

## Een standaardlijst van prioritaire stoffen voor uniforme toetsing van de oppervlaktewaterkwaliteit

*Henk Zemmeling (Rijkswaterstaat), Hans de Kok (Aqualysis) en Martijn Pijnappels (Rijkswaterstaat)*

**In de Europese Richtlijn prioritaire stoffen is niet eenduidig aangegeven welke verbindingen moeten worden gerapporteerd voor de stofgroepen polybroomdifenylether, nonylfenol, octylfenol, perfluorooctaansulfonzuur en hexabroomcyclododecaan. Dit is ook lastig gezien de verschillende chemische verschijningsvormen van de verbindingen die tot deze groepen behoren. Voor een landelijk uniforme Kaderrichtlijn Water- (KRW-) rapportage is hierover afstemming nodig. Het Integraal Laboratorium Overleg Waterkwaliteitbeheerders (ILOW) doet een voorzet op basis van het voorkomen in het milieu en de beschikbaarheid van analysemethoden.**

De Europese Kaderrichtlijn Water (KRW, 2000/60/EG) is bedoeld om de kwaliteit van het oppervlakte- en grondwater in Europa op orde te brengen. De KRW bepaalt dat de Europese Commissie een lijst van prioritaire stoffen moet opstellen die in heel Europa met voorrang moeten worden opgenomen in monitoring programma's. De eerste lijst van prioritaire stoffen is vastgelegd in de Beschikking 2455/2001/EG. Deze is herzien in de Dochterrichtlijn Prioritaire stoffen 2008/105/EG, waarin voor 33 stoffen milieukwaliteitseisen zijn opgenomen. In 2013 is de Dochterrichtlijn herzien en gewijzigd via Richtlijn 2013/39/EG (die we hierna 'de Richtlijn' noemen). Bij deze wijziging zijn enkele stoffen van de lijst verwijderd en zijn andere stoffen toegevoegd. Ook zijn de normen voor enkele stoffen aangepast.

De normen uit de Richtlijn prioritaire stoffen zijn in Nederland overgenomen in het Besluit kwaliteitseisen en monitoring water 2009 (Bkmw). De laatste wijzigingen uit 2013 worden in 2015 in nationale wetgeving omgezet, maar worden al wel meegenomen bij het maken van de stroomgebiedbeheerplannen voor 2016 en verder. Nederland moet voor 22 december 2018 een monitoring- en een voorlopig maatregelenprogramma voor de prioritaire stoffen opstellen. De consequentie hiervan is dat in elk geval in 2018, maar bij voorkeur al in 2017, elke waterbeheerder in Nederland de prioritaire stoffen dient te monitoren in KRW-waterlichamen.

De waterbeheerders zijn verantwoordelijk voor de uitvoering van de KRW. Daarbij hoort rapportageverplichting die een samenhangend totaalbeeld geeft van de toestand van de wateren. De prioritaire stoffenlijst is echter niet eenduidig in de naamgeving van stoffen, zodat er tussen de waterbeheerders interpretatieverschillen kunnen ontstaan over welke specifieke verbindingen er gerapporteerd, dus gemeten, moeten worden. Het betreft met name de vijf stofgroepen polybroomdifenylethers, nonylfenolen, octylfenolen, perfluorooctaansulfonzuur en hexabroomcyclododecaan. Hierdoor bestaat het risico dat verschillende waterbeheerders verschillende keuzes maken. Gegevens zouden dan onderling niet te combineren en te

vergelijken zijn. In het meest extreme geval zou dit kunnen resulteren in een verschillend kwaliteitsoordeel van aangrenzende waterlichamen.

### De prioritaire stoffenlijst

In de Richtlijn (richtlijn 2013/39/EG) zijn de namen van prioritaire stoffen en hun milieu-kwaliteitsnormen opgenomen in twee bijlagen. Bijlage I bevat de lijst van prioritaire stoffen voor het waterbeleid. Bijlage II bevat de milieukwaliteitsnormen voor prioritaire stoffen en bepaalde andere verontreinigende stoffen die niet genoemd zijn in Bijlage I. Voor vijf stof-groepen zijn de Richtlijn en de bijlagen niet eenduidig over welke specifieke verbindingen precies bedoeld worden.

Op basis van het voorkomen in het milieu en de beschikbaarheid van analysemethoden heeft het Integraal Laboratorium Overleg Waterkwaliteitbeheerders (ILOW) de meest relevante verbindingen voor deze vijf stofgroepen gespecificeerd.

#### 1. Polybroomdifenylethers (PBDE)

De groep gebromeerde difenylethers (PBDE's) bestaat theoretisch uit 209 verschillende op elkaar lijkende verbindingen (congeneren). In werkelijkheid komt er maar een klein aantal van deze congenen voor [1]. De congenen zijn te verdelen in homologe groepen, gebaseerd op de mate van bromering. De in Bijlage I van de Richtlijn vermelde Cas-nummers (voetnoot 4) verwijzen naar de meest relevante groepen (tabel 1). Deze Cas-nummers staan voor (technische, samengestelde) mengsels die zijn opgebouwd uit meerdere PBDE's (-congeneren). Dit kunnen PBDE's zijn uit dezelfde homologe groep met dezelfde mate van bromering maar ook PBDE's van verschillende homologe groepen, met een lagere en/of hogere bromeringsgraad [1, 2, 3, 4]. Cas. 40088-47-9 bijvoorbeeld wordt aangeduid als tetrabroom-difenylether, maar is in werkelijkheid een technisch mengsel van verschillende tetra-BDE's en tri-, penta- en hexa-BDE's. De in Bijlage I, voetnoot 4 opgenomen groep PBDE's is dus groter dan de Cas-nummeraanduiding doet vermoeden.

De informatie uit Bijlage I suggereert dat de volledige groepstotalen van homologe groepen (tetra-, penta-, hexa-, heptabroom) bepaald moeten worden. Omdat het hier gaat om verschillende homologe groepen met daarbinnen verschillende congenen, respectievelijk 42, 46, 42 en 24 [1], zou dit bij analyse om (analytisch)technische redenen leiden tot praktische problemen. Voor deze groepen is een eenduidige identificatie en kwantificering bijzonder lastig en waarschijnlijk onmogelijk.

**Tabel 1. Polybroomdifenylethers (pBDE's) met stofgroepnummer 5 uit Bijlage I van Richtlijn 2013/39/EG. Voor extra informatie over deze stof wordt in de tabel verwezen naar voetnoot 4 waarin verschillende Cas-nummers voor PBDE's zijn opgenomen.**

| Nummer | Cas-nummer          | EU-nummer           | Naam van de prioritaire stof | Aangewezen als prioritaire gevaarlijke stof |
|--------|---------------------|---------------------|------------------------------|---|
| (5)    | Niet van toepassing | niet van toepassing | Gebromeerde difenylethers    | x (4)                                       |

Voetnoot <sup>(4)</sup> Alleen tetra-, penta-, hexa- en heptabroomdifenylether (respectievelijk Cas-nummers 40088-47-9, 32534-81-9, 36483-60-0, 68928-80-3).

In Bijlage II van de Richtlijn is in tegenstelling tot Bijlage I maar één Cas-nummer voor PBDE's opgenomen (tabel 2). Voetnoot 5 specificeert de groep PBDE-congeneren uit de tri- t/m hexabroom homologe groepen en verwijst voor de milieukwaliteitsnorm (MKN) naar de som van de congenen: 28, 47, 99, 100, 153 en 154 (tabel 2).

**Tabel 2. pBDE's uit Bijlage II van Richtlijn 2013/39/EG met Cas-nummer en milieukwaliteitsnormen (MKN, µg/l of voor biota µg/kg nat gewicht) en bijbehorende voetnoot 5**

| Nr. | Naam van de stof                         | Cas-nummer | JG-MKN<br>Landopper-<br>vlaktewateren | JG-MKN<br>Andere<br>oppervlakte-<br>wateren | MAC-MKN<br>Landopper-<br>vlaktewateren | MAC-MKN<br>Andere<br>oppervlakte-<br>wateren | MKN<br>Biota |
|-----|--|------------|---------------------------------------|---|--|--|--------------|
| (5) | Gebromeerde difenylethers <sup>(5)</sup> | 32534-81-9 |                                       |   | 0,14                                   | 0,014  | 0,0085       |

Voetnoot <sup>(5)</sup> Voor de groep prioritaire stoffen die vallen onder gebromeerde difenylethers (nr. 5), verwijst de MKN naar de som van de concentraties voor de congenen nr. 28, 47, 99, 100, 153 en 154.

De congenen uit voetnoot (5) van Bijlage II worden veel gebruikt in de industrie, wat samenhangt met hun dominantie in de technische mengsels [1, 2, 3, 4] en hun omschrijving in EN / ISO analytische normen als NEN-EN-ISO 22032:2009.

Voor polybroomdifenylethers wordt door ILOW voorgesteld om conform de minimale analyseverplichting van de Richtlijn de specifieke congenen nr. 28, 47, 99, 100, 153 en 154 te bepalen en de som van deze congenen te gebruiken voor toetsing aan de MKN (tabel 3).

**Tabel 3. Voorgestelde lijst van te toetsen polybroomdifenylethers**

| Congeneer* | Cas-nummer  | Systematische naam                     | Aquostandaard codering ** |
|------------|-------------|--|---------------------------|
| BDE-28     | 41318-75-6  | 2,4,4'-tribromodiphenyl ether          | PBDE28                    |
| BDE-47     | 5436-43-1   | 2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl ether     | PBDE47                    |
| BDE-99     | 60348-60-9  | 2,2',4,4',5-pentabromodiphenyl ether   | PBDE99                    |
| BDE-100    | 189084-64-8 | 2,2',4,4',6-pentabromodiphenyl ether   | PBDE100                   |
| BDE-153    | 68631-49-2  | 2,2',4,4',5,5'-hexabromodiphenyl ether | PBDE153                   |
| BDE-154    | 207122-15-4 | 2,2',4,4',5,6'-hexabromodiphenyl ether | PBDE154                   |

\* IUPAC nummering

\*\* Parametercodering conform Aquo Standaard. De som van deze 6 PBDE's worden binnen Aquo aangeduid als sPBDE6 [5].

## 2. Nonylfenolen

Nonylfenol is geen individuele chemische verbinding maar de naam voor een complex samengesteld mengsel van lineaire en/of vertakte verbindingen. De 9 koolstofatomen bevattende nonylgroep kan hierbij gebonden zijn aan de 2-, 3- of 4- (ortho, meta of para) positie van de fenolgroep. De 4- of para- positie (4-nonylfenol) is hierbij de meest voorkomende variant. De nonylgroep kan lineair of vertakt zijn [6, 7]

Uit Bijlage I van de Richtlijn blijkt dat zowel de 4-n-nonylfenol als vertakte 4-nonylfenolen van belang zijn (tabel 4). Het is niet duidelijk of 2- of 3-nonylfenolen tevens relevant zijn. Doordat de para-gesubstitueerde nonyl-groep in de praktijk het meeste voorkomt, zijn regelgeving en onderzoek met name gericht op de 4nonylfenolvarianten [6, 7].

**Tabel 4. Nonylfenolen met stofgroepnummer 24 uit Bijlage I van Richtlijn 2013/39/EG**

**Voor extra informatie over deze stof wordt in de tabel verwezen naar voetnoot 5 waarin verschillende Cas-nummers voor nonylfenolen zijn opgenomen.**

| Nummer | Cas-nummer          | EU-nummer           | Naam van de prioritaire stof | Aangewezen als prioritaire gevaarlijke stof |
|--------|---------------------|---------------------|------------------------------|---|
| (24)   | Niet van toepassing | niet van toepassing | Nonylfenolen                 | X <sup>(5)</sup>                            |

Voetnoot<sup>(5)</sup> Nonylfenol (Cas. 25154-52-3, EU 246-672-0) met inbegrip van isomeren 4-nonylfenol (Cas. 104-40-5, EU 203-199-4) en 4-nonylfenol (vertakt) (Cas. 84852-15-3, EU 284-325-5).

Ofschoon in voetnoot (5) van Bijlage I verschillende Cas-nummers staan is de daadwerkelijke milieukwaliteitsnorm gericht op Cas. 84852-15-3. De informatie uit Bijlage II geeft aan dat het uitsluitend om 4-nonylfenolen gaat en op basis van het Cas-nummer feitelijk alleen om de vertakte 4-nonylfenolen (tabel 5).

**Tabel 5. Nonylfenol uit Bijlage II van Richtlijn 2013/39/EG met Cas-nummer en milieukwaliteitsnorm (MKN, µg/l of voor biota µg/kg nat gewicht)**

| Nr.  | Naam van de stof              | Cas-nummer | JG-MKN<br>Landopper-<br>vlaktewateren | JG-MKN<br>Andere<br>oppervlakte-<br>wateren | MAC-MKN<br>Landopper-<br>vlaktewateren | MAC-MKN<br>Andere<br>oppervlakte-<br>wateren | MKN<br>Biota |
|------|-------------------------------|------------|---------------------------------------|---|--|--|--------------|
| (24) | Nonylfenolen<br>(4Nonylfenol) | 34852-15-3 | 0,3                                   | 0,3   | 2,0                                    | 2,0  |              |

Analytisch wordt met gaschromatografie een scheiding verkregen van 4-n-nonylfenol en de groep vertakte 4-nonylfenolen. De gangbare normen die worden gehanteerd voor de analyse van fenolen zijn de ISO 24293:2009 en de NEN-EN-ISO 18857-1:2006.

Beide normen gaan uit van de bepaling van de vertakte 4-nonylfenolen (individueel of als som) en sluiten daarmee aan op de informatie uit Bijlage II. ISO 24293:2009 kan worden toegepast om de in technische mengsels en milieu aangetroffen isomeren van vertakte 4-nonylfenolen te bepalen op een concentratieniveau van 0,001 µg/l tot 0,1 µg/l voor individuele isomeren en van 0,01 µg/l tot 0,2 µg/l voor de som van 4-nonylfenol (mix van isomeren). Met NEN-EN-ISO 18857-1:2006 kan de som van isomeren van vertakte 4-nonylfenolen worden bepaald binnen een meetbereik van 0,02 µg/l tot 0,2 µg/l.

Een minimale meetverplichting geldt voor de som van de groep vertakte 4-nonylfenolen (Cas. 84852-15-3). Als 4-n-nonylfenol (Cas. 104-40-5) ook wordt geanalyseerd stelt het ILOW voor om deze separaat te rapporteren. Dit komt het best overeen met de informatie van Bijlage I en II en is analytisch goed uitvoerbaar (tabel 6).

**Tabel 6. Voorgestelde lijst van te toetsen nonylfenolen**

| Aanduiding                  | Cas-nummer | Aquostandaard codering |
|-----------------------------|------------|------------------------|
| Som vertakte 4-nonylfenolen | 84852-15-3 | S4C9yFol               |
| 4-n-nonylfenol (lineair)    | 104-40-5   | 4C9yFol                |

### 3. Octylfenolen

Octylfenolen bestaan uit een grote groep isomeren waarbij de octylgroep op verschillende manieren vertakt kan zijn en op de 2-, 3- of 4- positie verbonden kan zijn aan de fenolgroep. Het Cas. 1806-26-4 in Bijlage I van de Richtlijn verwijst naar een groep van lineaire en vertakte 4-octylfenol isomeren (tabel 7).

**Tabel 7. Octylfenolen met stofgroepnummer 25 uit Bijlage I van Richtlijn 2013/39/EG**

Voor extra informatie over deze stof wordt in de tabel verwezen naar voetnoot 6 waarin verschillende Cas-nummers voor octylfenolen zijn opgenomen.

| Nummer | Cas-nummer | EU-nummer | Naam van de prioritair stof | Aangewezen als prioritair gevaarlijke stof |
|--------|------------|-----------|-----------------------------|--|
| (25)   | n.v.t.     | n.v.t.    | Octylfenolen <sup>(6)</sup> |  |

Voetnoot <sup>(6)</sup> Octylfenol (Cas. 1806-26-4, EU 217-302-5) met inbegrip van isomeer 4-(1,1',3,3'-tetramethylbutyl)-fenol (Cas. 140-66-9, EU 205-426-2).

Onder de groep isomeren met Cas. 1806-26-4 valt ook 4-(1,1',3,3'-tetramethylbutyl)-fenol (ofwel 4-tertiair-octylfenol, Cas. 140-66-9), waarvoor in Bijlage II milieukwaliteitsnormen zijn opgenomen (tabel 8).

**Tabel 8. Octylfenol uit Bijlage II van Richtlijn 2013/39/EG met Cas-nummer en milieukwaliteitsnorm (MKN, µg/l of voor biota µg/kg nat gewicht)**

| Nr.  | Naam van de stof                                    | Cas-nummer | JG-MKN Landoppervlaktewateren | JG-MKN Andere oppervlaktewateren | MAC-MKN Landoppervlaktewateren | MAC-MKN Andere oppervlaktewateren | MKN Biota |
|------|---|------------|-------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|-----------|
| (25) | Octylfenolen (4-(1,1',3,3'-tertramethylbutyl)-fenol | 140-66-9   | 0,1                           | 0,01                             | n.v.t.                         | n.v.t.                            | n.v.t.    |

Internationaal is de meest gangbare methode voor de bepaling van octylfenolen de NEN-EN-ISO 18857-1:2006, waarmee 4-(1,1',3,3'-tetramethylbutyl)fenol wordt bepaald op een concentratieniveau van 0,005 µg/l tot 0,2 µg/l. NEN-EN-ISO 18857-1:2006 sluit daarmee aan bij de informatie uit Bijlage II. Dit begrenst de minimale rapportageplicht tot Cas. 140-66-9: 4-tertiair-octylfenol ofwel 4-(1,1',3,3'-tetramethylbutyl)-fenol.

**Tabel 9. Voorgestelde lijst van te toetsen cctylfenolen**

| Aanduiding            | Cas-nummer | Aquostandaard codering |
|-----------------------|------------|------------------------|
| 4-tertiair-octylfenol | 140-66-9   | 4ttC8yFol              |

**4. Perfluorooctaansulfonzuur (PFOS)**

PFOS is een algemene aanduiding voor een gefluoreerde anionische verbinding behorende tot de overkoepelende groep van perfluoralkylsulfonaten. PFOS en gerelateerde verbindingen worden vanuit de intermediair perfluorooctaansulfonylfluoride (PFOSF) via een complexe en samengestelde productiewijze bereid. In een voorafgaand document voor de uitbreiding van de prioritaire stoffen [8] werd aangegeven dat ook PFOSF moest worden opgenomen in monitoringprogramma's. Echter, in de de Richtlijn is PFOSF weggelaten. De keuze om PFOSF weg te laten maar wel PFOS op te nemen is begrijpelijk omdat PFOSF uitsluitend wordt toegepast als grondstof voor PFOS en buiten Europa wordt geproduceerd. In de Richtlijn is aangegeven dat naast PFOS derivaten van deze stof moeten worden gerapporteerd (tabel 10 en 11).

**Tabel 10. Perfluorooctaansulfonzuur met stofgroepnummer 35 uit Bijlage I van Richtlijn 2013/39/EG**

| Nummer | Cas-nummer | EU-nummer | Naam van de prioritaire stof                       | Aangewezen als prioritaire gevaarlijke stof |
|--------|------------|-----------|--|---|
| (35)   | 1763-23-1  | 217-179-8 | Perfluorooctaansulfonzuur en zijn derivaten (PFOS) | X   |

**Tabel 11. Perfluorooctaansulfonzuur uit Bijlage II van Richtlijn 2013/39/EG met Cas-nummer en milieukwaliteitsnorm (MKN, µg/l of voor biota µg/kg nat gewicht)**

| Nr.  | Naam van de stof                                   | Cas-nummer | JG-MKN Landoppervlaktewateren | JG-MKN Andere oppervlaktewateren | MAC-MKN Landoppervlaktewateren | MAC-MKN Andere oppervlaktewateren | MKN Biota |
|------|--|------------|-------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|-----------|
| (35) | Perfluorooctaansulfonzuur en zijn derivaten (PFOS) | 1763-23-1  | $6,5 \times 10^{-4}$          | $1,3 \times 10^{-4}$             | 36                             | 7,2                               | 9,1       |

Het is niet duidelijk wat de derivaten van PFOS zijn. In de praktijk komt PFOS vaak voor in technische mengsels van lineaire en vertakte isomeren. Het lineaire isomeer van PFOS is hierbij meestal dominant, al zijn uitzonderingen hierop mogelijk [9]. Meestal wordt aangenomen dat derivaten de dominante lineaire isomeren in commerciële mengsels en milieumonsters zijn. Vaak worden ook verwante perfluorooctaan verbindingen genoemd (zoals perfluorooctaanzuur PFOA, perfluorooctaansulfonamide PFOSA), maar niet in de context van derivaten. Deze verwante verbindingen (PFOA, PFOSA) lijken geen onderdeel te zijn van de Richtlijn. Waarschijnlijk wordt er in de Richtlijn met derivaten bedoeld op de verschillende toegepaste zoutvormen van PFOS (zoals didecyldimethylammoniumperfluorooctaansulfonaat, Cas. 251099-16-8; kaliumperfluorooctaansulfonaat, Cas. 2795-39-3; lithiumperfluorooctaansulfonaat, Cas. 29457725; ammoniumperfluorooctaansulfonaat, Cas. 29081-56-9; diethanolammonium-

perfluorooctaansulfonaat, Cas. 70225-14-8; tetraethylammoniumperfluorooctaansulfonaat, Cas. 56773-42-3).

Het CAS-nummer zoals opgenomen in de Richtlijn verwijst waarschijnlijk alleen naar het lineaire isomeer. Internationaal wordt PFOS op basis van ISO 25101:2009 bepaald. Deze norm richt zich op de analyse van PFOS en PFOA op een niveau van 2,0 ng/l tot 10 µg/l for PFOS en 10 ng/l tot 10 µg/l voor PFOA. Vanwege co-elutie van vertakte isomeren kan het analytisch lastig zijn uitsluitend het lineaire isomeer van PFOS te bepalen. Volledig uitsluiten van alle vertakte isomeren is in de praktijk moeilijk. Het mag verwacht worden dat het lineaire isomeer ook in watermonsters het dominante isomeer is. Aangezien bij de gebruikelijke analysemethoden het anion of de zuurvorm van PFOS bepaald wordt, is het niet van belang in welke (zout)vorm het PFOS oorspronkelijk werd toegepast.

Voor rapportage lijkt het voldoende om alleen perfluor-n-octaansulfonzuur (Cas. 1763-23-1) te bepalen (tabel 12) ongeacht de oorspronkelijke vorm (zuur of zout) waarin het PFOS werd toegepast, en zonder na te streven alle mogelijke vertakte congenen volledig uit te sluiten.

**Tabel 12. Voorgestelde lijst van te toetsen perfluorooctaansulfonzuur.**

| Aanduiding                  | Cas-nummer | Aquostandaard codering |
|-----------------------------|------------|------------------------|
| perfluor-n-octaansulfonzuur | 1763-23-1  | PFOS                   |

### 5. Hexabroomcyclododecaan (HBCDD)

Het in Bijlage I genoemde Cas. 25637-99-4 heeft betrekking op technische mengsels van hexabroomcyclododecaan [10, 11]. Afhankelijk van het uitgangspunt en de condities van het industriële productieproces zijn er meerdere technische mengsels met verschillende isomeren van 1,2,5,6,9,10hexabroomcyclododecaan (Cas. 3194-55-6). In theorie zijn er 16 diastereo-isomeren mogelijk. De meest dominante stereo-isomeren zijn  $\alpha$ -HBCDD (Cas. 13423750-6),  $\beta$ -HBCDD (Cas. 134237-51-7) en  $\gamma$ -HBCDD (Cas. 134237-52-8). De isomeren komen respectievelijk voor in de verhouding 10-13%, 1-12% en 75-89% voor wat betreft technische mengsels. Uiteindelijk bestaat elk van de 3 stereo isomeren uit 2 enantiomeren (+/-) [10].

**Tabel 13. Hexabroomcyclododecaan met stofgroepnummer 43 uit Bijlage I van Richtlijn 2013/39/EG**  
Voor extra informatie over deze stof wordt in de tabel verwezen naar voetnoot 11 waarin verschillende Cas-nummers voor HBCDD zijn opgenomen.

| Nummer | Cas-nummer | EU-nummer | Naam van de prioritaire stof   | Aangewezen als prioritaire gevaarlijke stof |
|--------|------------|-----------|--------------------------------|---|
| (43)   | n.v.t.     | n.v.t.    | Hexabroomcyclododecaan (HBCDD) | X <sup>(11)</sup>                           |

Voetnoot <sup>(11)</sup> Dit betreft 1,3,5,7,9,11-hexabroomcyclododecaan (Cas. 25637-99-4), 1,2,5,6,9,10-hexabroomcyclododecaan (Cas. 3194-55-6),  $\alpha$ hexabroomcyclododecaan (Cas. 134237-50-6),  $\beta$ -hexabroomcyclododecaan (Cas. 134237-51-7) en  $\gamma$ -hexabroomcyclododecaan (Cas. 134237-52-8).

De in voetnoot (11) beschreven vorm van Cas. 25637-99-4 (1,3,5,7,9,11-hexabroomcyclododecaan) is een foutieve aanduiding van het broomsubstitutiepatroon van het technisch mengsel waarmee dit Cas-nummer wordt bedoeld. De omschrijving van HBCDD in Bijlage II (tabel 14) geeft via de verwijzing naar bijlage x in Richtlijn 2000/60/EG geen duidelijkheid omdat deze bijlage x niet nader is ingevuld.

**Tabel 14. HBCDD uit Bijlage II van Richtlijn 2013/39/EG met Cas-nummer en milieukwaliteitsnormen (MKN, µg/l of voor biota µg/kg nat gewicht).**

| Nr.  | Naam van de stof               | Cas-nummer  | JG-MKN Landoppervlaktewateren | JG-MKN Andere oppervlaktewateren | MAC-MKN Landoppervlaktewateren | MAC-MKN Andere oppervlaktewateren | MKN Biota |
|------|--------------------------------|---|-------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|-----------|
| (43) | Hexabroomcyclododecaan (HBCDD) | Zie voetnoot 12 in bijlage X bij Richtlijn 2000/60/EG | 0,0016                        | 0,0008                           | 0,5                            | 0,05                              | 167       |

Analytisch is het mogelijk onderscheid te maken tussen de verschillende enantiomeren van de 3 meest dominante stereo isomeren ( $\alpha$ ,  $\beta$  en  $\gamma$ ) [12]. Dit is echter niet noodzakelijk omdat rapportage in de Richtlijn niet om deze differentiatie vraagt. Men zou dus kunnen volstaan met zich te beperken tot de meest dominante isomeren ( $\alpha$ ,  $\beta$  en  $\gamma$ ). Bij rapportage van de afzonderlijke 'dominante' isomeren heeft analyse via LC-MS de voorkeur omdat bij GCMS boven 170 °C thermische vervorming van de dia-stereo-isomeren optreedt [13, 14].

Het ILOW stelt voor om uitsluitend de som van de meest dominante stereo-isomeren van 1,2,5,6,9,10-hexabroomcyclododecaan (Cas. 3194-55-6) te rapporteren (tabel 15). Het gaat dan om de som van  $\alpha$ -HBCDD (Cas. 134237-50-6),  $\beta$ -HBCDD (Cas. 134237-51-7) en  $\gamma$ -HBCDD (Cas. 134237-52-8). Ingeval van separate analyse van deze drie stereo-isomeren is aanvullende specificatie per isomeer mogelijk maar niet noodzakelijk.

**Tabel 15. Voorgestelde lijst van te toetsen vorm van hexabroomcyclododecaan.**

| Aanduiding  | Cas-nummer  | Aquostandaard codering |
|---|-------------|------------------------|
| Som 1,2,5,6,9,10-hexabroomcyclododecaan (som $\alpha$ , $\beta$ -, $\gamma$ -HBCDD) | 3194-55-6   | n.v.t.                 |
| $\alpha$ -HBCDD   | 134237-50-6 | aHBCD                  |
| $\beta$ -HBCDD  | 134237-51-7 | bHBCD                  |
| $\gamma$ -HBCDD   | 134237-52-8 | cHBCD                  |



Samengevat komt het ILOW tot de volgende voorstellen (tabel 16):

**Tabel 16. ILOW-specificering van verbindingen die onder prioritaire stofgroepen vallen**  
**Het betreft de prioritaire stofgroepen 5, 24, 25, 35 en 43 uit Richtlijn 2013/39/EG.**

| Aanduiding  | Cas-nummer  | Aquo standaard | Congeneer |
|---|-------------|----------------|-----------|
| <i>Polybroomdifenylethers</i>                               |             |                |           |
| 2,4,4'-tribromodiphenyl ether                               | 41318-75-6  | PBDE28         | BDE-28    |
| 2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl ether                          | 5436-43-1   | PBDE47         | BDE-47    |
| 2,2',4,4',5-pentabromodiphenyl ether                        | 60348-60-9  | PBDE99         | BDE-99    |
| 2,2',4,4',6-pentabromodiphenyl ether                        | 189084-64-8 | PBDE100        | BDE-100   |
| 2,2',4,4',5,5'-hexabromodiphenyl ether                      | 68631-49-2  | PBDE153        | BDE-153   |
| 2,2',4,4',5,6'-hexabromodiphenyl ether                      | 207122-15-4 | PBDE154        | BDE-154   |
| <i>Nonylfenolen,</i>  |             |                |           |
| Som vertakte 4-nonylfenolen                                 | 84852-15-3  | s4C9yFol       |           |
| 4-n-nonylfenol (lineair)                                    | 104-40-5    | 4C9yFol        |           |
| <i>Octylfenolen</i>   |             |                |           |
| 4-tertiair-octylfenol                                       | 140-66-9    | 4ttC8yFol      |           |
| <i>Perfluorooctaansulfonzuur</i>                            |             |                |           |
| perfluor-n-octaansulfonzuur                                 | 1763-23-1   | PFOS           |           |
| <i>Hexabroomcyclododecaan</i>                               |             |                |           |
| Som   | 3194-55-6   | n.v.t.         |           |
| 1,2,5,6,9,10-hexabroomcyclododecaan<br>(som α- β- γ- HBCDD) |             |                |           |
| α-HBCDD   | 134237-50-6 | aHBCD          |           |
| β-HBCDD   | 134237-51-7 | bHBCD          |           |
| γ HBCDD   | 134237-52-8 | cHBCD          |           |

## Referenties

- 1) TOXICOLOGICAL PROFILE FOR POLYBROMINATED BIPHENYLS AND POLYBROMINATED DIPHENYL ETHERS. Agency for Toxic Substances and Disease Registry September 2004. [www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp68.pdf](http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp68.pdf)
- 2) EPA/635/R-07/005F. TOXICOLOGICAL REVIEW OF 2,2',4,4'-TETRABROMODIPHENYLETHER (BDE-47) (CAS No. 5436-43-1) In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS) June 2008 U.S. Environmental Protection Agency. [www.epa.gov/iris](http://www.epa.gov/iris)
- 3) EPA/635/R-07/006F. TOXICOLOGICAL REVIEW OF 2,2',4,4',5-PENTABROMODIPHENYL ETHER (BDE-99) (CAS No. 60348-60-9) In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS) June 2008. U.S. Environmental Protection

- Agency. [www.epa.gov/iris](http://www.epa.gov/iris)
- 4) EPA/635/R-07/007F. TOXICOLOGICAL REVIEW OF 2,2',4,4',5,5'-HEXABROMODIPHENYL ETHER (BDE-153) (CAS No. 68631-49-2) In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS) June 2008. [www.epa.gov/iris](http://www.epa.gov/iris)
  - 5) Aquo-parameterlijst-oppervlaktewater, versie 5.2.1, 4 juli 2014. <http://www.aquo.nl/> / <http://domeintabellen-idsw.rws.nl/>
  - 6) Nonylphenol (NP) and Nonylphenol Ethoxylates (NPEs) Action plan, RIN 2070-ZA09, US-EPA,
  - 7) Soares, A. et al., Nonylphenol in the environment: A critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in waste waters. Environmental International 34, 2008. 1033-1049.
  - 8) *Substances proposed for EQS derivation, Draft EQS at 18 August 2010.*
  - 9) Riddel, N. et al. Branched Perfluorooctane sulfonate isomer quantification and characterization in blood serum samples by HPLC/ESI-MS(/MS). Environ. Sci. technol. 2009, 43. 7902-7908.
  - 10) "Risk Assessment Report on Hexabromocyclododecane, CAS-No. 25637-99-4", Final draft May 2008, produced by the Swedish Chemicals Agency for the EU Risk Assessment, <http://echa.europa.eu/documents/10162/661bff17-dc0a-4475-9758-40bdd6198f82>
  - 11) Committee for Risk Assessment RAC Annex 1 Background Document to the Opinion proposing harmonised classification and labelling at Community level of Hexabromocyclododecane (HBCDD) ECHA/RAC/ CLH-O-0000001050-94-03/A1.
  - 12) Law et al., Hexabromocyclododecane. Challenges Scientists and regulators. American Chemical Society 2005. Environmental Science and technology, 281 A.
  - 13) Hexabromocyclododecane as a possible global POP TemaNord 2008:520 ©Nordic Council of Ministers, Copenhagen 2007 ISBN 978-92-893-1665-1.
  - 14) Methodeoptimalisatie en validatie van de analyse voor broomhoudende vlamvertragers in afvalwater met LCMS 2008.WIL06x Martijn Pijnappels / Ronald de Boer (Rijkswaterstaat analysevoorschrift).