



# Bodemarchief van stoffen in de Amsterdamse Waterleidingduinen

**BTO 2011.061**  
**December 2011**

**KWR**

*Watercycle Research Institute*





Watercycle Research Institute

## Bodemarchief van stoffen in de Amsterdamse Waterleidingduinen

**BTO 2011.061**  
**December 2011**

© 2011 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.



# Colofon

**Titel**

Bodemarchief van stoffen in de Amsterdamse Waterleidingduinen

**Opdrachtnummer**

B111742

**Onderzoeksprogramma**

Chemische Waterkwaliteit

**Projectmanager**

Merijn Schriks

**Opdrachtgever**

BTO

**Kwaliteitsborger(s)**

Pim de Voogt

**Auteur(s)**

Kees van Leeuwen, Piet Speksnijder, Ton van Leerdam en Thomas ter Laak

**Verzonden aan**

Dit rapport is verspreid onder BTO-participanten en is openbaar



# Samenvatting

In het in het duingebied Leiduin zijn grondwatermonsters van verschillende leeftijden geanalyseerd op organische stoffen, waaronder oplosmiddelen, vluchtige stoffen, industriële chemicaliën, bestrijdingsmiddelen, geneesmiddelen, barbituraten en drugs. Om een reeks in de tijd te construeren zijn grondwatermonsters met een leeftijd van respectievelijk 20, 12, 4 en 0 jaar genomen door medewerkers van Het Waterlaboratorium (HWL) en het KWR Watercycle Research Institute (KWR). Tevens is een monster genomen van uitstromend grondwater dat gebruikt wordt voor de productie van drinkwater. De monsters zijn geanalyseerd op het laboratorium van KWR. Hierbij is specifiek geanalyseerd op stoffen die zijn aangemerkt als potentieel bedreigende stoffen voor het drinkwater. Volgens Stuyfzand en Lüers (1997) leidt bodempassage tot verwijdering van vele in oppervlaktewater aangetoonde stoffen. Maar de mate en duurzaamheid van die verwijdering hangen af van:

- de huidige en voorafgaande vuillast van het oppervlaktewater;
- de duur en lengte van bodempassage;
- specifieke stoffeigenschappen zoals polariteit, de neiging tot adsorptie en afbreekbaarheid;
- het redox milieu (bodemongeving met kenmerkende graad van zuurstofloosheid) en
- de voorraad aan oxideerbare stof in de bodem (o.a. organische stof en pyriet).

Natuurlijk zijn de concentraties ook afhankelijk van de mate waarin de maatschappij gebruikt maakt van chemicaliën, nieuwe ontwikkelingen op de markt (nieuw geïntroduceerde stoffen) en politiek besluiten om het gebruik van sommige stoffen te beperken of geheel te verbieden.

Dit beeld komt ook naar voren in het hier gerapporteerde onderzoek. Er worden relatief veel stoffen aangetoond in het 20 jaar oude grondwater en het infiltratiewater, terwijl in het jonge grondwater na bodempassage relatief veel stoffen zijn verdwenen. Dalende concentraties in de tijd werden waargenomen voor de bestrijdingsmiddelen bentazon, chloridazon, DEET en de pijnstillers fenazon, terwijl voor het geneesmiddel carbamazepine, het bestrijdingsmiddel isoproturon en de stoffen TCEP en TPPO de concentraties min of meer constant waren in monsters van 12 jaar of jonger. Tetraglyme concentraties namen toe in de tijd. Vluchtige verbindingen worden vaak aangetroffen, behalve in het jonge grondwater en het water dat gebruikt wordt voor de productie van drinkwater. De vluchtige stoffen MTBE, trichloormethaan en 1,4-dioxaan zijn hierop een uitzondering en worden aangetroffen in het water dat gebruikt wordt voor de productie van drinkwater. Er is uitgebreid onderzoek gedaan naar barbituraten en drugs. De concentraties zijn zo laag dat deze in de meeste gevallen niet aantoonbaar zijn. Geperfluorideerde verbindingen zijn volgens eerder onderzoek (Eschauzier et al. 2010) ook in jong en oud grondwater aanwezig, maar laten een toename zien naarmate het water jonger is. Dit is toe te schrijven aan verschillende factoren, zoals toename emissies, maar ook verschillen in adsorptie (perfluorverbindingen met langere koolstofketens adsorberen meer dan korte).

Op basis van de in dit oriënterende onderzoek aangetoonde concentraties van de gedetecteerde en geïdentificeerde organische stoffen en hun toxicologische eigenschappen (o.a. Puijker et al., 2010) wordt geen gezondheid risico verwacht, zeker niet omdat het hier gaat om concentraties van stoffen die zijn gemeten in het ongezuiverde grondwater. Naast de bovenstaande stoffen is echter ook een groot aantal stoffen waargenomen dat niet kon worden geïdentificeerd. Hiervoor is het formeel wetenschappelijk niet mogelijk een kwantitatieve uitspraak te doen over hun risico's aangezien drie relevante aspecten van de daarvoor benodigde informatie ontbreken: identiteit, werkelijke concentraties in het water en hun toxicologische no-observed-adverse-effect-levels of benchmark doses (Vermeire et al., 2007).



# Inhoud

<b>1</b>	<b>Inleiding</b>	<b>10</b>
<b>2</b>	<b>Bemonstering</b>	<b>12</b>
2.1	Bemonsteringslocatie	12
2.2	Bemonsteringsmethodiek	12
<b>3</b>	<b>Analyses</b>	<b>14</b>
3.1	Bedreigende stoffen drinkwater en overige aangetoonde organische verbindingen.	14
3.2	GC-MS screening onbekende componenten	15
3.3	Screening onbekende vluchtige verbindingen	15
3.4	Barbituraten en drugs	15
<b>4</b>	<b>Resultaten</b>	<b>16</b>
4.1	Bedreigende stoffen drinkwater	16
4.2	GC-MS screening onbekende componenten	18
4.3	Screening onbekende vluchtige verbindingen	18
4.4	Barbituraten en drugs	20
<b>5</b>	<b>Discussie</b>	<b>22</b>
<b>6</b>	<b>Conclusies</b>	<b>26</b>
<b>7</b>	<b>Referenties</b>	<b>28</b>





# 1 Inleiding

Volgens Stuyfzand en Lüers (1997) bevat drinkwater bereid uit oppervlaktewater (na verblijf in een spaarbekken) en oever- of duininfiltraat, bij elkaar opgeteld minstens 230 van de 950 stoffen die van Genderen et al. (1994) in het IJsselmeer, Maas en Haringvliet aangetroffen in de periode 1983-1993. Veel van het onderzoek in Nederland aan het voorkomen en het gedrag van contaminanten in geïnfiltreerd oppervlaktewater is uitgevoerd in het duinwatergebied Leiduin (Figuur 1). Ook recent onderzoek van KWR vindt nog steeds plaats in dit gebied waarbij het o.a. mogelijk is om via verschillende peilbuizen grondwater te bemonsteren van verschillende leeftijd (Eschauzier et al., 2010; ter Laak et al., 2011). De constatering van van Genderen et al. (1994) dat veel stoffen voorkomen in het oppervlaktewater en dit kan worden teruggevoerd tot de belasting van het oppervlaktewater heeft geleid tot een verdere discussie in EU verband t.a.v. oppervlaktewaterkwaliteit en het stoffenbeleid, o.a. door de introductie van de Kaderrichtlijn water (KRW) en de REACH wetgeving (Van Leeuwen et al., 2007).

Volgens Stuyfzand en Lüers (1997) leidt bodempassage tot verwijdering van vele in oppervlaktewater aangetoonde stoffen. Maar de mate en duurzaamheid van die verwijdering hangen af van:

- de huidige en voorafgaande vuillast van het oppervlaktewater;
- de duur en lengte van bodempassage;
- specifieke stoffeigenschappen zoals polariteit, de neiging tot adsorptie en afbreekbaarheid;
- het redox milieu (bodemongeving met kenmerkende graad van zuurstofloosheid) en
- de voorraad aan oxideerbare stof in de bodem (o.a. organische stof en pyriet).

Op deze feitelijke constatering is weinig af te dingen. Ondertussen zijn de inzichten en de methoden om het gedrag van stoffen te beoordelen verbeterd (Sijm et al., 2007) en deze bevestigen dat persistente stoffen, met een behoorlijke wateroplosbaarheid en lage adsorptieaffiniteit voor de bodem, een grote kans hebben om te worden aangetroffen in het grondwater en eventueel het drinkwater.

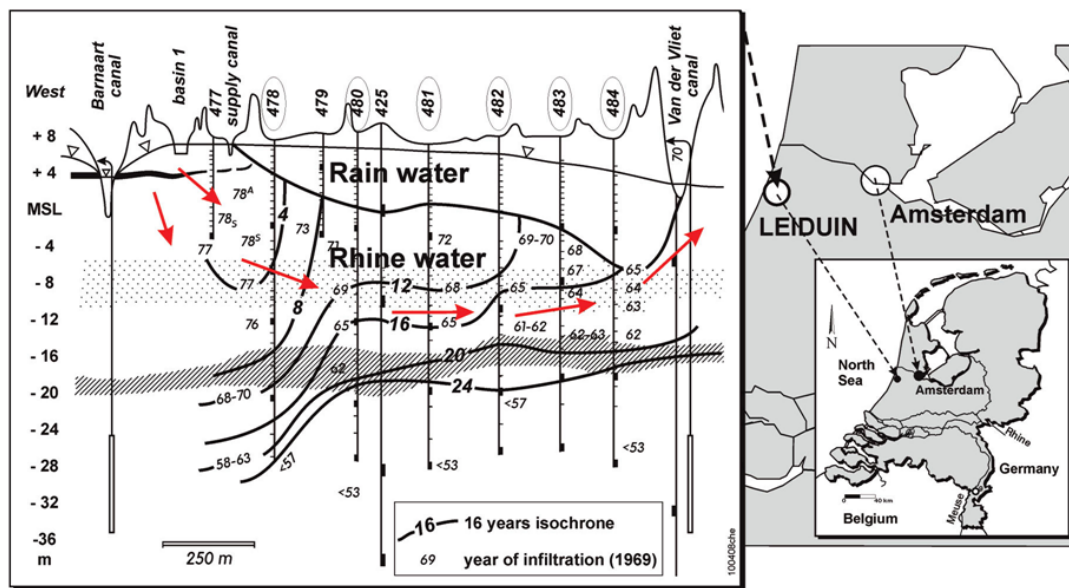
In het hieronder beschreven onderzoek werd de vraag gesteld of aan de hand van concentraties van stoffen in grondwater van verschillende leeftijd een reconstructie kan worden gemaakt van de belasting van het inlaatwater in de tijd. Hierbij lag de nadruk op organische contaminanten, inclusief bestrijdingsmiddelen en hun degradatieproducten, vluchtige stoffen, geneesmiddelen, barbituraten en drugs. Metalen zijn niet geanalyseerd. De selectie van stoffen werd gebaseerd op het werk van van den Berg et al. (2007).



## 2 Bemonstering

### 2.1 Bemonsteringslocatie

De monsters zijn genomen op 10 augustus 2011 op diverse locaties in het duingebied Leiduin door medewerkers van Het Waterlaboratorium (HWL) en KWR, respectievelijk K. Schenk en P. Speksnijder (Figuur 1). Het gaat hier om de locaties U3 (Barnaalkanaal), 24H478, 24H480 en 24H483 en het kanaal tussen de punten 24H478 en 24H477 zoals aangegeven op de bedrijfskaart (1:10 000) van de Amsterdamse Waterleidingduinen uit 2005.



Figuur 1. Overzicht van de bemonsteringslocaties.

### 2.2 Bemonsteringsmethodiek

Om een tijdreeks te construeren zijn grondwatermonsters genomen met een leeftijd van 20, 16, 12, 4 en 0 jaar. Tevens is een monster genomen van uitstromend grondwater dat gebruikt wordt voor de productie van drinkwater. De monsters zijn genomen in speciaal hiervoor gereinigde monsterflessen (XAD wasprogramma voor HPLC-MS en GC-MS en speciaal gereinigde flessen voor vluchtige stoffen voor GC-MS). Voor de analyse van vluchtige componenten zijn de monsterflessen volledig gevuld (zonder gaskap) en geconserveerd met zwavelzuur tot pH 2. Voor de overige parameters was geen conservering vereist. Alle monsters zijn koel en donker opgeslagen. Vervolgens werden ze binnen 7 dagen opgewerkt en geanalyseerd m.u.v. de monsters voor de analyse van barbituraten/drugs; deze zijn direct ingevroren (-20 C). De opwerking en analyse van barbituraten/drugs is medio september 2011 uitgevoerd.



## 3 Analyses

In principe is een brede screening toegepast (Hogenboom et al., 2009, ter Laak et al., 2011). Om een zo breed mogelijk spectrum aan organisch chemische stoffen te screenen zijn drie technieken ingezet. De inzet van breed-screenende analytisch-chemische technieken is relevant, omdat deze technieken in aanvulling op meer gestandaardiseerde target analyses informatie kunnen geven over de patronen van verontreiniging en verbanden tussen verschillende monstertypes. Aanvankelijk zijn de volgende analytisch opties voorgelegd en besproken.

1. Brede screening, uitblazen van water en analyse met gaschromatografie in combinatie met massaspectrometrie (GC-MS). Screening van vluchtige stoffen. De aantoonbaarheidsgrens is 0,02 µg/l voor doelstoffen en ca 0,15 µg/l voor stoffen waarvoor geen referentie standaard beschikbaar is, deze grens is echter sterk afhankelijk van het type chemische stof.

2. Brede screening, vloeistof-vloeistof extractie met ethylacetaat en gaschromatografie in combinatie met massaspectrometrie (GC-MS). Screening van slecht wateroplosbare stoffen. De aantoonbaarheidsgrens is 0,02 µg/l voor doelstoffen en ca 0,15 µg/l voor stoffen waarvoor geen referentie standaard beschikbaar is, deze grens is echter sterk afhankelijk van het type chemische stof.

3. Brede screening, SPE en vloeistofchromatografie in combinatie met Orbitrap massaspectrometrie (LC-Orbitrap MS accurate massa), analyse met zowel positieve als negatieve ionisatie. Screening van goed wateroplosbare stoffen. De aantoonbaarheidsgrens is vanaf 0,01 µg/l, deze grens is echter sterk afhankelijk van het type chemische stof.

Uiteindelijk is dit voorstel grotendeels overgenomen en is tevens besloten om in dit oriënterende onderzoek ook barbituraten en drugs expliciet mee te nemen. De analytische methoden die zijn toegepast in het onderzoek naar het bodemarchief stoffen in de Amsterdamse Waterleidingduinen worden hieronder kort beschreven.

### 3.1 Bedreigende stoffen drinkwater en overige aangetoonde organische verbindingen.

Er is uitgegaan van stoffen die zijn aangemerkt als bedreigende stoffen en potentiële bedreigingen in de Maas (van den Berg et al., 2007). Deze stoffen overlappen deels met de selectie van stoffen zoals gerapporteerd in Robuustheid zuiveringen DPW 2010: overzicht en selectie van prioritaire stoffen (Puijker et al., 2010). Er zijn twee methoden gebruikt. De eerste methode betreft de methode (LOA-600) die gericht is op bedreigende (doel)stoffen drinkwater Maas. De 2<sup>e</sup> methode is een screening waarbij de opgenomen data van de analyses wordt vergeleken met een bestaande data base van Orbitrap spectra.

#### **Orbitrap (off-line SPE monsters); LOA-600, eigen methode**

Voor de keuze van de (bedreigende) doelstoffen is uitgegaan van de samenvatting van het rapport van van den Berg et al. (2007) en meer specifiek de bedreigende stoffen uit Tabel 2 en de potentiële bedreigingen in Tabel 3 (zie Bijlage 1 bij dit rapport). Deze stoffen zijn gekwantificeerd op basis van een additie aan drinkwater. Deze concentratieberekening is gebaseerd op één additie (éénpunscalibratie). 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 meerpunscalibratie waarbij rekening gehouden wordt met de matrix.

Om zoveel mogelijk doelstoffen te kunnen analyseren is gebruik gemaakt van een SPE opwerking van de watermonsters gevolgd door een analyse m.b.v. de HPLC-LTQ-Orbitrap massaspectrometer voor accurate massa. Met de toegepaste analysemethode kunnen echter niet alle doelstoffen uit van den Berg et al. (2007) worden geanalyseerd. De mate van vluchtigheid, van bijv. MTBE, en hoge polariteit - zoals het geval bij dichloorazijnzuur en de röntgencontrastmiddelen - vereisen andere analysemethoden.

### **Screening**

De monsters zijn naast de doelstofanalyse (LOA-600) met een (Orbitrap) data base gescreend voor accurate massa waarbij de drempelwaarde ingesteld was op een signaal intensiteit van ca 0,01 µg/l equivalent aan atrazine-d5 voor positieve ionen en bentazon-d6 voor negatieve ionen. Met deze vergelijking wordt naar alle componenten gekeken die in het chromatogram voorkomen t.o.v. de blanco opwerking van MilliQ water. Als referentie blanco is MilliQ water (ultra puur water) gebruikt. Alleen componenten die niet in de referentie blanco zijn aangetoond en minimaal een respons hebben gelijk aan 0,01 µg/l atrazine-d5 zijn gerapporteerd.

## **3.2 GC-MS screening onbekende componenten**

Het betreft hier een screening van onbekende componenten na vloeistof/vloeistof extractie. De monsters zijn geanalyseerd volgens voorschrift LOA-411, waarbij naar alle componenten is gekeken die in het gaschromatogram zichtbaar zijn t.o.v. de blanco opwerking van MilliQ water. Als referentie blanco is MilliQ water (ultra puur water) gebruikt. Alleen componenten die niet in de referentie blanco zijn aangetoond en minimaal een respons hebben overeenkomend met een concentratie van 0,05 µg/l antraceen d10 zijn gerapporteerd. Voor de aangetoonde componenten is de concentratie berekend t.o.v. de interne standaard antraceen-d10. Voor de aangetoonde doelstoffen DEET en Terbutylazin is een éénpunscalibratie toegepast voor de berekening van de concentratie vanaf 0,02 µg/l.

## **3.3 Screening onbekende vluchtige verbindingen**

De monsters zijn geanalyseerd volgens voorschrift LOA-405, waarbij naar alle vluchtige componenten is gekeken die aanwezig zijn in deze analysemethode. Als referentie blanco is MilliQ water (ultra puur water) gebruikt. Alleen componenten die niet in de referentie blanco zijn aangetoond en minimaal een respons hebben gelijk aan die van 0,02 µg/l toluen d8, zijn gerapporteerd. Voor de aangetoonde componenten waar geen referentie standaard voor beschikbaar is, is de concentratie berekend op de interne standaard toluen-d8. Uitgebreide informatie over de kengetallen bij de parameters (rapportagegrenzen, reproduceerbaarheden, meetonzekerheden, etc.) treft u aan op internet: [http:// www.kwrwater.nl](http://www.kwrwater.nl).

## **3.4 Barbituraten en drugs**

Barbituraten zijn gemeten volgens SPE LC-LTQ-Orbitrap-MS Barbituraten: LOA-604 (eigen methode) en de overige drugs met SPE LC-LTQ-Orbitrap-MS drugs: LOA-604, eveneens een eigen methode van KWR.

## 4 Resultaten

De resultaten van alle analyses zijn weergegeven in Bijlagen II-IV. De resultaten worden meer specifiek besproken in de onderstaande paragrafen.

### 4.1 Bedreigende stoffen drinkwater

Een groot aantal stoffen waarop specifieke (doel)analyses zijn verricht waren niet aantoonbaar. Opvallend daarbij was dat in het 16 jaar oude grondwatermonster, m.u.v. tris-(2-chloor-isopropyl)-fosfaat niets werd teruggevonden, terwijl voor zowel de oudere als jongere monsters meerdere stoffen konden worden gedetecteerd (Bijlage II). In de brede screening kwam dit beeld ook terug zodat grote vraagtekens geplaatst moeten worden bij de betrouwbaarheid van het monster. Helaas ontbreekt de mogelijkheid om naar andere monsters te kijken aangezien de bemonstering in enkelvoud is uitgevoerd. Daarom is besloten om het 16 jaar oude monster verder uit te sluiten in dit onderzoek.

De belangrijkste conclusie uit dit onderzoek is dat voor het merendeel van de stoffen waarop specifieke analyses zijn verricht, de concentraties zo laag waren dat zij niet konden worden aangetoond. Voor die stoffen waar 2 of meer meetgegevens voorhanden waren in de tijdreeks (Tabel 1) zijn een aantal constatering te doen.

1. Allereerst blijkt dat het ruwe infiltratie water van 0 jaar in het algemeen de meeste stoffen bevat (zie Bijlage II).
2. Voor de stoffen in Tabel 1, te weten Bentazon, Fenazon en DEET zijn alleen relatief hoge concentraties aangetoond in het oude infiltratie water van 20 jaar. Het verloop van de concentratie van Bentazon wordt weergegeven in Figuur 2.
3. Voor de eerste 4 stoffen genoemd in Tabel 1 zijn de trends in het grondwater min of meer dalend. Voor de overige stoffen geldt dat de concentraties min of meer constant blijven in monsters van 12 jaar of jonger, of is er geen duidelijke trend aantoonbaar. De enige stof waarbij de concentraties min of meer een toename vertonen in de tijd is Tetraglyme. Het verloop van de concentratie van TPPO wordt weergegeven in Figuur 3.

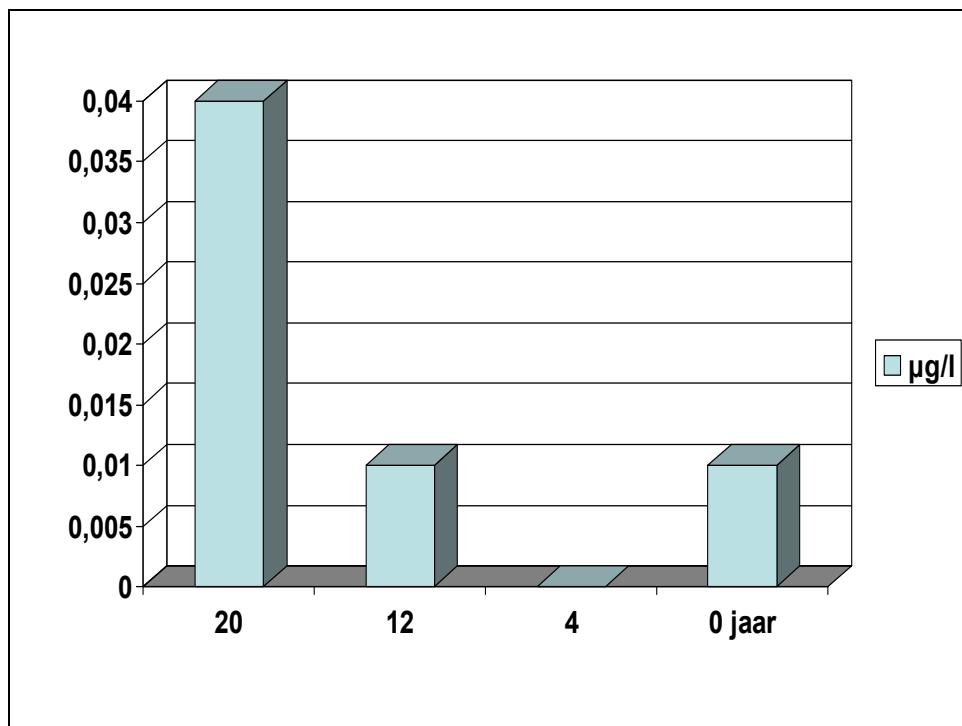
Tabel 1. Resultaten specifieke analyses ( $\mu\text{g}/\text{l}$ ) in diverse grondwatermonsters na bodempassage en het infiltratiewater (cursief) in Leiduin.

Nr	Stof	20 jr	12 jr	4jr	0 jr	Infiltr. water	Trend
1	Bentazon	0,04	$\leq 0,01$	<	0,01	<i>0,01</i>	Dalend
2	Chloridazon	0,02	$\leq 0,02$	<	<	<	Dalend
3	Fenazon	0,09	$\leq 0,01$	<	<	<	Dalend
4	Tris-(2-chloor-isopropyl)-fosfaat	<	0,04	0,03	0,01	<i>0,12</i>	Dalend
5	Carbamazepine	<	0,06	0,07	0,05	<i>0,05</i>	Constant $\leq 12$ jaar
6	Isoproturon	<	0,01	0,01	0,01	<i>0,01</i>	Constant $\leq 12$ jaar
7	TPPO	<	0,10	0,05	0,05	<i>0,05</i>	Constant $\leq 12$ jaar
8	TCEP	0,01	0,02	0,01	<	<i>0,01</i>	Constant
9	Tetraglyme	0,01	0,02	0,04	0,04	<i>0,05</i>	Stijgend
10	Diuron	<	<	0,01	<	<i>0,01</i>	NA
11	Triethylfosfaat	<	0,01	<	0,01	<i>0,05</i>	NA
12	DEET <sup>a</sup>	0,02	<	<	<	<	NA

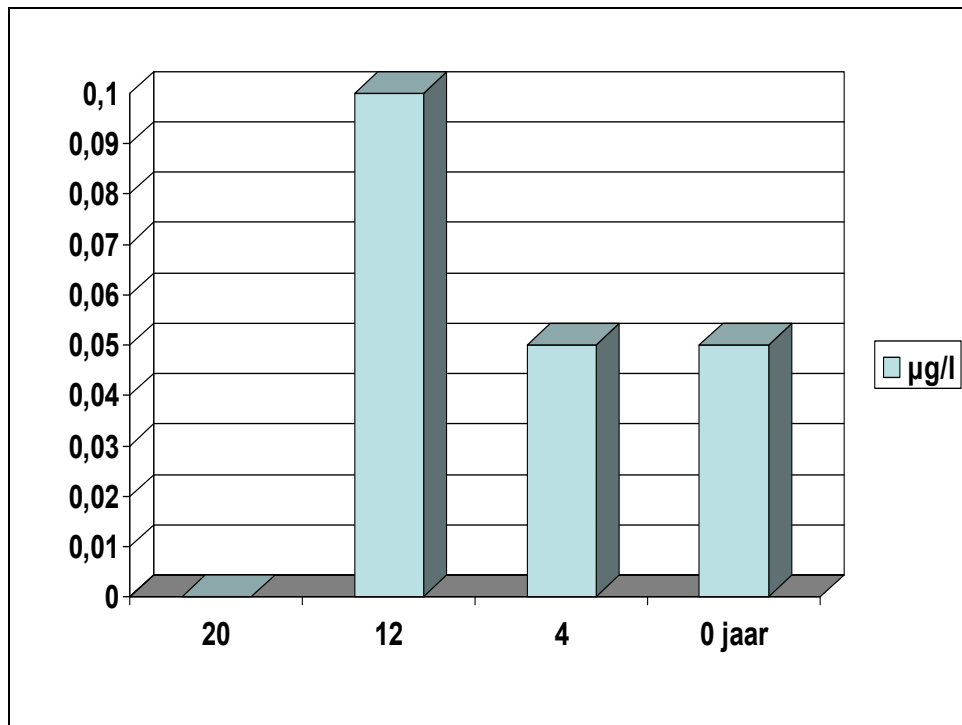
<sup>a</sup> Stof alleen aangetroffen in monster van 20 jaar oud. NA = afwezig



Deze trends zijn ook gevonden in de screeninganalyse (positieve en negatieve modus) zoals getoond in Bijlage II. Dit geldt specifiek voor DEET, Fenazon en TPPO. Verder valt op dat in de screening een groot aantal onbekende stoffen zijn gedetecteerd in zowel het 20 jaar oude grondwater als het infiltratiewater.



Figuur 2. Concentratieverloop in de tijd van Bentazon in grondwater in Leiden.



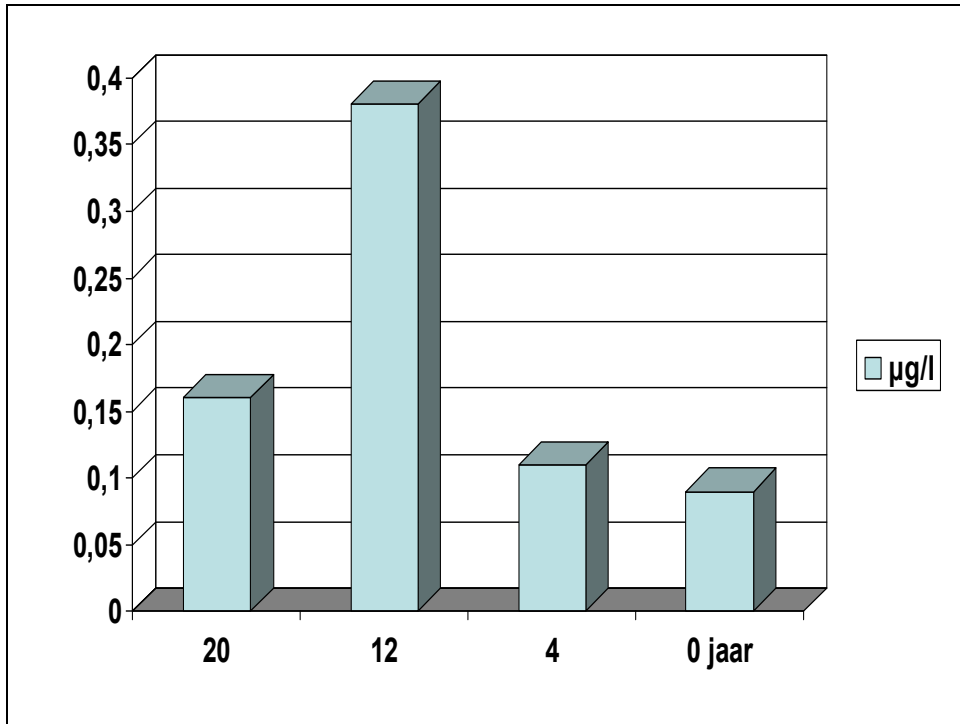
Figuur 3. Trifenyfosfineoxide (TPPO) in grondwater in Leiduin.

#### 4.2 GC-MS screening onbekende componenten

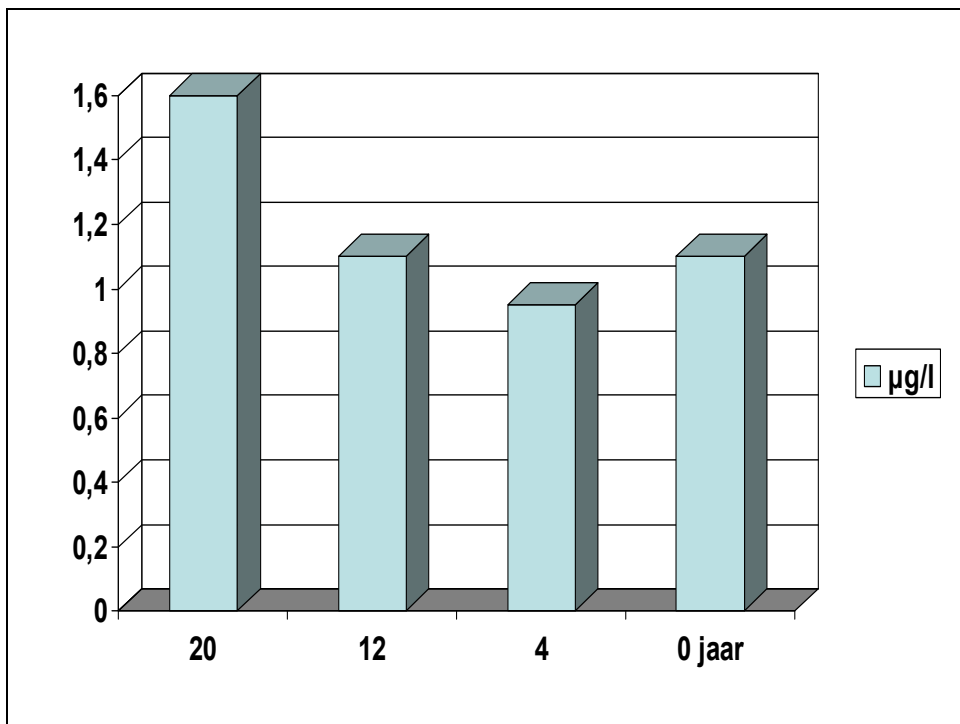
De resultaten van de screening van de onbekende componenten worden weergegeven in Bijlage III. Slechts een beperkt deel van de stoffen kon worden geïdentificeerd. Er worden relatief veel stoffen aangetoond in het 20 jaar oude grondwatermonster en in het infiltratiewater. Stoffen zoals Decamethylcyclopentasiloxaan en Dodecamethylcyclohexasiloxaan zijn aangetroffen in grondwater van 4 tot 20 jaar oud, terwijl een relatief hoge concentratie van Bis(1-chloorisopropyl)ether (of isomeer) is aangetroffen in het grondwatermonster van 20 jaar oud en een relatief hoge concentratie van Mono-2-ethylhexyltalaat (of isomeer) in het 12 jaar oude grondwatermonster.

#### 4.3 Screening onbekende vluchtige verbindingen

De resultaten van de screening van de onbekende vluchtige stoffen worden weergegeven in Bijlage IV. De resultaten vertonen een ander patroon dan de stoffen beschreven in de twee vorige paragrafen. In alle monsters worden vluchtige verbindingen veelvuldig aangetoond, maar vluchtige verbindingen zijn nagenoeg afwezig in het grondwater gebruikt voor de productie van drinkwater en het infiltratiewater. MTBE (Figuur 4) en 1,4 Dioxaan (Figuur 5) zijn hierop uitzonderingen. Het water dat gebruikt wordt voor de productie van drinkwater bevat naast MBTE en 1,4 Dioxaan ook sporen van Trichloormethaan.



Figuur 4. MTBE in grondwater in Leiden.



Figuur 5. 1,4-Dioxaan in grondwater in Leiden.

#### **4.4 Barbituraten en drugs**

De resultaten van de analyse van barbituraten en drugs worden weergegeven in Bijlage V. Het betreft hier de stoffen Barbital, Butalbital, Pentobarbital, Phenobarbital, Secobarbital en Thiopental. In alle grondwater monsters, inclusief het infiltratiewater, zijn de concentraties zo laag dat deze stoffen niet kunnen worden gedetecteerd. Een uitzondering hierbij vormt het 20 jaar oude grondwater waarin Barbital (8 ng/l), Pentobarbital (13 ng/l) en Phenobarbital (19 ng/l) kwantitatief konden worden bepaald. T.a.v. de resultaten van Thiopental moet worden opgemerkt dat door de lage recovery deze onbetrouwbaar zijn (zie bijlage V).

De concentraties voor de overige drugs zijn ook zeer zeer laag. In alle monsters, inclusief het infiltratiewater, kunnen deze stoffen niet worden gedetecteerd. Alleen in het monster van het water dat gebruikt wordt voor de productie van drinkwater is een relatief hoge (40 ng/l) concentratie aangetoond voor 11-OH-delta-9-THC. Een ander relatief hoge concentratie werd aangetroffen voor Oxazepam (18 ng/l) in het infiltratiewater. Deze stof kon ook worden aangetoond in het grondwater dat gebruikt wordt voor de drinkwaterproductie, maar in een veel lagere concentratie (3 ng/l).



## 5 Discussie

In dit verkennende onderzoek hebben we ons gericht op organische stoffen waaronder oplosmiddelen, vluchtige stoffen, industriële chemicaliën, bestrijdingsmiddelen, geneesmiddelen (barbituraten) en drugs. Hierbij is specifiek geanalyseerd op stoffen die zijn aangemerkt als bedreigende stoffen voor het drinkwater (van den Berg et al. (2007)). Deze stoffen overlappen deels met de selectie van stoffen zoals beschreven in Puijker et al. (2010). In de tijdreeks van 20, 16, 12, 4 en 0 jaar is uiteindelijk besloten om het monster van 16 jaar niet mee te nemen in de verdere analyse van de data omdat nauwelijks stoffen konden worden gedetecteerd en er daarom grote twijfels zijn over dit monster, zoals beschreven is in paragraaf 4.1. Helaas ontbrak de mogelijkheid om naar andere monsters te kijken omdat de bemonstering in enkelvoud was uitgevoerd.

Ten aanzien van alle analyses die zijn uitgevoerd, en waarvan de resultaten zijn weergegeven in Bijlagen II-V, zijn bij een aantal stoffen kanttekeningen te plaatsen. Er zijn een groot aantal variabelen die van invloed zijn op het voorkomen van stoffen in het grondwater na bodempassage zoals beschreven door Stuyfzand en Lüers (1997). Deze variabelen (zie ook de inleiding) maken het zeer onwaarschijnlijk dat er één consistent beeld bestaat voor alle stoffen in de tijd.

Er worden relatief veel stoffen aangetoond in het 20 jaar oude grondwater en het infiltratiewater, terwijl in het jonge grondwater na bodempassage relatief weinig stoffen worden aangetoond (Bijlage II).

Stoffen waarvoor de concentraties in het grondwater daalden waren Bentazon (Figuur 2), Chloridazon, Fenazon en Tris-(2-chloor-isopropyl)-fosfaat. Voor de stoffen Bentazon, Fenazon en DEET zijn alleen relatief hoge concentraties aangetoond in het oude infiltratie water van 20 jaar. Carbamazepine, Isoproturon, TPPO, TCEP werden aangetoond in grondwater en hun concentraties bleven min of meer constant in de tijd. Tetraglyme concentraties vertoonden min of meer een stijgende trend in de tijd (Tabel 1).

De stoffen Decamethylcyclopentasiloxaan en Dodecamethylcyclo-hexasiloxaan zijn aangetroffen in grondwater van 4 tot 20 jaar oud, terwijl een relatief hoge concentratie van Bis(1-chloorisopropyl)ether (of isomeer) is aangetroffen in het grondwatermonster van 20 jaar oud en een relatief hoge concentratie van Mono-2-ethylhexylftalaat (of isomeer) in het 12 jaar oude grondwatermonster. De stoffen 1,4-dioxaan (Figuur 4) en MTBE (Figuur 5) zijn zowel aangetroffen in oud als jong grondwater.

Het insecticide DEET, de brandvertrager TCEP, het herbicide Chloridazon, de pijnstillers Fenazon en het benzineadditief MTBE (Figuur 4) worden slecht verwijderd bij drinkwaterbereiding met eenvoudige technieken. Ook met de meeste van de geavanceerde technieken worden deze stoffen niet of nauwelijks verwijderd (van den Berg et al. 2007). De persistentie en lage affiniteit voor sorptiematerialen ligt ten grondslag aan zowel de lage verwijdering bij drinkwaterbereiding als de persistentie en mobiliteit in het oppervlaktewater. Fenazon is een oude pijnstillers die tegenwoordig nauwelijks meer wordt gebruikt. Het is opvallend dat deze stof nog steeds wordt aangetroffen in het oude grondwater in Leiduin. Dit komt overeen met de waarnemingen van de Jongh et al. (2011).

Het bestrijdingsmiddel Isoproturon is in Nederland nog steeds toegelaten (van den Berg, 2007) en wordt ook nog steeds aangetroffen in oppervlaktewater. Dat geldt ook voor het "oude" bestrijdingsmiddel Bentazon (Figuur 2) en de industriële stof Tetraglyme (CAS Name: 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecane). Tetraglyme is een glycolether en wordt toegepast als reactiemedium en als hulpstof bij chemische reacties, o.a. bij de productie van Teflon (Puijker

et al., 2010). Deze stof komt ook voor onder de additionele namen: tetraethylene glycol dimethyl ether en dimethoxytetraethylene glycol.

Triethylfosfaat wordt o.a. gebruikt als intermediair bij de productie insecticiden, als vlamvertrager, oplosmiddel en lakverwijderaar. De stof wordt in lage concentraties aangetroffen in het duinwater in Leiduin (0,01 - 0,05 µg/l).

Het geneesmiddel Carbamazepine wordt veelvuldig en met concentraties van tientallen tot enkele honderden ng/l aangetroffen in de Rijn en Maas (van den Berg et al., 2007, ter Laak et al., 2010). Concentraties van deze stof blijken de laatste jaren iets af te nemen. Dit is in lijn met het gebruik, maar duidelijke rapportages hierover ontbreken tot op heden

TPPO (trifenyfosfineoxide) is een witte kristallijne stof die als bijproduct (onzuiverheid) voorkomt bij reacties die worden uitgevoerd met trifenyfosfine. Het is ook een populair reagens voor de kristallisatie van diverse chemische stoffen. TPPO wordt gemeten door Evides in het kader van de innamebewaking bij Keizersveer. Concentraties zijn in het algemeen laag. De maximaal waargenomen concentratie TPPO in de Maas bedraagt 0,18 µg/l. TPPO is ook opgenomen in de lijst met (potentiële) bedreigingen voor de drinkwaterfunctie van de Maas (van den Berg et al. 2007). In de recentere monsters van Leiduin varieerden de concentraties van 0,03-0,12 µg/l (Figuur 3).

Tris-(2-chloor-isopropyl)-fosfaat (TCPP) is ook bekend onder de volgende synoniemen: 2-propanol, 1-chloor- fosfaat , tris(monochloorisopropyl)fosfaat (TMCP) en tris(2-chloorisopropyl)fosfaat (TCIP). TCPP is een vlamvertrager, die vooral wordt toegevoegd aan harde en zachte polyurethaanschuimen (Puijker et al., 2010). De stof kan ook gebruikt worden in andere kunststoffen en behoort tot de hoge productie volume chemicaliën (HPVCs). In 2000 bedroeg het productievolume in de Europese Unie (EU) 36000 ton per jaar. Het wordt ook geïmporteerd vanuit o.a. China, dus het werkelijk verbruik is nog hoger. Het verbruik steeg vooral tussen 1998 en 2003, toen het meer en meer gebruikt werd als vervanger van de sindsdien verboden stof pentabroomdifenylether in de Europese Unie. Dit verklaart mogelijk de aanwezigheid van de stof in de grondwatermonsters in de laatste 12 jaar.

1,4-Dioxaan, gewoonlijk kortweg dioxaan genoemd, is een organische, licht ontvlambare vloeistof. Het wordt vooral gebruikt als oplosmiddel in de papier-, katoen- en textielindustrie, in koelvloeistof voor auto's, als uitgangsstof voor de synthese van andere stoffen, als schuimmiddel in de polymeerindustrie en bij de productie van cosmetische stoffen en shampoos. 1,4-Dioxaan wordt geregeld aangetroffen in oevergrondwater in Nederland (Puijker et al., 2010) en de resultaten van Leiduin vormen hierop geen uitzondering (Figuur 5).

Barbituraten en drugs konden niet worden gedetecteerd. Een uitzondering hierbij vormt het oude grondwater van 20 jaar oud waarin de stoffen Barbital (8 ng/l), Pentobarbital (13 ng/l) en Phenobarbital (19 ng/l) kwantitatief konden worden bepaald. Deze stoffen zijn kennelijk behoorlijk persistent. Een relatief hoge (40 ng/l) concentratie is aangetoond voor 11-OH-delta-9-THC in grondwater dat gebruikt wordt voor de productie van drinkwater. Ook Oxazepam (18 ng/l) werd aangetroffen in het infiltratiewater. Deze stof kon ook worden aangetoond in het grondwater dat gebruikt wordt voor de drinkwaterproductie, maar in een veel lagere concentratie (3 ng/l).

Naast de bovenstaande stoffen is echter ook een groot aantal stoffen aangetoond dat niet kon worden geïdentificeerd (Bijlage III). Hiervoor is het wetenschappelijk niet mogelijk een kwantitatieve uitspraak te doen over hun risico's aangezien drie relevante aspecten ontbreken: identiteit, werkelijke concentraties in het water en hun toxicologische no-observed-adverse-effect-levels of benchmark dose (Vermeire et al., 2007).

Op basis van de analyses zijn de volgende stoffen aangetoond in het water dat uiteindelijk gebruikt wordt voor de productie van drinkwater in Leiduin: Bentazon, Carbamazepine, Isoproturon, Tetraglyme, Triethylfosfaat, TPPO, Tris-(2-chloor-isopropyl)-fosfaat, 1-H-

benzotriazool, 4/5-methyl-1H-benzotriazool, MTBE, Trichloormethaan, 1,4-Dioxaan, Oxazepam en 11-OH-delta-9-THC. Dit geldt ook voor een aantal perfluorverbindingen waarover eerder is gerapporteerd (Eschauzier et al., 2010, 2012). De gemeten concentraties in dit water dat gebruikt wordt voor de productie van drinkwater zijn zo laag dat toxicologische risico's zijn uit te sluiten, zeker ook omdat dit water betreft dat nog verder zal gaan worden gezuiverd in het drinkwaterproductie proces.





## 6 Conclusies

Op basis van de aangetoonde concentraties van de gedetecteerde en geïdentificeerde organische stoffen in dit oriënterende onderzoek en hun toxicologische eigenschappen (Puijker et al., 2010) valt niet te verwachten dat er sprake is van gezondheidsrisico's. Naast de bovenstaande stoffen is echter ook een groot aantal stoffen aangetoond dat niet kon worden geïdentificeerd. Hiervoor is het wetenschappelijk niet mogelijk een kwantitatieve uitspraak te doen over hun risico's aangezien drie relevante aspecten ontbreken: identiteit, werkelijke concentraties in het water en hun toxicologische no-observed-adverse-effect-levels of benchmark dose (Vermeire et al., 2007). Het feit dat een groot aantal niet-geïdentificeerde verbindingen is aangetoond laat zien dat onderzoek hierna noodzakelijk blijft. Dit is een belangrijke aanbeveling voortkomend uit dit onderzoek.



## 7 Referenties

- de Jongh, C.M., Kooij, P., ter Laak, T.L. (2011). Screening and human health risk assessment of pharmaceuticals and their transformation products in Dutch surface waters and drinking water. KWR. BTO 2011.045.
- Eschauzier, C., Haftka, J, Stuyfzand, P.J. en de Voogt, P. (2010) Perfluorinated compounds in infiltrated River Rhine water and infiltrates in Coastal Dunes. Environ. Sci. Technol. 44, 7450- 7455.
- Eschauzier C, Beerendonk EF, Scholte-Veenendaal P, de Voogt P (2012) Impact of treatment processes on the occurrence of perfluoroalkyl acids in the drinking water production chain. Environ. Sci. Technol. (*in press*)
- 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. Chromatogr. A 1216, 510-519.
- Puijker, L.M., de Jongh, C.M., Cornelissen, E.R., Hofman-Caris, R. en Hofs, B. (2010). Robuustheid zuiveringen DPW 2010: overzicht en selectie van prioritaire stoffen. KWR rapport 2010.109.
- Sijm, D.T.H., Rikken, M.G.J., Rorije, E., Traas, T.P., McLachlan, M.C., Peijnenburg, W.J.G.M. (2007) Transport, accumulation and transformation processes. In: Van Leeuwen, C.J. and T.G. Vermeire, eds. Risk Assessment of Chemicals. An Introduction. Springer Publishers, Dordrecht, The Netherlands, pp 73-158.
- Stuyfzand, P.J. en Lüers, F. (1997) Gedrag van microverontreinigingen bij oeverinfiltratie en kunstmatige infiltratie; effecten van bodempassage gemeten langs stroombanen. H2O 30 (18), 554-562.
- ter Laak, T.L., Van der Aa, M., Stoks, P., Houtman, C., van Wezel, A.P.(2010). Relating environmental concentrations of pharmaceuticals to consumption: A mass balance approach for the river Rhine. Environ. Int. 36, 403-409.
- ter Laak, T.L., Puijker, L.M., van Leerdam, J.A., Raat, K.J., de Voogt, P. van Wezel, A.P. (2012). Broad screening of organic chemicals in Dutch groundwater and their occurrence in relation to land use and hydrology. Submitted
- van den Berg, G, de Rijk, S, Abrahamse, A en Puijker, L.(2007) Bedreigende stoffen voor drinkwater uit de Maas. Samenvatting. KWR rapport 07.055.
- van Genderen, J., Noij, Th.H.M. en van Leerdam, J.A. (1994). Inventarisatie en toxicologische evaluatie van organische microverontreinigingen. RIWA rapport, 1994
- van Leeuwen, C.J., Hansen B.G., de Bruijn J.H.M. (2007) Management of industrial chemicals in the European Union (REACH). In: Risk Assessment of Chemicals. An Introduction (2nd edition). Van Leeuwen, C.J. and T.G. Vermeire, eds. Springer Publishers, Dordrecht, The Netherlands, pp 511-551.

- Vermeire, T.G., Baars, A.J., Bessems, J.G.M., Blaauboer, B.J., Slob, W., Muller, J.J.A. (2007). Toxicity testing for human health risk assessment. In: Risk Assessment of Chemicals. An Introduction (2nd edition). Van Leeuwen, C.J. and T.G. Vermeire, eds. Springer Publishers, Dordrecht, The Netherlands, pp 227-280.

# I Bedreigende stoffen drinkwater (Tabellen 2 en 3 uit van den Berg et al., 2007)

Tabel 2: Overzicht bedreigende stoffen voor de drinkwaterfunctie van de Maas, inclusief een voorstel voor een 90-percentiel en maximum grenswaarde.

	bedreiging	belangrijkste toepassing	wettelijke norm (in µg/l)	90% grenswaarde (in µg/l)	max grenswaarde (in µg/l)
1	Diuron	Herbicide	1,8 <sup>1</sup>	0,05	0,1
2	Isoproturon	Herbicide	1,0 <sup>1</sup>	0,05	0,1
3	Chloridazon (pyrazon)	Herbicide	73 <sup>2</sup>	0,05	0,1
4	2,4-dichloorfenoxyaazijnzuur (2,4-D)	Herbicide	26 <sup>2</sup>	0,05	0,1
5	Aminomethylfosfonzuur (AMPA)	Metaboliet <sup>4</sup>	-	0,05	0,1
6	Carbendazim	Fungicide	0,5 <sup>2</sup>	0,05	0,1
7	Chloortoluron	Herbicide	0,22 <sup>3</sup>	0,05	0,1
8	Glyfosaat	Herbicide/ loofdoodmiddel	77 <sup>3</sup>	0,05	0,1
9	2-methyl-4-chloorfenoxyaazijnzuur (MCPA)	Herbicide/ groeiregulator	280 <sup>2</sup>	0,05	0,1
10	Mecoprop-p (MCP)	Herbicide	380 <sup>2</sup>	0,05	0,1
11	s-Metolachloor	Herbicide	0,2 <sup>2</sup>	0,05	0,1
12	Carbamazepine	Anti epilepticum	-	0,05	0,1
13	Diclofenac	Pijnstiller	-	0,05	0,1
14	Methyl-tertiairbutylether (MTBE)	Benzine additief	-	0,5	1,0
15	Diisopropylether (DIPE)	Oplosmiddel	-	0,5	1,0
16	Fluoride	Bijproduct	1,5 mg/l <sup>2</sup>	0,5 mg/l	1,0 mg/l

<sup>1</sup> norm uit de EC Richtlijn Prioritaire stoffen (versie 17-07-2006)

<sup>2</sup> Milieukwaliteitseis (uit de Regeling milieukwaliteitseisen gevaarlijke stoffen oppervlaktewateren, Staatscourant 22 december 2004, nr 247, Min. VROM en V&W)

<sup>3</sup> Ad hoc MTR

<sup>4</sup> AMPA is een metaboliet van glyfosaat en wasmiddelen

Tabel 3: Overzicht potentiële bedreigingen voor de drinkwaterfunctie van de Maas

bedreiging	belangrijkste toepassing	wettelijke norm (in µg/l)	90 <sup>ste</sup> grenswaarde (in µg/l)	max grenswaarde (in µg/l)
1 2,6-dichloorbenzamide (BAM)	Metabool van dichlobenil	1000 <sup>1</sup>	0,05	0,1
2 n,n-diethyl-3-methylbenzamide (DEET)	Insecticide	0,11 <sup>2</sup>	0,05	0,1
3 Dimethenamide-P	Herbicide/loofdoodmiddel	1,12 <sup>2</sup>	0,05	0,1
4 Dimethoaat	Insecticide/araricide	23 <sup>2</sup>	0,05	0,1
5 Dimethylsulfamide (DMSA)	Metabool van tolylfluamide	-	0,05	0,1
6 Metazachloor	Herbicide	34 <sup>2</sup>	0,05	0,1
7 Nicosulfuron	Herbicide/loofdoodmiddel	1100 <sup>2</sup>	0,05	0,1
8 Sulcotrion	Herbicide	-	0,05	0,1
9 Amidotrizoënezuur	Röntgencontrastmiddel	-	0,05	0,1
10 Jhexol	Röntgencontrastmiddel	-	0,05	0,1
11 Jomeprol	Röntgencontrastmiddel	-	0,05	0,1
12 Jopamidol	Röntgencontrastmiddel	-	0,05	0,1
13 Jopromide	Röntgencontrastmiddel	-	0,05	0,1
14 Ibuprofen	Pijnstiller	-	0,05	0,1
15 Acetylsalicylzuur	Pijnstiller	-	0,05	0,1
16 Fenazon	Pijnstiller	-	0,05	0,1
17 Caffeïne	Pijnstiller	-	0,05	0,1
18 Lincomycine	Antibioticum	-	0,05	0,1
19 Metoprolol	Bèta blocker	-	0,05	0,1
20 Naproxen	Pijnstiller	-	0,05	0,1
21 Sulfamethoxazole	Antibioticum	-	0,05	0,1
22 Sotalol	Bèta blocker	-	0,05	0,1
23 Oestrogene activiteit <sup>4</sup>		-	-	7 ng/l
24 Oestron	Vrouwelijk hormoon	-	-	-
25 Bisfenol-a	Bulkchemische	-	0,05	0,1
26 Ethyl-tertiar-butyl-ether (ETBE)	Benzine additief	-	0,5	1,0
27 Benzo[a]pyroen (B[a]P)	PAK	0,1 <sup>3</sup>	0,015	0,03
28 Tributylfosfaat	Extractiemiddel	-	0,5	1,0
29 Tri(2-chloorethyl)fosfaat (TCEP)	Brandvertrager	-	0,5	1,0
30 Diglyme	Oplosmiddel	-	0,5	1,0
31 p,p-sulfonyldifenol	Bulkchemische	-	0,5	1,0
32 Urotropine	Conserveringsmiddel	-	0,5	1,0
33 Trifenyylimidazool-triglycine (Mw431)		-	0,5	1,0
34 Ethyleendiaminetetra-azijnzuur (EDTA)	Complexvormer	-	2,5	5,0

<sup>1</sup> norm uit de EC Richtlijn Prioritaire stoffen (v. 17-07-2006)

<sup>2</sup> Milieukwaliteitsnormen (uit de Regeling milieukwaliteitsnormen gevaarlijke stoffen oppervlaktewateren, Staatscourant 22 december 2004, nr 247, Min. VROM en V&W)

<sup>3</sup> Ad hoc MTR

<sup>4</sup> uitgedrukt in ng/l 17β-oestradiol, voorlopige toetswaarde afgeleid door het RIVM; daarboven wordt nader onderzoek van de verontreiniging aanbevolen.

## II BIJLAGE II...

Resultaten van het onderzoek naar specifieke stoffen volgens KWR  
 analysemethode LOA-600

Concentraties in µg/l

Project Soil Archieve LMC: 11-0451

stofnaam	CAS- nummer	C-11 2579	C-11 2580	C-11 2581	C-11 2582	C-11 2583	C-11 2584
		483 pb2-16m 20jr	483 pb1-10m 16jr	480 pb1-10m 12jr	478 pb1-10m 4jr	kanaal stuw 2-4 infiltratie 0jr grondwater 10-8-2011	U3 na passage duin uitstromend grondwater 10-8-2011
1-(3,4-dichloorfenyl)-3-methylureum	3567-62-2	<	<	<	<	<	<
1-(3,4-dichloorfenyl)ureum (afbraakpr. 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-dichloorfenoxyazijnzuur (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-fenoxyazijnzuur (MCPA)*#	94-74-6	<	<	<	<	<	<
2-methyl-4,6-dinitrofenol (DNOC)*#	534-52-1	<	<	<	<	<	<
atrazin	1912-24-9	<	<	<	<	<	<
azinfos methyl*	86-50-0	<	<	<	<	<	<
bentazon	25057-89-0	0,04	<	0,01	<	0,01	0,01
bezafibraat#	41859-67-0	<	<	<	<	<	<
bromacil	314-40-9	<	<	<	<	<	<



caffeine*	58-08-2	<	<	<	<	0,02	<
carbamazepine	298-46-4	<	<	0,06	0,07	0,05	0,05
carbendazim#	10605-21-7	<	<	<	<	<	<
chloorpyrifos	2921-88-2	<	<	<	<	<	<
chloridazon	1698-60-8	0,02	<	0,02	<	<	<
chloortoluron	15545-48-9	<	<	<	<	<	<
desethylatrazin	6190-65-4	<	<	<	<	<	<
desisopropylatrazin	1007-28-9	<	<	<	<	<	<
dichlobenil*	1194-65-6	<	<	<	<	<	<
dichlorprop (2,4-DP)*#	120-36-5	<	<	<	<	<	<
diclofenac*#	15307-86-5	<	<	<	<	<	<
dimethenamide-P	87674-68-8	<	<	<	<	<	<
dimethoaat*	60-51-5	<	<	<	<	<	<
dimethomorf	110488-70-5	<	<	<	<	<	<
diuron	330-54-1	<	<	<	0,01	0,01	<
ethofumesaat*	26225-79-6	<	<	<	<	<	<
fenazon	60-80-0	0,09	<	0,01	<	<	<
isoproturon	34123-59-6	<	<	0,01	0,01	0,01	0,01
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	<	<	<	<	0,01	<
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	0,02	<	<	<	<	<
pentoxifylline	6493-05-6	<	<	<	<	<	<
pirimicarb	23103-98-2	<	<	<	<	<	<
simazin	122-34-9	<	<	<	<	<	<

sulfadimidine#	57-68-1	<	<	<	<	<	<
sulfamethoxazool#	723-46-6	<	<	<	<	0,01	<
terbutylazin	5915-41-3	<	<	<	<	0,01	<
tetraglyme	70992-84-6	0,01	<	0,02	0,04	0,05	0,04
tributylfosfaat	126-73-8	<	<	0,02	<	<	<
tri(2-chloorethyl)fosfaat (TCEP)	115-96-8	0,01	<	0,02	0,01	0,01	<
triethylfosfaat	78-40-0	<	<	0,01	<	0,05	0,01
trifenyfosfineoxide (TPPO)	791-28-6	<	<	0,10	0,05	0,05	0,06
tris-(2-chloor-isopropyl)-fosfaat	13674-84-5	<	0,01	0,04	0,03	0,12	0,01

Legenda:

< = niet aangetoond, kleiner dan 0,05 µg/l

\* aantoonbaarheidsgrens gelijk of groter dan

0,1 µg/l

# Een aantal componenten hebben een lagere opbrengst voor de recovery experimenten dan verwacht.

De concentratieberekening is gebaseerd op één additie (éénpunscalibratie).

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 meerpunscalibratie waarbij rekening gehouden wordt met de matrix.

Resultaten van het onderzoek naar specifieke stoffen volgens KWR analysemethode  
LOA-600

Project Soil Archive LMC: 11-0451

stofnaam	CAS- nummer	C-11 2579 483 pb2-16m 20jr grondwater 10-8-2011	C-11 2580 483 pb1-10m 16jr grondwater 10-8-2011	C-11 2581 480 pb1-10m 12jr grondwater 10-8-2011	C-11 2582 478 pb1-10m 4jr grondwater 10-8-2011	C-11 2583 kanaal stuw 2-4 infiltratie 0jr grondwater 10-8-2011	C-11 2584 U3 na passage duin uitstromend grondwater 10-8-2011
oestron	53-16-7	<	<	<	<	<	<
p,p-sulfonyldifenol	80-09-1	+	<	<	<	<	<
trifenyylimidazooltriglycine (M431)	?	<	<	<	<	<	<

Legenda:

< = niet aangetoond

+ = alleen kwalitatief aangetoond

# III

## Resultaten screeningsonderzoek voor het colli archive project (negatieve modus)

Massa m/z	Formula	Compound	Cas nr.	RT (min.)	Kroft	C-11 2579	C-11 2580	C-11 2581	C-11 2582	C-11 2583	C-11 2584
						483 pb2-16m 20jr	483 pb1-10m 16jr	480 pb1-10m 12jr	478 pb1-10m 4jr	kanaal stuw 2-4 infiltratie 0jr	U3 na passage duin uitstromend
						grondwater 10-8-2011	grondwater 10-8-2011	grondwater 10-8-2011	grondwater 10-8-2011	grondwater 10-8-2011	grondwater 10-8-2011
						µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
118,04105	C6H5N3	1-H-benzotriazol	95-14-7	5,46	18,78	<	<	<	<	0,03	<
132,05676	C7H7N3	4/5-methyl-1H-benzotriazol		9,08	22,43	<	<	<	<	0,03	<
141,02064	C7H2N4	stikstofverbinding		10,48	24,38	<	<	<	<	0,57	0,07
144,96465	?	onbekende verbinding		?	?	0,03	<	0,03	<	0,03	<
149,97920	CHO6N3	NO-verbinding		6,98	19,50	<	<	<	<	0,05	<
188,04659	C9H7O2N3	NO-verbinding		5,96	18,08	0,15	<	<	<	<	<
212,01350	C7H7O3N3O	zwavelverbinding		8,51	21,64	<	<	<	<	0,06	<
213,96373	?	zwavelverbinding		6,14	18,33	<	<	<	<	0,04	<
224,91844	?	chlorverbinding (Cl2)		6,54	18,89	0,03	<	<	<	<	<
239,04965	C10H12N2O3O	Bentazon	25057-89-0	9,21	22,61	0,06	<	<	<	<	<
243,06959	C11H16O4O	zwavelverbinding		14,87	30,51	0,20	<	<	<	0,15	0,05
249,02264	C12H10O4O	4,4'-Sulfonyldifenol	80-09-1	10,47	24,37	0,04	<	<	<	<	<
253,05386	?	zwavelverbinding		8,92	22,21	0,02	<	<	<	<	<
255,00808	C9H8O5N2O?	zwavelverbinding		9,74	23,35	<	<	<	<	0,11	<
255,00814	C9H8O5N2O?	zwavelverbinding		10,12	23,88	<	<	<	<	0,04	<
263,07473	C14H16O3O	zwavelverbinding		14,08	29,41	0,05	<	<	<	<	<
263,07474	C14H16O3O	zwavelverbinding		13,26	28,26	0,05	<	<	<	<	<
274,06018	C12H16ON2Cl2	chlorverbinding		23,64	42,73	<	<	<	0,03	<	<
280,95246	?	zwavelverbinding		11,67	26,03	<	<	0,05	<	<	0,02
297,13751	?	zwavelverbinding		14,51	30,00	<	<	<	<	0,03	<
297,15278	?	zwavelverbinding		18,46	35,52	0,03	<	<	<	<	<
297,15285	?	zwavelverbinding		18,82	36,02	0,02	<	<	<	<	<
298,94274	C10H5O7PO	07-neg-143, zwavelverbinding		13,14	28,08	<	<	0,02	<	<	<
298,94286	C10H5O7PO	07-neg-143, zwavelverbinding		13,75	28,95	0,19	0,05	0,19	0,10	0,27	0,19
309,09119	C14H19O4N2O	zwavelverbinding		8,16	21,15	0,04	<	<	<	<	<
311,16836	?	zwavelverbinding		19,90	37,53	<	<	<	<	<	<
311,16847	?	zwavelverbinding		20,32	38,11	0,02	<	<	<	<	<
319,06198	?	chlorverbinding (Cl2)		23,61	42,70	0,02	<	<	<	<	<
319,13713	?	zwavelverbinding		17,95	34,81	0,70	<	<	<	0,02	<
319,13714	?	zwavelverbinding		18,18	35,12	<	<	<	<	0,04	<
325,18395	?	07-neg-178, onbekende verbinding		21,28	39,45	0,05	<	<	<	<	<
336,93797	?	dichloor verbinding		20,52	38,38	<	<	<	<	0,08	<
339,16326	?	onbekende verbinding		15,53	31,43	0,03	<	<	<	<	<
346,09766	?	onbekende verbinding		5,49	17,43	<	<	<	<	0,04	<
349,16572	C19H26O6?	zuurstofverbinding		13,79	28,99	<	0,03	<	<	<	<
351,18122	C19H26O6?	zuurstofverbinding		12,32	26,95	0,04	<	<	<	<	<
375,20001	C22H32O3O?	zwavelverbinding		22,34	40,92	<	<	0,03	<	<	<
398,93676	?	07-neg-032, onbekende verbinding		18,24	35,20	<	0,03	0,03	<	0,02	0,03
399,12463	?	onbekende verbinding		7,46	20,16	<	<	<	<	0,11	0,04
431,98073	?	07-neg-034, onbekende verbinding		14,45	29,91	<	<	0,03	0,03	<	<
452,15122	?	onbekende verbinding		9,21	22,61	<	<	<	<	0,11	0,03
498,93030	?	zwavelverbinding		21,84	40,22	<	<	0,04	0,05	0,03	0,03
498,93040	?	zwavelverbinding		21,15	39,26	<	<	0,02	<	<	<
505,17766	?	zwavelverbinding		10,64	24,61	<	<	<	<	0,16	0,04
514,32483	?	onbekende verbinding		7,70	20,51	0,05	<	<	<	<	<
558,20421	?	zwavelverbinding		11,94	26,42	<	<	<	<	0,114	<
611,23073	?	onbekende verbinding		13,11	28,05	<	<	<	<	0,060	<
664,25702	?	onbekende verbinding		14,04	29,34	<	<	<	<	0,025	<

De concentraties zijn berekend op de interne standaard bentazon-d6. Deze concentraties zijn slechts een indicatie.



315,17669	C12H22O4N6	stikstofverbinding	10,65	24,68	<	<	<	<	0,04	<
321,06263	C15H13O4N2Cl	Chloorverbinding	17,85	34,72	<	<	<	<	0,02	<
321,06273	C15H13O4N2Cl	Chloorverbinding	19,08	36,44	<	<	<	<	0,03	<
339,21693	C20H26ON4	O6-pos-013, NO-verbinding	10,59	24,59	<	<	<	<	<	0,02
391,22884	C15H30N6O6	HMMM	3089-11-0	13,46	28,60	<	<	<	0,03	<
421,23042	C16H32O7N6	stikstofverbinding	14,34	29,83	<	<	<	<	0,02	<
453,34231	?	O6-pos-002, onbekende verbinding	7,65	20,49	0,02	<	<	<	<	<

De concentraties zijn berekend op de interne standaard atrazine-d5. Deze concentraties zijn slechts een indicatie.

## Screening onbekende componenten

Componenten met rapportagegrens 0,05 µg/l	C-11 2586 483 pb2-16m 20jr grondwater 10/08/2011 µg/l	C-11 2587 483 pb1-10m 16jr grondwater 10/08/2011 µg/l	C-11 2588 480 pb1-10m 12jr grondwater 10/08/2011 µg/l	C-11 2589 478 pb1-10m 4jr grondwater 10/08/2011 µg/l	C-11 2590 kanaal stuw 2-4 infiltratie 0jr grondwater 10/08/2011 µg/l	C-11 2591 U3 na passage duin uitstromend grondwater 10/08/2011 µg/l
onbekende alifatische verbinding C <sub>8</sub>	<	<	<	0,74	2,3	<
onbekende alifatische verbinding C <sub>9</sub>	<	<	<	0,06	0,10	<
onbekende alifatische verbinding met zuurstof	<	<	<	<	0,50	<
onbekende aromatische verbinding	0,05	<	<	<	<	<
1,2-dichloorbenzeen of isomeer	<	<	<	0,05	<	<
bis(1-chloorisopropyl)ether of isomeer	0,28	<	<	<	<	<
onbekende alifatische verbinding met zuurstof	<	<	<	<	0,18	<
decamethylcyclopentasiloxaan	0,11	<	0,11	0,13	<	<
onbekende alifatische verbinding met zuurstof	<	<	<	<	0,75	<
onbekende alifatische verbinding met zuurstof	<	<	<	<	0,06	<
onbekende alifatische verbinding C <sub>11</sub>	<	<	0,07	<	<	<
onbekende alifatische verbinding C <sub>12</sub>	<	<	<	<	0,06	<
dodecamethylcyclohexasiloxaan	0,10	<	0,11	0,12	<	<
onbekende alifatische verbinding met zuurstof	<	<	<	<	0,30	<
onbekende aromatische verbinding	0,05	<	<	<	<	<
onbekende alifatische verbinding C <sub>14</sub>	<	<	0,14	0,10	<	<
tetradecamethylcycloheptasiloxaan	<	<	0,10	0,13	<	<

onbekende alifatische verbinding met fosfor	0,07	<	<	<	<	<
mogelijk cyclisch zwavel S <sub>6</sub>	<	<	0,30	<	<	<
mogelijk 2-methylbenzeensulfonamide	0,06	<	<	<	<	<
hexadecamethylcyclo octasiloxaan	<	<	0,06	<	<	<
N-butylbenzeensulfonamide	<	0,13	<	<	<	<
tris(2-chloorisopropyl)fosfaat of isomeer	<	<	<	<	0,06	<
onbekende zwavelverbinding	<	<	0,06	<	<	<
onbekende aromatische verbinding	<	<	<	<	0,09	<
cyclisch zwavel S <sub>8</sub>	<	<	0,14	<	<	<
onbekende alifatische verbinding C <sub>23</sub>	<	<	<	<	0,08	<
mono-2-ethylhexylftalaat of isomeer	<	<	0,50	<	<	<

	C-11 2586 483 pb2-16m 20jr  grondwater 10/08/2011 µg/l	C-11 2587 483 pb1-10m 16jr  grondwater 10/08/2011 µg/l	C-11 2588 480 pb1-10m 12jr  grondwater 10/08/2011 µg/l	C-11 2589 478 pb1-10m 4jr  grondwater 10/08/2011 µg/l	C-11 2590 kanaal stuw 2-4 infiltratie 0jr grondwater 10/08/2011 µg/l	C-11 2591 U3 na passage duin uitstromend grondwater 10/08/2011 µg/l
Doelstoffen met rapportagegrens 0,02 µg/l						
atrazin	<	<	<	<	<	<
desisopropylatrazin	<	<	<	<	<	<
desethylatrazin	<	<	<	<	<	<
terbutryn	<	<	<	<	<	<
fenpropimorf	<	<	<	<	<	<
metolachloor	<	<	<	<	<	<
metazchloor	<	<	<	<	<	<
DEET	0,02	<	<	<	<	<
BAM	<	<	<	<	<	<
dimethoat	<	<	<	<	<	<
terbutylazin	<	<	<	<	0,02	<
pyrimethanil	<	<	<	<	<	<





## IV Screening onbekende vluchtige verbindingen

Locatiecode/ouderdom	C-11 2592 483 pb2-16m 20jr	C-11 2593 483 pb1-10m 16jr	C-11 2594 480 pb1-10m 12jr	C-11 2595 478 pb1-10m 4jr	C-11 2596 kanaal stuw 2-4 infiltratie 0jr	C-11 2597 U3 na passage duin uitstromend
Componenten	grondwater 10/08/2011	grondwater 10/08/2011	grondwater 10/08/2011	grondwater 10/08/2011	grondwater 10/08/2011	grondwater 10/08/2011
	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
trans-1,2-dichlooretheen	<	<	0.11	<	<	<
MTBE	0.16	<	0.38	0.11	0.09	0.11
1,1-dichloorethaan	0.02	<	<	<	<	<
cis-1,2-dichlooretheen	0.43	<	0.21	0.03	<	<
trichloormethaan	<	<	<	<	<	0.04
benzeen	0.02	<	<	<	<	<
1,2-dichloorethaan	1.1	<	0.08	0.02	<	<
trichlooretheen	<	<	0.13	0.13	<	<
1,2-dichloorpropaan	0.37	<	0.06	<	<	<
1,4-dioxaan	1.6	<	1.1	0.95	1.1	1.2
tolueen	0.07	0.06	0.04	0.05	<	<
chloorbenzeen	<	<	<	0.02	<	<
ethylbenzeen	0.02	0.02	<	0.02	<	<
m/p-xyleen	0.09	0.10	0.06	0.07	<	<
o-xyleen	0.04	0.04	0.03	0.03	<	<
bromoform	<	<	<	<	0.02	<
ethyltolueen	0.03*	0.04*	0.02*	0.03*	<	<
1,2,4-trimethylbenzeen	0.05	0.06	0.03	0.04	<	<
1,4-dichloorbenzeen	<	<	<	0.02	<	<
1,2,3-trimethylbenzeen	0.02	<	<	<	<	<
1,2-dichloorbenzeen	<	<	<	0.08	<	<
naftaleen	<	0.02	<	<	<	<
onbekend	0.06*	<	0.06*	0.10*	<	<

\* De concentraties van deze componenten zijn berekend op de interne standaard toluen-d8.



## V Barbituraten en drugs

Codering opdrachtgever: zie tabel

Monstercodenummer(s) : C-11 2598, C-11 2599, C-11 2600

Componenten	483 pb2-16m 20jr grondwater 10-08-2011 C-11 2598	483 pb1-10m 16jr grondwater 10-08-2011 C-11 2599	480 pb1-10m 12jr grondwater 10-08-2011 C-11 2600
barbital	8 ng/l	< 4 ng/l	< 4 ng/l
butalbital	< 4 ng/l	< 4 ng/l	< 4 ng/l
pentobarbital	13 ng/l	< 2 ng/l	< 2 ng/l
phenobarbital	19 ng/l	< 6 ng/l	< 6 ng/l
secobarbital	< 4 ng/l	< 4 ng/l	< 4 ng/l
thiopental	< 6 ng/l	< 6 ng/l	< 6 ng/l

Codering opdrachtgever: zie tabel

Monstercodenummer(s) : C-11 2601, C-11 2602, C-11 2603

Componenten	478 pb1-10m 4jr grondwater 10-08-2011 C-11 2601	kanaal stuw 2-4 infiltratie 0jr grondwater 10-08-2011 C-11 2602	U3 na passage duin uitstromend grondwater 10-08-2011 C-11 2603
barbital	< 4 ng/l	< 4 ng/l	< 4 ng/l
butalbital	< 4 ng/l	< 4 ng/l	< 4 ng/l
pentobarbital	< 2 ng/l	< 2 ng/l	< 2 ng/l
phenobarbital	< 6 ng/l	< 6 ng/l	< 6 ng/l
secobarbital	< 4 ng/l	< 4 ng/l	< 4 ng/l
thiopental	< 6 ng/l	< 6 ng/l	< 6 ng/l

Legenda:

*	Thiopental kan door te lage recovery niet betrouwbaar worden geanalyseerd (recovery drinkwater 0,6% en oppervlaktewater 23,4%)
---	--

Codering opdrachtgever: zie tabel

Monstercodenummer(s) : C-11 2598, C-11 2599, C-11 2600

Componenten	483 pb2-16m 20jr grondwater 10-08-2011 C-11 2598	483 pb1-10m 16jr grondwater 10-08-2011 C-11 2599	480 pb1-10m 12jr grondwater 10-08-2011 C-11 2600
11-nor-9-Carboxy-THC	< 1 ng/l	< 1 ng/l	< 1 ng/l
11-OH-delta-9-THC	< 1 ng/l	< 1 ng/l	< 1 ng/l
6-monoacetylmorphine	< 1 ng/l	< 1 ng/l	< 1 ng/l
9-COOH-delta-9-THC	- ng/l	- ng/l	- ng/l
amphetamine	< 1 ng/l	< 1 ng/l	< 1 ng/l
benzoyl ecgonine	< 2 ng/l	< 2 ng/l	< 2 ng/l
cocaïne	< 1 ng/l	< 1 ng/l	< 1 ng/l
codeïne	< 1 ng/l	< 1 ng/l	< 1 ng/l
delta-9-THC	- ng/l	- ng/l	- ng/l
desalk-flurazepam	< 1 ng/l	< 1 ng/l	< 1 ng/l
diazepam	< 1 ng/l	< 1 ng/l	< 1 ng/l
EDDP	< 2 ng/l	< 2 ng/l	< 2 ng/l
EDMP	< 2 ng/l	< 2 ng/l	< 2 ng/l
fentanyl	< 1 ng/l	< 1 ng/l	< 1 ng/l
heroïne	< 1 ng/l	< 1 ng/l	< 1 ng/l
ketamine	< 2 ng/l	< 2 ng/l	< 2 ng/l
MDA	< 2 ng/l	< 2 ng/l	< 2 ng/l
MDEA	< 1 ng/l	< 1 ng/l	< 1 ng/l
MDMA	< 2 ng/l	< 2 ng/l	< 2 ng/l
meprobamate	< 2 ng/l	< 2 ng/l	< 2 ng/l
metaCPP	< 1 ng/l	< 1 ng/l	< 1 ng/l
metamphetamine	< 1 ng/l	< 1 ng/l	< 1 ng/l
methadon	< 1 ng/l	< 1 ng/l	< 1 ng/l
methcathinone	- ng/l	- ng/l	- ng/l
morphine	< 1 ng/l	< 1 ng/l	< 1 ng/l
nordazepam(desmethyldiazepam)	< 1 ng/l	< 1 ng/l	< 1 ng/l
oxazepam	< 2 ng/l	< 2 ng/l	< 2 ng/l

ritalin	< 1	ng/l	< 1	ng/l	< 1	ng/l
temazepam	< 1	ng/l	< 1	ng/l	< 1	ng/l

Codering opdrachtgever: zie tabel

Monstercodenummer(s) : C-11 2601, C-11 2602, C-11 2603

Componenten	Meth ID	478 pb1-10m 4jr		kanaal stuw 2-4 infiltratie 0jr		U3 na passage duin uitstromend	
		grondwater	10-08-2011	grondwater	10-08-2011	grondwater	10-08-2011
		C-11 2601		C-11 2602		C-11 2603	
11-nor-9-Carboxy-THC	0	< 1	ng/l	< 1	ng/l	< 1	ng/l
11-OH-delta-9-THC	0	< 1	ng/l	< 1	ng/l	40	ng/l
6-monoacetylmorphine	0	< 1	ng/l	< 1	ng/l	< 1	ng/l
9-COOH-delta-9-THC	0	-	ng/l	-	ng/l	-	ng/l
amphetamine	0	< 1	ng/l	< 1	ng/l	< 1	ng/l
benzoyl ecgonine	0	< 2	ng/l	< 2	ng/l	< 2	ng/l
cocaïne	0	< 1	ng/l	< 1	ng/l	< 1	ng/l
codeïne	0	< 1	ng/l	< 1	ng/l	< 1	ng/l
delta-9-THC	0	-	ng/l	-	ng/l	-	ng/l
desalk-flurazepam	0	< 1	ng/l	< 1	ng/l	< 1	ng/l
diazepam	0	< 1	ng/l	< 1	ng/l	< 1	ng/l
EDDP	0	< 2	ng/l	2	ng/l	< 2	ng/l
EDMP	0	< 2	ng/l	< 2	ng/l	< 2	ng/l
fentanyl	0	< 1	ng/l	< 1	ng/l	< 1	ng/l
heroïne	0	< 1	ng/l	< 1	ng/l	< 1	ng/l
ketamine	0	< 2	ng/l	< 2	ng/l	< 2	ng/l
MDA	0	< 2	ng/l	< 2	ng/l	< 2	ng/l
MDEA	0	< 1	ng/l	< 1	ng/l	< 1	ng/l
MDMA	0	< 2	ng/l	< 2	ng/l	< 2	ng/l
meprobamate	0	< 2	ng/l	< 2	ng/l	< 2	ng/l
metaCPP	0	< 1	ng/l	< 1	ng/l	< 1	ng/l
metamphetamine	0	< 1	ng/l	< 1	ng/l	< 1	ng/l
methadon	0	< 1	ng/l	< 1	ng/l	< 1	ng/l

methcathinone	0	-	ng/l	-	ng/l	-	ng/l
morphine	0	< 1	ng/l	< 1	ng/l	< 1	ng/l
nordazepam(desmethyldiazepam)	0	< 1	ng/l	< 1	ng/l	< 1	ng/l
oxazepam	0	< 2	ng/l	18	ng/l	3	ng/l
ritalin	0	< 1	ng/l	< 1	ng/l	< 1	ng/l
temazepam	0	< 1	ng/l	5	ng/l	2	ng/l

*Legenda:*

-	Meetwaarde kan niet worden vastgesteld/geen dimensie door geen of lage respons en/of te lage recovery
---	---

