UNIVERSITY OF AMSTERDAM

UvA-DARE (Digital Academic Repository)

Smaak- en geurdrempels van benzine-additieven en voorkomen in waterwingebieden

de Voogt, P.; Puijker, L.; Vink, C.; van Wezel, A.

Publication date
2009
Document Version
Final published version
Published in
H2O

Link to publication

Citation for published version (APA):
de Voogt, P., Puijker, L., Vink, C., & van Wezel, A. (2009). Smaak- en geurdrempels van benzine-additieven en voorkomen in waterwingebieden. *H2O*, *42*(25/26), 46-47. https://issuu.com/h2o-magazine/docs/20091224074003

General rights
It is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), other than for strictly personal, individual use, unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

Disclaimer/Complaints regulations
If you believe that digital publication of certain material infringes any of your rights or (privacy) interests, please let the Library know, stating your reasons. In case of a legitimate complaint, the Library will make the material inaccessible and/or remove it from the website. Please Ask the Library: https://uba.uva.nl/en/contact, or a letter to: Library of the University of Amsterdam, Secretariat, P.O. Box 19185, 1000 GD Amsterdam, The Netherlands. You will be contacted as soon as possible.

UvA-DARE is a service provided by the library of the University of Amsterdam (https://dare.uva.nl)

Download date:12 Sep 2026

Pim de Voogt, KWR Watercycle Research Institute / Universiteit van Amsterdam
Leo Puijker, KWR Watercycle Research Institute
Cees Vink, KWR Watercycle Research Institute
Annemarie van Wezel, KWR Watercycle Research Institute

Smaak- en geurdrempels van benzine-additieven en voorkomen in waterwingebieden

Methyl-t-butylether (MTBE), ethyl-t-butylether (ETBE) en methyl-t-amylether (TAME) worden als loodvervanger aan benzine toegevoegd. Hun gebruik stijgt sterk. Door hun hoge persistentie, wateroplosbaarheid en vluchtigheid verspreiden ze zich bovendien snel in het milieu. In opdracht van VROM en Senternovem heeft KWR de concentraties van ETBE en MTBE in waterwingebieden in kaart gebracht en geur- en smaakdrempels vastgesteld voor ETBE, MTBE en TAME.

De geur- en smaakdrempel voor ETBE is bijzonder laag (1-2 µg/l), voor MTBE en TAME is hij iets hoger: 7-16 µg/l. In 61 van de 207 grondwaterwinningen, waarvan meetgegevens beschikbaar zijn, is MTBE aangetroffen, doorgaans in lage concentraties (<0,1 µg/l). Bij rivier- en duininfiltratielocaties wordt de geur- en smaakdrempel voor MTBE incidenteel overschreden. Voor ETBE zijn veel minder meetgegevens beschikbaar. Dit additief wordt gevonden in twee van de 37 grondwaterwingebieden waarover data bestaan, steeds in lage concentraties (<1 µg/l). In oppervlaktewater komen met regelmaat piekconcentraties voor die hoger zijn dan de geur- en smaakdrempel. De combinatie van lage geur- en smaakdrempels, hoge mobiliteit, persistentie, en toenemend gebruik van deze benzine-additieven stelt de drinkwatersector voor stevige uitdagingen.

Methyl-t-butylether, ethyl-t-butylether en methyl-t-amylether worden als loodvervanger aan benzine toegevoegd om te zorgen voor een efficiëntere verbranding. In Europa is het gebruik de laatste tien tot 15 jaar sterk gestegen, onder meer als gevolg van de Europese Richtlijn Biobrandstoffen, die een marktaandeel aan biobrandstoffen verplicht stelt van tenminste 5,75 procent in 2010. Bio-ETBE kan uit bio-ethanol worden gemaakt, bio-MTBE uit biomethanol. Toevoegen van bio-MTBE of bio-ETBE aan benzine helpt de verplichting uit de Richtlijn Biobrandstoffen te realiseren.

In 1999 bedroeg de totale wereldproductie van MTBE circa 21,4 miljoen ton (Mton), waarvan 3,4 Mton in Europa. Van TAME werd in 2002 in de Europese Unie 287.000 ton gebruikt. De Europese productie van ETBE bedroeg in dat jaar circa 568.000 ton en is toegenomen tot circa 1,3 Mton in 2005. In 2006 is in Geleen, na het ombouwen van een bestaande MTBE-fabriek, begonnen met de productie van ETBE. De productiecapaciteit voor ETBE is in Nederland hoog vergeleken met de meeste andere EU-lidstaten. De Nederlandse emissieregistratie houdt tot nog toe geen routinematige registratie van de emissie van deze stoffen bij.

Emissies

Productie en gebruik van deze benzine-additieven resulteert in emissies naar lucht, oppervlaktewater, bodem en grondwater. Door hun hoge persistentie, wateroplosbaarheid en vluchtigheid (zie tabel 1) verspreiden ze zich snel in het milieu. De belangrijkste emissies naar de bodem ontstaan bij het morsen van benzine, lekken uit ondergrondse tanks en onoordeelkundig of illegaal lozen. De beroeps- en recreatievaart belast ook het oppervlaktewater. Eenmaal in de grond blijven de benzine-additieven in de opgeloste fase. Zo kunnen ze naar het grondwater worden meegevoerd. Een lekkage kan al snel grote hoeveelheden grondwater verontreinigen, vooral in poreuze bodems en in bodems waar het grondwaterniveau vlak onder het maaiveld staat. Vanaf de jaren 80 werd MTBE in de Verenigde Staten steeds vaker aangetroffen in grondwater, evenals later in Europa. Uit een landelijk inventariserend onderzoek, uitgevoerd in 2006 en 2007, bleek dat het grondwater in Nederland op een groot aantal locaties nabij tankstations verontreinigd is met MTBE. Het aantal meldingen van incidentele MTBE- of ETBE-verontreinigingen groeit langzaam in de waarschuwings- en alarmsystemen die de waterkwaliteit van Rijn en Maas bewaken. Sinds 2003 wordt het verloop van de concentraties van MTBE en ETBE in de Rijn bijgehouden bij RIWA. Bij Lobith bedroegen de gemiddelde concentraties van MTBE en ETBE in 2006 respectievelijk 0,41 en 0,23 µg/l. ETBE wordt sinds 2005 in de Maas bij Brakel en Keizersveer gemeten en vertoont een licht stijgende tendens. De laatste jaren worden met regelmaat piekconcentraties voor ETBE gemeten, in de Rijn bijvoorbeeld boven de 5 µg/l. Hemelwater bevat eveneens MTBE en TAME. Inmiddels zijn ook in drinkwater in de Verenigde Staten, Duitsland en Nederland lage (ng/l) concentraties van MTBE aangetroffen.

Tweede Kamer

Naar aanleiding van Tweede Kamervragen over MTBE-verontreiniging heeft het ministerie van VROM diverse onderzoeken laten uitvoeren. De Technische Commissie Bodembescherming[1)] en het RIVM[2)] hebben onafhankelijk van elkaar geadviseerd een grenswaarde voor MTBE in grondwater in te stellen van 15 µg/l, gebaseerd op de geurdrempel voor deze stof. Voor ETBE konden bij gebrek aan geur- en smaakdrempels voor deze stof nog geen grenswaarden worden afgeleid[3)]. KWR Watercycle Research Institute heeft nu in opdracht van het ministerie van VROM en SenterNovem en met betrokkenheid van het RIVM nader onderzoek gedaan. Zo is in kaart gebracht wat de concentraties van ETBE en MTBE zijn in waterwingebieden, op basis van beschikbare meetgegevens van drinkwaterbedrijven en een geohydrologische

evaluatie. Daarnaast hebben panels geur- en smaakdrempels vastgesteld voor ETBE, MTBE en TAME.

Waterwingebieden

Als basis zijn de verzamelde, door waterbedrijven gemeten monitoringgegegevens van MTBE en ETBE in Nederlandse waterwingebieden over de jaren 2002-2007 genomen. Het gaat om respectievelijk 11.680 en 1.206 individuele metingen. De waterwingebieden zijn ingedeeld naar geohydrologische eigenschappen. Voor de evaluatie is gekeken naar de hoogste concentratie van MTBE en ETBE die in elk waterwingebied zijn aangetroffen. Van 207 grondwaterwinningen waren gegevens beschikbaar. In 61 daarvan is MTBE aangetroffen. Het betreft 20 freatische grondwaterwinningen (waarvan zes met een maximale gemeten concentratie groter dan 1 µg/l) en 16 grondwaterwinningen met semi-spanningswater (waarvan vier met een maximale concentratie groter dan 1 µg/l). In de overige 25 gaat het om oeverfiltratie of kunstmatige infiltratie van met MTBE verontreinigd oppervlaktewater (zie tabel 2). Over ETBE zijn veel minder meetgegevens beschikbaar. In twee van de 37 bemonsterde grondwaterwingebieden zijn concentraties gevonden van 0,1 tot 1 µg/l. In de drie bemonsterde wingebieden die aan oppervlaktewater zijn gerelateerd, is ETBE ook in deze concentratie (0,1 tot 1 µg/l) gevonden.
Uit de nationale gegevensbank Landsdekkend Beeld Bodemverontreiniging is een lijst met potentiële puntbronnen van MTBE geselecteerd: van 785 locaties waar benzine is of werd opgeslagen, zijn de reistijden van MTBE via het grondwater van deze locaties naar nabijgelegen winningen werden berekend. Deze reistijd is relevant voor de risicoschatting: bij langere reistijden kunnen de grondwaterconcentraties immers afnemen door verdunning en afbraak. Daarnaast bepaalt de reistijd de vroegst mogelijke aankomsttijd bij de winningen, in aanmerking genomen dat MTBE in 1988 is geïntroduceerd als benzine-additief. Het aantal potentiële puntbronnen van MTBE varieert per waterwingebied tussen één en 40. De reistijden van puntbron naar waterwingebied zijn doorgaans minder dan 20 jaar. Dat betekent dat eventuele problemen al in de huidige monitoringsgegevens te vinden zouden zijn.

Geur- en smaakproeven

Wanneer MTBE en andere benzine-additieven zijn opgelost in water, geven ze daaraan een doordringende en hinderlijke geur en smaak, waarvoor het menselijke reukorgaan zeer gevoelig is. De geur- en smaakdrempels van MTBE zijn laag vergeleken met die van andere stoffen. De gepubliceerde geur- en smaakdrempels voor MTBE variëren van respectievelijk 2,5 tot 190 µg/l en van 2,5 tot 680 µg/l. Toxicologische effecten voor de mens treden pas bij veel hogere concentraties op. Over geur- en smaakdrempels voor ETBE en TAME zijn vrijwel geen gegevens te vinden.
Voor het vaststellen van geur- en smaakdrempels bestaan diverse procedures. Doorgaans worden panels van vijf tot tien geoefende personen ingezet. Zij worden blootgesteld aan een serie oplossingen met verschillende concentraties van de te testen stof[4]. De geur- en smaakdrempels van MTBE, ETBE en TAME werden bepaald volgens de Europese standaardmethode EN 1622-1[5].

De panelleden kregen paarsgewijs zeven verschillende concentraties van MTBE, ETBE en TAME voorgelegd, in het concentratiegebied tussen 0 en 32 µg/l. Zij moesten daarbij steeds uit twee flesjes (monster en referentie) het flesje kiezen met de sterkere geur of smaak. De resultaten staan in tabel 1. ETBE blijkt met 1-2 µg/l de laagste geur- en smaakdrempels te hebben.

Implicaties

In het lage Nederland zijn grond- en oppervlaktewater sterk met elkaar verbonden. Verontreiniging van oppervlaktewater is daarom na enige tijd ook terug te zien in grondwater. De lage geur- en smaakdrempels van de bestudeerde benzine-additieven, in combinatie met hun hoge mobiliteit en persistentie en hun toenemend gebruik, stellen de drinkwatersector voor uitdagingen. Het verwijderen van MTBE en ETBE bij de bereiding van drinkwater is gezien de goede wateroplosbaarheid een technische uitdaging, waarbij zuiveringsprocessen als UV/H_2O_2 en UV/TiO_2 bruikbaar lijken. Gezondheidsproblemen anders dan ongewenste geur en smaak, zijn bij de waargenomen concentraties niet te verwachten.
De aanwezigheid van de milieuvreemde stoffen MTBE en ETBE in de bodem, in combinatie met hun lage geur- en smaakdrempel, gaf aanleiding voor een recente circulaire van de Nederlandse overheid omtrent de toepassing van de zorgplicht Wet Bodembescherming bij MTBE- en ETBE-verontreinigingen . De circulaire stelt dat de noodzaak van toepassing van de zorgplicht bij MTBE- en ETBE-verontreinigingen ligt in het belang van de instandhouding van de strategische grondwatervoorraden voor drinkwater of voor bijvoorbeeld proceswater in de conserven- en drankenindustrie[6]. De circulaire noemt als inspanningsverplichting een herstelrichtwaarde voor MTBE en/of ETBE van 1 µg/l. Deze waarde sluit aan bij de 1 µg/l, die als signaalwaarde wordt gehanteerd in het Waterleidingbesluit.

***Tabel 1:** Enkele relevante fysisch-chemische eigenschappen van benzine-additieven en de in deze studie vastgestelde geur- en smaakdrempels.*

benzine-additief	S[a](g/l)	V_p[a](mm Hg)	log K_{ow}[a]	geurdrempel (µg/l)	smaakdrempel (µg/l)
MTBE ($C_5H_{12}O$)	51	250	0,94	7 (5-10)	15 (9-34)
ETBE ($C_6H_{14}O$)	12	124	1,9	1 (0-4)	2 (0-4)
TAME ($C_6H_{14}O$)	2,6	75	1,9	8 (5-16)	16 (11- 5)

[a]S = oplosbaarheid V_p = dampspanning K_{ow} = octanol/water partitiecoëfficiënt

***Tabel 2:** Frequentie van voorkomen van MTBE-concentraties in waterwingebieden (grondwater en oppervlaktewater) in concentratieklassen, in relatie tot geconstateerde geur- en smaakdrempel.*

	onder drempel			geur-/smaak drempel	boven drempel				
C_w(µg/L)	<0,1	0,1-1	1-5	5-15	15-26	26-260	260-9400	>9400	N
$GW_{freatisch\ zand}$	43	14	6	-	-	-	-	-	63
GW	67	12	3	-	-	1	-	-	83
$GW_{freatisch\ kalksteen}$	9	-	-	-	-	-	-	-	9
$OW_{oeverinfiltraat}$	4	13	2	1	-	1	1	-	22
$OW_{infiltraat}$	2	3	-	-	-	-	-	-	5
OW	5	8	1	-	-	-	-	-	14
alle waterwingebieden	130	50	12	1	0	2	1	0	196

LITERATUUR

1) Technische Commissie Bodembescherming (2007). Advies MTBE.
2) Swartjes F., A. Baars, R. Fleuren en P. Otte (2004). Risicogrenzen voor MTBE in bodem, sediment, grondwater, oppervlaktewater, drinkwater en voor drinkwaterbereiding. RIVM. Rapport 711701039.
3) Technische Commissie Bodembescherming (2008). Advies ETBE.
4) Stocking A., I. Suffet, M. McGuire, M. Kavanaugh (2001). Implications of an MTBE odor study for setting drinking water standards. J. Am Water Works Ass. 93(3), pag. 95-105.
5) CEN (2006). EN 1622: Water Quality - Determination of the Threshold Odour Number and the Threshold Flavour Number. European Standard. European Commission on Normalisation (2006)
6) Staatscourant (2008). Uitgave 2139, 18 december, pag. 1-7.

Zie ook het uitgebreide artikel: Van Wezel, A., L. Puijker, C. Vink, A. Versteegh, P. de Voogt (2009). Odour and flavour thresholds of gasoline additives (MTBE, ETBE and TAME) and their occurrence in Dutch drinking water collection areas. Chemosphere, 76: pag 672-676.