

BTO 2017.203 | Maart 2017

BTO rapport

Non-target screening
van kwetsbare
winningen van Brabant
Water

BTO 2017.203

Non-target screening van kwetsbare winningen van Brabant Water

BTO | Maart 2017

Opdrachtnummer

401391

Projectmanager

S.A.E. Kools

Opdrachtgever

Brabant Water - Speerpuntonderzoek

Kwaliteitsborger(s)

W.P. de Voogt

Auteur(s)

J.A. van Leerdam, A.M.W.A. Toebak, M.M.E. van de Kooi en A. Kolkman

Verzonden aan

Brabant Water en Aqualab Zuid

Jaar van publicatie
2017

Meer informatie

Ing. Ton van Leerdam
T 31 30 606 9624
E ton.van.leerdam@kwrwater.nl

Keywords: massaspectrometrie,
non-target screening, kwetsbare
winningen

PO Box 1072
3430 BB Nieuwegein
The Netherlands

T +31 (0)30 60 69 511
F +31 (0)30 60 61 165
E info@kwrwater.nl
I www.kwrwater.nl

The logo for KWR (Watercycle Research Institute) features the letters 'KWR' in a bold, blue, sans-serif font. The 'K' and 'R' have a stylized, rounded appearance.

Watercycle
Research
Institute

BTO | Maart 2017 © KWR

Alle rechten voorbehouden.

Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen, of enig andere manier, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de uitgever.

Samenvatting

In november 2016 is door Brabant Water een bemonstering uitgevoerd van pompputten, (gemengde) ruwe grondwaters en het reine water van een 3-tal winningen van Brabant Water. Het betrof hier de locaties Bergen op Zoom, Gilze/Tilburg en Vessem/Welschap. Bij elke locatie zijn 5 monsters genomen in speciaal gereinigde flessen. Alle 15 monsters zijn geanalyseerd bij zowel Aqualab Zuid als KWR met een non-target chemische screening op basis van vloeistof chromatografie en hoge resolutie massaspectrometrie (LC-HRMS) waarbij elk laboratorium haar eigen analysemethode heeft gebruikt. Met deze non-target chemische screening worden naast bekende stoffen ook onbekende stoffen in beeld gebracht.

In de 15 onderzochte monsters zijn geen individuele stoffen aangetoond met een concentratie hoger dan 1,0 µg/L, de signaleringswaarde voor overige antropogene stoffen zoals genoemd in het Drinkwaterbesluit. Hierbij moet wel de kanttekening geplaatst worden dat voor onbekende stoffen die worden aangetoond geen responsfactor bekend is en dat concentraties worden uitgedrukt in interne standaard equivalenten. In theorie is het daarom mogelijk dat de concentratie van sommige van deze stoffen boven de 1 µg/L ligt. De hoogste concentratie wordt gemeten in Bergen op Zoom PP012A, hier is 2,6-dichloorbenzamide aangetoond (omzettingsproduct van het bestrijdingsmiddel dichlobenil) met een concentratie van 0,3 µg/L interne standaard equivalenten.

In eerste instantie is bij zowel Aqualab Zuid als KWR een rapportagegrens van 0,05 µg/L aangehouden. Omdat er bij deze rapportagegrens vrijwel geen stoffen werden aangetoond is de grens met een factor 5 verlaagd naar 0,01 µg/L. In totaal zijn er door de 2 laboratoria 19 verschillende stoffen aangetoond, in concentraties tussen de 0,01 en 0,3 µg/L interne standaard equivalenten. De gesommeerde concentraties in de monsters liggen tussen de <0,01 en 0,3 µg/L interne standaard equivalenten. Acht van deze stoffen konden geïdentificeerd worden als 2,6-dichloorbenzamide, bentazon, desfenylchloridazon en een homologe reeks van waarschijnlijk 5 polyethyleenglycolen.

De resultaten van Aqualab Zuid en KWR komen goed overeen en er zijn slechts kleine verschillen gevonden in aantal aangetoonde stoffen en gevonden concentratie. Dit heeft waarschijnlijk te maken met de verschillende analysecondities (door een voorbewerking zullen bij KWR zeer polaire stoffen niet worden aangetoond) en het gebruik van verschillende typen massaspectrometers bij de twee laboratoria. Hierbij moet opgemerkt worden dat de concentraties relatief laag zijn en veelal rond de aantoonbaarheidsgrens van de methode liggen waardoor snel verschillen op kunnen treden.

Concluderend kan gesteld worden dat de 15 onderzochte monsters relatief weinig organisch chemische stoffen bevatten en dat de concentratie van de individuele stoffen ruimschoots onder de norm voor antropogene stoffen ligt. Aanbevolen wordt om deze screening regelmatig te herhalen om mogelijke veranderingen in de waterkwaliteit van de winningen te volgen.

Inhoud

1	Inleiding	5
2	Opzet van het onderzoek	6
2.1	Monsters	6
2.2	Non-target screening bij Aqualab Zuid	7
2.3	Data interpretatie bij Aqualab Zuid	7
2.4	Non-target screening bij KWR	8
2.5	Data interpretatie bij KWR	8
3	Resultaten	10
3.1	Resultaten Aqualab Zuid	10
3.2	Resultaten KWR	10
3.3	Vergelijk data Aqualab Zuid en KWR	10
4	Conclusies en aanbevelingen	12
5	Literatuur referenties	13
Bijlage I	Lijst van KWR doelstoffen	
Bijlage II	Analyseresultaten Aqualab Zuid	
Bijlage III	Analyseresultaten KWR	
Bijlage IV	HPLC-UV chromatogrammen KWR screening	
Bijlage V	Gecombineerd overzicht van alle analyseresultaten	

1 Inleiding

Wereldwijd worden steeds meer stoffen geproduceerd. Een deel van die stoffen komt uiteindelijk in het milieu terecht (Schwarzenbach et al. 2006).

Het grondwater van kwetsbare winningen wordt bedreigd door een groot aantal antropogene stoffen, waaronder bestrijdingsmiddelen, geneesmiddelen, bestanddelen van brandstoffen, oplosmiddelen, etc. Een groot aantal van deze stoffen valt onder de reguliere monitoring en is onderdeel van de wettelijke parameters genoemd in het Drinkwaterbesluit.

Naast onderzoek van deze doelstoffen ('target compounds') wil Brabant Water ook inzicht hebben in overige antropogene stoffen die in het ruwe water van kwetsbare winningen aanwezig zijn. Een zo compleet mogelijke chemische screening is noodzakelijk om de verspreiding van de stoffen met de bijbehorende mogelijke risico's goed in te kunnen schatten. Met behulp van non-target screening met de combinatie van vloeistofchromatografie (LC) en hoge resolutie massaspectrometrie (MS) worden in één analysegang zowel bekende als onbekende stoffen in beeld gebracht. Deze methode is inmiddels ruim 10 jaar beschikbaar en wordt wereldwijd steeds meer toegepast (Hogenboom et al. 2009, ter Laak et al. 2012, Schwarzbauer et al. 2013, Leendert et al. 2015, Sjerps et al. 2015). In 2013 is een begin gemaakt met het harmoniseren van deze methode voor de drinkwaterlaboratoria in Nederland. Op dit moment wordt de kwaliteitsborging verder uitgewerkt in een gezamenlijk project van alle drinkwaterlaboratoria en Rijkswaterstaat (van Leerdam et al. 2015).

Onderzoek naar overige antropogene stoffen (zoals bestrijdingsmiddelen, geneesmiddelen en oplosmiddelen) wordt uitgevoerd voor het tijdig signaleren van verontreinigingen van drinkwaterbronnen. In het Drinkwaterbesluit wordt in de tabel met signaleringsparameters voor overige antropogene stoffen een maximum waarde van 1 µg/L per individuele stof vermeld. Bij overschrijding van deze waarde is er niet direct een risico voor de volksgezondheid, maar er dient dan verder onderzoek uitgevoerd te worden naar herkomst en betekenis van de aanwezigheid van de betreffende stof.

Doel van dit project is via kennisoverdracht van bij KWR opgedane ervaring ondersteuning aan Aqualab Zuid te bieden bij de verdere implementatie en uitvoering van de screening van overige antropogene stoffen in kwetsbare winningen van Brabant Water, waarbij een zo compleet mogelijk beeld van de (ontwikkeling van de) waterkwaliteit wordt verkregen.

2 Opzet van het onderzoek

2.1 Monsters

Op 23 en 24 november 2016 is door Brabant Water, samen met een monsternemer van KWR, een bemonstering uitgevoerd van pompputten, (gemengde) ruwe grondwaters en het reine water van een 3-tal winningen van Brabant Water. Het betrof hier de locaties Bergen op Zoom, Gilze/Tilburg en Vessem/Welschap. Bij elke locatie zijn 5 monsters genomen waarbij door Aqualab Zuid en KWR de 'eigen' monsterflessen zijn gebruikt. De monsterflessen van KWR zijn volgens een protocol gereinigd; AQZ heeft nieuwe flessen genomen en bij elke locatie is een aparte blanco geanalyseerd. De monsters zijn gescreend op de aanwezigheid van bekende en onbekende organische microverontreinigingen met een non-target screening met de combinatie van vloeistofchromatografie (LC) en hoge resolutie massaspectrometrie (MS) bij zowel KWR als Aqualab Zuid, waarbij elk laboratorium haar eigen analysemethode heeft gebruikt.

TABEL 1: GEHANTEERDE OMSCHRIJVING EN CODERING VAN DE WATERMONSTERS

Plaatsnaam	Locatie	KWR-code	Datum monsternamen
Bergen op Zoom	Gez. ruw ondiep	LMC-22590	23-11-2016
Bergen op Zoom	PP002A	LMC-22591	23-11-2016
Bergen op Zoom	PP008A	LMC-22592	23-11-2016
Bergen op Zoom	PP012A	LMC-22593	23-11-2016
Bergen op Zoom	Uitgaand rein water	LMC-22594	23-11-2016
Gilze	PP054	LMC-22595	23-11-2016
Gilze	PP055	LMC-22596	23-11-2016
Gilze	PP056	LMC-22597	23-11-2016
Tilburg	Ruw leiding I	LMC-22598	23-11-2016
Tilburg	Uitgaand rein water	LMC-22599	23-11-2016
Vessem	Gezamenlijk ruw I	LMC-22600	24-11-2016
Vessem	PP056	LMC-22601	24-11-2016
Vessem	PP059	LMC-22602	24-11-2016
Vessem	Uitgaand reinwater	LMC-22603	24-11-2016
Welschap#	PP004	LMC-22604	24-11-2016

diepe pomput die als een referentiemonster (nulsituatie) is meegenomen.

2.2 Non-target screening bij Aqualab Zuid

Van de watermonsters is (zonder filtratie en aanzuren) 25 ml overgebracht in een maatkolf van 25 ml. Hieraan is een mengsel van interne standaarden toegevoegd met een concentratie van 1 µg/L in water per interne standaard. Dit is overgebracht in een monsterflesje waaruit 250 µL is geïnjecteerd.

Alle stoffen worden gemeten met een Q-ToF hoge resolutie massaspectrometer (Impact II, Bruker) met een resolutie van 50.000 (FWHM) en accurate massameting met zowel positieve $[M+H]^+$ als negatieve ionen $[M-H]^-$ in de full scan modus (scangebied: 30-1000 Da). Met behulp van een interne massacalibratie wordt bij elk monster voor de massa-afwijking gecorrigeerd. De monsters zijn in triplo gemeten.

De gebruikte LC-kolom was een C₁₈ Analytical Acclaim RSLC 120 (Dionex) met een C18 Acquity UPLC BEH voorkolom (Waters). De LC-gradiënt is weergegeven in Tabel 2.

TABEL 2: LC GRADIËNT VAN BIJ AQUALAB ZUID GEHANTEERDE SCHEIDINGSMETHODE

Tijd (min)	Flow (ml/min)	% A	% B
initial	0,20	99	1
0.1	0,20	99	1
1	0,20		
3		61	39
14	0,4	0,1	99,9
16	0,48	0,1	99,9
17	0,48	0,1	99,9
17.1	0,48	99	1
20	0,48	99	1
20.1	0,2	99	1
21	0,2	99	1

A: methanol/water (10:90) + 5 mM ammonium formaat + 0,01% mierenzuur (positieve ionen) en methanol/water (10:90) + 5 mM ammonium acetaat (negatieve ionen).

B: methanol + 5 mM ammonium formaat + 0,01% mierenzuur (positieve ionen) en methanol + 5 mM ammonium acetaat (negatieve ionen)

De concentratie van de aangetoonde stoffen is berekend ten opzichte van de interne standaardstoffen atrazine-d₅ (positieve ionisatie modus) of bentazon-d₆ (negatieve ionisatie modus).

2.3 Data interpretatie bij Aqualab Zuid

De watermonsters zijn gescreend op de aanwezigheid van onbekende stoffen. Deze screening richt zich op onbekende stoffen die (boven een vastgestelde grenswaarde) wèl in de monsters worden aangetoond maar niet in de blanco-analyse van ultra puur water. Er is zoveel mogelijk gebruik gemaakt van een blanco fles uit dezelfde batch als waarin de monsters zijn genomen. De piekrespons in het monster moet hierbij minimaal 10 x groter zijn dan de piekrespons in de blanco. Er is steeds één monster uitgewerkt; de gevonden onbekende componenten zijn bekeken in de andere twee metingen. Niet bevestigde componenten (stoffen zijn niet aanwezig in alledrie de metingen) zijn niet gerapporteerd.

Bij het ophelderen van de identiteit van een onbekende stof met behulp van UPLC-QTOF wordt voor het bepalen van mogelijke bruto formules in eerste instantie uitgegaan van een

stof die de volgende elementen kan bevatten: koolstof, waterstof, stikstof, zuurstof, zwavel, fosfor, jood en fluor. Op basis van het massaspectrum kan de aan- of afwezigheid van de elementen chloor en broom veelal worden vastgesteld aan de hand van het kenmerkende (isotoop)patroon voor deze elementen. De verhouding van $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ wordt handmatig gecheckt. De software houdt ook rekening met isotooppatronen. Op basis van de bovenstaande voorwaarden en een maximale relatieve massa-afwijking van 2 parts per million (ppm) kan de meest waarschijnlijke bruto formule van de onbekende stof worden afgeleid. In sommige gevallen is het nodig om een massa-afwijking van maximaal 5 ppm toe te staan.

Naast dit kwalitatief LC-MS onderzoek is op basis van de accurate massa tevens specifiek onderzoek naar circa 2100 doelstoffen uitgevoerd. Het betreft 1120 geneesmiddelen en 700 bestrijdingsmiddelen die alleen ioniseren in de positieve ionisatie modus en 315 geneesmiddelen en bestrijdingsmiddelen die alleen ioniseren in de negatieve ionisatie modus. Aangezien een deel van de componenten in meerdere bibliotheken voorkomen zal het totaal rond de 2100 stoffen liggen. In de tabel met gecombineerde resultaten (Bijlage V) zijn deze stoffen apart aangegeven met '*'.

2.4 Non-target screening bij KWR

De monsters zijn opgewerkt en gemeten volgens huisvoorschrift LOA-600. Hierbij wordt 1 liter watermonster off-line geïsoleerd met behulp van vaste-fase-extractie over OASIS-HLB materiaal bij een pH van 2,3. Aan het watermonster worden voorafgaand aan de vaste-fase-extractie de interne standaardstoffen fenuron, chlooroxuron en neburon toegevoegd in een concentratie van 1,0 µg/L. De elutie wordt uitgevoerd met acetonitril. Het eluaat wordt ingedampd tot 250 µL acetonitril en gemengd met 750 µL ultra-zuiver water waaraan de interne standaard stoffen benzotriazol-d₄, atrazine-d₅ en bentazon-d₆ zijn toegevoegd. Na het verdunnen is de concentratie van deze interne standaarden 0,5 mg/L wat overeenkomt met 0,5 µg/L in het watermonster.

Van het verkregen extract wordt 10 µL geïnjecteerd op een HPLC-kolom. De HPLC scheiding is uitgevoerd met een Xbridge C₁₈ kolom, (150 x 2.1 mm, 3,5 µm deeltjes). Vóór de analytische kolom was een Phenomenex Security Guard kolom geïnstalleerd (C₁₈, 4x2 mm). De gebruikte loopvloeistoffen waren ultra-zuiver-water met 0,05 % mierenzuur (A) en acetonitril met 0,05% mierenzuur (B). Het LC gradiënt ging van 0 tot 47 min lineair van 0% B naar 95% B, blijf dan 5 min constant op 95% B. De totale lengte van de LC-run is 52 minuten.

De met vloeistofchromatografie gescheiden componenten worden met het eluens eerst door een UV-diode array detector geleid en daarna in de met een Heated Electrospray Ionisatie Interface (HESI) uitgeruste massaspectrometer (Orbitrap van Thermo Scientific) geleid. Alle stoffen worden gemeten met een accurate massameting met zowel positieve als negatieve ionen in de full scan modus (scangebied: 50-1300 Da). De resolutie van de massaspectrometer was ingesteld op 60.000 (FWHM). De concentratie van de aanwezige componenten wordt berekend opzichte van de interne standaarden, atrazine-d₅ (positieve modus) en/of bentazon-d₆ (negatieve modus).

Voor de bepaling van de blanco componenten is ultra puur water, afkomstig uit een monsterfles geanalyseerd volgens dezelfde procedure als het watermonster. Ook is een monster bestaande uit 54 doelstoffen opgelost in drinkwater geanalyseerd. In Bijlage I is deze stoffenlijst opgenomen.

2.5 Data interpretatie bij KWR

De watermonsters zijn gescreend op de aanwezigheid van onbekende stoffen. Deze screening richt zich op onbekende stoffen die (boven een vastgestelde grenswaarde) wél in

de monsters worden aangetoond maar niet in de blanco-analyse van ultra puur water. De respons in het monster moet hierbij minimaal 10 x groter zijn dan de respons in de blanco.

De grenswaarde van de onbekende stoffen komt overeen met een geschatte aantoonbaarheidsgrens van 0,01 µg/L, wanneer we aannemen dat de te kwantificeren stof een ongeveer gelijke responsfactor heeft ten opzichte van de referentiestof. Vanwege de complexiteit van de meetgegevens wordt bij de screening gebruik gemaakt van het softwareprogramma Sieve.

Bij het ophelderen van de identiteit van een onbekende stof met behulp van LC-Orbitrap-MS wordt voor het bepalen van mogelijke bruto formules in eerste instantie uitgegaan van een stof die de volgende elementen kan bevatten: koolstof, waterstof, stikstof, zuurstof, fosfor en fluor. Op basis van het massaspectrum kan de aan- of afwezigheid van de elementen chloor, broom, zwavel en silicium veelal worden vastgesteld aan de hand van het kenmerkende (isotoop)patroon voor deze elementen. Ook het aantal koolstofatomen in het molecuul kan op basis van de verhouding $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ nauwkeurig worden vastgesteld. Op basis van de bovenstaande voorwaarden en een maximale relatieve massa-afwijking van 5 ppm (zoals gespecificeerd door de leverancier van de LTQ Orbitrap MS) kan de meest waarschijnlijke bruto formule van de onbekende stof worden afgeleid. Voor het ophelderen van de identiteit is ook gezocht in een eigengemaakte bibliotheek.

De KWR rapportagegrens hangt af van de hoeveelheid aangetroffen stoffen, voor vergelijkbare screenings onderzoeken werd meestal 0,05 µg/L aangehouden. Omdat er bij deze rapportagegrens vrijwel geen stoffen werden aangetoond in het huidige onderzoek, is de grens met een factor 5 verlaagd naar 0,01 µg/L.

Naast dit kwalitatief LC-MS onderzoek is tevens kwantitatief onderzoek naar 54 doelstoffen uitgevoerd (voor het totale overzicht van deze stoffen, zie Bijlage I). Deze stoffen zijn gekwantificeerd op basis van een additie aan drinkwater. In de tabel met gecombineerde resultaten (Bijlage V) is dit apart aangegeven met ‘***’. De concentratieberekening is gebaseerd op één additie (éénpunts calibratie). Hierbij wordt geen rekening gehouden met het mogelijke matrixeffect (signaalonderdrukking of -versterking) van de aangeboden monsters. Hierdoor zal de onzekerheid in de berekende concentratie groter zijn dan bij een meerpunts calibratie waarbij rekening gehouden wordt met de matrix.

Concentratie berekening van onbekende stoffen

Bij massaspectrometrie heeft elke stof een andere meetgevoeligheid. Bij onbekende stoffen kan geen concentratie berekening ten opzichte van de zuivere stof worden uitgevoerd, daarom wordt de concentratie uitgedrukt in equivalenten van een referentiestof. Tenzij anders vermeld is dit van toepassing op alle opgegeven concentraties in dit rapport. De opgegeven concentraties zijn indicatief en wijken af van de werkelijke concentraties (Van Leerdam et al. 2017). De op deze manier berekende concentratie van één bepaalde stof in verschillende monsters met dezelfde matrix zijn onderling goed vergelijkbaar.

3 Resultaten

3.1 Resultaten Aqualab Zuid

In bijlage II zijn de analyseresultaten van Aqualab Zuid opgenomen. De full scan chromatogrammen worden niet getoond omdat dit geen informatie toevoegt.

De gemeten concentraties liggen tussen de 0,01 en 0,26 µg/L interne standaard equivalenten (IS eq.). Het totaal aantal stoffen dat is aangetroffen ligt tussen de 0 en 5 stuks per monsterpunt.

3.2 Resultaten KWR

In Bijlage III zijn de analyseresultaten van KWR vermeld.

De gemeten concentraties van aangetroffen stoffen liggen tussen de 0,01 en 0,07 µg/L IS eq. Het totaal aantal stoffen dat is aangetroffen ligt tussen de 0 en 7 stuks per monsterpunt.

In Bijlage IV zijn de HPLC-UV chromatogrammen opgenomen. Deze analyse is on-line met de LC-HRMS analyse uitgevoerd. Deze chromatogrammen geven informatie over aanwezige stoffen die UV-licht absorberen en zijn binnen het kader van dit onderzoek niet verder uitgewerkt.

3.3 Vergelijk data Aqualab Zuid en KWR

In Bijlage V zijn de resultaten van Aqualab Zuid en KWR gecombineerd, per stof staan de gemeten concentraties door Aqualab Zuid en KWR steeds onder elkaar. Als een stof (accurate massa) door Aqualab Zuid is aangetoond, en deze niet werd gerapporteerd door KWR, is door KWR specifiek gezocht op deze accurate massa. Als deze massa ook dan niet is aangetoond, staat dit in de tabel aangegeven met een '-'. Ook voor de resultaten van KWR is dit op dezelfde manier gedaan.

Het verkregen beeld van de waterkwaliteit op basis van de resultaten van Aqualab Zuid en KWR komt goed overeen, er zijn geen stoffen aangetoond met een concentratie boven de 1,0 µg/L en slechts 1 stof met een concentratie tussen de 0,1 en 1,0 µg/L (BAM).

In het concentratiegebied onder de 0,1 µg/L zijn er slechts geringe verschillen in aantal aangetoonde stoffen en gevonden concentraties. Dit heeft waarschijnlijk te maken met de verschillende analysecondities (door een voorbewerking zullen bij KWR zeer polaire stoffen niet worden aangetoond) en het gebruik van verschillende typen massaspectrometers bij de twee laboratoria. Hierbij moet opgemerkt worden dat de concentraties relatief laag zijn en veelal rond de aantoonbaarheidsgrens van de methode liggen waardoor snel verschillen op kunnen treden.

In totaal zijn er door de laboratoria van Aqualab Zuid en KWR 19 verschillende stoffen aangetoond, in concentraties tussen de 0,01 en 0,3 µg/L IS eq. equivalenten. De gesommeerde concentraties in de monsters liggen tussen de <0,01 en 0,3 µg/L IS eq. Acht van deze stoffen konden met behulp van de KWR en Aqualab Zuid stoffenbibliotheek geïdentificeerd worden als 2,6-dichloorbenzamide (BAM), desfenylchloridazon en een homologe reeks van waarschijnlijk 5 polyethyleenglycolen.

In de 15 onderzochte monsters zijn geen individuele stoffen aangetoond met een concentratie hoger dan 1,0 µg/L, de signaleringswaarde voor overige antropogene stoffen. De hoogste concentratie wordt gemeten in Bergen op Zoom PP012A, hier is 2,6-dichloorbenzamide aangetoond (omzettingsproduct van het bestrijdingsmiddel dichlobenil) met een concentratie van 0,3 µg/L.

In Tabel 3 staan het aantal stoffen (som van stoffen door Aqualab Zuid en KWR aangetoond) en gesommeerde concentratie weergegeven.

TABEL 3: AANTAL EN SOMCONCENTRATIE AANGETOONDE STOFFEN IN DE 15 MONSTERS

Plaatsnaam	Locatie	Totaal aantal aangetroffen stoffen*	Gesommeerde concentratie (µg/L IS eq.)
Bergen op Zoom	Gez. ruw ondiep	2	0,2
Bergen op Zoom	PP002A	2	<0,1
Bergen op Zoom	PP008A	1	<0,1
Bergen op Zoom	PP012A	1	0,3
Bergen op Zoom	Uitgaand rein water	5	0,2
Gilze	PP054	1	<0,1
Gilze	PP055	2	<0,1
Gilze	PP056	1	<0,1
Tilburg	Ruw leiding I	7	0,2
Tilburg	Uitgaand rein water	3	<0,1
Vessem	Gezamenlijk ruw I	6	<0,1
Vessem	PP056	3	<0,1
Vessem	PP059	4	<0,1
Vessem	Uitgaand rein water	5	<0,1
Welschap	PP004	0	<0,1

*som van het aantal aangetoonde stoffen door Aqualab Zuid en KWR

Hoewel de concentraties laag zijn is het opmerkelijk dat het aantal stoffen in het uitgaande reine water van Bergen op Zoom groter is dan in het gezamenlijk ruwe water. Een duidelijke reden hiervoor is niet gevonden.

In het ruwe water van Tilburg is door KWR een (homologe) reeks van waarschijnlijk 5 polyethyleenglycolen (tetra-octa) aangetoond, identificatie met zuivere stoffen is niet uitgevoerd. De concentraties van de individuele stoffen is lager dan 0,1 µg/L. Aqualab Zuid heeft deze stoffen niet gerapporteerd omdat de polyethyleenglycolen in alle door Aqualab Zuid gemeten blanco's voorkwamen.

De data-handling en het omgaan met de blanco is een belangrijk onderdeel van de LC-HRMS methode waarbij een groot scala aan chemische stoffen in beeld wordt gebracht. Tijdens dit onderzoek zijn stappen gezet in het verder optimaliseren van de werkwijze bij Aqualab Zuid.

4 Conclusies en aanbevelingen

Bij de screening van 15 monsters van Brabant Water door Aqualab Zuid en KWR worden geen stoffen aangetoond boven de signaleringswaarde van 1,0 µg/L voor antropogene stoffen zoals genoemd in het Drinkwaterbesluit. De concentraties van de in totaal 19 aangetoonde stoffen ligt voor het grootste deel van de stoffen lager dan 0,1 µg/L. De identiteit kon voor een deel van de stoffen worden vastgesteld. Zo zijn 2,6-dichloorbenzamide (metabool van het bestrijdingsmiddel dichlobenil) en een homologe reeks van polyethyleenglycolen aangetoond. De resultaten van Aqualab Zuid en KWR geven een vergelijkbaar beeld van de waterkwaliteit van de onderzochte monsters. Door dit gezamenlijke onderzoek is de aanwezige kennis bij KWR over non-target screening met LC-HRMS verder geïmplementeerd bij Aqualab Zuid.

Om de kwaliteit van de LC-HRMS screening te kunnen monitoren is deelname aan een ringonderzoek voor non-target screening nuttig. In 2017 zal een groot opgezet ringonderzoek voor LC-HRMS screening in BTO-verband worden georganiseerd. Het is de bedoeling om dit de komende jaren te continueren.

Deze eerste 'non-target' screening van 3 kwetsbare winningen kan gezien worden als een nulmeting. Bij regelmatige herhaling van deze screening (bijvoorbeeld om de 3 jaar) kunnen veranderingen in de waterkwaliteit in beeld worden gebracht. Hierbij kunnen ook specifieke doelstoffen worden meegenomen. Ook verdient het aanbeveling om andere winningen hierbij te betrekken zodat een breder beeld wordt verkregen van de kwaliteit van de diverse winningen van Brabant Water.

5 Literatuur referenties

Hogenboom, A.C.; Van Leerdam, J.A.; De Voogt, P. (2009). Accurate mass screening and identification of emerging contaminants in environmental samples by liquid chromatography-LTQ FT Orbitrap mass spectrometry. *J. Chrom. A* 2009, 1216, 510-519.

Ton van Leerdam (KWR), Bernard Bajema (Vitens), Ronny Bosch (Vitens), Erik Emke (KWR), Herman Gerdes (WLN), Bendert de Graaf (Vitens), Jan van der Kooi (WLN), Leo Puijker (KWR), Dennis Vughs (KWR). Implementatie van LC-MS screeningstechnieken voor monitoring waterkwaliteit. BTO 2015.213(s)

Ton van Leerdam (KWR), Bernard Bajema (Vitens), Bendert de Graaf (Vitens), Jan van der Kooi (WLN) en Leo Puijker (KWR). Brede chemische screening voor het monitoren van de waterkwaliteit. H2O online oktober 2015

J.A. van Leerdam, B.L. Bajema (Vitens), R.M.A. Sjerps, B.A. Wols, P.S. Bäuerlein, T.L. ter Laak, M.M.E. van der Kooi en E. Emke, Exploring the boundaries of non-target screening with Liquid Chromatography coupled to ESI-MS. BTO 2017.011

Laak, T.L. Ter; Puijker, L.M.; van Leerdam, J. A.; Raat, K. J.; Kolkman, A.; de Voogt, P.; van Wezel, A. P. (2012). Broad target chemical screening approach used as tool for rapid assessment of groundwater quality. *Sci. Tot. Environ.* 2012, 427-428, 308-313.

Leendert, V., Van Langenhove, H., & Demeestere, K. (2015). Trends in liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry for multi-residue analysis of organic micropollutants in aquatic environments. *Trends in Analytical Chemistry*, 67, 192-208.

Schwarzbauer, J., & Ricking, M. (2010). Non-target screening analysis of river water as compound-related base for monitoring measures. *Environmental Science and Pollution Research*, 17(4), 934-947.

Schwarzenbach, R.P.; Escher, B.I.; Fenner, K.; Hofstetter, T.B. Johnson, C.A.; von Gunten, U.; Wehrli, B. (2006). The challenge of micropollutants in aquatic systems. *Science*, 313, (5790), 1072-1077.

Rosa Sjerps, Dennis Vughs, Ton van Leerdam, Thomas ter Laak en Annemarie van Wezel, 'Suspect screening' voor datagestuurde prioritering van stoffen in (bronnen van) drinkwater. H2O, 2015

Bijlage I Lijst van KWR doelstoffen

stofnaam	CAS-nummer
1-(3,4-dichloorfenyl)-3-methylureum	3567-62-2
1-(3,4-dichloorfenyl)ureum (omzettingsproduct van diuron)	2327-02-8
2,4,6-trichloorfenol	88-06-2
2,4-dichlooraniline	554-00-7
2,4-dichloorfenol	120-83-2
2,4-dichloorfenoxyzijnzuur (2,4-D)	94-75-7
2,4-dinitrofenol	51-28-5
2,6-dichloorbenzamide (BAM)	2008-58-4
2-aminoacetofenon	551-93-9
2-methyl-4-chloor-fenoxyzijnzuur (MCPA)	94-74-6
2-methyl-4,6-dinitrofenol (DNOC)	534-52-1
atrazin	1912-24-9
bentazon	25057-89-0
bezafibraat	41859-67-0
bromacil	314-40-9
caffeïne	58-08-2
carbamazepin	298-46-4
carbendazim	10605-21-7
chloorpyrifos	2921-88-2
chloridazon	1698-60-8
chloortoluron	15545-48-9
desethylatrazin	6190-65-4
desisopropylatrazin	1007-28-9
dichlorprop (2,4-DP)	120-36-5
diclofenac	15307-86-5
dimethenamide-P	87674-68-8
dimethonaat	60-51-5
dimethomorf	110488-70-5
diuron	330-54-1
fenazon	60-80-0
isoproturon	34123-59-6
linuron	330-55-2
mecoprop (MCP)	7085-19-0
metazachloor	67129-08-2
metobromuron	3060-89-7
metolachloor	51218-45-2
metoprolol	37350-58-6
metoxuron	19937-59-8
metribuzin	21087-64-9
monuron	150-68-5
nicosulfuron	111991-09-4

N,N-diethyl-3-methylbenzamide (DEET)	134-62-3
pentoxifylline	6493-05-6
pirimicarb	23103-98-2
simazin	122-34-9
sulfadimidine	57-68-1
sulfamethoxazool	723-46-6
terbutylazin	5915-41-3
tetraglyme	70992-84-6
tributylfosfaat	126-73-8
tri(2-chloorethyl)fosfaat (TCEP)	115-96-8
triethylfosfaat	78-40-0
trifenyfosfineoxide (TPPO)	791-28-6
tris-(2-chloor-isopropyl)-fosfaat	13674-84-5

Bijlage II Analyseresultaten Aqualab Zuid

Stofnaam	CAS-nummer	gemeten massa	meest waarschijnlijke brutoformule	ionisatie modus	RT (min)	Bergen op Zoom gez. ruw ondiep	Bergen op Zoom PP002A	Bergen op Zoom PP008A	Bergen op Zoom PP012A	Bergen op Zoom uitgaand rein water
?		150.1129	C6H15NO3?	+	2.7					0.04
?		102.128	C6H15N?	+	2.9	0.08				
2,6-dichloorbenzamide (BAM)	2008-58-4	189.9822	C7H5Cl2NO	+	5.7	0.08/0.10*	0.01/0.03*	-	0.26/0.26*	-/0.02*
?		318.3007	C18H39NO3	+	11.3					0.085
?		244.2637	C15H33NO	+	11.9		0.033			
?		288.29	C17H37NO2?	+	12.0					0.058
?		688.4925	C39H62N9P?	+	17.1					0.019
Aangetoonde stoffen in monsters Bergen op Zoom op volgorde van LC-retentietijd										
Aantoonbaarheidsgrens 0,01 µg/l interne standaard equivalenten										
* concentratie in µg/l interne standaard equivalenten gemeten bij specifieke stof analyse										
** concentratie in µg/l t.o.v. referentiestof, gemeten bij specifieke stof analyse										

Stofnaam	CAS-nummer	gemeten massa	meest waarschijnlijke brutoformule	ionisatie modus	RT (min)	Gilze PP 054	Gilze PP 055	Gilze PP 056	Tilburg ruw leiding I	Tilburg uitgaand rein water
2,6-dichloorbenzamide (BAM)	2008-58-4	189.9821	C7H5Cl2NO	+	5.7	0.02/0.03*				
Aangetoonde stoffen in monsters Gilze en Tilburg op volgorde van LC-retentietijd										
Aantoonbaarheidsgrens 0,01 µg/l interne standaard equivalenten										
* concentratie in µg/l interne standaard equivalenten gemeten bij specifieke stof analyse										
** concentratie in µg/l t.o.v. referentiestof, gemeten bij specifieke stof analyse										

Stofnaam	CAS-nummer	gemeten massa	meest waarschijnlijke brutoformule	ionisatie modus	RT (min)	Vessem gezamenlijk ruw I	Vessem PP056	Vessem PP059	Vessem Uitgaand reinwater	Welschap PP004
desfenyl-chloridazon	6339-19-1	146.0119	C ₄ H ₄ ClN ₃ O	+	3.51	-/0.01*	-/0.02*	-/0.02*	-/0.01*	
2,6-dichloorbenzamide (BAM)	2008-58-4	189.9819	C ₇ H ₅ Cl ₂ N ₂ O	+	5.7	-/0.02*	-/0.02*		-/0.01*	
bentazon	25057-89-0	239.0495	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₃ S	-	5.72	-/0.01*		-/0.02*	-/0.01*	
Aangetoonde stoffen in monsters Vessem en Welschap op volgorde van LC-retentietijd										
Aantoonbaarheidsgrens 0,01 µg/l interne standaard equivalenten										
* concentratie in µg/l interne standaard equivalenten gemeten bij specifieke stof analyse										
** concentratie in µg/l t.o.v. referentiestof, gemeten bij specifieke stof analyse										

Bijlage III Analyseresultaten KWR

Stofnaam	CAS	Meest waarschijnlijke brutoformule	pos/neg	Gemeten massa	Rt (min)	Kreti	Bergen op Zoom gez. ruw ondiep	Bergen op Zoom PP002A	Bergen op Zoom PP008A	Bergen op Zoom PP012A	Bergen op Zoom uitgaand rein water
							LMC-22590	LMC-22591	LMC-22592	LMC-22593	LMC-22594
							grondwater	grondwater	grondwater	grondwater	grondwater
							Datum monstername: 23 november 2016, analysedatum: 5 t/m 7 december 2016				
							Concentraties in µg/L equivalenten				
2,6-dichloorbenzamide	2008-58-4	C7H5Cl2NO	+	189.9819	6.90	18.96	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.01	< 0.01

Opmerkingen:

2,6-dichloorbenzamide werd ook aangetoond met de target-methode, de concentraties zijn dan echter ca. een factor 35 hoger.

In de monsters wordt dan resp. 0.12; 0.04; < 0.01; 0.37 en 0.03 µg/L aangetoond (geen bevestiging met ms2 mogelijk)

Stofnaam	CAS-nr	Meest waarschijnlijke brutoformule	pos/neg	gemeten massa	Rt (min)	Kreti	Gilze PP054	Gilze PP055	Gilze PP056	Tilburg ruw leiding I	Tilburg uitgaand rein water
							LMC-22595	LMC-22596	LMC-22597	LMC-22598	LMC-22599
							grondwater	grondwater	grondwater	grondwater	grondwater
							Datum monsternamen: 23 november 2016, analysedatum: 5 t/m 7 december 2016				
							Concentraties in µg/L equivalenten				
NO-verbindingen											
onbekende NO-verbinding		C12H27O3N	+	234.2061	12.31	26.44	< 0.01	0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
aromatische NO-verbinding		C17H34O2N6	+	355.2809	33.02	55.08	< 0.01	< 0.01	0.01	< 0.01	< 0.01
Zuurstofverbindingen											
Alifatische zuurstofverbinding, waarschijnlijk pentaethyleenglycol		C10H22O6	+	239.1485	4.10	15.09	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.03	0.01
mogelijk hexaethyleenglycol	2615-15-8	C12H26O7	+	283.1747	4.90	16.20	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.01	< 0.01
onbekende zuurstofverbinding		C20H34O8	+	403.2318	31.79	53.38	< 0.01	0.02	< 0.01	0.02	0.02
onbekende zuurstofverbinding		C8H18O5	+	195.1224	3.11	13.72	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.01	< 0.01
onbekende zuurstofverbinding		C14H30O8	+	327.20077	5.57	17.12	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.02	0.01
onbekende zuurstofverbinding		C16H34O9	+	371.2267	6.15	17.93	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.01	< 0.01
Zwavelverbindingen											
onbekende zwavelverbinding		C20H38O7S	-	421.2262	29.48	50.19	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.07	< 0.01

Opmerkingen:

In monster Gilze PP53 wordt met de target methode ca. 0.03 µg/L 2,6-dichloorbenzamide aangetoond (geen bevestiging met ms2 mogelijk)

Stofnaam	CAS	Meest waarschijnlijke brutoformule	pos/neg	gemeten massa	Rt (min)	Kreti	Vessem gezamenlijk ruw I	Vessem PP056	Vessem PP059	Vessem Uitgaand reinwater	Welschap PP004
							LMC-22600	LMC-22601	LMC-22602	LMC-22603	LMC-22604
							grondwater	grondwater	grondwater	grondwater	grondwater
							Datum monsternamen: 23 november 2016, analysedatum: 5 t/m 7 december 2016				
Concentraties in µg/L equivalenten											
NO-verbindingen											
onbekende NO-verbinding		C12H27O3N	+	234.2058	12.3	26.43	< 0.01	0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Zuurstofverbindingen											
mogelijk hexaethyleenglycol	2615-15-8	C12H26O7	+	283.1744	4.9	16.20	0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
aromatische zuurstof verbinding		C18H24O5	+	321.1691	14.51	29.49	0.01	< 0.01	0.02	< 0.01	< 0.01
onbekende zuurstofverbinding		C20H34O8	+	403.2322	31.8	53.40	0.01	< 0.01	0.01	0.01	< 0.01
Bestrijdingsmiddelen											
bentazon	25057-89-0	C10H12N2O3S	-	239.0495	16.18	31.80	0.01	< 0.01	0.02	0.02	< 0.01

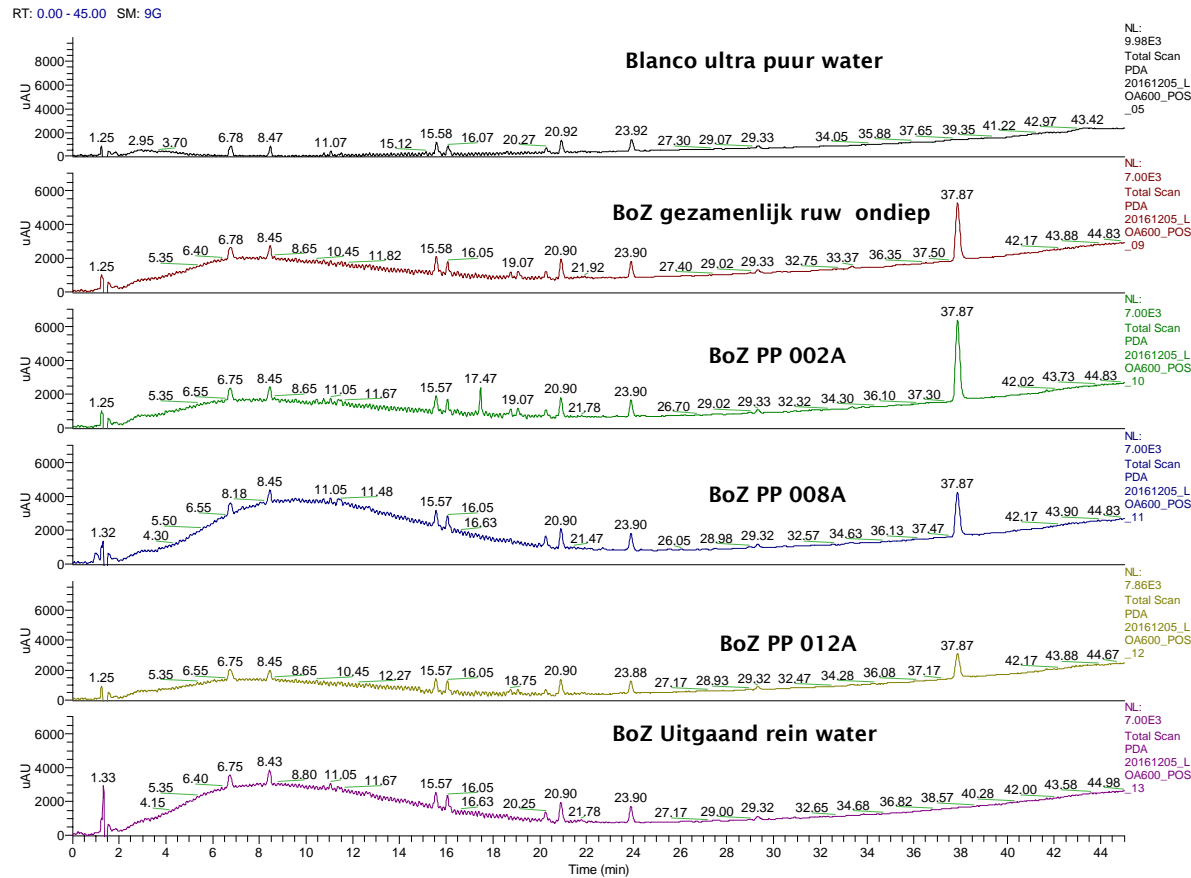
Opmerkingen :

Bentazon werd ook aangetoond met de target-methode, de concentraties zijn dan vergelijkbaar

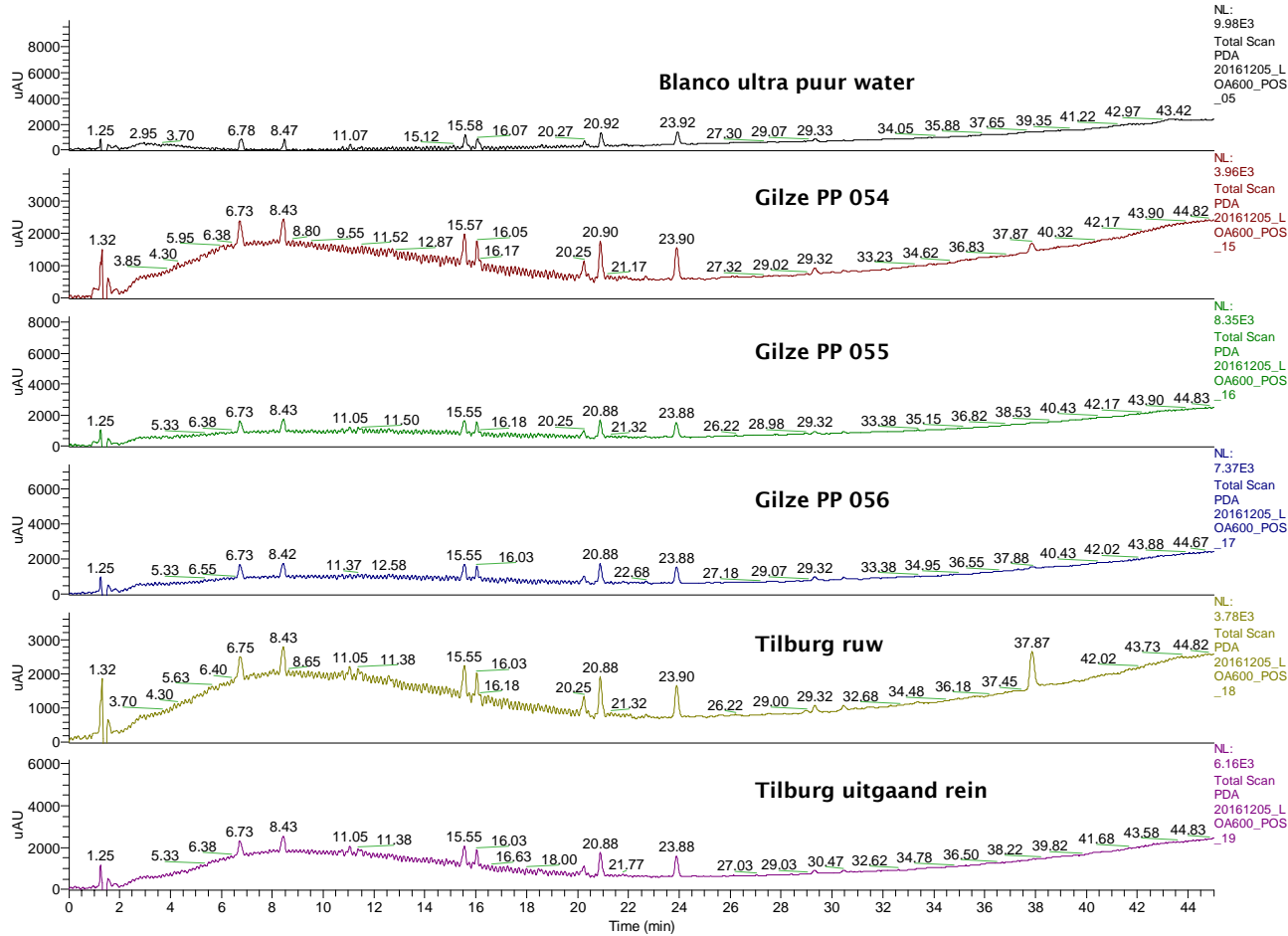
MCPD werd ook aangetoond met de target-methode in de monsters gezamenlijk ruw en PP59 op een niveau van ca. 0.01 µg/L

In monster gezamenlijk ruw, PP56 en Uitgaand reinwater wordt met de target methode resp. ca. 0.01; 0.02 en 0.01 µg/L 2,6-dichloorbenzamide aangetoond (geen bevestiging met ms2 mogelijk)

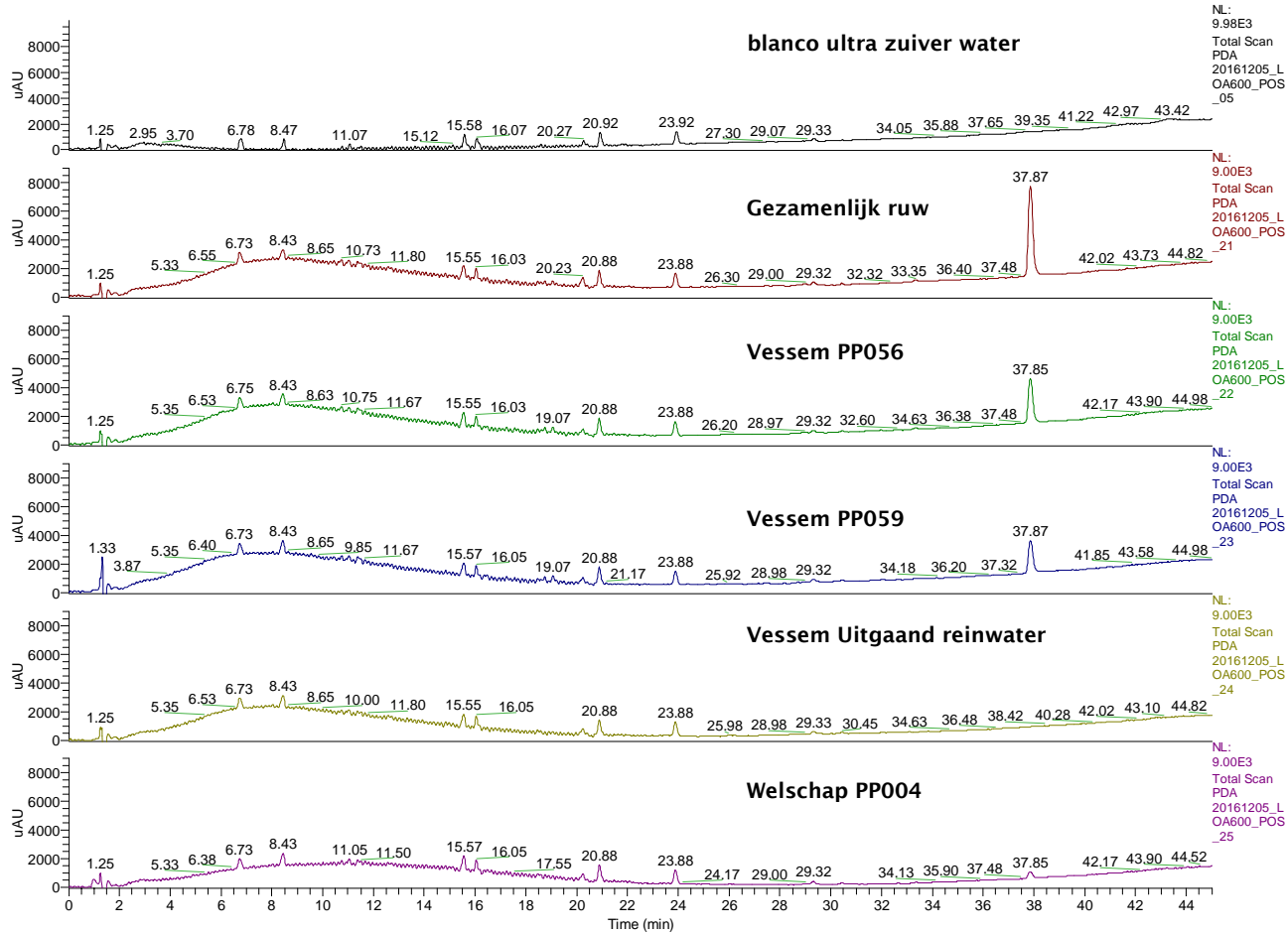
Bijlage IV HPLC-UV chromatogrammen KWR screening



RT: 0.00 - 45.00 SM: 9G



RT: 0.00 - 45.00 SM: 9G



Bijlage V Gecombineerd overzicht van alle analyseresultaten

Stofnaam	CAS-nummer	gemeten massa	meest waarschijnlijke brutoformule	ionisatie modus	RT (min)	Bergen op Zoom gez. ruw ondiep	Bergen op Zoom PP002A	Bergen op Zoom PP008A	Bergen op Zoom PP012A	Bergen op Zoom uitgaand rein water	laboratorium
?		150.1129	C6H15NO3?	+	2.7					0.04	AQZ
										-	KWR
?		102.128	C6H15N?	+	2.9	0.08					AQZ
						-					KWR
2,6-dichloorbenzamide (BAM)	2008-58-4	189.9822	C7H5Cl2NO	+	5.7	0.08/0.10*	0.01/0.03*	-	0.26/0.26*	-/0.02*	AQZ
2,6-dichloorbenzamide (BAM)	2008-58-4	189.9819	C7H5Cl2NO	+	6.9	-/0.12**	-/0.04**	-/0.01**	0.01/0.37**	-/0.03**	KWR
?		318.3007	C18H39NO3	+	11.3					0.085	AQZ
										-	KWR
?		244.2637	C15H33NO	+	11.9		0.033				AQZ
							-				KWR
?		288.29	C17H37NO2?	+	12.0					0.058	AQZ
										-	KWR
?		688.4925	C39H62N9P?	+	17.1					0.019	AQZ
										-	KWR
Aangetoonde stoffen in monsters Bergen op Zoom op volgorde van LC-retentietijd											
Aantoonbaarheidsgrens 0,01 µg/l interne standaard equivalenten											
* concentratie in µg/l interne standaard equivalenten gemeten bij doelstof analyse											
** concentratie in µg/l t.o.v. referentiestof, gemeten bij specifieke stof analyse											

Stofnaam	CAS-nummer	gemeten massa	meest waarschijnlijke brutoformule	ionisatie modus	RT (min)	Gilze PP 054	Gilze PP 055	Gilze PP 056	Tilburg ruw leiding I	Tilburg uitgaand rein water	laboratorium
tetraethyleenglycol?	112-60-7	195.1224	C8H18O5	+	3.11				- 0.01		AQZ KWR
pentaethyleenglycol?	4792-15-8	239.1485	C10H22O6	+	4.10				- 0.03	- 0.01	AQZ KWR
hexaethyleenglycol?	2615-15-8	283.1747	C12H26O7	+	4.90				- 0.01		AQZ KWR
heptaethyleenglycol?	5617-32-3	327.20077	C14H30O8	+	5.57				- 0.02	- 0.01	AQZ KWR
octaethyleenglycol?	5117-19-1	371.2267	C16H34O9	+	6.15				- 0.01		AQZ KWR
2,6-dichloorbenzamide (BAM)	2008-58-4	189.9821	C7H5Cl2NO	+	5.7	0.02/0.03*					AQZ
2,6-dichloorbenzamide (BAM)	2008-58-4	189.9819	C7H5Cl2NO	+	6.9	-/0.03**					KWR
onbekende NO-verbinding		234.2061	C12H27O3N	+	12.31			- 0.01			AQZ KWR
onbekende zwavelverbinding		421.2262	C20H38O7S	-	29.48				- 0.07		AQZ KWR
onbekende zuurstofverbinding		403.2318	C20H34O8	+	31.79			- 0.02	- 0.02	- 0.02	AQZ KWR
aromatische NO-verbinding		355.2809	C17H34O2N6	-	33.02			- 0.01			AQZ KWR
Aangetoonde stoffen in monsters Gilze en Tilburg op volgorde van LC-retentietijd											
Aantoonbaarheidsgrens 0,01 µg/l interne standaard equivalenten											
* concentratie in µg/l interne standaard equivalenten gemeten bij specifieke stof analyse											
** concentratie in µg/l t.o.v. referentiestof, gemeten bij specifieke stof analyse											

Stofnaam	CAS-nummer	gemeten massa	meest waarschijnlijke brutoformule	ionisatie modus	RT (min)	Vessem gezamenlijk ruw l	Vessem PP056	Vessem PP059	Vessem Uitgaand reinwater	Welschap PP004	laboratorium
desphenyl-chloridazon	6339-19-1	146.0119	C4H4ClN3O	+	3.51	-/0.01*	-/0.02*	-/0.02*	-/0.01*		AQZ KWR
hexaethyleenglycol ?	2615-15-8	283.17442	C12H26O7	+	4.9	0.01			0.01		AQZ KWR
2,6-dichloorbenzamide (BAM)	2008-58-4	189.9819	C7H5Cl2NO	+		-/0.02*	-/0.02*		-/0.01*		AQZ
2,6-dichloorbenzamide (BAM)	2008-58-4	189.9819	C7H5Cl2NO	+	6.9	-/0.01**	-/0.02**		-/0.01**		KWR
onbekende NO-verbinding		234.2058	C12H27O3N	+	12.30		0.01				AQZ KWR
aromatische zuurstof verbinding		321.1691	C18H24O5	+	14.51	0.01		0.02			AQZ KWR
bentazon	25057-89-0	239.0495	C10H12N2O3S	-		-/0.01*		-/0.02*	-/0.01*		AQZ
bentazon	25057-89-0	239.0495	C10H12N2O3S	-	16.18	0.01		0.02	0.02		KWR
onbekende zuurstofverbinding		403.2322	C20H34O8	+	31.80	0.01		0.01	0.01		AQZ KWR
Aangevoelde stoffen in monsters Vessem en Welschap op volgorde van LC-retentietijd											
Aantoonbaarheidsgrens 0,01 µg/l interne standaard equivalenten											
* concentratie in µg/l interne standaard equivalenten gemeten bij specifieke stof analyse											
** concentratie in µg/l t.o.v. referentiestof, gemeten bij specifieke stof analyse											