

# Evaluatierapport biociden en corrosiewerende middelen

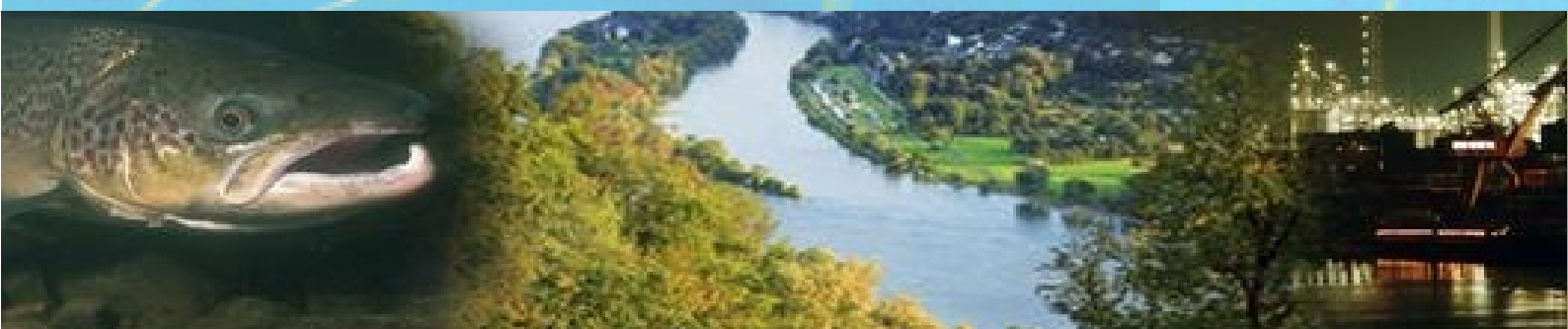


Internationale  
Kommission zum  
Schutz des Rheins

Commission  
Internationale  
pour la Protection  
du Rhin

Internationale  
Commissie ter  
Bescherming  
van de Rijn

*Rapport Nr. 183*



## **Colofon**

### **Uitgegeven door de**

Internationale Commissie ter Bescherming van de Rijn (ICBR)

Kaiserin-Augusta-Anlagen 15, 56068 Koblenz, Duitsland

Postbus 20 02 53, 56002 Koblenz, Duitsland

Telefoon: +49-(0)261-94252-0, fax +49-(0)261-94252-52

E-mail: sekretariat@iksr.de

[www.iksr.org](http://www.iksr.org)

ISBN 3-941994-16-6

© IKSr-CIPR-ICBR 2010

## Evaluatierapport biociden en corrosiewerende middelen

### 1. Inleiding

Biociden en corrosiewerende middelen omvatten een brede waaier van stoffen die in een groot aantal toepassingen worden ingezet door particulieren, de gezondheidssector, de industrie en het bedrijfsleven, enz.

Biociden zijn volgens de Europese Biociderichtlijn "werkzame stoffen en preparaten die, in de vorm waarin zij aan de gebruiker worden geleverd, een of meer werkzame stoffen bevatten en bestemd zijn om een schadelijk organisme te vernietigen, af te schrikken, onschadelijk te maken, de effecten daarvan te voorkomen of het op andere wijze langs chemische of biologische weg te bestrijden". Wijdverspreide biociden zijn bijv. beschermingsmiddelen voor coatings of koelsystemen, ontsmettingsmiddelen, conserveringsmiddelen of houtverduurzamingsmiddelen. Op dit moment zijn er in Duitsland ca. 18.000 biociden op de markt. In Zwitserland wordt er elk jaar naar schatting 7.400 ton werkzame stoffen van biociden gebruikt (1 kg per inwoner en jaar; hierbij dient te worden gezegd dat 40% van deze stoffen moeilijk afbreekbaar is in water). Deze hoeveelheid is ongeveer een factor vijf groter dan de hoeveelheid pesticiden die wordt gebruikt in Zwitserland. Uit het grote aantal stoffen dat wordt toegepast, zijn er drie bijzonder wijdverspreide en vaak aangetroffen stoffen geselecteerd die dienst zullen doen als indicatorstof voor de stofgroep van de biociden:

- carbendazim
- mecoprop
- diethyltoluamide (DEET)

De indicatorstoffen mecoprop en carbendazim – allebei werkzame stoffen van biociden – worden ingezet als gewasbeschermingsmiddel in de landbouw. Echter de hoeveelheden die buiten de landbouw worden gebruikt, zijn vergelijkbaar of zelfs groter. Bij carbendazim zijn de niet-agrarische toepassingen als schimmelwerend middel in siliconenkit van groter belang voor de emissie naar het water. Mecoprop wordt in de bouw gebruikt om platte daken af te dichten.

De indicatorstof diethyltoluamide (DEET) is een biocide dat breed wordt toegepast als insectenwerend middel, onder andere door particulieren.

Corrosiewerende middelen beschermen materialen tegen invreting en het daarmee gepaard gaande verlies van de materiaaleigenschappen.

Als indicatorstoffen voor de groep van de corrosiewerende middelen worden voorgesteld: benzotriazol en butylhydroxytolueen (BHT). Benzotriazol wordt gebruikt in koelvloeistof, antivries en ontdooimiddelen of wordt als beschermingsmiddel voor zilverwerk toegevoegd aan afwasmiddelen. Deze stof kent ook nog andere, specifieke toepassingen in industrie en bedrijfsleven, zoals bijv. in koel- en smeermiddelen voor metaalbewerking of in fotografische ontwikkelaars ter vermindering van de waasvorming op de film. BHT wordt in veel consumentenproducten gebruikt, bijv. in cosmetica of verpakkingsmateriaal; onder de naam *E 321* wordt het ook ingezet als toegelaten levensmiddelenadditief. Uit de stofgegevensbladen blijkt echter dat er geen bruikbare gegevens over BHT beschikbaar zijn. Daarom wordt BHT niet als indicatorstof gebruikt.

Bij veel toepassingen van biociden en corrosiewerende middelen is er sprake van een relevante emissie naar het aquatisch systeem. Gezien de hoge consumptie en de stabiliteit van deze stoffen verbaast het niet dat ze zijn aangetroffen in het oppervlaktewater, het oeverfiltraat (bijv. benzotriazol) en gedeeltelijk ook in het drinkwater. Gelet op het voorgaande is het zinvol om in het kader van een beoordeling van de waterkwaliteit aandacht te geven aan deze stofgroepen. Biociden zijn bij toepassing daarenboven biologisch actief, wat betekent dat ze een potentieel risico kunnen vormen voor de mens en het milieu. De voorgestelde indicatorstoffen verschillen onderling sterk in hun toepassingsgebied en de emissie naar het water.

Het onderstaande is gebaseerd op de informatie uit het stofgegevensblad.

## 2. Probleemanalyse

De indicatorstoffen voor de stofgroep van de biociden (carbendazim, diethyltoluamide (DEET), mecoprop) en de corrosiewerende middelen (benzotriazol) worden regelmatig aangetroffen in het oppervlaktewater; de concentraties kunnen gaan van een paar nanogram per liter (ng/l) tot meerdere microgram per liter ( $\mu\text{g/l}$ ). De concentraties schommelen sterk van stof(groep) tot stof(groep) en zijn afhankelijk van verschillende factoren, zoals bijv. de gebruikte hoeveelheid, de toepassing, de emissieroute, de verwijdering bij infiltratie of in de rwzi, de afbraak en verdunning in het oppervlaktewater, de mobiliteit in de waterfase.

M.b.t. de waterkwaliteit kan het volgende worden gezegd:

- De hoogste concentraties biociden die in de wateren van het Rijnstroomgebied zijn aangetroffen, kunnen in de orde van grootte van ecotoxicologisch relevante waarden liggen (bijv. carbendazim). De concentraties die zijn gemeten in het gemeentelijk afvalwater liggen duidelijk boven deze waarden.
- Speciaal bij de indicatorstof benzotriazol worden er concentraties gemeten tot 1  $\mu\text{g/l}$  in oppervlaktewater en tot 10  $\mu\text{g/l}$  in het effluent van rwzis en in wateren met een hoog aandeel afvalwater. 1  $\mu\text{g/l}$  is de IAWR-waarde voor moeilijk afbreekbare individuele stoffen. Benzotriazol wordt ook aangetroffen in het ruwwater van drinkwaterzuiveringsinstallaties. Er bestaan geen juridisch bindende milieukwaliteitsnormen (MKN's) voor deze stof.
- Er zijn duidelijk minder meetgegevens dan bij andere stofgroepen, waardoor een brede analyse van de situatie lastig is.

De bekeken indicatorstoffen worden in het gehele Rijnstroomgebied aangetroffen. In zijrivieren van de Rijn met een hoog aandeel (biologisch) gezuiverd gemeentelijk afvalwater kunnen concentraties worden bereikt die nadelige effecten hebben op de waterorganismen. Moeilijk afbreekbare stoffen als benzotriazol bemoeilijken in de benedenloop van de Rijn de productie van drinkwater uit Rijnwater. Deze waarnemingen onderstrepen de noodzaak van een verbeterde monitoring van de verontreiniging van de wateren met deze stofgroepen.

## 3. Analyse van de emissieroutes

Voor de emissies zijn vooral die toepassingen van belang waarbij er sprake is van een relevante overdracht van stoffen naar het afvalwater of het afstromende regenwater, zoals bijv. bij de uitspoeling van middelen voor wortelbescherming uit platte daken, de toepassing van corrosie-inhibitoren in afwasmiddelen, de uit- of afspoeling van insectenwerende middelen of cosmetica bij wasbeurten en de indirecte lozing vanuit de industrie. Alle indicatorstoffen worden overal aangetroffen in het gemeentelijk afvalwater.

Als gevolg van hun toepassing komt de indicatorstof benzotriazol voornamelijk via de afvalwaterzuivering in de wateren terecht. De concentraties in het gemeentelijk afvalwater bedragen enkele microgram per liter, dat is dus duidelijk meer dan de concentraties die worden gemeten in de wateren. In dit opzicht zijn de bekeken corrosiewerende middelen, wat emissie naar het water betreft, vergelijkbaar met de werkzame stoffen van humane geneesmiddelen.

Net zoals benzotriazol en BHT wordt de indicatorstof DEET in privéhuishoudens (c.q. door particulieren) gebruikt, waardoor ze hoofdzakelijk via de gemeentelijke rwzi's in het water terecht komt. Ook eventuele directe emissies (bijv. als gevolg van recreatie)

vormen een mogelijke emissieroute, die evenwel slechts moeilijk kan worden gekwantificeerd.

De indicatorstof carbendazim wordt ook in de landbouw gebruikt, maar de emissie vanuit deze bronnen lijkt voor het Zwitserse Rijnstroomgebied verwaarloosbaar te zijn. Er zijn geen gegevens beschikbaar voor het hele Rijnstroomgebied. De toepassing in verstedelijkte gebieden resulteert daarentegen in een continue emissie via de gemeentelijke rwzi's. Over de emissie via regenwateruitlaten van gescheiden rioolstelsels bestaat onzekerheid. Dergelijke emissies zijn wel waargenomen, maar hun kwantificering en generalisering levert problemen op, omdat de precieze toepassingsgebieden van deze werkzame stof slechts op hoofdlijnen bekend zijn.

Bij de werkzame stof mecoprop zijn de emissies vanuit de landbouw vergelijkbaar met de emissies vanuit verstedelijkte gebieden. Als gevolg van de uitspoeling bij regen kent de emissie via rwzi's pieken en dalen. Ook emissies vanuit landbouwgebieden en regenwateruitlaten van gescheiden rioolstelsels (bijv. uitspoeling uit materiaalbescherming in de openlucht) laten een complexe dynamiek zien. Het voorgaande en het feit dat deze werkzame stof vanuit verschillende toepassingen wordt geëmitteerd, verduidelijkt de complexiteit van de emissie van werkzame stoffen van biociden.

De complexe emissiepatronen, die bij verschillende stoffen zijn vastgesteld, en de soms ontoereikende gegevensbasis roepen tot een diepgaandere analyse van de situatie van biociden en corrosiewerende middelen in het Rijnstroomgebied. Deze analyse omvat met name een systematische bepaling van de toepassingsgebieden en de gebruikte hoeveelheden.

#### **4. Mogelijke maatregelen**

Er kunnen op verschillende gebieden acties worden ondernomen:

- Maatregelen aan de bron;
- Publieksvoorlichting;
- Behandeling van afvalwater in deelstromen;
- Centrale maatregelen bij rwzi's;
- Aanpassing van meetprogramma's;
- Bepaling van toepassingsgebieden en gebruikte hoeveelheden.

Hieronder worden de potentiële maatregelen nader gepreciseerd.

##### **Maatregelen aan de bron**

- Vermindering van de verontreiniging van de wateren door:
  - voorlichting over correcte verwijdering;
  - gebruik van milieuvriendelijkere bereidingen (type beschermingsmiddel, concentratie, samenstelling);
  - vervanging door werkzame stoffen die beter zijn voor het milieu.

Maatregelen aan de bron zijn vooral noodzakelijk voor stoffen die niet via centrale zuiveringsinstallaties terechtkomen in het water (bijv. via regenwateruitlaten van gescheiden rioolstelsels).

## **Publieksvoorlichting**

Het brede publiek en het vakpubliek moeten worden voorgelicht over de correcte inzet en verwijdering en over de milieurelevantie en de effecten van bepaalde biociden en corrosiewerende middelen op de drinkwaterbereiding.

## **Decentrale maatregelen – behandeling van afvalwater in deelstromen**

Ook vanuit de productie en het gebruik van werkzame stoffen in verschillende processen in de industrie en het bedrijfsleven kunnen grote stofvrachten worden geëmitteerd. Om deze emissies te minimaliseren, kunnen de volgende maatregelen worden overwogen:

- Optimalisatie van processen in industrie en bedrijfsleven die relevant zijn voor het afvalwater;
- Toepassing van geavanceerde methodes ter verwijdering van microverontreinigingen;
- Aanpassing van de afmetingen van de overstorten van gemengde rioolstelsels;
- Onderzoeksprogramma's en branchespecifiek onderzoek naar relevante indirecte lozingen in het gemeentelijk stelsel.

## **Centrale maatregelen bij gemeentelijke rwzi's**

De toepassing van geavanceerde zuiveringsmethodes ter verwijdering van microverontreinigingen (ozon-oxidatie, gebruik van actieve kool) verhoogt het zuiveringsrendement van rwzi's. De circa 3.200 rwzi's in het stroomgebied van de Rijn hebben een totale ontwerpcapaciteit van minstens 98 miljoen i.e. Van deze rwzi's beschikken er 191 (d.w.z. 6% van het totaal) over een ontwerpcapaciteit groter dan 100.000 i.e.; samen zijn ze goed voor meer dan de helft van de totale zuiveringscapaciteit (54%) in het Rijnstroomgebied. Door deze 191 rwzi's uit te breiden met de bovengenoemde geavanceerde zuiveringsmethodes zouden de emissies van biociden en corrosiewerende middelen (en veel andere organische microverontreinigingen uit het stedelijk waterbeheer) op de Rijn met minstens 30% kunnen worden gereduceerd.

De staten in het Rijnstroomgebied kunnen de uitbreiding van de grootste installaties sturen door aan emissiezijde minimumeisen te stellen of door stimulerende systemen toe te passen.

Dit zou de chemische belasting van de benedenloop van de Rijn duidelijk verminderen en een significant betere bescherming van de drinkwaterwinning langs de hoofdstroom van de Rijn garanderen. De Rijnsoeverstaten kunnen de uitbreiding van de grootste installaties sturen door aan emissiezijde minimumeisen te stellen.

Een uitbreiding van kleine tot middelgrote rwzi's (10.000 tot 100.000 i.e.) kan geval per geval worden onderzocht om te komen tot een regionale verbetering van de ecologische/chemische toestand van de zijrivieren van de Rijn. De verbetering van het zuiveringsrendement van kleine/middelgrote zuiveringsinstallaties heeft daarenboven, als gevolg van het grote aantal installaties, ook een positief effect op de bescherming van het Rijnstroomgebied als drinkwaterbron.

## **Aanpassing van meetprogramma's en beoordelingssystemen**

- Op basis van een beoordeling van de relevantie voor het milieu m.b.v. stofbalansen, risicobeoordelingen, eenvoudige modelramingen, eventuele informatie uit toelatingsprocedures en vergelijkbare methoden.
- Op basis van de resultaten van nieuwe, in wetenschappelijk onderzoek ontwikkelde analysemethoden.

- Ontwikkeling van de cumulatieve risicobeoordeling (voor de veelvuldige emissie van werkzame stoffen vanuit verschillende toepassingen) en van mogelijkheden om in toelatingsprocedures en stofbalansen rekening te houden met het effect van mengsels.
- Rekening houden met de relevante biociden en corrosiewerende middelen en hun relevante metabolieten bij de beoordeling van de ecologische en chemische toestand van de wateren in het kader van de Kaderrichtlijn Water (EU-lidstaten) en in het kader van de waterbeschermingswetgeving (Zwitserland).
- Voor de beoordeling van de ecologische/chemische toestand en voor de bescherming van de drinkwatervoorraad moeten er bindende kwaliteitscriteria worden afgeleid op een daarvoor geschikt institutioneel niveau.

#### **Systematische bepaling van toepassingsgebieden en gebruikte hoeveelheden**

- Systematische bepaling van toepassingsgebieden en gebruikte hoeveelheden voor de uitvoering van risicobeoordelingen en de realisatie van stofbalansen.
- Verduidelijking van de juridische situatie rond het mee in beschouwing nemen van gegevens over de productie en formuleringen uit de toelatingsprocedure.

## **5. Conclusie**

Samenvatting van de meest efficiënte maatregelen, die verder moeten worden uitgewerkt en getoetst.

- **Maatregelen aan de bron** ter vermindering van de verontreiniging van de wateren door voorlichting over correcte verwijdering; gebruik van milieuvriendelijkere bereidingen; vervanging door werkzame stoffen die beter zijn voor het milieu;
- **Voorlichting van het brede publiek en het vakpubliek** over de correcte inzet en verwijdering en over de milieurelevantie en de effecten op de drinkwaterproductie in het Rijnstroomgebied;
- **Decentrale maatregelen:** minimalisatie van de emissie van stoffen door organisatorische maatregelen; optimalisatie van processen die relevant zijn voor het afvalwater en eventueel toepassing van geavanceerde methodes ter verwijdering van microverontreinigingen;
- **Centrale maatregelen:** De ervaringen van installaties die geavanceerde zuiveringsmethodes ter verwijdering van microverontreinigingen gebruiken (bijv. ozon-oxidatie, toepassing van actieve kool), moeten worden verzameld en geëvalueerd, zodat ze bruikbaar zijn voor besluitvorming in de toekomst. Door de inzet van centrale maatregelen in een zeer klein aantal gemeentelijke rwzi's kan de emissie van biociden en corrosiewerende middelen met bijvoorbeeld 30% worden gereduceerd. Dankzij deze maatregelen zou tevens een vermindering van de concentratie van een brede waaier van andere microverontreinigingen uit het stedelijk afvalwater in het Rijnstroomgebied kunnen worden bereikt;
- **Aanpassing van meetprogramma's** op basis van stofbalansen, risicoanalyses, eventuele informatie uit toelatingsprocedures of op basis van de resultaten van nieuwe, in wetenschappelijk onderzoek ontwikkelde analysemethoden;
- **Aanpassing van beoordelingssystemen:** ontwikkeling van de cumulatieve risicobeoordeling in het kader van de toelating en rekening houden met biociden en corrosiewerende middelen bij de beoordeling van de ecologische en de chemische toestand van de wateren in het Rijnstroomgebied;
- **Systematische bepaling van toepassingsgebieden en gebruikte hoeveelheden**