



**RWS INFORMATIE**

**2018.WLAB08.**

**Onderzoek Biociden RWS laboratorium**

Verkennd LC-MS onderzoek naar opkomende stoffen, specifiek gericht op de analyse van biociden in effluent van een zestal RWZI's in Nederland (Herfst 2017).

Datum: 4-9-2018  
Status: Definitief  
Auteur: Martijn Pijnappels



## Colofon

Uitgegeven door Auteur:	Rijkswaterstaat, CIV-Laboratorium, Lelystad Martijn Pijnappels
Opdrachtgever	Rijkswaterstaat, CIV-Laboratorium, Lelystad Rob Berbee Rijkswaterstaat, WVL Afdeling Waterkwaliteit
Review:	Henk Zemmeling (RWS), Rob Berbee (RWS), Els Smit (RIVM)
Documentnummer	2018.WLAB08
Datum	4-9-2018
Status	Definitief
Versienummer	2.1



## Inhoud

	<b>Samenvatting</b>	<b>6</b>
	<b>Summary</b>	<b>8</b>
<b>1</b>	<b>Inleiding</b>	<b>10</b>
<b>2</b>	<b>Doelstelling &amp; randvoorwaarden</b>	<b>11</b>
2.1	Randvoorwaarden	11
<b>3</b>	<b>Werkwijze</b>	<b>12</b>
3.1	Monstername & Conservering	12
3.2	Vooronderzoek	12
3.3	Analysestrategie	13
3.4	Kwaliteitsborging	13
<b>4</b>	<b>Resultaten</b>	<b>14</b>
4.1	LC-1: Quaternaire ammoniumverbindingen	14
4.2	LC-2: Fipronil, fipronil-sulfon en fipronil-desulfinyl	15
4.3	LC-3: Zinkpyrithion	16
4.4	LC-4: Triclosan, Triclocarban	16
4.5	LC-5: p-menthaan-3,8-diol (PMD)	17
4.6	LC-6: Chloorhexidine, PHMB	18
4.7	LC-7: Chloramine-T, P-toluenesulfonamide (p-TSA)	18
4.8	LC-8: 2-Mercaptobenzothiazole (2-MBT) en omzettingsproducten	19
4.9	LC-9: Bronopol, DBNPA	20
4.10	LC-10: TMAD	21
4.11	Data-mining analyseresultaten uit analyselijn 3 (LC-HRMS)	22
<b>5</b>	<b>Conclusies</b>	<b>23</b>
	<b>Literatuur</b>	<b>24</b>
	<b>Lijst van gebruikte afkortingen</b>	<b>25</b>
	<b>Bijlage 1 Biociden doelstoffenlijst RWS Laboratorium</b>	<b>26</b>
	<b>Bijlage 2 Aanvullende specificatie Quats &amp; PHMB</b>	<b>27</b>
	<b>Bijlage 3 Schematische weergave analysestrategie</b>	<b>29</b>
	<b>Bijlage 4 Algemene toelichting LC-MS / LC-HRMS (Orbitrap)</b>	<b>30</b>
	<b>Bijlage 5 Samenvatting resultaten</b>	<b>31</b>

## Samenvatting

In opdracht van het ministerie van I&W is in het najaar van 2017 een tweetal bemonsteringen van effluenten uitgevoerd bij een zestal rioolwaterzuiveringsinrichtingen (rwzi's). De genomen watermonsters zijn geanalyseerd op de aanwezigheid van biociden. Een groot deel van de analyses kon grotendeels worden uitgevoerd bij commerciële laboratoria. De resultaten zijn hiervan zijn gerapporteerd door BACO adviesbureau [2]. Voor een deel van de biocides waren geen analysemethoden beschikbaar en moest methode ontwikkeling plaats vinden. De gevolgde analysemethoden en de resultaten hiervan zijn beschreven in dit rapport. In onderstaande tabel staan de belangrijkste resultaten samengevat van alle effluentmonsters. Detailgegevens per rwzi's zijn te vinden in bijlage 5.

Gemeten doelstof	Synoniem/info	Resultaten alle monsters (µg/l)	Voet noot
<b>ADEBAC-C12</b>	(C12-Alkyl(ethylbenzyl)dimethylammonium kation)	<0.1	1
<b>ADEBAC-C14</b>	(C14-Alkyl(ethylbenzyl)dimethylammonium kation)	<0.1	
<b>BAC-C8</b>	(benzyl-dimethyloctylammonium kation)	<0.05	4
<b>BAC-10</b>	(benzyl-dimethyldecylammoniumkation)	<0.05	4
<b>BAC-C12</b>	(benzyl-dimethyl-dodecylammoniumkation)	<0.1	2, 3, 4
<b>BAC-C14</b>	(benzyl-dimethyl-tetradecylammoniumkation)	<0.2	2, 3, 4
<b>BAC-C16</b>	(benzyl-dimethyl-hexadecylammoniumkation)	<0.1	2, 3, 4
<b>BAC-C18</b>	(benzyl-dimethyl-octadecylammoniumkation)	<0.2	3, 4
<b>ATAC-C12</b>	(Dodecyl-trimethylammoniumkation)	<0.1	5
<b>ATAC-C14</b>	(Tetradecyl-trimethylammoniumkation)	<0.2	5
<b>ATAC-C16</b>	(Hexadecyl-trimethylammoniumkation)	<1	5
<b>DDAC</b>	(didecyl-dimethylammonium kation) /DDMAC / DDAC-C10	<0.1	
<b>ADEBAC-C12</b>	(C12-Alkyl(ethylbenzyl)dimethylammonium kation)	<0.1	
<b>ADEBAC-C14</b>	(C14-Alkyl(ethylbenzyl)dimethylammonium kation)	<0.05	
<b>BAC-C8</b>	(benzyl-dimethyloctylammonium kation)	<0.05	
<b>BAC-10</b>	(benzyl-dimethyldecylammoniumkation)	<0.1	
<b>BAC-C12</b>	(benzyl-dimethyl-dodecylammoniumkation)	<0.2 – 0.51	
<b>Fipronil</b>	Fluocyanobenpyrazole	<0.05	
<b>Fipronil-desulfinyl</b>	afbraakproduct/ metaboliet van fipronil	<0.05	
<b>Fipronil-sulfon</b>	afbraakproduct/ metaboliet van fipronil	<0.05	
<b>Zinkpyrithion</b>	Coördinatiecomplex van Zink en pyrithion.	<0.5	
<b>Triclosan</b>	5-Chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy)phenol	<0.2	
<b>Triclocarban</b>	3,4,4'-Trichlorocarbanilide	<0.1	
p-menthaan-3,8-diol	PMD/ menthoglycol/citriodiol	<0.1	
Chloorhexidine	Chloorhexidinedigluconaat	<0.5	6
PHMB	polyhexamethyleenbiguanide	<1	7
Chloramine-T	Halamid-D / natrium-p-tolueensulfonchloramide	-	-
P-toluenesulfonamide	4-Methylbenzenesulfonamide / afbraakproduct chloramine-T	<0.5 – 1.43	
<b>2-MBT</b>	2-mercapto-benzothiazole	<1	
<b>MBTS</b>	afbraakproduct 2-MBT	-	-
BTSO3	afbraakproduct 2-MBT	<0.5	
Bronopol	2-Bromo-2-nitro-1,3-propanediol	<10	
DBNPA	2,2-dibroom-2-cyaanacetamide	<5	
TMAD	Tetrahydro-1,3,4,6-tetrakis(hydroxymethyl)imidazo[4,5-d]imidazool-2,5(1H,3H)-dion	-	-

- 1 Doelstof komt alleen in technisch mengsel voor (ADEBAC C12-C14)
- 2 Bestanddeel van technisch mengsels ADBAC (C12-C16) , Cas 68424-85-1. Zie ook specificatie in bijlage 2
- 3 Bestanddeel van technisch mengsel ADBAC (C12-C18) , Cas 68391-01-5. Zie ook specificatie in bijlage 2
- 4 Bestanddeel van technisch mengsels ADBAC (C8-C18), Cas 63449-41-2. Zie ook specificatie in bijlage 2
- 5 Bestanddeel van technisch mengsels ATMAC/TMAC/ATAC ,Cas 61789-18-2. Zie ook specificatie in bijlage 2
- 6 In waterig milieu als chloorhexidine
- 7 Polymeer met variërende functionele (eind)groepen. Zie ook specificatie in bijlage 2.
- Niet meetbaar met toegepaste methode

Uit bovenstaande tabel blijkt dat de onderzochte biociden niet of nauwelijks in de effluënten zijn aangetroffen. Hierbij moet wel een belangrijke kanttekening worden geplaatst. De meeste monsters zijn genomen met debietproportionele bemonsteringsapparatuur. Met name bij de cursief en vet gedrukte doelstoffen in bovenstaand overzicht moet rekening worden gehouden met een aanzienlijk risico op verlies aan biociden ten gevolge van adsorptie aan de bemonsteringsapparatuur of hierbij gebruikte materialen (flessen, slangen). Daardoor kunnen concentraties van deze stoffen in de tabel lager uitvallen dan dat ze in werkelijkheid zijn. Aanbevolen wordt om voortaan ook gebruik te maken van steekmonsters bij de analyse van deze stoffen.

## Summary

On behalf of the Ministry of I & W, in the autumn of 2017 effluents from six municipal sewage treatment plants (WWTPs) were sampled twice. The water samples taken were analyzed for the presence of biocides. A large part of the analyzes could be carried out at commercial laboratories. The results have been reported by BACO consultancy[2]. For some of the biocides no analytical methods were lacking and development of the analytical method has to take place. The analytical methods followed and the results of these are described in this report. The table below summarizes the most important results of all effluent samples. Detailed data per WWTPs can be found in Appendix 5.

Target Compound	Synonym/info	Results all samples (µg/l)	Footnote
<b>ADEBAC-C12</b>	(C12-Alkyl(ethylbenzyl)dimethylammonium kation)	<0.1	1
<b>ADEBAC-C14</b>	(C14-Alkyl(ethylbenzyl)dimethylammonium kation)	<0.1	
<b>BAC-C8</b>	(benzyl-dimethyloctylammonium kation)	<0.05	4
<b>BAC-10</b>	(benzyl-dimethyldecylammoniumkation)	<0.05	4
<b>BAC-C12</b>	(benzyl-dimethyl-dodecylammoniumkation)	<0.1	2, 3, 4
<b>BAC-C14</b>	(benzyl-dimethyl-tetradecylammoniumkation)	<0.2	2, 3, 4
<b>BAC-C16</b>	(benzyl-dimethyl-hexadecylammoniumkation)	<0.1	2, 3, 4
<b>BAC-C18</b>	(benzyl-dimethyl-octadecylammoniumkation)	<0.2	3, 4
<b>ATAC-C12</b>	(Dodecyltrimethylammoniumkation)	<0.1	5
<b>ATAC-C14</b>	(Tetradecyltrimethylammoniumkation)	<0.2	5
<b>ATAC-C16</b>	(Hexadecyltrimethylammoniumkation)	<1	5
<b>DDAC</b>	(didecyl-dimethylammonium kation) /DDMAC / DDAC-C10	<0.1	
<b>ADEBAC-C12</b>	(C12-Alkyl(ethylbenzyl)dimethylammonium kation)	<0.1	
<b>ADEBAC-C14</b>	(C14-Alkyl(ethylbenzyl)dimethylammonium kation)	<0.05	
<b>BAC-C8</b>	(benzyl-dimethyloctylammonium kation)	<0.05	
<b>BAC-10</b>	(benzyl-dimethyldecylammoniumkation)	<0.1	
<b>BAC-C12</b>	(benzyl-dimethyl-dodecylammoniumkation)	<0.2 – 0.51	
<b>Fipronil</b>	Fluocyanobenpyrazole	<0.05	
<b>Fipronil-desulfinyl</b>	afbraakproduct/ metaboliet van fipronil	<0.05	
<b>Fipronil-sulfon</b>	afbraakproduct/ metaboliet van fipronil	<0.05	
<b>Zinkpyrithion</b>	Coördinatiecomplex van Zink en pyrithion.	<0.5	
<b>Triclosan</b>	5-Chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy)phenol	<0.2	
<b>Triclocarban</b>	3,4,4'-Trichlorocarbanilide	<0.1	
p-menthaan-3,8-diol	PMD/ menthoglycol/citriodiol	<0.1	
Chloorhexidine	Chloorhexidinedigluconaat	<0.5	6
PHMB	polyhexamethyleenbiguanide	<1	7
Chloramine-T	Halamid-D / natrium-p-tolueensulfonchloramide	-	-
P-toluenesulfonamide	4-Methylbenzenesulfonamide / afbraakproduct chloramine-T	<0.5 – 1.43	
<b>2-MBT</b>	2-mercapto-benzothiazole	<1	
<b>MBTS</b>	afbraakproduct 2-MBT	-	-
BTSO3	afbraakproduct 2-MBT	<0.5	
Bronopol	2-Bromo-2-nitro-1,3-propanediol	<10	
DBNPA	2,2-dibroom-2-cyaanacetamide	<5	
TMAD	Tetrahydro-1,3,4,6-tetrakis(hydroxymethyl)imidazo[4,5-d]imidazool-2,5(1H,3H)-dion	-	-



- 1 Target substance only occurs in technical mixture (ADEBAC C12-C14)
- 2 Component of technical mixtures ADBAC (C12-C16), Cas 68424-85-1. See also specification in appendix 2
- 3 Component of technical mixture ADBAC (C12-C18), Cas 68391-01-5. See also specification in appendix 2
- 4 Component of technical mixtures ADBAC (C8-C18), Cas 63449-41-2. See also specification in appendix 2
- 5 Component of technical mixtures ATMAC / TMAC / ATAC, Cas 61789-18-2. See also specification in appendix 2
- 6 In an aqueous environment as chlorhexidine
- 7 Polymer with varying functional (end) groups. See also specification in Appendix
- Not measurable

From the table above it appears that the biocides investigated have not or hardly been found in the effluents. An important side note must be made here. Most samples are taken with flow proportional sampling equipment. Particularly for the italic and fat-printed target substances in the overview above, a considerable risk of loss of biocides due to adsorption to the sampling equipment or materials used (bottles, hoses) must be taken into account. As a result concentrations of these substances in the table may be lower than they actually are. It is recommended to use also grab samples from now on when analyzing these substances.

## 1 Inleiding

Het Ministerie van Infrastructuur en Waterstaat is bezig met het ontwikkelen van beleid voor de structurele aanpak van opkomende stoffen in water. In het najaar van 2017 is in het kader van deze beleidsontwikkeling een verkennend meetprogramma opgezet op een zestal RWZI's\* [1] gericht op biociden. Het doel van dit meetprogramma was informatie te verzamelen over het voorkomen van opkomende stoffen (in bijzonder biociden) in de effluenten van een selectie van RWZI's.

Om het gehele pakket aan te analyseren stoffen (totaal 317 stoffen) meet-technisch te kunnen afdekken is de analyseopdracht door Rijkswaterstaat verdeeld over zes gespecialiseerde (water)laboratoria in Nederland en Duitsland. De rapportage van de resultaten en bevindingen uit dit verkennende meetprogramma zijn in het voorjaar van 2018 in rapportvorm vastgelegd door BACO Adviesbureau [2].

Ondanks de betrokkenheid en inzet van verschillende gespecialiseerde externe waterlaboratoria, was het niet mogelijk om analyse van alle stoffen af te dekken. In veel gevallen kwam dat doordat er simpelweg nog geen passende analysemethoden voor deze opkomende stoffen in de afvalwater beschikbaar waren. Bijvoorbeeld voor quaternaire ammoniumverbindingen (Quats) was het extern onderbrengen lastig omdat de initieel gevraagde stoffen betrekking hadden op een breder samengestelde stofgroep. Om analyse toch mogelijk te maken was voor die stoffen aanvullende beoordeling en afbakening noodzakelijk. Een gedeelte van de stoffen op de lijst kon door RWS laboratorium worden geanalyseerd met GC-MS. De resultaten van die analyses zijn ook opgenomen in de BACO Rapportage [2].

Voor de overige stoffen is onderzoek met LC-MS analyselijnen uitgevoerd (Liquid Chromatography Mass Spectrometry). De stoffen die dit deel omvat zijn opgenomen in Bijlage 1 en worden in dit rapport aangeduid als LC-biociden. Dit rapport beschrijft de gevolgde analysewerkwijze op hoofdlijnen en geeft een samenvatting van de analyseresultaten. Indien van toepassing zijn aanbevelingen opgenomen die kunnen bijdragen aan een gericht vervolgonderzoek.

### \* E-PRTR: European Pollutant Release Transfer Register

Sinds 2007 wordt er op een zestal monitor RWZI's onderzoek uitgevoerd naar het voorkomen van zogenaamde E-PRTR-stoffen. Dit zijn stoffen waarvoor emissierapportage verplichtingen bestaan op basis van de Europese verordening "European Pollutant Release Transfer Register", in praktijk afgekort tot E-PRTR. De monitor-RWZI's liggen verspreid over Nederland en zijn onderverdeeld in twee groepen van elk drie RWZI's. Bij de ene groep van drie RWZI's (Amersfoort, Bath, Nieuwgraaf) bestaat het influent uit een substantiële hoeveelheid afvalwater afkomstig van industriële activiteiten (25-44%). De andere groep van drie (Asten, Eindhoven, Kralingseveer) bestaat uit RWZI's met slechts weinig industrieel afvalwater in het influent (5-17% van het influent)

## 2 Doelstelling & randvoorwaarden

De doelstelling van dit onderzoek is de opzet en toepassing van geschikte LC-MS analyselijnen specifiek gericht op het voorkomen van biociden in effluent van een zestal RWZI's in Nederland (bemonstering herfst 2017).

### 2.1 Randvoorwaarden

De analysemethoden die binnen dit project door het RWS laboratorium zijn opgezet en toegepast hebben een verkennend karakter. Dit betekent dat de analysemethoden nog niet zijn gevalideerd volgens richtlijnen zoals RWS laboratorium die normalerwijs hanteert voor routinematige analyses[3,4]. Als minimaal vereiste rapportagegrens (RG) is in overleg met de opdrachtgever gekozen voor een niveau van 1 µg/l in effluent. Dit is in overeenstemming met het binnen het RWS-laboratorium en -meetstations toegepaste signaleringsniveau van (doel)stoffen in oppervlaktewater.

De stof Fipronil was door een extern laboratorium al geanalyseerd met een rapportagegrens van 1 µg/l [2]. Door de opdrachtgever is gevraagd om een aanvullende beoordeling te kunnen uit te voeren op een lager meetniveau. In dit onderzoek door het RWS laboratorium zijn Fipronil, Fipronil-sulfon en Fipronil-desulfinyl daarom toegevoegd en geanalyseerd op een niveau dat minimaal een factor 10 lager ligt.

Er zijn geen aanvullende eisen gesteld aan andere prestatiekenmerken van de analyses, dan de rapportagegrens. Wel is er bij de ontwikkeling van de analysemethoden een indicatie opgenomen van de terugvinding van de doelstof. De terugvinding is een kwaliteitsmaat. De terugvinding geeft aan hoeveel procent van een door het laboratorium toegevoegde hoeveelheid doelstof daadwerkelijk kan worden teruggevonden in een praktijkmonster.

## 3 Werkwijze

### 3.1 Monstername & Conservering

Het onderzoek gericht op biociden via LC-MS analyselijnen heeft betrekking op het effluent van een zestal RWZI's die op twee verschillende tijdsintervallen zijn bemonsterd. Voor meer achtergrondinformatie over de toegepaste monstername, tijdsintervallen en praktijkcondities wordt verwezen naar het rapport van BACO [2]. Het betreft in alle gevallen debietproportionele effluentmonsters.

De effluentmonsters die RWS gebruikt voor haar analyses zijn aangeleverd in standaard glazen (groene) monsterflessen zonder gebruik van conserveringsmiddelen. De monsterflessen zijn direct na binnenkomst op het laboratorium ingevroren tot het moment van analyse. Een houdbaarheidsonderzoek maakte geen deel uit van dit verkennend onderzoek. Omdat de werking van verschillende biociden vaak berust op de reactie en/of degradatie van deze stoffen in water, speelt conservering en monstername mogelijk een belangrijke rol in de beoordeling van de analyseresultaten. Conservering/monstername is daarom ook een belangrijk aandachtspunt.

In de bespreking van de resultaten is waar mogelijk een inschatting worden gegeven in welke mate stabiliteit/afbraak een rol speelt bij de interpretatie van de resultaten.

### 3.2 Vooronderzoek

Allereerst is de haalbaarheid van de analyse van de LC-doelstoffen bekeken (bijlage 1). Hierbij is vooral gekeken naar meetbaarheid en oplosbaarheid. Er is gebruik gemaakt van referentiestandaarden die ook worden ingezet voor identificatie en concentratiebepaling. Voor het vooronderzoek zijn binnen RWS lab aanwezige LC-analysmethoden ingezet. Dit zijn LC-MS methoden die een breed toepassingskader kennen (geneesmiddelen, pesticiden). Uiteindelijk is beoordeeld of deze methoden toepasbaar zouden zijn en/of aangepast zouden moeten worden om analyse mogelijk te maken.

Uit die verkenning kwam eigenlijk al direct naar voren dat deze "LC-biociden" stoffen bevat met een uiteenlopend en complex karakter. Deze samenstelling / variëteit komt tot uiting in sterk uiteenlopende chemische eigenschappen (bijv. grote verschillen in wateroplosbaarheid). Aanvullend speelt een rol dat het soms instabiele en reactieve karakter van veel biocideachtige stoffen in water tot gevolg heeft dat er reactie/afbraak optreedt. Dit heeft tot gevolg dat een beoordeling van de toegepaste uitgangsstof soms alleen mogelijk is via de gevormde degradatie- of reactieproducten. Dit is uiteindelijk mede bepalend in de toegepaste groepering van stoffen (LC-1 t/m LC-10) en gevolgde analysestrategie.

### 3.3 Analysestrategie

De biociden in dit onderzoek zijn niet analyseerbaar via één alles dekkende analyselijijn. Er is een gedifferentieerde aanpak nodig. Om te voorkomen dat een methodeontwikkelingstraject resulteert in een groot aantal doelstof specifieke analyselijijnen is de keuze gemaakt de biociden op te splitsen over 10 groepen aangeduid als LC-1 t/m LC-10 (bijlage 1). De onderverdeling van biociden over deze groepen is gemaakt op basis van bijvoorbeeld overeenkomsten (of verschillen) molecuulstructuur, meetbaarheid, polariteit, wateroplosbaarheid en stabiliteit. De ontstane 10 groepen zijn daarna verdeeld over drie verschillende samenhangende analyselijijnen (Tabel 1). Een meer gedetailleerde en schematische weergave van deze analyselijijnen is opgenomen in bijlage 3. *N.B. Stofgroepen kunnen meetbaar zijn via meer dan één analyselijijn.*

Tabel 1. Overzicht analysestrategie LC-biociden

Analyse lijn	Monster Voorbehandeling	Meettechniek**	Groep*
1	1:1 verdunning in monsterfles van het effluent-monster met acetonitril (50% effluent/50% acetonitril), gevolgd door membraanfiltratie (0.45 µm).	LC-MSMS	LC-1, LC-2 (LC-4, LC-8)
2	Derivatisering van een deelmonster uit voorbehandeling analyselijijn 1 (50% effluent/50% acetonitril)	LC-MSMS na derivatisatie	LC-3
3	Membraanfiltratie (0.45 µm) van een deelmonster effluent (100%effluent)	LC Hoge Resolutie Orbitrap MS (LC-HRMS)	LC-4, LC-5, LC-6, LC-7, LC-8, LC-9, (LC-10)

\* Groepsaanduiding volgens bijlage 1

\*\* Voor achtergrond info over de toegepaste technieken LC-MS en LC-HRMS (Orbitrap) wordt verwezen naar bijlage 4.

### 3.4 Kwaliteitsborging

Om de kwaliteit van analyses te kunnen borgen worden door het laboratorium verschillende toevoegingen van doelstoffen gedaan aan effluentmonsters. Door deze monsters vervolgens te analyseren via beschikbare analyselijijnen kan een inschatting worden gemaakt van de terugvinding en rapportagegrens van de onderzochte stoffen\*\*.

Er wordt geen validatie uitgevoerd volgens kwaliteitsrichtlijnen die het laboratorium normaal hanteert voor meer routinematige en/of geaccrediteerde analyses. Prestatiekenmerken als terugvinding en rapportagegrens hebben daardoor een wat meer globaal of indicatief karakter. Ze zijn echter wel bruikbaar als beoordelingskader op aan/afwezigheid van stoffen (bijlage 5).

#### \*\* Bepaling Terugvinding en Rapportagegrens

Toevoegingen (addities) aan effluents zijn afhankelijk van de uiteindelijke meetbaarheid van een doelstof. Voor dit onderzoek liggen deze addities op  $\pm 0.2$ ,  $\pm 2$  of  $\pm 10$  µg/l van de doelstof in matrix effluent. Uit deze addities kan in veel gevallen (analyselijijn 3 uitgezonderd) naast inschatting van de rapportagegrens een indicatie worden afgegeven van de terugvinding. De bepaling van terugvinding heeft betrekking op het meetproces en doet verder geen uitspraken over effecten van monsternamen, conservering enz. Terugvinding en rapportagegrenzen niet zijn vastgesteld via validatie onder zogenaamde intra laboratorium reproduceerbaarheid omstandigheden.

## 4 Resultaten

Een samenvatting van alle analyseresultaten is opgenomen in bijlage 5. In de navolgende paragrafen is per groep gemeten biociden stoffen een nadere toelichting opgenomen. Hierin zijn de analyseresultaten belicht en zijn waar relevant aanvullende opmerkingen en aandachtspunten opgenomen.

### 4.1 LC-1: Quaternaire ammoniumverbindingen

Quaternaire ammoniumverbindingen, of afgekort quats komen in praktijk in verschillende samenstellingen (technische mengsels) voor. De afzonderlijke verbindingen die deel uitmaken van deze mengsels zijn daarom eerst gespecificeerd en afgebakend (zie bijlage 2). quats zijn kationische oppervlakte actieve stoffen. Ze hebben een permanente positieve lading en vertonen een sterke affiniteit voor allerlei oppervlakken en deeltjes. In waterig milieu resulteert dit in adsorptie aan zwevend stof, slib maar ook aan bijv. glaswerk.

Om verliezen ten gevolge van adsorptie tijdens de analyses zoveel mogelijk te vermijden is de analyse uitgevoerd op een effluentmonster wat direct in de aangeleverde monsterfles (1:1) is verrijkt met oplosmiddel acetonitril. Dit zorgt er voor dat de quats in oplossing komen of juist in oplossing blijven. Effluentmonsters zijn daardoor ook filtreerbaar zonder dat er verliezen optreden. quats die zich gebonden hebben aan zwevend stof worden in de analyse dan ook meegenomen. Analyse is uitgevoerd via analyselijns 1 waarbij het gefiltreerde effluent/acetoneitril mengsel via een directe injectie op LC-MSMS is geanalyseerd. De resultaten hiervan zijn opgenomen in Tabel 2.

Tabel 2. Resultaten LC-1: quaternaire ammoniumverbindingen in µg/l

Doelstof	2017010964 Asten	2017010965 Asten	2017010966 Eindhoven	2017010967 Eindhoven	2017010968 Kralingsveer	2017010969 Kralingsveer	2017010970 Amersfoort	2017010971 Amersfoort	2017010972 Bath	2017010973 Bath	2017010974 Nieuwgraaf	2017010975 Nieuwgraaf
ADEBAC-C12	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
ADEBAC-C14	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
BAC-C8	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
BAC-10	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
BAC-C12	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
BAC-C14	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
BAC-C16	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
BAC-C18	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
ATAC-C12	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
ATAC-C14	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
ATAC-C16	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
DDAC	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<b>0.51</b>	<0.2

Conclusies:

- Voor de meeste stoffen ligt de rapportagegrens ruim onder het beoogde signaleringsniveau van 1 µg/l (uitgezonderd ATAC-C16).
- Uit Tabel 2 volgt dat de concentratie van de meeste quats beneden de genoemde rapportagegrens liggen.
- Alleen in één van de twee monsters van rwzi Nieuwgraaf is DDAC boven de rapportagegrens aangetroffen.

De resultaten in Tabel 2 komen overeen met in 2014 uitgevoerd onderzoek in Noorwegen [6] voor die stoffen die ook in het RWS onderzoek zijn gemeten. Ook in dat onderzoek lagen de concentraties in rwzi-effluent meestal ver onder de 0.1 µg/l. ATAC-C16 en BAC-C12 zijn twee met het RWS onderzoek overlappende stoffen die in het Noorse onderzoek op respectievelijk 0.3 en 0.4 µg/l in effluent (van het Noorse onderzoek) zijn aangetoond.

Aandachtspunten:

1. Effluent monsters die binnen dit onderzoek door RWS laboratorium zijn onderzocht zijn debietproportionele monsters. Mogelijk verlies van quaternaire ammoniumverbindingen ten gevolge van adsorptie aan slangen, flessen en gebruikte materialen tijdens deze wijze van bemonsteren kan niet worden uitgesloten. Analyse van steekmonsters in combinatie met acetonitril rechtstreeks in monsterfles wordt aanbevolen.

**4.2 LC-2: Fipronil, fipronil-sulfon en fipronil-desulfinyl**

Fipronil en de afbraakproducten fipronil-sulfon en fipronil-desulfinyl zijn als extra stoffen in deel 1 van het onderzoek naar biociden meegenomen. Hierbij bedroeg de rapportagegrens 1 µg/l. Het RWS laboratorium heeft gekeken of fipronil en de twee afbraakproducten op een lager concentratieniveau konden worden geanalyseerd. . Omdat fipronil in analogie met quats gevoelig is voor adsorptie (Log Kow ≥ 3.5) is in de analyses ook de methode met toevoeging van acetonitril gehanteerd. De resultaten zijn opgenomen in Tabel 3.

Tabel 3. Resultaten LC-2: fipronil, fipronil-sulfon en fipronil-desulfinyl in µg/l

Doelstof	2017010964 Asten	2017010965 Asten	2017010966 Eindhoven	2017010967 Eindhoven	2017010968 Kralingsveer	2017010969 Kralingsveer	2017010970 Amersfoort	2017010971 Amersfoort	2017010972 Bath	2017010973 Bath	2017010974 Nieuwgraaf	2017010975 Nieuwgraaf
Fipronil	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Fipronil-desulfinyl	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Fipronil-sulfon	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05

Conclusies:

- In alle onderzochte effluentmonsters lagen de concentraties van fipronil en haar afbraakproducten beneden de rapportagegrens van 0,05 µg/l.
- Analoog aan de situatie bij de quats spelen adsorptie effecten aan oppervlakken bij de fipronil analyses eveneens een rol.
- Bij toekomstige analyses is het raadzaam steekmonsters te nemen.

### 4.3 LC-3: Zinkpyrithion

Zinkpyrithion is een metaalcomplex. De plaats van het zink-ion kan ingenomen/uitgewisseld worden door een ander metaal ion (ijzer, koper etc.). Ook kan het pyrithion in ionvorm voorkomen in waterige oplossing. De analyse van zinkpyrithion is mede door deze omkeerbare gedaantewisselingen erg lastig en vaak onderhevig aan verschillende foutenbronnen.

De door RWS laboratorium toegepaste analyseopzet is gebaseerd op een analysemethode van zinkpyrithion in anti-roos shampoo [7]. Kort samengevat wordt er aan een deelmonster uit het met acetonitril verrijkte effluentmonster (analyselij 1) een hoeveelheid complexvormer (EDTA) toegevoegd. Deze complexvormer neemt de plek van het pyrithion in het metaalcomplex over waardoor het aanwezige pyrithion vrij in oplossing komt. Via een derivatisering met DPS (2, 2-dipyridyl disulfide) wordt uit het pyrithion een stabiel "reactieproduct" gevormd wat vervolgens via directe injectie LC-MSMS wordt geanalyseerd (analyselij 2, Tabel 1). De resultaten zijn opgenomen in Tabel 4.

Tabel 4. Resultaten LC-3: zinkpyrithion in µg/l

Doelstof	2017010964 Asten	2017010965 Asten	2017010966 Eindhoven	2017010967 Eindhoven	2017010968 Kralingsveer	2017010969 Kralingsveer	2017010970 Amersfoort	2017010971 Amersfoort	2017010972 Bath	2017010973 Bath	2017010974 Nieuwgraaf	2017010975 Nieuwgraaf
Zinkpyrithion	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5

#### Conclusie:

- In geen van de effluenten is zinkpyrithion aangetroffen boven de rapportagegrens van 0,5 µg/l.
- Analoog aan de situatie bij de Quats spelen adsorptie effecten aan oppervlakken bij pyrithion eveneens een rol.
- Bij toekomstige analyses is het raadzaam steekmonsters te nemen.

### 4.4 LC-4: Triclosan, Triclocarban

Triclosan als triclocarban zijn allebei slecht tot zeer slecht oplosbaar in water en hebben net als stoffen uit de eerder besproken groep LC-1 en LC-2 een sterke affiniteit voor adsorptie aan oppervlakken, zwevende stof en slib. Triclosan is daarnaast ook gevoelig voor afbraak onder invloed van licht (fotolyse). Zowel triclosan als triclocarban konden niet via analyselij 1 worden gemeten. Op basis van analyselij 3 was analyse, via directe injectie na filtratie en analyse via LC-hoge resolutie MS wel mogelijk. De resultaten zijn opgenomen in Tabel 5.

Tabel 5. Resultaten LC-4: triclosan, triclocarban in µg/l

Doelstof	2017010964 Asten	2017010965 Asten	2017010966 Eindhoven	2017010967 Eindhoven	2017010968 Kralingsveer	2017010969 Kralingsveer	2017010970 Amersfoort	2017010971 Amersfoort	2017010972 Bath	2017010973 Bath	2017010974 Nieuwgraaf	2017010975 Nieuwgraaf
Triclosan	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
Triclocarban	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1



Conclusie:

- In geen van de onderzochte locaties worden gehalten aangetroffen boven rapportagegrens. Voor triclosan is dit beeld in overeenstemming met de gerapporteerde resultaten in het BACO adviesrapport [2].
- De enige toepasbare analyselijn 3 (zie Tabel 1) is gericht op de meer polaire (goed wateroplosbare stoffen) en maakt bijv. geen gebruik van verrijking met oplosmiddel zoals analyselijn 1. Verliezen ten gevolge van adsorptie voorafgaande aan analyse kunnen dus niet worden uitgesloten.
- Analooq aan de situatie bij de Quats spelen adsorptie effecten aan oppervlakken bij triclosan en triclocarban mogelijk een rol.
- Bij toekomstige analyses is het raadzaam steekmonsters te nemen.

**4.5 LC-5: p-menthaan-3,8-diol (PMD)**

P-methaan-3,8-diol behoort tot de zogenaamde terpeenverbindingen (stoffen die in de natuur voorkomen). De stof komt voor in fruit en eucalyptus en is een mengsel van verschillende (stereo)isomeren [9].

Directe injectie van de gefiltreerde effluentmonsters en meting via LC-hoge resolutie MS (lijn 3, Tabel 1) bleek succesvol. De resultaten zijn opgenomen in Tabel 6.

Tabel 6. Resultaten LC-5: p-menthaan-3,8-diol (PMD) in µg/l

Doelstof	2017010964 Asten	2017010965 Asten	2017010966 Eindhoven	2017010967 Eindhoven	2017010968 Kralingsveer	2017010969 Kralingsveer	2017010970 Amersfoort	2017010971 Amersfoort	2017010972 Bath	2017010973 Bath	2017010974 Nieuwgraaf	2017010975 Nieuwgraaf
p-menthaan-3,8-diol	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

Conclusie:

- In geen van de locaties worden gehalten aangetroffen boven rapportagegrens van 0,1 µg/l.

#### 4.6 LC-6: Chloorhexidine, PHMB

Chloorhexidine en polyhexanide (PHMB) zijn twee verschillende doelstoffen. Ze vertonen echter de nodige overeenkomsten in molecuulstructuur (zie specificatie in bijlage 2). Beide stoffen zijn goed wateroplosbaar (polair), waarbij polyhexanide zelfs kan worden getypeerd als zeer polair.

Voor beide stoffen is analyselijn 3 gevolgd (Tabel 1) waarbij de effluentmonsters na directe injectie zijn gemeten via LC-hoge resolutie MS (Orbitrap). De resultaten zijn opgenomen in Tabel 7.

Tabel 7. Resultaten LC-6: Chloorhexidine, Polyhexanide (PHMB) in µg/l

Doelstof	2017010964 Asten	2017010965 Asten	2017010966 Eindhoven	2017010967 Eindhoven	2017010968 Kralingsveer	2017010969 Kralingsveer	2017010970 Amersfoort	2017010971 Amersfoort	2017010972 Bath	2017010973 Bath	2017010974 Nieuwgraaf	2017010975 Nieuwgraaf
Chloorhexidine	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
PHMB	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1

#### Conclusies:

- In geen van de locaties worden gehalten aangetroffen boven rapportagegrens.
- Chloorhexidine breekt af in waterig milieu. De gevolgde afbraakroute en ontstane afbraakproducten zijn pH afhankelijk [10] en soms ook niet duidelijk. In de literatuur is er geen consensus over de afbraakroute en afbraakproducten. Het in kaart brengen van de afbraakroutes en ontstane afbraakproducten vormt geen onderdeel van dit onderzoek maar is wel een aandachtspunt bij vervolgonderzoek (zie ook §4.11).
- Polyhexanide (PHMB) is zeer polair en zeer goed wateroplosbaar. De analyse van PHMB is lastig omdat stof zeer mobiel is en ongevoelig reageert in de meting (laag signaal). Daarnaast valt de stof tijdens de massaspectrometrische analyse stap uit elkaar. Door deze analytische obstakels is er voor een betere beoordeling een gerichtere analyseaanpak nodig.

#### 4.7 LC-7: Chloramine-T, P-toluenesulfonamide (p-TSA)

In aanwezigheid van water is chloramine-T instabiel. Dit instabiele karakter hangt samen met de biocidewerking van deze doelstof. In water wordt uit chloramine-T vrij direct hypochloriet gevormd wat zorgt voor de desinfecterende werking als biocide. Het meest dominante afbraakproduct hierbij is p-toluenesulfonamide [11,12]. Dit afbraakproduct is via analyselijn 3 (Tabel 1) ook aantoonbaar in alle testoplossingen die RWS laboratorium heeft bereid uitgaande van chloramine-T als referentiestandaard.

I.v.m. het instabiele karakter is een uitgebreide analyse op chloramine-T in waterig milieu lastig uitvoerbaar en wellicht ook weinig zinvol voor een correcte beoordeling. Daarom is als alternatief het belangrijkste afbraakproduct p-toluenesulfonamide geanalyseerd. Hiervoor is analyselijn 3 gevolgd (Tabel 1) waarbij de effluentmonsters na directe injectie zijn gemeten via LC-hoge resolutie MS (Orbitrap). De resultaten zijn opgenomen in Tabel 8.

Tabel 8. Resultaten LC-7: P-tolueensulfonamide (p-TSA) in µg/l

Doelstof	2017010964 Asten	2017010965 Asten	2017010966 Eindhoven	2017010967 Eindhoven	2017010968 Kralingsveer	2017010969 Kralingsveer	2017010970 Amersfoort	2017010971 Amersfoort	2017010972 Bath	2017010973 Bath	2017010974 Nieuwgraaf	2017010975 Nieuwgraaf
P-tolueensulfonamide	0.65	0.87	0.86	0.99	1.23	1.43	1.07	1.09	<0.5	<0.5	0.98	0.75

Deze resultaten zijn in overeenstemming met een uitgebreide studie op o.a. p-tolueensulfonamide in afvalwater en oppervlaktewater uitgevoerd door Berliner Wasserbetriebe [12,13]. In deze studie worden effluentconcentraties gerapporteerd van  $\pm 1$  µg/l. RWZI-verwijderingspercentages liggen in die studie op ongeveer 90%. De biocidewerking wordt veroorzaakt door het vrij chloor.

#### Conclusies:

- Uit Tabel 8 volgt dat p-tolueensulfonamide met uitzondering van RWZI Bath in alle onderzochte RWZI-effluenten wordt aangetroffen. De hoogste gehalten worden gemeten op RWZI Kralingsveer.
- Er zijn meerdere bronnen mogelijk van p-tolueensulfonamide (p-TSA) [12,13]. De vorming vanuit chloramine-T is echter een belangrijke bron.
- Bij een eventueel vervolgonderzoek op p-tolueensulfonamide wordt aanbevolen ook ortho-tolueensulfonamide en benzenesulfonamide op te nemen (Studie Berliner Wasserbetriebe [12,13])

#### **4.8 LC-8: 2-Mercaptobenzothiazole (2-MBT) en omzettingsproducten**

2-mercaptobenzothiazole (2-MBT) is lastig meetbaar. Alleen op basis van analyselijijn 3 (zie Tabel 1) is een beoordeling mogelijk. De doelstof is erg gevoelig voor afbraak/omzetting. In (waterige) standaarden wordt in alle gevallen naast 2-MBT ook het dimeer "reactieproduct" MBTS (2,2-dithiobisbenzothiazole) gevormd. MBTS wordt in literatuur vaak in samenhang met 2-MBT beschreven [15] evenals diverse meer wateroplosbare reactieproducten, bijv. benzothiazole-2-sulfonate (BTSO3). Voor een meer gedetailleerde biodegradatie route wordt verwezen naar de biocatalysis/biodegradation database van Eawag [14].

Beide omzettingsproducten MBTS en BTSO3 zijn meegenomen in de analyse. MBTS kon met de toepaste analyselijnen niet goed worden geanalyseerd. Mogelijk speelt slechte oplosbaarheid van MBTS hierbij een rol. De resultaten zijn opgenomen in Tabel 9.

Tabel 9. Resultaten LC-8: 2-mercaptobenzothiazole (2-MBT), afbraakproducten MBTS en BTSO3 in µg/l.

Doelstof	2017010964 Asten	2017010965 Asten	2017010966 Eindhoven	2017010967 Eindhoven	2017010968 Kralingsveer	2017010969 Kralingsveer	2017010970 Amersfoort	2017010971 Amersfoort	2017010972 Bath	2017010973 Bath	2017010974 Nieuwgraaf	2017010975 Nieuwgraaf
2-MBT	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
MBTS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BTSO3	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5

- Niet meetbaar

**Conclusies:**

- Uit Tabel 9 volgt dat in geen van de locaties gehalten 2-mercaptobenzothiazole (2-MBT) is niet aangetroffen boven de rapportagegrens.
- 2-mercaptobenzothiazole is gevoelig voor omzetting [14] en vormt in reducerend milieu o.a. MBTS (2,2-dithiobisbenzothiazole). Deze omzetting is mogelijk omkeerbaar (reversibel)
- MBTS heeft een nog hogere affiniteit dan 2-MBT voor adsorptie en bindt zeer sterk aan zwevende stof en slib. Door de slechte wateroplosbaarheid kan dit omzettingsproduct niet gemeten worden in effluent via de gevolgde analyselijnen.
- Benzothiazole-2-sulfonate (BTSO3) is als afbraakproduct van 2-MBT niet aangetroffen boven rapportagegrens.
- Effluentmonsters die binnen dit onderzoek door RWS laboratorium zijn onderzocht zijn debietproportionele monsters. Mogelijk verlies van 2-mercaptobenzothiazol (en/of indirect als MBTS) ten gevolge van adsorptie aan slangen, flessen en gebruikte materialen tijdens deze wijze van bemonsteren kan niet worden uitgesloten. Het gebruik van steekmonsters en toevoeging van oplosmiddel aan de bemonsteringsfles bij de analyse wordt aanbevolen.
- 2-mercaptobenzothiazol en MBTS (2,2-dithiobisbenzothiazole) worden ook gebruikt in vulcanisatieprocessen van rubber en kennen dus meerdere bronnen.
- 2-mercaptobenzothiazol kan ook gevormd worden uit 2-(thiocyanomethylthio)benzothiazol (TCMTB, Cas 21564-17-0). TCMTB is als biocide via externe analyses onderzocht (BACO rapportage), maar op geen van de onderzochte RWZI locaties aangetroffen [15].

**4.9 LC-9: Bronopol, DBNPA**

Bronopol en DBNPA hebben een zeer hoge wateroplosbaarheid. Bronopol vormt bij basische pH waarden (pH >7) formaldehyde terwijl deze vorming bij pH waarden lager dan 7 niet of nauwelijks voorkomt. Bronopol is in beginsel te bepalen via analyselijijn 3. De hoge polariteit maakt de verbinding zeer mobiel waardoor deze zeer ongevoelig reageert in de meting (laag signaal). De rapportagegrens voor bronopol (10 µg/l) ligt daardoor factor 10 hoger dan gewenste beoordelingsniveau.

DBNPA kent in vergelijking tot bronopol een zeer korte verblijftijd in water en breekt binnen paar uur af tot ammonium, bromide en enkele meer complexere afbraakproducten [16,17,18]. DBNPA is door Rijkswaterstaat (RIZA) in 1999 beoordeeld in een onderzoek gericht op de toxiciteit van koelwaterlozingen [17]. De ondergrens van de toenmalige RIZA methode lag op 20 µg/l. De snelle omzetting van DBNPA limiteert de betrouwbaarheid en gevoeligheid van de meting. DBNPA kon dus in het RIZA onderzoek ook niet of alleen zeer slecht worden aangetoond. In het onderzoek werd ook gesproken over een mogelijk reactieproduct.

Bij toepassing van analyselijn 3 in dit biociden project is DBNPA als uitgangstof niet meetbaar. Wel is uitgaande van een referentiestandaard DBNPA een dominant afbraakproduct, vermoedelijk MBNPA (Monobroomnitrilpropionamide) gevonden [18]. MBNPA wordt gevormd uit DBNPA via de belangrijkste afbraakroute in water, meestal gefaciliteerd door aanwezig organisch materiaal. Uitgaande van een referentiestandaard DBNPA, is analyse daarom via het omzettingsproduct MBNPA gevolgd (rapportagegrens 5 µg/l). De resultaten zijn opgenomen in Tabel 10.

Tabel 10. Resultaten LC-9: Bronopol, DBNPA in µg/l

Doelstof	2017010964 Asten	2017010965 Asten	2017010966 Eindhoven	2017010967 Eindhoven	2017010968 Kralingsveer	2017010969 Kralingsveer	2017010970 Amersfoort	2017010971 Amersfoort	2017010972 Bath	2017010973 Bath	2017010974 Nieuwgraaf	2017010975 Nieuwgraaf
Bronopol	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
DBNPA	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5

#### Conclusies:

- Uit Tabel 10 volgt dat voor geen van de onderzochte locaties gehalten worden aangetroffen boven rapportagegrens. Omdat zowel Bronopol als DBNPA slecht meetbaar zijn via de beschikbare analysesparen ligt de rapportagegrens hoger dan het beoogde niveau van 1 µg/l.
- De analyse van DBNPA is gebaseerd op een intermediair omzettingsproduct in water. Op basis van gegevens uit dit onderzoek is niet te bepalen of het omzettingsproduct het stabiele "eindproduct" in water is of een instabiel intermediair.
- Bronopol en DBNPA zijn zeer polaire stoffen en zeer ongevoelig te meten via de binnen dit onderzoek beschikbare analyselijnen. Door analytische beperkingen is er voor een betere beoordeling een meer gerichte analysemethode nodig. De optimalisatiestap naar een specifiekere methode maakt geen deel uit van dit verkennend onderzoek.

#### **4.10 LC-10: TMAD**

TMAD vormt net als bronopol formaldehyde tijdens afbraak in water. De doelstof is echter niet analyseerbaar via de analyselijnen 1 t/m 3. Dit wordt hoofdzakelijk veroorzaakt door de zeer sterke wateroplosbaarheid (zeer polair) waardoor de doelstof onvertraagt door het meetsysteem reist en een goede meting niet mogelijk is. Ook de stabiliteit van de uitgangstof is daardoor niet goed te bepalen.

Deze beperking is vergelijkbaar met andere biociden als bijvoorbeeld polyhexanide en bronopol. Analysetechnieken specifiek gericht op zeer polaire stoffen (bijvoorbeeld ionchromatografie) bieden dan mogelijkheden.

#### **4.11 Data-mining analyseresultaten uit analyselijn 3 (LC-HRMS)**

Effluentmonsters zijn in dit verkennend onderzoek Biociden onderzocht op een selectie biociden. Hiervoor zijn drie verschillende analyselijnen ingezet (Tabel 1). Analyselijn 1 en 2 kunnen daarbij worden aangeduid als generieke doelstofanalyses. Dit betekent dat deze methoden alleen kijken naar vooraf benoemde en afgebakende doelstoffen. De opgedane ervaring en informatie is begrensd tot die doelstoffen die vooraf in de methoden zijn opgenomen.

Analyselijn 3 is in dit onderzoek ook ingezet voor doelstofbeoordeling. Vanuit de basis is deze analyse echter een zogenaamde "brede screeningslijn". De analyse via LC Hoge Resolutie Orbitrap MS (zie ook bijlage 4) levert een soort "massaspectrometrische vingerafdruk" op van de onderzochte effluent monsters. Deze reeds nu beschikbare massaspectrometrische informatie van elk monster kan in de toekomst nader onderzocht worden op andere dan de doelstoffen die nu zijn bekeken

## 5 Conclusies

Uit dit verkennend onderzoek LC-biociden volgt dat voor  $\pm 90\%$  van de biociden die niet via commerciële laboratoria konden worden afgedekt door het RWS laboratorium een analyselijijn kon worden toegepast die beoordeling van deze doelstoffen op  $1 \mu\text{g/l}$ -niveau in effluent mogelijk maakt. Voor veel stoffen kon een meestal een lagere rapportagegrens (RG) worden behaald. Eén doelstof, TMAD, is niet analyseerbaar via de binnen dit onderzoek toegepaste analyselijijnen. Twee doelstoffen (chloramine-T, DBNPA) zijn alleen meetbaar via een afbraakproduct.

Uit de analyse van de onderzochte RWZI effluenten volgt:

- Met uitzondering van DDAC in 1 effluent monster (Nieuwgraaf) worden er geen concentraties aan quaternaire ammoniumverbindingen boven de rapportagegrens aangetroffen.
- Fipronil en afbraakproducten fipronil-sulfon en fipronil-desulfinyl zijn op een lager meetniveau (RG  $0.05 \mu\text{g/l}$ ) dan de eerdere externe analyse (RG  $1 \mu\text{g/l}$ ) beoordeeld. De concentraties van deze stoffen ligt voor alle RWZI locaties beneden de RG van  $0,05 \mu\text{g/l}$
- P-toluenesulfonamide (p-TSA) wordt als afbraakproduct van chloramine-T met uitzondering van RWZI Bath in alle onderzochte RWZI's aangetroffen. De hoogste gehalten p-TSA zijn gevonden in het effluent van RWZI Kralingseveer (niveau  $\pm 0.8 - 1.0 \mu\text{g/l}$ ).
- De overige biociden zijn niet aangetroffen boven rapportagegrens (zie bijlage 5).
- Bronopol en DBNPA kunnen niet op het gewenste rapportagegrensniveau van  $1 \mu\text{g/l}$  worden gemeten en getoetst.
- In dit onderzoek zijn effluent monsters genomen uit debietproportionele bemonsteringsapparatuur gebruikt. Via deze wijze van bemonstering kunnen er mogelijk voor de minder goed wateroplosbare biociden verliezen optreden door adsorptie aan slangen, flessen en aanvullend gebruikte materialen. Bij vervolgonderzoek wordt daarom aangeraden om bij toekomstige bemonsteringen naast debietproportionele monsters ook gebruik te maken van steekmonsters. Dit geldt in het bijzonder voor de quaternaire ammoniumverbindingen, triclosan, triclocarban, 2-mercaptobenzothiazole, fipronil en zinkpyrithion.

## Literatuur

1. E-PRTR voor RWZI's. Stowa rapport 2007-W-10.
2. 2018.WLAB07. Onderzoek naar aanwezigheid van zogenaamde opkomende stoffen (waaronder biociden) in effluenten van RWZI's (herfst 2017). Maart 2018, BACO Adviesbureau.
3. I71.01 Systeeminstructie Rijkswaterstaat- Het proefondervindelijk vaststellen van prestatiekenmerken. V7: 2014.
4. NEN7777+C1:2012, Milieu en voedingsmiddelen - Prestatiekenmerken van meetmethoden.
5. Creppy, E.E.; Diallo, A.; Moukha, S.; Eklou-Gadegbeku, C.; Cros, D. Study of Epigenetic Properties of Poly(HexaMethylene Biguanide) Hydrochloride (PHMB). *Int. J. Environ. Res. Public Health* 2014, 11, 8069-8092
6. Lennart Kaj, Petra Wallberg, Eva Brorström-Lundén. Quaternary ammonium compounds. Analyses in a Nordic cooperation on screening 2014.
7. Guoqiang Chen, Miao Miao, Michael Hoptroff, Xiaoqing Fei, Luisa Z. Collins, Andrew Jones, Hans-Gerd Janssen. Sensitive and simultaneous quantification of zinc pyrithione and climbazole deposition from anti-dandruff shampoos onto human scalp. *Journal of Chromatography B Volume 1003*, 2015.
8. Beschikking van de Commissie 2008/809/EG van 14 oktober 2008. Publicatieblad L281 van 24 oktober 2008
9. EPA factsheet p-methane-3,8-diol (011550).  
[https://www3.epa.gov/pesticides/chem\\_search/reg\\_actions/registration/fs\\_PC-011550\\_01-Apr-00.pdf](https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/registration/fs_PC-011550_01-Apr-00.pdf)
10. Zhixin Zong, Lee E. Kirsch, Studies on the Instability of Chlorhexidine, Part I: Kinetics and Mechanisms, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, Volume 101, Issue 7, 2012, Pages 2417-2427.
11. Dawson, V.K. & Davis, R.A.. (1997). Liquid Chromatographic Determination of Chloramine-T and Its Primary Degradation Product, p-Toluenesulfonamide, in Water. *Journal of AOAC International*. 80. 316-318.
12. Richter, Doreen & Massmann, Gudrun & Duennbier, Uwe. (2008). Identification and significance of sulphonamides (p-TSA, o-TSA, BSA) in an urban water cycle (Berlin, Germany). *Water research*. 42. 1369-78. 10.1016/j.watres.2007.10.003
13. Doreen Richter, Uwe Dünnbier, Gudrun Massmann, Asaf Pekdeger, Quantitative determination of three sulfonamides in environmental water samples using liquid chromatography coupled to electrospray tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, Volume 1157, Issues 1-2, 2007, Pages 115-121.
14. 2-Mercaptobenzothiazole Pathway Map. EAWAG Biocatalysis/Biodegradation Database.  
[http://eawag-bbd.ethz.ch/mbt/mbt\\_map.html](http://eawag-bbd.ethz.ch/mbt/mbt_map.html)
15. De Wever, H., Besse, P. & Verachtert, H. Microbial transformations of 2-substituted benzothiazoles. *Appl Microbiol Biotechnol* (2001) 57: 620.  
<https://www.lennotech.com/Data-sheets/Hydranautics-TSB110-L.pdf>
17. Baltus, C.A.M, Kerkum, L.C.M., Kienhuis, P.G.M. Acute toxiciteit van koelwaterlozingen uit recirculatiekoelsystemen. RIZA rapport 99.025
18. Fred A. Blanchard, Stanley J. Gonsior, Daniel L. Hopkins. 2,2-Dibromo-3-nitropropionamide (DBNPA) chemical degradation in natural waters: Experimental evaluation and modeling of competitive pathways. *Water Research*, Volume 21, Issue 7, 1987, Pages 801-807.
19. de Groot, A. C., Flyvholm, M., Lensen, G., Menne, T., & Coenraads, P.-J. (2009). Formaldehyde-releasers: relationship to formaldehyde contact allergy. Contact allergy to formaldehyde an inventory of formaldehyde-releasers. *CONTACT DERMATITIS*, 61(2), 63-85. University of Groningen /UMCG research database.



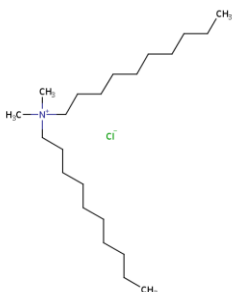
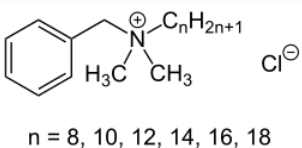
## Lijst van gebruikte afkortingen

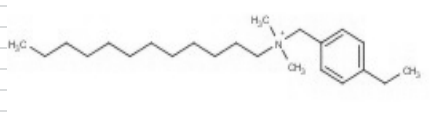
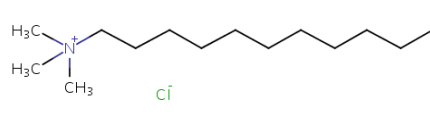
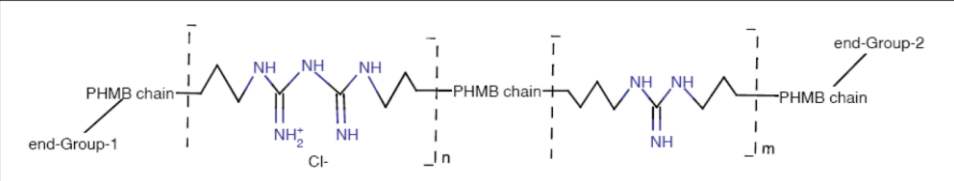
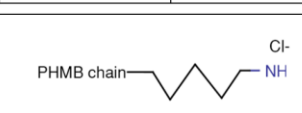
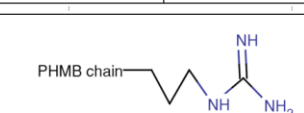
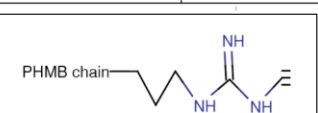
ADBAC	Alkyldimethylbenzalkoniumchloride
ADEBAC	Alkyldimethyl(ethylfenyl)benzalkoniumchloride
ATAC	Alkyltrimethylammoniumchloride
BAC	Benzalkoniumchloride
BTSO3	2-naphtalenesulfonic acid
Cas	Chemical Abstracts Service Registry Number
CIV	Centrale Informatie Voorziening
DBNPA	2,2-dibroom-2-cyaanaceetamide
DDAC	Didecylammoniumchloride
EAWAG	Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz / Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology
EDTA	Ethyleendiaminetetra-azijnzuur
E-PRTR	European Pollutant Release Transfer Register
GC-MS	Gaschromatografie gekoppeld aan massaspectrometrie
Log Kow	Octanol-water verdeling coëfficiënt
LC-MS	Vloeistofchromatografie gekoppeld aan massaspectrometrie
LC-MSMS	Vloeistofchromatografie gekoppeld aan tandem massaspectrometrie
LC-HRMS	Vloeistofchromatografie gekoppeld aan hoge resolutie accurate massaspectrometrie
MBT	2-Mercaptobenzothiazole
MBTS	2,2-dithiobisbenzothiazole
PHMB	Polyhexamethyleenbiguanide
Quats	Quaternaire ammonium verbindingen
RG	Rapportagegrens
RWS	Rijkswaterstaat
RWZI	Rioolwater zuiveringsinstallatie
TMAD	Tetramethylol acetylenediurea
WVL	(Rijkswaterstaat) Water Verkeer en Leefomgeving

## Bijlage 1 Biociden doelstoffenlijst RWS Laboratorium

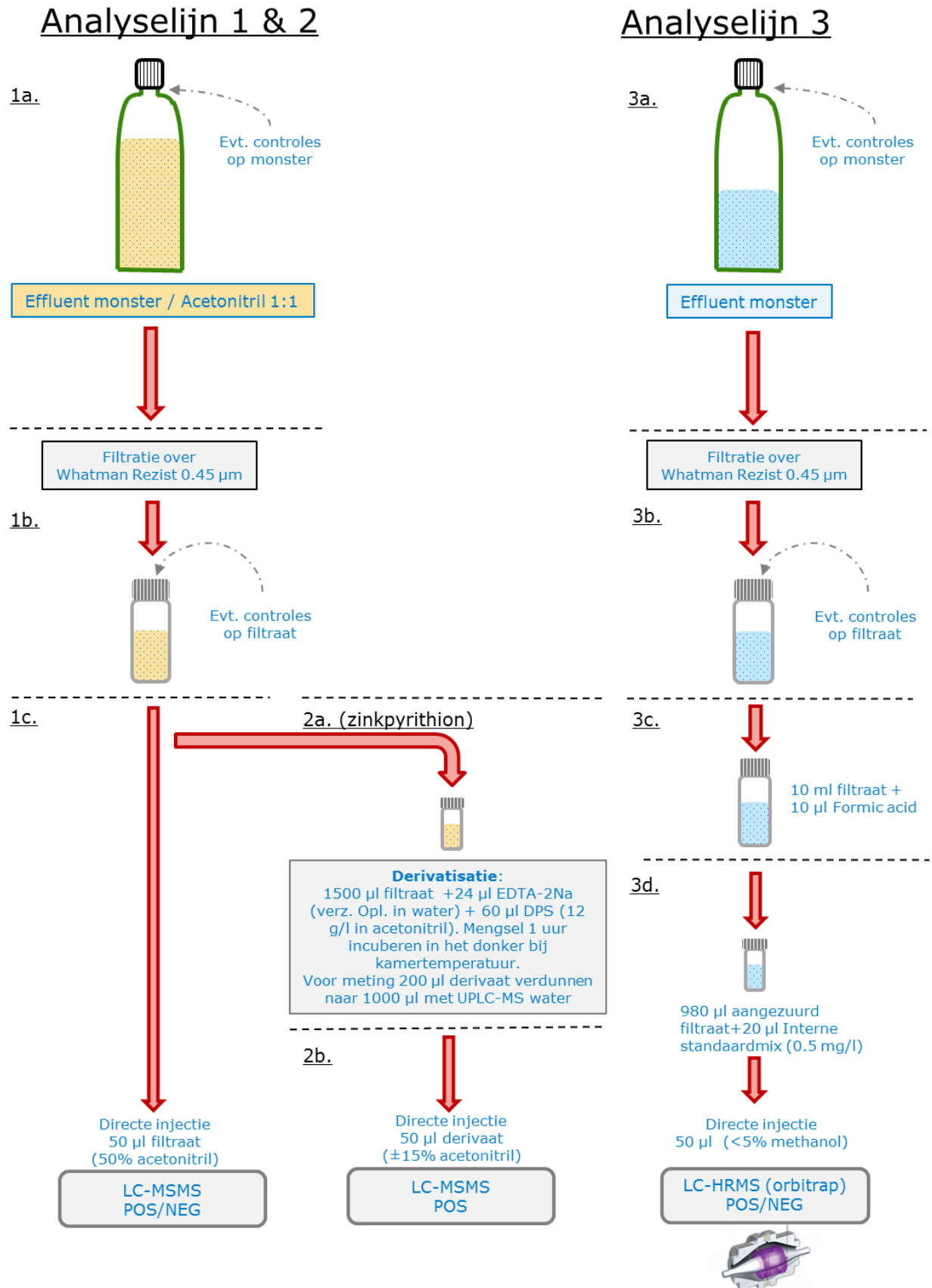
groep	Gemeten doelstof	Synoniem /info	CAS-nummer	Voetnoot
GC-1	2-fenoxyethanol	Ethyleneglycolmonophenylether	122-99-6	
	2-fenylfenol		90-43-7	
	4-Chlorodimethylphenol (Chloroxylenol)	PCMX / Dettol	88-04-0	
	coumatetralyl		5836-29-3	
	d-limonene	R-(+)-limonene / D-isomeer	5989-27-5	
	methyl-triclosan		4640-01-1	
	p-chloor-m-cresol	PCMC	59-50-7	
	(benzyloxy)methanol	phenylmethoxy-methanol	14548-60-8	N.B.
	triclosan	5-Chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy)phenol	3380-34-5	
LC-1	ADEBAC-C12	(C12-Alkyl(ethylbenzyl)dimethylammonium kation)	85409-23-0	*, 1
	ADEBAC-C14	(C14-Alkyl(ethylbenzyl)dimethylammonium kation)		
	BAC-C8	(benzyl dimethyloctylammonium kation)	959-55-7	*, 4
	BAC-10	(benzyl dimethyldecylammonium kation)	965-32-2	*, 4
	BAC-C12	(benzyl dimethyldodecylammonium kation)	139-07-1	*, 2, 3, 4
	BAC-C14	(benzyl dimethyltetradecylammonium kation)	139-08-2	*, 2, 3, 4
	BAC-C16	(benzyl dimethylhexadecylammonium kation)	122-18-9	*, 2, 3, 4
	BAC-C18	(benzyl dimethyloctadecylammonium kation)	122-19-0	*, 3, 4
	ATAC-C12	(Dodecyltrimethylammonium kation)	112-00-5	5
	ATAC-C14	(Tetradecyltrimethylammonium kation)	4574-04-3	5
	ATAC-C16	(Hexadecyltrimethylammonium kation)	112-02-7	5
	DDAC	(didecyl dimethylammonium kation) /DDMAC / DDAC-C10	7173-51-5	
LC-2	Fipronil	Fluocyanobenzpyrazole	120068-37-3	
	Fipronil-desulfinyl	afbraakproduct/ metaboliet van fipronil	205650-65-3	
	Fipronil-sulfon	afbraakproduct/ metaboliet van fipronil	120068-36-2	
LC-3	Zinkpyrithion	Coördinatiecomplex van Zink en pyrithion.	13463-41-7	
LC-4	Triclosan	5-Chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy)phenol	3380-34-5	
	Triclocarban	3,4,4'-Trichlorocarbanilide	101-20-2	
LC-5	p-menthaan-3,8-diol	PMD/ menthogycol/citriodiol	42822-86-6	
LC-6	Chloorhexidine	Chloorhexidinedigluconaat	18472-51-0	6
	Polyhexanide (PHMB)	polyhexamethyleenbiguanide hydrochloride	27083-27-8	7
LC-7	Chloramine-T	Halamid-D / natrium-p-tolueensulfonchloramide	127-65-1	
	P-toluenesulfonamide	4-Methylbenzenesulfonamide / afbraakproduct chloramine-T	70-55-3	
LC-8	2-MBT	2-mercapto-benzothiazole	149-30-4	
	2,2-dithiobisbenzothiazole (MBTS)	afbraakproduct 2-MBT	120-78-5	
	2-naphtalenesulfonic acid (BTSO3)	afbraakproduct 2-MBT	120-18-3	
LC-9	Bronopol	2-Bromo-2-nitro-1,3-propanediol	52-51-7	
	2,2-dibromo-3-nitropropionamide (DBNPA)	2,2-dibroom-2-cyaanaacetamide	10222-01-2	
LC-10	Tetramethylol acetylemidiurea (TMAD)	Tetrahydro-1,3,4,6-tetrakis(hydroxymethyl)imidazo[4,5-d]imidazool-2,5(1H,3H)-dion	5395-50-6	
*	Casnummer heeft betrekking op het chloride zout / In waterig milieu is doelstof als kation aanwezig / analyse uitgevoerd op kation basis			
1	Doelstof komt alleen in technisch mengsel voor (ADEBAC C12-C14)			
2	Bestanddeel van technisch mengsels ADBAC (C12-C16) , Cas 68424-85-1. Zie ook specificatie in bijlage 2			
3	Bestanddeel van technisch mengsel ADBAC (C12-C18) , Cas 68391-01-5. Zie ook specificatie in bijlage 2			
4	Bestanddeel van technisch mengsels ADBAC (C8-C18), Cas 63449-41-2. Zie ook specificatie in bijlage 2			
5	Bestanddeel van technisch mengsels ATMAC/TMAC/ATAC, Cas 61789-18-2. Zie ook specificatie in bijlage 2			
6	Casnummer heeft betrekking op het gluconaat zout van chlorhexidine/ In waterig milieu als chlorhexidine			
7	Polymeer met variërende functionele (eind)groepen. Zie ook specificatie in Bijlage 2.			
N.B.	Geen referentiestandaard beschikbaar, daardoor niet bepaald			

## Bijlage 2 Aanvullende specificatie Quats &amp; PHMB

DDAC	<b>Naam:</b>	<b>didecyldimethylammoniumchloride</b>		
	<b>Cas:</b>	<b>7173-51-5</b>		
	<b>Voorbeeld structuur</b>			
	<b>Info Laboratorium:</b>	<p>Doelstof behoort tot groep dialkyldimethylammonium chlorides veelal afgekort tot DDAC.            DDAC mengsel komen in praktijk voor met alkylketens in lengtes C8, C10 en C12.            90% van alle technische mengsel bestaat voor 90% uit de C10 variant (didecyl).            Voorstel is daarom om deze C10 variant conform vraag als doelstof op te nemen voor analyse.            Analyse als kation (didecylammonium) via LCMS.</p>		
<b>Doelstof(fen) in analyse</b>				
	7173-51-5	didecyldimethylammonium chloride	DDAC	<a href="#">34466 Sigma-Aldrich</a>
ADBAC	<b>Naam:</b>	<b>quaternaire ammoniumverbindingen benzyl-C8-18-alkyldimethyl chloriden</b>	<b>Alkyl (C12-16) dimethylbenzylammonium chloride</b>	<b>quaternaire ammoniumverbindingen, benzyl-C12-18- alkyldimethyl, chlorides</b>
	<b>Cas:</b>	<b>63449-41-2</b>	<b>68424-85-1</b>	<b>68391-01-5</b>
	<b>Voorbeeld structuur</b>	 <p>n = 8, 10, 12, 14, 16, 18</p>		
	<b>Info Laboratorium:</b>	<p>Doelstof is een mengsel van meerdere stoffen en behoort tot groep alkylbenzylammoniumchlorides ook wel aangeduid als Benzalkoniumchlorides veelal afgekort tot ADBAC of BAC.            Technische mengsels komen afhankelijk van samenstelling onder verschillende casnummers voor en omvatten altijd een mengsel van BAC's met alkyl lengtes C8, C10, C12, C14 &lt; C16 en C18.            Specifiek:            63449-41-2 =&gt; ADBAC C8-C18            68424-85-1 =&gt; ADBAC C12-C16            68391-01-5 =&gt; ADBAC C12-C18</p>		
<b>Doelstof(fen) in analyse</b>				
	959-55-7	benzyl dimethyloctylammoniumchloride C17H30ClN	BAC-C8	<a href="#">HP-compounds 675698</a>
	965-32-2	benzyl dimethyldecylammoniumchloride C19H34ClN	BAC-C10	<a href="#">HP-compounds 678113</a>
	139-07-1	benzyl dimethyldodecylammoniumchloride C21H38ClN	BAC-C12	<a href="#">HP-compounds 678114</a>
	139-08-2	benzyl dimethyltetradecylammoniumchloride C23H42ClN	BAC-C14	<a href="#">HP-Compounds 678116</a>
	122-18-9	benzyl dimethylhexadecylammoniumchloride C25H44ClN	BAC-C16	<a href="#">HP-compounds 678115</a>
	122-19-0	benzyl dimethyloctadecylammoniumchloride C27H50ClN	BAC-C18	<a href="#">HP-compounds 674644</a>

<b>ADEBAC</b>	<b>Naam:</b>	<b>quaternaire ammoniumverbindingen C12-14-alkyl[(ethylfenyl)methyl]dimethylchloriden</b>			
	<b>Cas:</b>	<b>85409-23-0</b>			
	<b>Voorbeeld structuur</b>				
	<b>Info Laboratorium:</b>	Doelstof is een mengsel van meerdere stoffen en is gebaseerd op de ADBACs maar heeft extra ethylgroep op "benzyl" ring, vandaar aanduiding als ADEBAC.. Technische mengsels bevat de C12 en C14 variant, meestal in verhouding 68% / 32%. Omdat de C12 en C14 niet los verkrijgbaar zijn wordt voorgesteld om te werken met het technisch mengsel bestaande uit ADEBAC-C12 en ADEBAC-C14 en evt. de som van beide te hanteren.			
<b>Doelstof(fen) in analyse</b>					
	85409-23-0	C12-C14-Alkyl(ethylbenzyl)dimethylammonium chlor	ADEBAC-C12, ADEBAC-C14	<a href="#">32279 Sigma-Aldrich</a>	
<b>ATAC</b>	<b>Naam:</b>	<b>quaternaire ammoniumverbindingen kokos alkyltrimethylchloriden</b>			
	<b>Cas:</b>	<b>61789-18-2</b>			
	<b>Voorbeeld structuur</b>				
	<b>Info Laboratorium:</b>	Doelstof is een mengsel van meerdere stoffen uitgaande van alkyltrimethylammoniumchloride (aangeduid als ATAC/ATMAC ) en kokosolie(vetzuren). Vanuit kokosolie samenstelling zijn C12 (Lauric), C14 (Myristic) en C16 (Palmitic) de meest dominante alkylketens Voorstel is daarom om in analyse op te nemen de C12, C14 en C16 varianten van ATAC. Deze varianten zijn ook verkrijgbaar als referentiestandaard. Analyse als kation via LC-MS			
<b>Doelstof(fen) in analyse</b>					
	112-00-5 4574-04-3 112-02-7	Dodecyltrimethylammoniumchloride Tetradecyltrimethylammoniumchloride Hexadecyltrimethylammoniumchloride	ATAC-C12 ATAC-C14 ATAC-C16	<a href="#">HP-compounds 674945</a> <a href="#">HP-compounds 674943</a> <a href="#">HP-compounds 674947</a>	
<b>Polyhexanide (PHMB)</b>	<b>Naam:</b>	<b>polyhexamethyleenbiguanide hydrochloride</b>			
	<b>Cas:</b>	<b>27083-27-8</b>			
	<b>Voorbeeld structuur</b>				
		End-group 1	In-chain Biguanide	In-chain Guanidine	End-group 2
			<b>80% (w/w)</b>	<b>20% (w/w)</b>	
		<b>See below</b>	<b>n = 22-23</b>	<b>m = 7-8</b>	<b>see below</b>
					
	End-group «Amino»	End-group «Guanidino»	End-group «CyanoGuanidino»		
	<b>16.5 %</b>	<b>70.3 %</b>	<b>13.2 %</b>		
<b>Info Laboratorium:</b>	<p>Uit: Creppy, E.E.; Diallo, A.; Moukha, S.; Eklou-Gadegbeku, C.; Cros, D. Study of Epigenetic Properties of Poly(HexaMethylene Biguanide) Hydrochloride (PHMB). <i>Int. J. Environ. Res. Public Health</i> 2014, 11, 8069-8092</p> <p>Polyhexanide is een relatief kleine wateroplosbaar polymeer (avg. mol weight 2986) gevormd uit (poly)condensatie van monomeer 1,6-hexanemethyleenediamine en monomeer N,N''-1,6-hexanediylbis[N'-cyanoguanidine]. De chemische structuur van PHMB (in bijzonder de repeterende biguanide eenheid met index n) is vergelijkbaar met die van chlorhexidine. De herhaalde eenheden (delen in structuur met index n en m) zijn variabel in lengte evenals de mogelijke eindgroepen (terminating of end groups). Hierbij zijn een amino, guanidino of cyanoguanidino groep het meest voorkomend (echter ook cyanoamine komt in praktijk voor).</p>				

### Bijlage 3 Schematische weergave analysestrategie



## Bijlage 4 Algemene toelichting LC-MS / LC-HRMS (Orbitrap)

### **LC-MS /LC-MSMS**

De basis van deze techniek is vloeistofchromatografie gekoppeld aan massaspectrometrie. Stoffen worden via vloeistofchromatografie door middel van vloeistof (mobiele fase) door een kolom geleid met daarin een vaste fase, ook wel stationaire fase genoemd. Doordat stoffen verschillen kunnen hebben in affiniteit voor deze stationaire fase reizen stoffen met verschillende snelheid door deze kolom. Door de juiste combinatie van mobiele en stationaire fase te kiezen zijn stoffen van elkaar te scheiden. De massaspectrometer wordt gebruikt als detector waarbij de stoffen die uit kolom komen worden gedetecteerd op basis van hun molecuulmassa. Via LC-MS wordt de massa van een molecuul gemeten. Via LC-MSMS is het aanvullend mogelijk om het molecuul te isoleren en te fragmenteren. De uit dit molecuul ontstane brokstukken kunnen daarna worden geanalyseerd. Omdat de vorming van specifieke fragmenten gekoppeld is aan het oorspronkelijke molecuul zorgt dit voor een gevoelige en specifieke detectie. LC-MSMS is een basistechniek die wordt ingezet voor de analyse van stoffen als geneesmiddelen, pesticiden enz. Voor een gericht onderzoek naar de aanwezigheid van (matig) polaire stoffen vormt deze techniek vaak een goede eerste oplossing.

*Voor aanvullende algemene info:*

[https://en.wikipedia.org/wiki/Liquid\\_chromatography%E2%80%93mass\\_spectrometry](https://en.wikipedia.org/wiki/Liquid_chromatography%E2%80%93mass_spectrometry)

### **LC-HRMS (Orbitrap)**

LC-hoge resolutie massaspectrometrie gaat in beginsel uit van dezelfde basis als LC-MS. Er zijn echter twee belangrijke verschillen als men "Hoge resolutie" of LC-HRMS vergelijkt met eerder genoemde LC-MS of LC-MSMS methoden. Op de eerste plaats is dit het verschil in zogenaamde resolutie of onderscheidend vermogen. Een techniek met hogere resolutie is in staat meer details te tonen dan een techniek met lage resolutie. Dit principe is vergelijkbaar met een camera die een digitale foto maakt. Ten tweede is de nauwkeurigheid waarmee de massa van een molecuul kan worden bepaald tussen technieken verschillend. Hoge resolutie MS technieken zijn in staat om met een hoog onderscheidend vermogen en met een zeer kleine massa-afwijking de massa van een molecuul te bepalen. Dit maakt de techniek zeer geschikt om in complexe matrices met hoge nauwkeurigheid de massa van (doel)stof te bepalen en deze te onderscheiden van de matrix waarin deze zich bevindt. De analyse die volgens deze techniek wordt uitgevoerd levert een soort massaspectrometrische vingerafdruk op van het onderzochte monster. "In deze vingerafdruk" kan direct naar bekende of via structuurherleiding op basis van de fragmenten worden gezocht naar onbekende stoffen.

Er zijn verschillende types LC-HRMS systemen op de markt. Het type Orbitrap is hiervan één variant. RWS laboratorium maakt gebruik van een Orbitrap.

*Voor aanvullende algemene info:*

<https://en.wikipedia.org/wiki/Orbitrap>

<http://planetorbitrap.com/q-exactive-hf#.WztICGd-eVA>

## Bijlage 5 Samenvatting resultaten

groep	Doelstof	synoniem/info	cas-nummer	voetnoot	Toegepast analysespoor	RG** (µg/l)	TV% RG niveau	TV% 10xRG niveau	2017010964		2017010965		2017010966		2017010967		2017010968		2017010969		2017010970		2017010971		2017010972		2017010973		2017010974		2017010975				
									Asten	Asten	Eindhoven	Eindhoven	Kralingsveer	Kralingsveer	Amersfoort	Amersfoort	Bath	Bath	Nieuwgraaf	Nieuwgraaf	Asten	Asten	Eindhoven	Eindhoven	Kralingsveer	Kralingsveer	Amersfoort	Amersfoort	Bath	Bath	Nieuwgraaf	Nieuwgraaf	Asten	Asten	Eindhoven
LC-1	ADEBAC-C12	(C12-Alkyl(ethylbenzyl)dimethylammonium kation)	85409-23-0	* 1	Directe injectie LC-MSMS	0.1	105	102	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	
	ADEBAC-C14	(C14-Alkyl(ethylbenzyl)dimethylammonium kation)			Directe injectie LC-MSMS	0.1	98	100	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	
	BAC-C8	(benzylidimethyloctylammonium kation)	959-55-7	* 4	Directe injectie LC-MSMS	0.05	106	101	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	
	BAC-10	(benzylidimethyldecylammoniumkation)	965-32-2	* 4	Directe injectie LC-MSMS	0.05	103	101	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	
	BAC-C12	(benzylidimethyldecylammoniumkation)	139-07-1	* 2, 3, 4	Directe injectie LC-MSMS	0.1	101	101	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	BAC-C14	(benzylidimethyltetradecylammoniumkation)	139-08-2	* 2, 3, 4	Directe injectie LC-MSMS	0.2	99	99	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
	BAC-C16	(benzylidimethylhexadecylammoniumkation)	122-18-9	* 2, 3, 4	Directe injectie LC-MSMS	0.1	92	103	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	BAC-C18	(benzylidimethyloctadecylammoniumkation)	122-19-0	* 3, 4	Directe injectie LC-MSMS	0.2	104	101	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
	ATAC-C12	(Dodecyltrimethylammoniumkation)	112-00-5	5	Directe injectie LC-MSMS	0.1	117	100	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	ATAC-C14	(Tetradecyltrimethylammoniumkation)	4574-04-3	5	Directe injectie LC-MSMS	0.2	78	100	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
	ATAC-C16	(Hexadecyltrimethylammoniumkation)	112-02-7	5	Directe injectie LC-MSMS	1.0	108	105	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
DDAC	(didecylidimethylammonium kation) /DDMAC / DDAC-C10	7173-51-5			Directe injectie LC-MSMS	0.2	91	102	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	
LC-2	Fipronil	Fluocyanobenpyrazole	120068-37-3		Directe injectie LC-MSMS	0.05	81	109	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05		
	Fipronil-desulfinyl	afbraakproduct / metaboliet van fipronil	205650-65-3		Directe injectie LC-MSMS	0.05	94	103	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	
	Fipronil-sulfon	afbraakproduct / metaboliet van fipronil	120068-36-2		Directe injectie LC-MSMS	0.05	106	103	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	
LC-3	Zinkpyrithion	Coördinatiecomplex van Zink en pyrithion.	13463-41-7		LC-MSMS na derivatisering	0.5	77	91	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5		
LC-4	Triclosan	5-Chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy)phenol	3380-34-5		Directe injectie LC-Orbitrap	0.1	ntb	ntb	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2		
	Triclocarban	3,4,4'-Trichlorocarbanilide	101-20-2		Directe injectie LC-Orbitrap	0.2	ntb	ntb	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	
LC-5	p-menthaan-3,8-diol	PMD / menthogycol/citriodiol	42822-86-6		Directe injectie LC-Orbitrap	0.1	ntb	ntb	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	
LC-6	Chloorhexidine	Chloorhexidinedigluconaat	18472-51-0	6	Directe injectie LC-MSMS	0.5	56	103	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5		
	PHMB	polyhexamethyleenbiguanide hydrochloride	27083-27-8	7	Directe injectie LC-Orbitrap	1	ntb	ntb	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
LC-7	Chloramine-T	Halamid-D / natrium-p-tolueensulfonchloramide	127-65-1			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	P-toluenesulfonamide	4-Methylbenzenesulfonamide / afbraakproduct chloramine-T	70-55-3		Directe injectie LC-Orbitrap	0.5	ntb	ntb	0.65	0.87	0.86	0.99	1.23	1.43	1.07	1.09	<0.5	<0.5	0.98	0.75															
LC-8	2-MBT	2-mercapto-benzothiazole	149-30-4		Directe injectie LC-Orbitrap	1	ntb	ntb	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1		
	MBTS	afbraakproduct 2-MBT	120-78-5			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
	BTSO3	afbraakproduct 2-MBT	120-18-3		Directe injectie LC-Orbitrap	0.5	ntb	ntb	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5		
LC-9	Bronopol	2-Bromo-2-nitro-1,3-propanediol	52-51-7		Directe injectie LC-Orbitrap	10	ntb	ntb	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		
	DBNPA	2,2-dibroom-2-cyaanacetamide	10222-01-2		Directe injectie LC-Orbitrap	5	ntb	ntb	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5		
LC-10	TMAD	Tetrahydro-1,3,4,6-tetrakis(hydroxymethyl)imidazo[4,5-d]imidazool-2,5(1H,3H)-dion	5395-50-6			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			

\* Casnummer heeft betrekking op het chloride zout / In waterig milieu is doelstof als kation aanwezig / analyse uitgevoerd op kation basis

1 Doelstof komt alleen in technisch mengsel voor (ADEBAC C12-C14)

2 Bestanddeel van technisch mengsels ADBAC (C12-C16) , Cas 68424-85-1. Zie ook specificatie in bijlage 2

3 Bestanddeel van technisch mengsel ADBAC (C12-C18) , Cas 68391-01-5. Zie ook specificatie in bijlage 2

4 Bestanddeel van technisch mengsels ADBAC (C8-C18), Cas 63449-41-2. Zie ook specificatie in bijlage 2

5 Bestanddeel van technisch mengsels ATMAC/TMAC/ATAC, Cas 61789-18-2. Zie ook specificatie in bijlage 2

6 Casnummer heeft betrekking op het gluconaat zout van chlorhexidine/ In waterig milieu als chlorhexidine

7 Polymeer met variërende functionele (eind)groepen. Zie ook specificatie in Bijlage 2.

N.B. Geen referentiestandaard beschikbaar, daardoor niet bepaald

\*\* Rapportagegrenzen en terugvindingspercentages zijn indicatief. Deze zijn gebaseerd op duplo metingen binnen de uitgevoerde meetserie en niet vastgesteld onder intralaboratorium reproduceerbaarheid op basis van NEN7777 / RWS I71.01.

- Niet meetbaar via toegepaste sporen

ntb Nog te bepalen