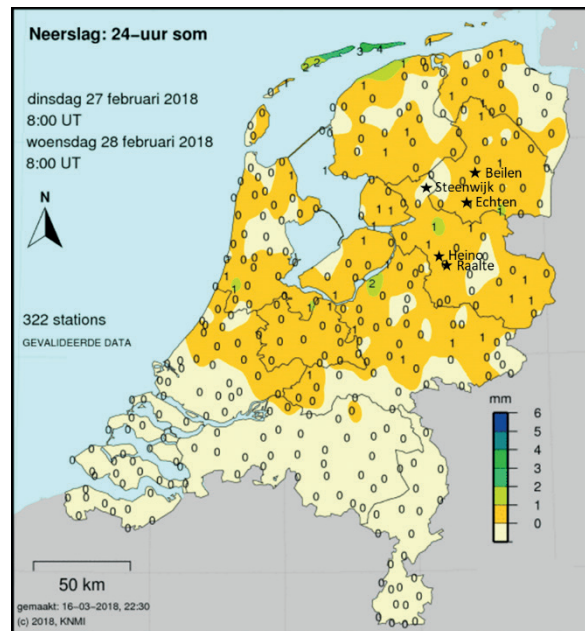
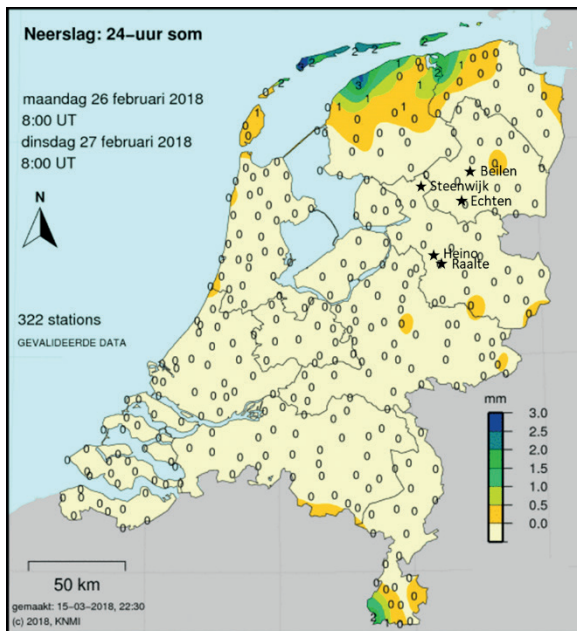
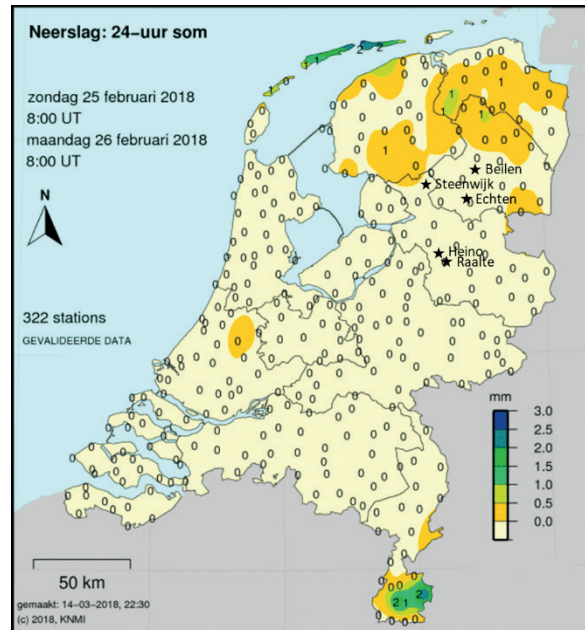
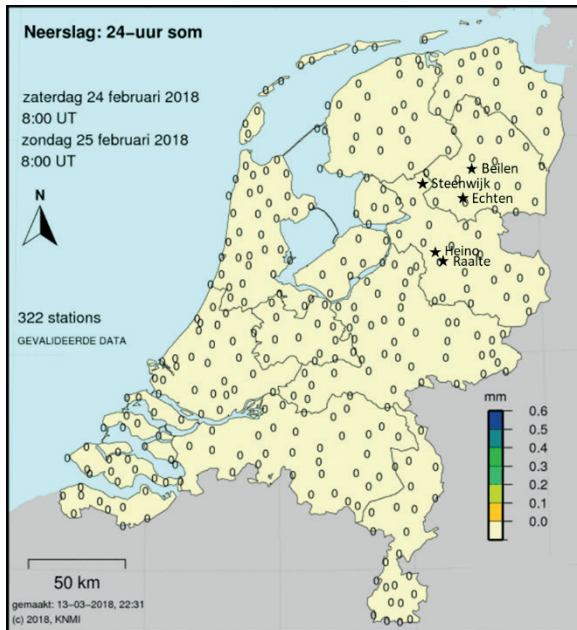
SPREIDINGSGRAFIEK VAN DE GEMETEN CONCENTRATIE  $x$  UITGEZET TEGEN  $CDF$ . DE GEMIDDELDE CONCENTRATIE WORDT GEGEVEN DOOR HET OPPERVLAK ONDER DE GRAFIEK

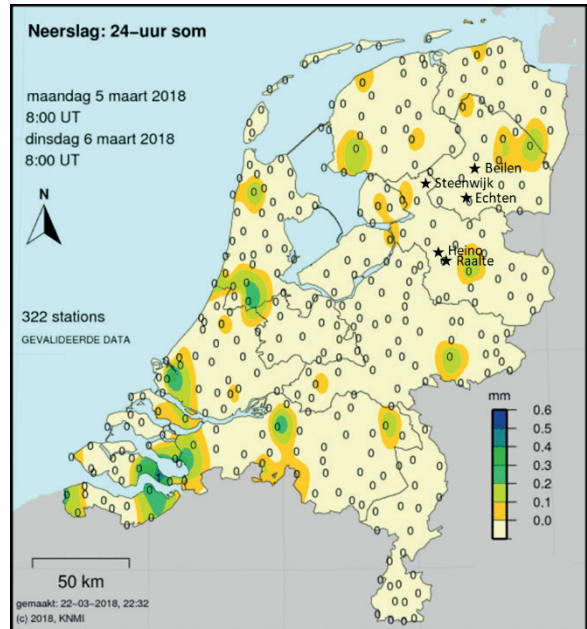
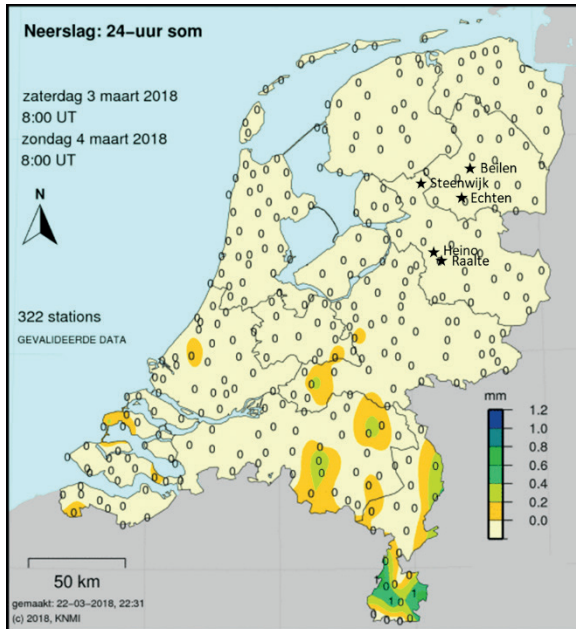
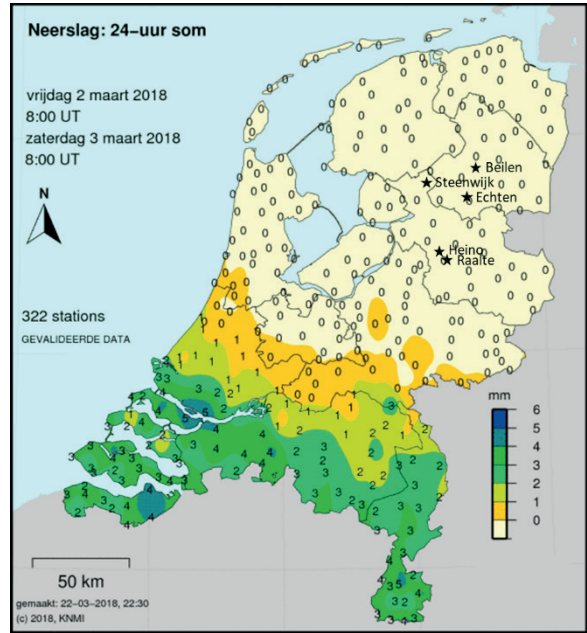
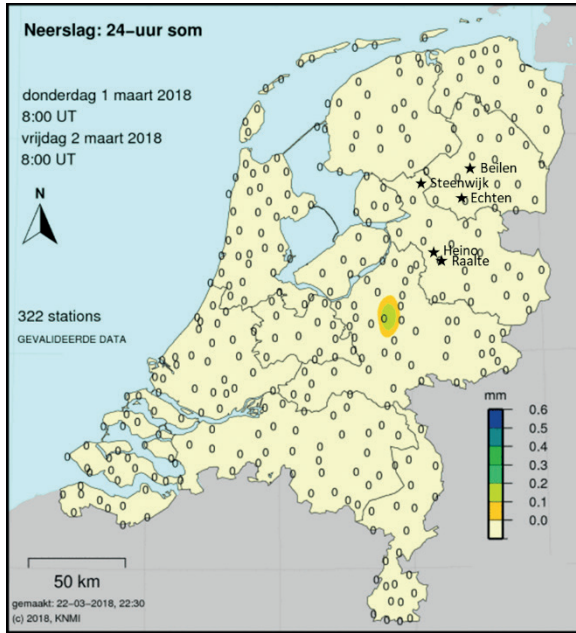
BIJLAGE V

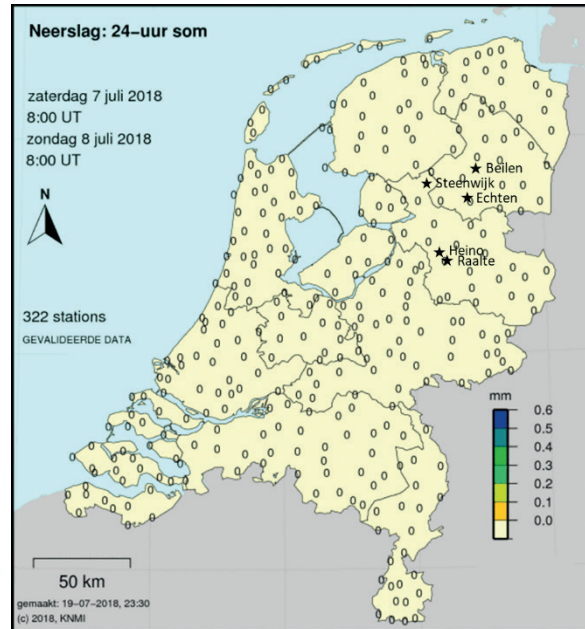
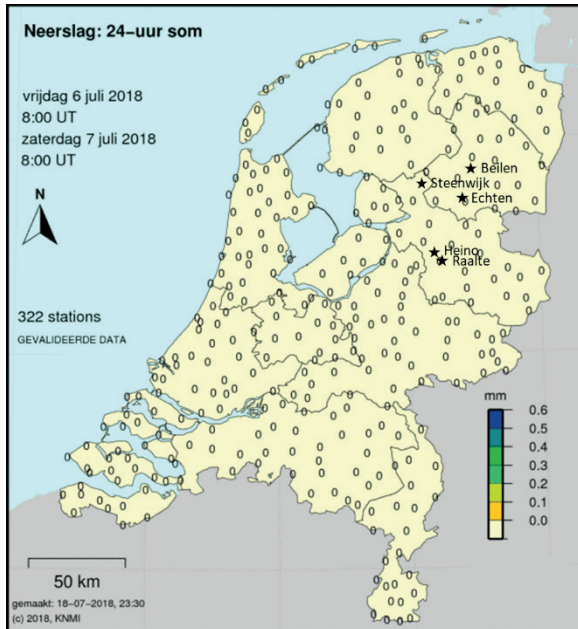
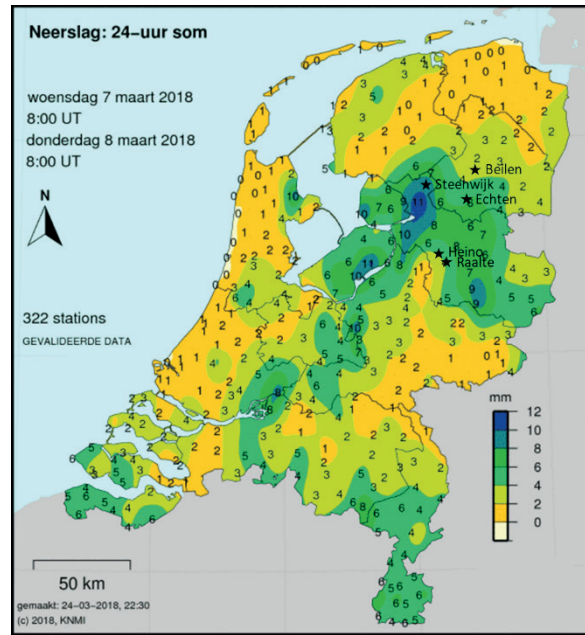
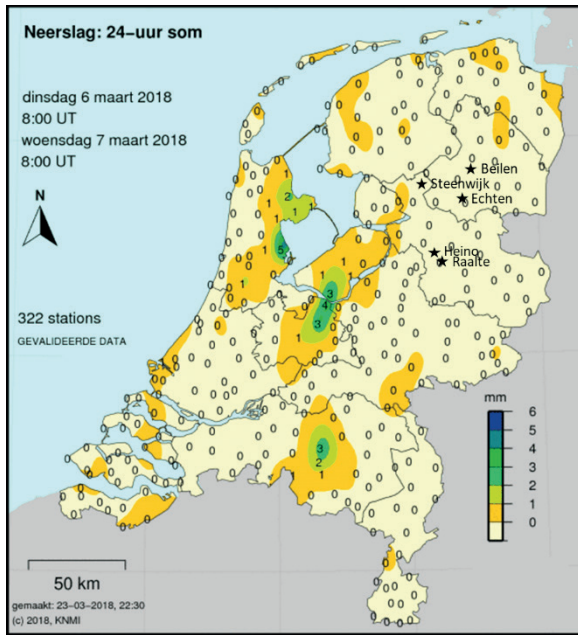
# WEERKAART MONSTERNAMEDAGEN

De figuren tonen de neerslagkaart van het KNMI op de monsternamedagen. Voor de DWA monsternamedagen betreft dit 2 dagen en voor de RWA monsternamedagen 1 dag. Op de kaarten is indicatief de positie van de 5 RWZI's aangegeven. Let goed op de schaal: de kleur-codering op de weerkaarten kan per dag een andere schaal hebben.

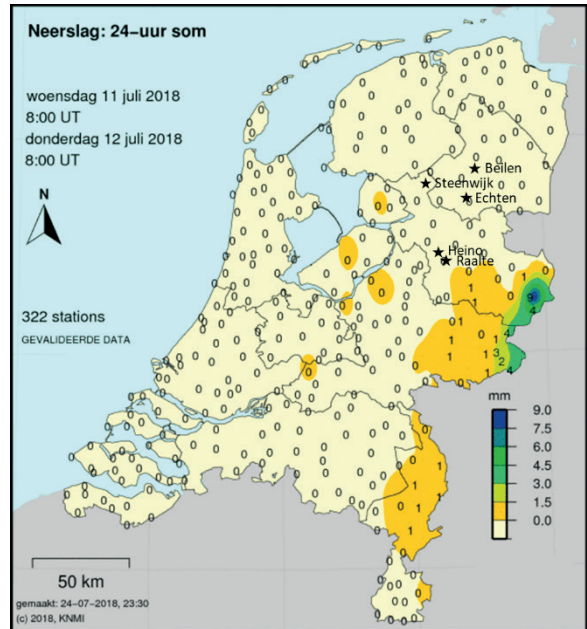
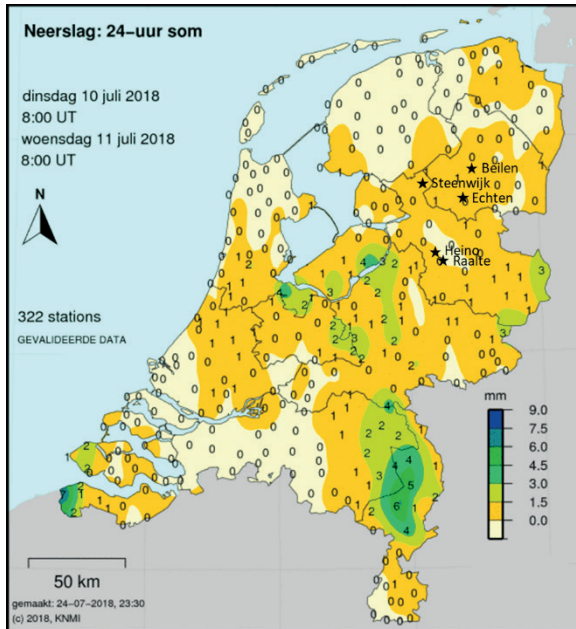
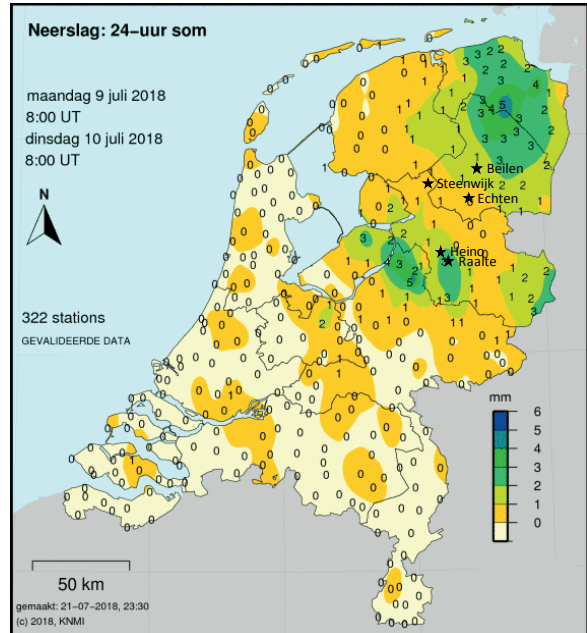
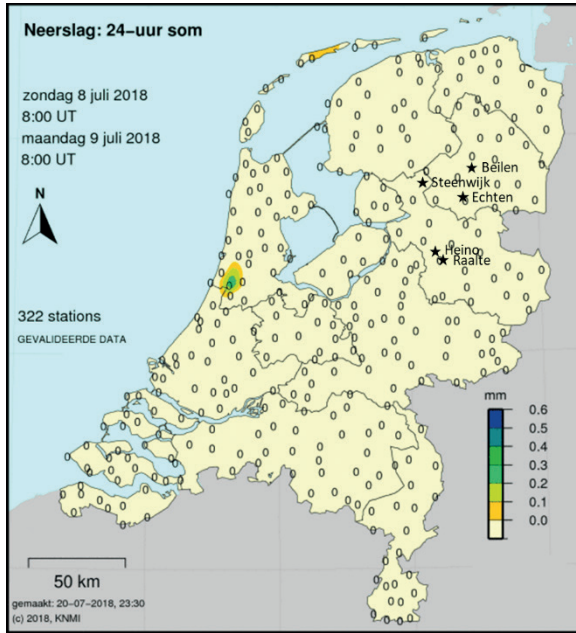
## DWA MONSTERDAGEN UIT RIJN-OOST PROJECT (48 UURS MONSTERS)

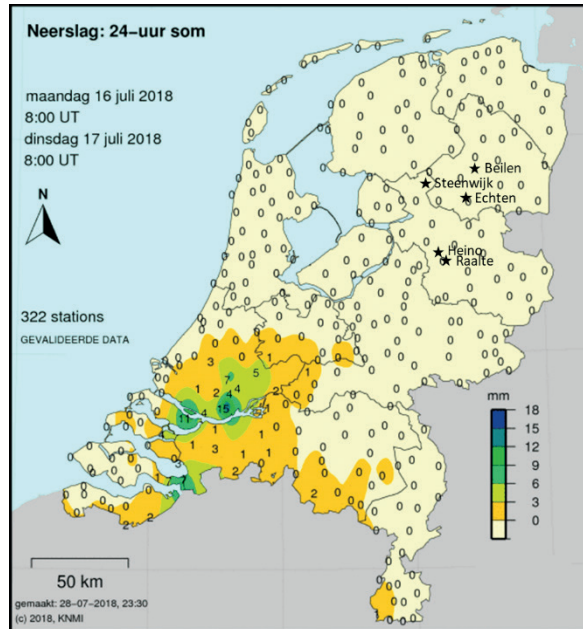
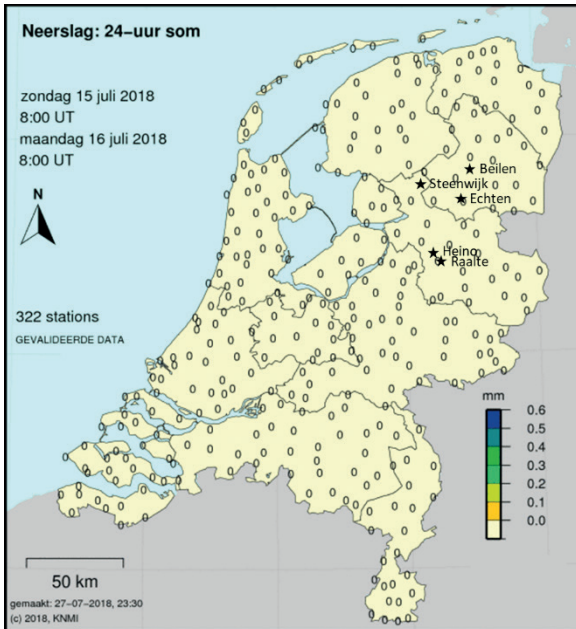
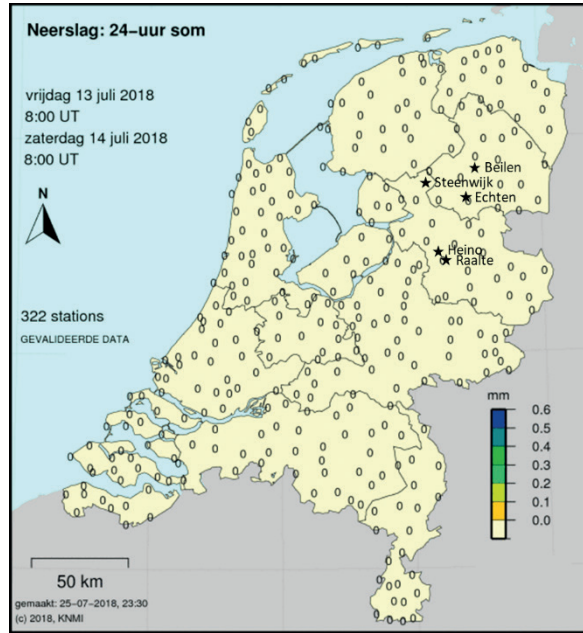
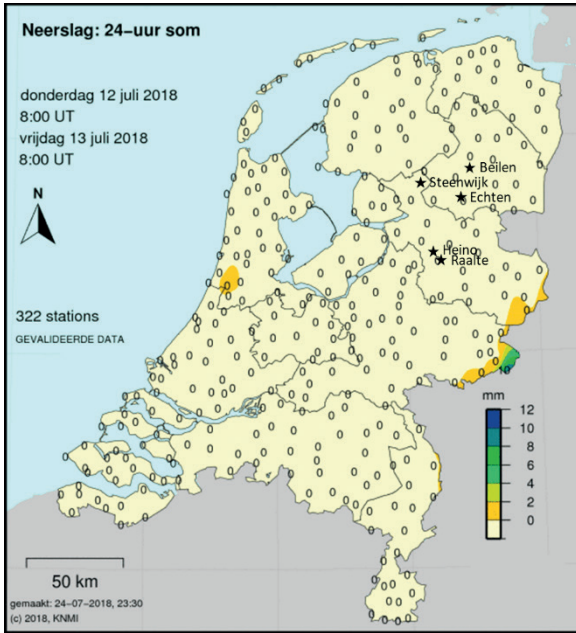


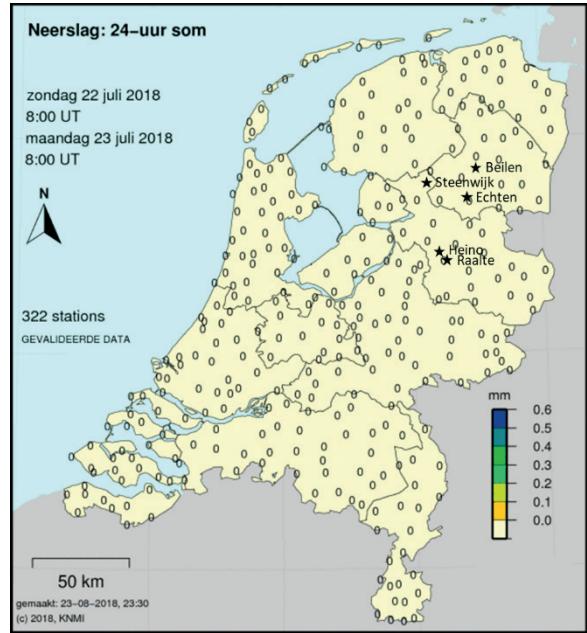
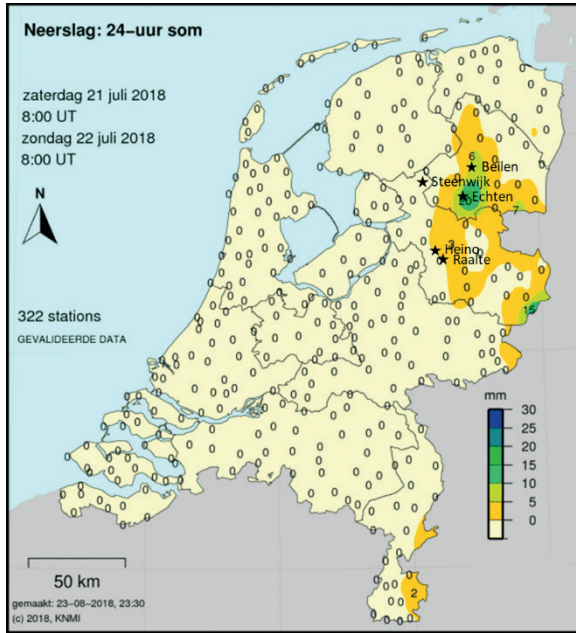




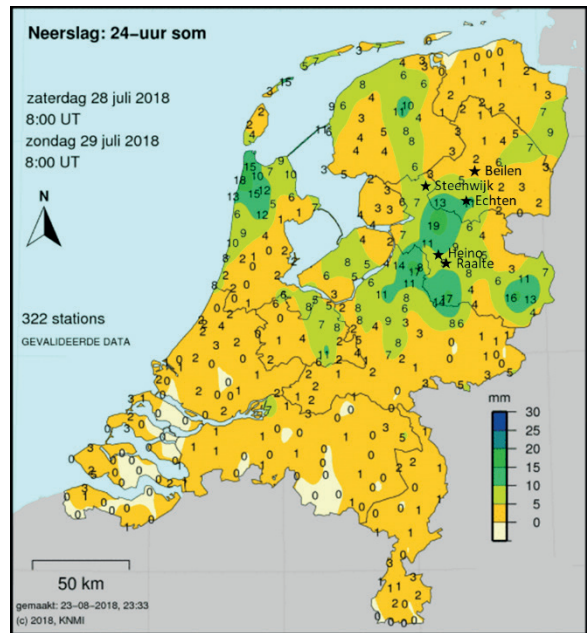
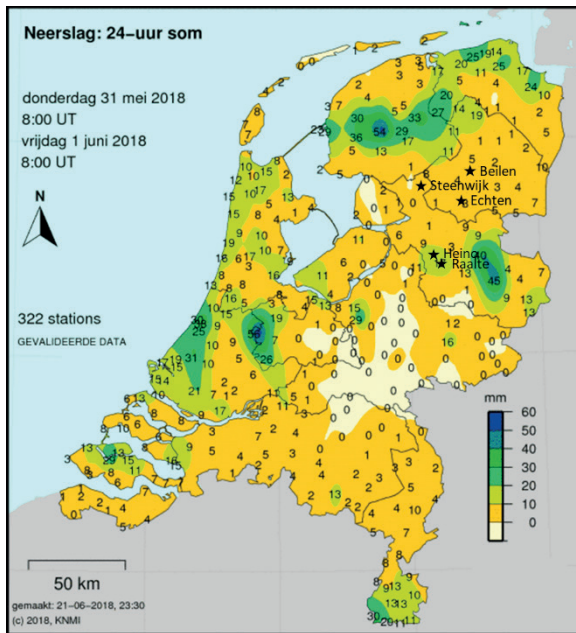


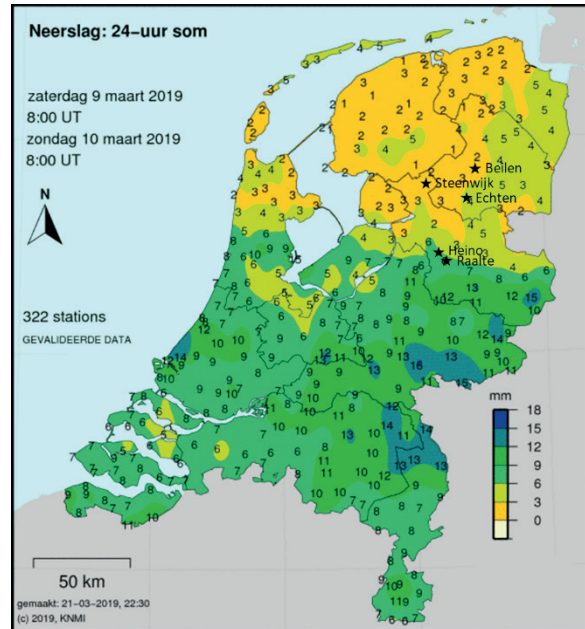
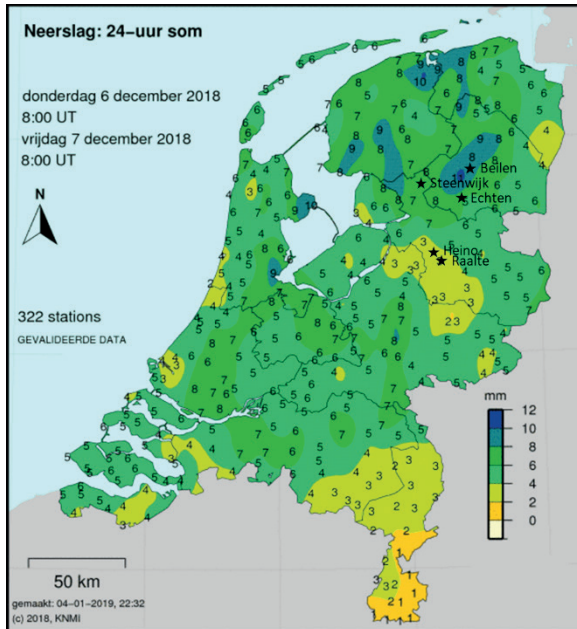
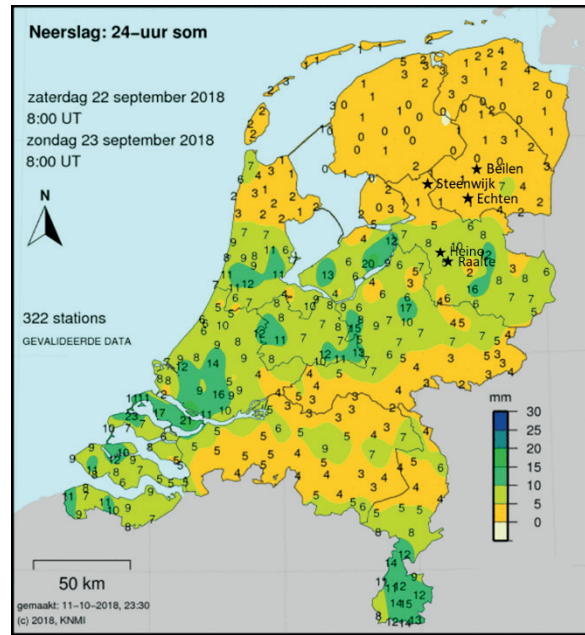
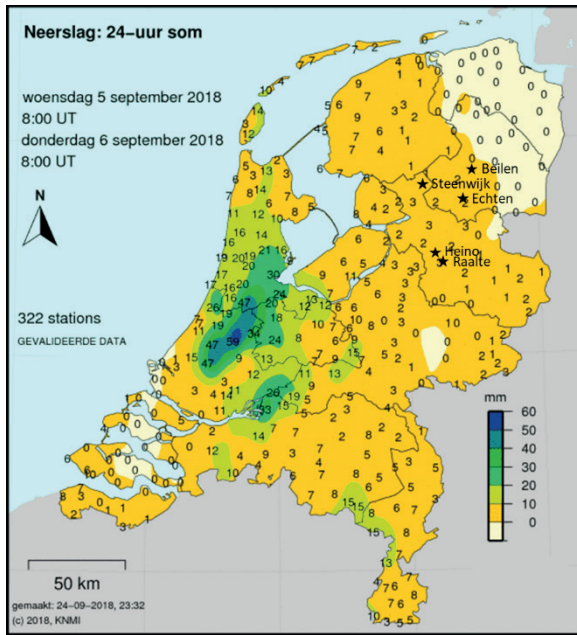


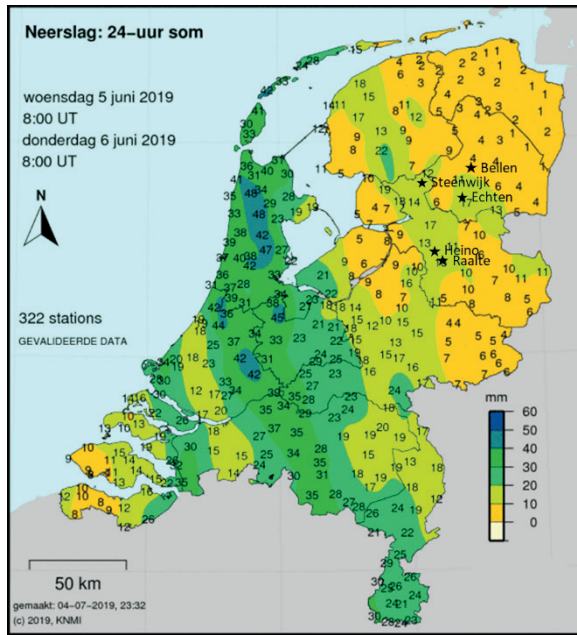




**RWA MONSTERDAGEN (24 UURS MONSTERS)**







## BIJLAGE VI

## TOELICHTING EMISSIEREGISTRATIE

De tekst in deze bijlage is een verkorte versie van het artikel van Langeveld et al., 2017, waarin de resultaten van de update van de factsheet 'Effluenten RWZI's, regenwaterriolen, niet aangesloten riolen, overstorten en IBA's' is beschreven, aangevuld met een aantal voorbeelden van overzichten die met de Emissieregistratie te maken zijn.

De doelstelling van de Emissieregistratie (ER) is de beschikbaarheid van een dataset met eenduidige emissiegegevens. Op die manier kan iedereen via de website [www.emissieregistratie.nl](http://www.emissieregistratie.nl) voor beleidsvorming beschikken over de meest actuele en betrouwbare emissiegegevens. De factsheet 'Effluenten RWZI's, regenwaterriolen, niet aangesloten riolen, overstorten en IBA's', geeft de achtergronden en de emissies vanuit de afvalwaterketen.

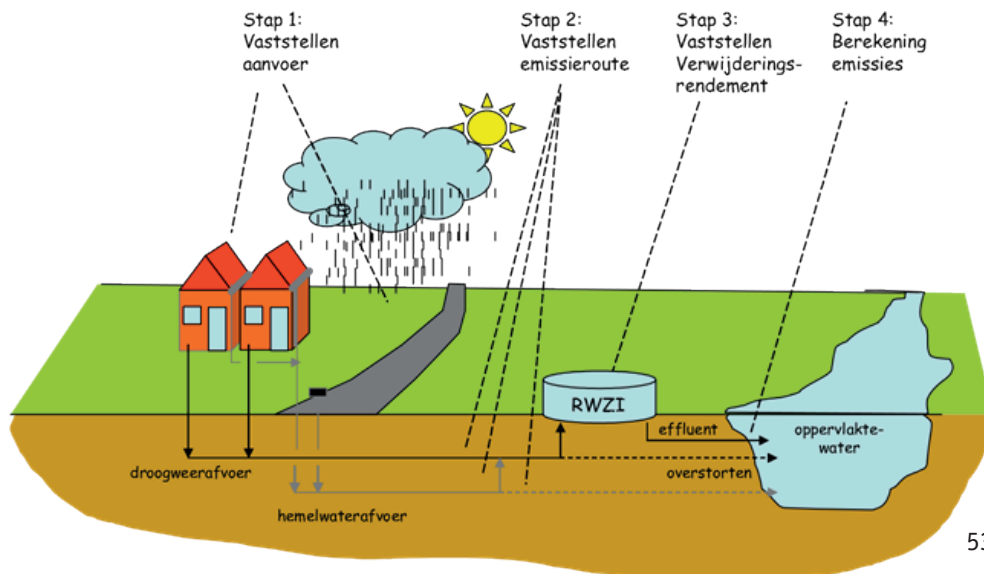
In de ER worden de emissies naar oppervlaktewater van circa 350 beleidsrelevante stoffen en stofgroepen jaarlijks vastgesteld. De emissiegegevens worden per emissiebron en per locatie opgeslagen in een centrale database. De database bevat gegevens van individueel geregistreerde puntbronnen (vaak op basis van metingen) en diffuse bronnen (op basis van berekeningen). Per emissiebron is een factsheet opgesteld met daarin de wijze van berekening van de emissie uit die bron.

## OPZET EMISSIEREGISTRATIE

De ER telt ruim 2.500 afwateringseenheden waarop door de afvalwaterketen wordt geloosd. Nederland telt in zijn 388 gemeenten (stand 1 januari 2017) 13.000 overstorten, 40.000 hemelwateruitlaten van gescheiden en verbeterd gescheiden stelsels, 27.500 lozingspunten van Individuele Behandeling van Afvalwater (IBA's) en ongeveer 10.000 ongerioleerde panden [1]. Regenwater en afvalwater van huishoudens en bedrijven wordt verzameld in de rioolstelsels, voor het merendeel afgevoerd naar de RWZI en daar verder verwerkt. Het effluent wordt geloosd op het oppervlaktewater. Figuur V.1 geeft een schets van de afvalwaterketen en de stappen die onderscheiden kunnen worden bij het kwantificeren van de emissies.

FIGUUR VI.1

EMISSIES UIT DE AFVALWATERKETEN EN DE BEREKENING DAARVAN. BRON: FACTSHEET 'EFFLUENTEN RWZI'S, REGENWATERRIOLEN, NIET AANGESLOTEN RIOLEN, OVERSTORTEN EN IBA'S'



De berekende emissies zijn getoetst aan de beschikbare metingen van emissies via overstorten, hemelwateruitlaten en RWZI's. Afwijkingen kunnen zijn ontstaan door onzekerheden in de aanvoer, de verdeling over de emissieroutes, de verliesfactoren en de metingen zelf. Het emissiemodel is 'getuned' op de metingen die betrouwbaar genoeg worden geacht. Dit waren vooral metingen van nutriënten en metalen, waarvan voor de Nederlandse situatie inmiddels in voldoende mate betrouwbare gegevens beschikbaar zijn.

Voor een gedetailleerde omschrijving van deze stappen wordt verwezen naar de factsheet [2] en de achtergrondrapportage [3] Hier wordt volstaan met een korte beschrijving:

*Stap 1. Vaststellen aanvoer.* De aanvoer naar de riolering is in de ER afkomstig uit 'bovenliggende' factsheets, die steeds een emissieoorzaak beschrijven. Voorbeelden van emissieoorzaken zijn vuurwerk, remslijtage, wegdekslijtage, corrosie van gegalvaniseerd staal en bladzink, huishoudelijk afvalwater en, sinds de update, rioolvreemd water. Rioolvreemd water is water dat niet op het riool thuis hoort, maar hier toch in terecht komt, bijvoorbeeld via op het riool aangesloten drainage, lekke buizen of instromend oppervlaktewater.

*Stap 2. Emissieroutes.* De totale emissie is verdeeld over de verschillende typen rioolstelsels, naar rato van het aangesloten oppervlak. Daarbij is rekening gehouden met de neerslagverliezen door verdamping en infiltratie. De getalswaarden voor de neerslagverliezen zijn getoetst aan praktijkmetingen. De stelseltypen zijn (verbeterd) gemengde en (verbeterd) gescheiden riolering. Op basis van standaard ontwerpkenmerken van deze stelsels, zoals berging en pompovercapaciteit, is de hydraulische verdeling naar de ontvangende compartimenten (RWZI en oppervlaktewater) vastgesteld. In de huidige situatie is het onderscheid in gemengde en verbeterd gemengde stelsels niet meer relevant, omdat vrijwel alle gemengde stelsels inmiddels zijn omgebouwd om te voldoen aan de basisinspanning. Voor de berekening van de emissies tussen 1990 en 2010 is dit onderscheid nog wel aangehouden.

Daarnaast is rekening gehouden met de verschillen tussen theoretisch en praktisch functioneren van rioolstelsels. Zo spelen foutaansluitingen een belangrijke rol bij gescheiden rioolstelsels en leiden pompstoringen bij gemengde rioolstelsels op jaarbasis tot een aanzienlijke extra emissie via de riooloverstorten.

*Stap 3. Verwijderingsrendementen en verliesfactoren.* Het regenwater en afvalwater dat via het riool wordt afgevoerd ondergaat tijdens de rit allerlei processen. Zo wordt vuil verwijderd bij reiniging van straatkolken, riolen en gemalen en wordt vuil verwijderd in bezinkvoorzieningen. Daartegenover staat dat bij grote buien extra vuil uit het riool spoelt, dat afkomstig is uit rioolslib en de biofilm aan de binnenkant van de rioolbuizen. Een complicerende factor bij al deze processen is dat deze stofafhankelijk zijn. Naarmate stoffen zich meer binden aan sediment, zullen deze meer worden verwijderd bij reiniging. Zo bindt minerale olie sterk aan sediment, terwijl glyfosaat dit nauwelijks doet. Minerale olie wordt dan ook meer verwijderd via kolkreiniging dan glyfosaat. In de nieuwe opzet van de ER is de mate van binding aan sediment per stof gebruikt om het gedrag van afzonderlijke stoffen te beschrijven.

Naast verwijdering door bezinking speelt ook uitspoeling tijdens regen een belangrijke rol in de emissie via overstorten. Een typisch patroon in de riolering is bezinking van rioolslib en gebonden verontreinigingen tijdens droog weer en het resuspenderen (uitspoelen) van het rioolslib tijdens regen, door hogere stroomsnelheden en meer turbulentie. Dit zorgt ervoor dat de emissie vanuit de afvalwaterketen tijdens regenval doorgaans veel hoger ligt dan alleen kan worden verklaard vanuit alleen de omvang van de vuilwater- en hemelwaterstroom op dat moment. Bij riooloverstorten uit de gemengde riolering is er vrijwel altijd een significante verhoging van de emissie door slibuitspoeling. Deze bijdrage kan afhankelijk van de stof zelfs

dominant zijn, vooral voor stoffen die zich sterk binden aan zwevende stof. Op basis van concentratiemetingen, in combinatie met de stofafhankelijke bindingsfactoren, zijn per stof resuspensiefactoren vastgesteld.

*Stap 4. Berekenen emissie.* De laatste stap bestaat uit het berekenen van de landelijke emissie en het verdelen van deze emissies over de afwateringseenheden. Nieuw in de aanpak is het gebruik van neerslagspreiding over Nederland en het gebruik van het aangesloten oppervlak, de stelsellengte en het aantal aangesloten inwoners per gemeente als verdeelsleutel voor de regionalisatie. Met deze nieuwe aanpak vormt niet langer het aantal overstorten en hemelwateruitlaten de verdeelsleutel, maar de drijvende kracht achter het overstortend volume, namelijk het op de riolering aangesloten oppervlak en de neerslag. Hiermee wordt veel beter aangesloten op de realiteit. Ten eerste door de betrouwbaarheid van de verdeelsleutels: het aangesloten oppervlak is beter in beeld dan het aantal overstorten per gebied. Bovendien is in het vlakke west-Nederland de hoeveelheid aangesloten oppervlak per overstort kleiner dan in meer hellende gebieden in het oosten van het land. Uit praktijkmetingen blijkt ook dat de emissie per overstort in de vlakke gebieden gemiddeld kleiner. Een evenredige verdeling over het aantal overstorten leidt dus tot structurele over- en onderschattingen in respectievelijk vlakke en hellende gebieden.

De emissie via hemelwateruitlaten wordt, naast de emissie vanuit neerslag, bepaald door foutaansluitingen en rioolvreemd water. De emissie vanuit de neerslag hangt af van het aangesloten oppervlak en de jaarlijkse neerslag, terwijl de emissie door foutaansluitingen wordt bepaald door het type rioolstelsel. Bij een verbeterd gescheiden rioolstelsel wordt het afvalwater van vrijwel alle foutaansluitingen opgevangen en afgevoerd naar de RWZI, terwijl dit bij een gescheiden rioolstelsel rechtstreeks wordt geloosd. Aangezien landelijk niet goed in beeld is welke gemeenten foutaansluitingen al actief hebben opgespoord en verholpen, is voor alle gescheiden stelsel een vast percentage foutaansluitingen van 2% aangenomen.

Rioolvreemd water via regenwateruitlaten is nieuw in de ER. Uit recent onderzoek [4] is naar voren gekomen dat de bijdrage van inlopend grondwater en op regenwaterriolen aangesloten drainage, aan de totale vuilvracht uit de regenwateruitlaten zeer bepalend is. Dit geldt met name voor fosfaat en arseen. Tot nu toe bestond de emissiebron rioolvreemd water nog niet, maar voor een goede inschatting van de belasting van het lokale oppervlaktewater vanuit hemelwateruitlaten is het noodzakelijk om ook deze achtergrondbelasting mee te nemen. Ook in de totale arseenbelasting van de RWZI's heeft rioolvreemd water een significante bijdrage. Voorsnog is aangenomen dat dit rioolvreemd water zich manifesteert in stelsels die liggen in gebieden met een zettingsgevoelige grond, wat in het westen van het land meestal samenvalt met een hoge grondwaterstand. Idealiter zou bekend zijn in welke mate grondwater en drainagewater wordt afgevoerd via de hemelwaterstelsels, maar deze gegevens zijn niet centraal voorhanden.

Drainagesystemen op zich worden in de ER niet beschouwd als een emissieoorzaak, hemelwateruitlaten wel. Wanneer een drainagesysteem op hemelwaterriolering is aangesloten, zal de emissie hiervan in de ER meetellen. Wanneer hetzelfde drainagesysteem direct loost op het oppervlaktewater is geen sprake van emissie volgens de afbakening van de ER. De totale belasting op het oppervlaktewater voor parameters als fosfaat en arseen is daardoor nog groter dan nu blijkt uit de ER en wordt dus lokaal vooral bepaald door de kwaliteit van het grondwater.



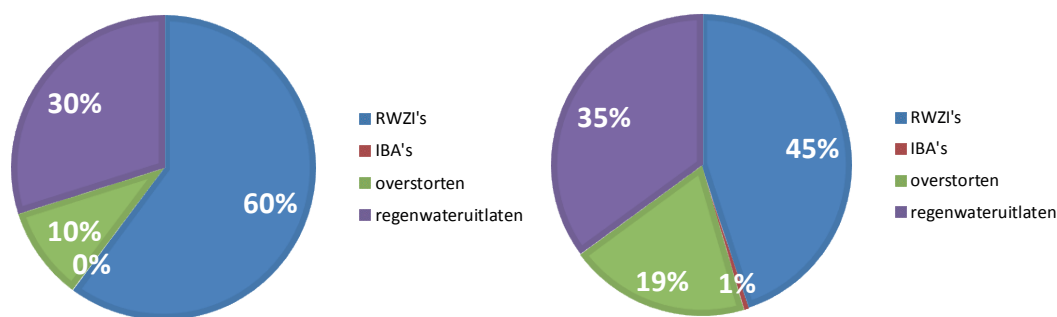
## EMISSIES UIT EMISSIEREGISTRATIE

Met behulp van de Emissieregistratie kunnen overzichten worden gemaakt van de totale emissie per bron naar het oppervlaktewater. Op die manier kan inzicht worden verkregen in de relatieve bijdrage aan de totale emissie vanuit RWZI's, riooloverstorten en regenwateruitlaten.

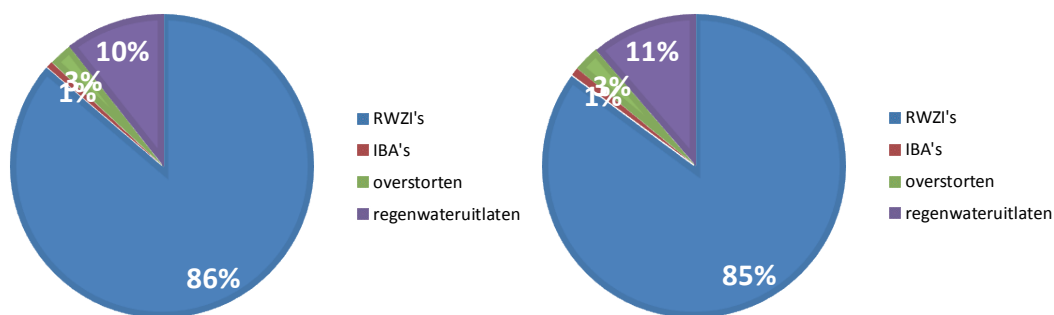
De relatieve bijdrage van de verschillende lozingsbronnen aan de totale emissie vanuit de afvalwaterketen verschilt per stof. De verhouding wordt bepaald door 1) het gehalte van de stof in neerslag en afvalwater, 2) de mate waarin een stof zich bindt aan organisch materiaal (en daarmee sediment en de biofilm uit riolen van invloed zijn op de emissie) en 3) het verwijderingsrendement dat voor een stof gemiddeld wordt gehaald op de RWZI's.

De figuren VI.2 tot en met VI.5 geven een indruk van het relatieve aandeel van de emissie vanuit IBA's, riooloverstorten, regenwateruitlaten en RWZI's voor een aantal relevante stoffen en stofgroepen.

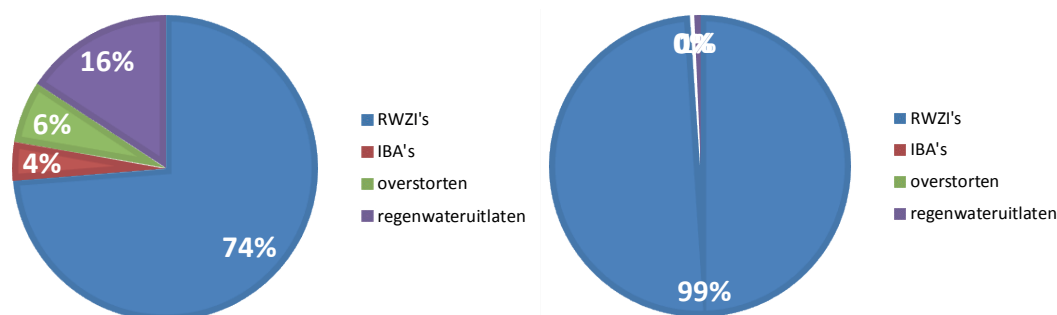
FIGUUR VI.2 RELATIEF AANDEEL LOZINGSBRONNEN AFVALWATERKETEN VOOR ZINK (LINKS) EN KOPER (RECHTS)



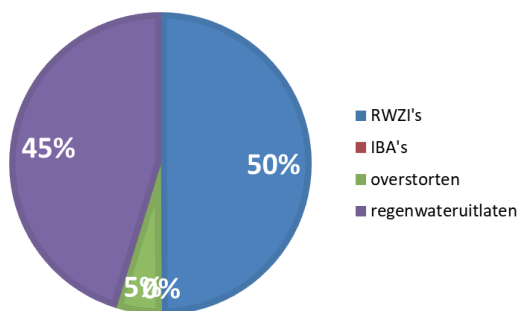
FIGUUR VI.3 RELATIEF AANDEEL LOZINGSBRONNEN AFVALWATERKETEN VOOR STIKSTOF (LINKS) EN FOSFAAT (RECHTS)



FIGUUR VI.4 RELATIEF AANDEEL LOZINGSBRONNEN AFVALWATERKETEN VOOR IBUPROFEN (EEN STOF DIE REDELIJK GOED WORDT VERWIJDERD OP RWZI'S) (LINKS) EN CARBAMAZEPINE (EEN STOF DIE NAUWELIJKS WORDT VERWIJDERD OP RWZI'S) (RECHTS)



FIGUUR VI.5 RELATIEF AANDEEL LOZINGSBRONNEN AFVALWATERKETEN VOOR GLYFOSAAT ALS VOORBEELD VAN BESTRIJDINGSMIDDEL



#### REFERENTIES

1. RIONED, 2016. Het nut van stedelijk waterbeheer. Monitor gemeentelijke watertaken 2016. Stichting RIONED, Ede.
2. Deltares (2017). Effluenten RWZI's, regenwaterriolen, niet-aangesloten riolen, overstorten en IBA's
3. Liefing, E. en de Man, H. (2017). EmissieRegistratie afvalwaterketen. Achtergrondrapport bij de in 2017 geactualiseerde factsheet 'Effluenten RWZI's, regenwaterriolen, niet-aangesloten riolen, overstorten en IBA's'
4. STOWA, 2016-05B. Regenwaterproject Almere; Volledige rapportage. Rapport 2016-05B. Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer, Amersfoort

**BIJLAGE VII**

# RUWE METINGEN

Alle ruwe metingen bij DWA en RWA zijn als bijlage in een apart bestand opgenomen (ruwe meetdata\_microverontreinigingen\_200310.xlsx).