

November 1999

**Organische
microverontreinigingen
in Rijn en Maas**

Monitoring met
HPLC/UV-fingerprint

kiwa

dr. ir. Th.H.M. Noij
E. Emke

HPLC/UV

November 1999

Organische microverontreinigingen in Rijn en Maas

Monitoring met

HPLC/UV-fingerprint

Opdrachtgever

Vereniging van Rivierwaterbedrijven - RIWA

Auteurs

dr. ir. Th.H.M. Noij (Kiwa)

E. Emke (Kiwa)

INHOUDSOPGAVE

SAMENVATTING	5
1 INLEIDING	6
2 BETEKENIS EN INTERPRETATIE VAN DE HPLC/UV-FINGERPRINT	8
2.1 bandbreedte van de HPLC-UV fingerprint	8
2.2 beoordeling van de HPLC/UV-fingerprint	9
3 UITVOERING EN METHODE	11
3.1 HPLC/UV-analyse	11
3.2 monsters Rijn- en Maaswater	11
3.3 verwerking van de gegevens	12
4 KWALITEIT VAN RIJN EN MAAS	13
4.1 globale kwaliteit	13
4.1.1 som van de pieken	13
4.1.2 aantal pieken	14
4.2 individuele verbindingen	16
4.3 bestrijdingsmiddelen	16
4.4 HPLC/UV-fingerprint als early-warning systeem: chloortoluron	18
4.5 HPLC/UV-databank: 4,4'-dihydroxydifenylsulfon in de Maas	19
4.6 identificatie van onbekende pieken met HPLC/MS: di-ethylftalaat en dibutylftalaat in de Rijn	20
4.7 gedrag en voorkomen van individuele verbindingen	21
4.7.1 verbindingen in Rijn én Maas	21
4.7.2 verbindingen die uitsluitend in de Rijn zijn aangetroffen	23
4.7.3 verbindingen die uitsluitend in de Maas zijn aangetroffen	23
4.7.4 opmerkelijke maandmonsters m.b.t. individuele pieken	24
5 BETEKENIS VOOR DE WATERKWALITEIT	25
6 CONCLUSIES	27
LITERATUUR	29
BIJLAGE 1 Data monsternemingen Rijn (Lobith) en Maas (Eijsden)	
BIJLAGE 2 Vergelijking HPLC/UV-fingerprint bij een absorptiegolflengte van 215 nm en bij de golflengte waarbij de absorptie maximaal is	
BIJLAGE 3 HPLC/UV-fingerprint bij 215 nm van de maandmonsters van de Rijn bij Lobith	
BIJLAGE 4 HPLC/UV-fingerprint bij 215 nm van de maandmonsters van de Maas bij Eijsden	
BIJLAGE 5 Gesommeerde piekoppervlakten van de discrete pieken uit de HPLC/UV-fingerprints voor de Rijn	
BIJLAGE 6 Gesommeerde piekoppervlakten van de discrete pieken uit de HPLC/UV-fingerprints voor de Maas	

BIJLAGE 7 Overzicht geselecteerde individuele pieken voor de Rijn

BIJLAGE 8 Overzicht geselecteerde individuele pieken voor de Maas

BIJLAGE 9 LC/MS massaspectra van di-ethylftalaat en dibutylftalaat

SAMENVATTING

De HPLC/UV-fingerprint geeft in de vorm van pieken in een chromatogram de aanwezigheid van organische microverontreinigingen weer. Deze worden gekenmerkt door hun retentietijd en hun UV-spectrum. Het betreft hier organische stoffen die UV-absorptie vertonen en matig polair zijn (logKow-waarden tussen 0 en 4). In dit polariteitsgebied is ook de met de Ames-test gemeten mutageniteit van organische stoffen gelokaliseerd.

Maandelijks zijn in de periode maart 1997 tot februari 1998 monsters van de Rijn (Lobith) en van de Maas (Eijsden) met behulp van de HPLC/UV-fingerprint onderzocht. Daarbij zijn zowel de globale waterkwaliteit (als som van de afzonderlijke pieken) als de aanwezigheid van individuele verontreinigingen gevolgd.

De met de HPLC/UV-fingerprint gemeten verontreiniging in de Rijn is circa een factor twee groter dan in de Maas. De kwaliteit van de Maas varieert sterker dan van de Rijn, en de verontreiniging in de Maas wordt vooral bepaald door een klein aantal verbindingen die incidenteel in relatief hoge concentraties voorkomt. Voor de Rijn is de verontreiniging in het najaar en in de winter het grootst, voor de Maas in de zomer en in het najaar.

Een aantal bestrijdingsmiddelen werden in de monsters als zodanig herkend. De hier gemeten concentraties stemmen in het algemeen goed overeen met de in het kader van het reguliere RIWA-onderzoek gerapporteerde gehalten, waarbij atrazin, diuron en isoproturon het meest prominent aanwezig zijn (diuron in de Maas tot 0,6 µg/l). Ook werd een metaboliet van diuron, 3,4-DCFMU, aangetroffen in concentraties tot 0,08 µg/l. Daarnaast werden bestrijdingsmiddelen aangetroffen die niet zijn opgenomen in het reguliere RIWA-onderzoek, waarvan carbendazim, monuron en dimethachloor de belangrijkste zijn.

Van de in dit onderzoek 67 gevolgde (en voor het merendeel nog onbekende) verbindingen komen er 17 in zowel de Rijn als in de Maas voor. Naast de genoemde bestrijdingsmiddelen betreft het 3 stoffen die frequent en (in de Rijn) in hoge concentraties voorkomen; 4 stoffen komen frequent voor in doorgaans lage concentraties (incidenteel hoge concentraties) en de overige 6 stoffen komen incidenteel voor (waarvan 3 incidenteel in hoge concentraties).

Van de verbindingen die uitsluitend in de Rijn voorkomen zijn er 3 die frequent en in hoge concentraties aanwezig zijn en 4 die incidenteel en in hoge concentraties aanwezig zijn.

Van de verbindingen die uitsluitend in de Maas gemeten zijn, is er slechts 1 die frequent en in hoge concentraties voorkomt, 3 stoffen komen frequent voor in lage concentraties en 6 verbindingen komen incidenteel voor, maar wel in hoge concentraties.

Aanbevolen wordt om de frequent en in hoge gehalten aanwezige onbekende stoffen met behulp van een vervolgonderzoek te identificeren en hun betekenis te beoordelen.

Naast het volgen van individuele verontreinigingen in tijd en plaats bleek tijdens de uitvoering van het onderzoek de HPLC/UV-fingerprint ook zeer geschikt:

1. als early-warning systeem (chloortoluron-lozing in de Maas in augustus),
2. om nieuw bekend geworden verontreinigingen in oude databestanden terug te zoeken (het in september 1998 in de Maas geïdentificeerde 4,4'-dihydroxydifenylsulfon bleek ook al in oktober 1997 aanwezig in een gehalte van circa 4 µg/l), en
3. om onbekende stoffen te selecteren die voor verder identificatie-onderzoek met HPLC/MS in aanmerking komen (de xeno-oestrogene stoffen diethylftalaat en dibutylftalaat in de Rijn in september).

1 INLEIDING

In het kader van het reguliere onderzoek dat RIWA verricht naar de kwaliteit van Rijn en Maas worden deze rivieren op een groot aantal (chemische) parameters maandelijks onderzocht. Het betreft hier bekende chemische verontreinigingen waarvan de aanwezigheid in oppervlaktewater, dat wordt gebruikt voor de bereiding van drinkwater, als ongewenst wordt beschouwd. In totaal gaat het om circa 100 verschillende stoffen, waarvan 50 bestrijdingsmiddelen.

Bij breed screenend onderzoek naar organische stoffen in Rijn en Maas is vastgesteld dat in totaal honderden, zo niet duizenden stoffen aanwezig (kunnen) zijn, waarvan een aantal uit gezondheidkundig oogpunt uiterst ongewenst is (Van Genderen, Noij en Van Leerdam, 1994). Alleen al vanwege de kosten is het niet mogelijk om al deze stoffen met een voldoende frequentie te monitoren. Bovendien is de aanwezigheid van veel verontreinigingen zodanig dat ze niet permanent en vaak zelfs weinig frequent (calamiteiten!) aanwezig zijn. Dit zou betekenen dat bij uitgebreide monitorprogramma's, waarbij wel op honderden stoffen geanalyseerd zou worden, het grootste gedeelte van de analysesresultaten de afwezigheid te zien zou geven van de betreffende stof op dat moment in dat watermonster.

Om deze reden bestaat er dan ook behoefte om op een kosteneffectieve manier niet-specifieke informatie te verkrijgen over de globale waterkwaliteit, waarbij, op het moment dat een grenswaarde overschreden wordt, een gerichte actie uitgevoerd kan worden (zoals de inname stoppen, bijmengen met een andere kwaliteit water of de zuiveringscondities aanpassen). Biologische bewakingssystemen die een overall effect van de waterkwaliteit meten (vismonitor, mosselmonitor, Microtox-monitor) staan hierdoor momenteel volop in de belangstelling.

In aanvulling op biomonitoring blijft chemische monitoring van belang. De uitdaging daarbij is om met zo eenvoudig en goedkoop mogelijke middelen een zo volledig mogelijk beeld van de waterkwaliteit te geven. Gebaseerd op laboratorium-methoden voor polaire bestrijdingsmiddelen is hiertoe een HPLC-methode ontwikkeld die een breed scala aan organische stoffen zichtbaar maakt, zonder van iedere stof te weten welke het is ("fingerprint"). In een in opdracht van STOWA uitgevoerd onderzoek werd deze HPLC-fingerprint geëvalueerd en toegepast op uiteenlopende oppervlaktewatermonsters (STOWA, 1997). Deze fingerprint-techniek is goed toepasbaar voor polaire en zwak polaire stoffen, is in staat om de concentratieveranderingen van bekende en onbekende stoffen als functie van de locatie (stroomafwaarts) te volgen en bleek goed in staat om lage concentraties van bekende stoffen (bestrijdingsmiddelen) betrouwbaar te meten. Bovendien was het mogelijk om ook het gehalte en de aard van het natuurlijke organische materiaal ("humus") te karakteriseren.

In opdracht van RIWA (kenmerk 6/1:25138) is onderzoek gedaan naar de kwaliteit van Rijn en Maas met behulp van deze "HPLC-fingerprint"-techniek. Met deze techniek is het mogelijk om een beeld te krijgen van de globale waterkwaliteit met betrekking tot polaire en zwak polaire organische verbindingen.

Nog tijdens de looptijd van dit project werd door een aantal waterleidingbedrijven (DZH, GWA, PWN, WBB/WBE, WRK en WZHO) besloten om deze techniek ook in te zetten om het effect van de zuiveringsprocessen te monitoren in relatie tot de kwaliteit van Rijn en Maas. Dit onderzoek zal separaat gerapporteerd worden aan de betreffende bedrijven, waarbij gebruik gemaakt zal worden van de resultaten uit dit RIWA-onderzoek.

In het kader van het Gezamenlijk Onderzoekprogramma Waterleidingbedrijven voert Kiwa op dit moment onderzoek uit naar de verbetering van de HPLC-fingerprint tech-

niek. Deze verbetering richt zich vooral op de isolatietechniek waarbij, door gebruik te maken van een ander adsorbens, polaire stoffen beter meetbaar worden. Voor het hier gerapporteerde onderzoek heeft dit verder geen gevolgen.

Tevens wordt in het kader van hetzelfde onderzoekprogramma de mogelijkheid onderzocht om de HPLC-fingerprint direct te koppelen aan een genotoxiciteitstest. Op basis van een oriënterende studie is geconcludeerd dat dit technisch mogelijk is (Brandt en Van Genderen, 1998). De praktische realisatie ervan zal vanaf einde 1998 gestart worden, waarbij voor de keuze van de genotoxiciteitstest gebruik gemaakt zal worden van de resultaten van een gezamenlijk RIWA-Kiwa onderzoek. Bij het operationeel worden van deze combinatie is het mogelijk om een genotoxiciteitsscore toe te kennen aan de individuele, met HPLC gescheiden verontreinigingen. De HPLC-fingerprint wint hierdoor aanzienlijk aan waarde, doordat daarmee direct gezondheidskundig verdachte verbindingen opgespoord (en eventueel met LC/MS geïdentificeerd) kunnen worden.

2 BETEKENIS EN INTERPRETATIE VAN DE HPLC/UV-FINGERPRINT

2.1 bandbreedte van de HPLC-UV fingerprint

Bij de HPLC-fingerprint wordt een volume monster van enkele ml's geconcentreerd op een adsorptiekolom, waarbij de organische stoffen adsorberen aan het gebruikte adsorbens, en het water met de anorganische zouten doorloopt. Vervolgens wordt het geadsorbeerde materiaal gedesorbeerd en in afzonderlijke componenten gescheiden met behulp van HPLC ("High Performance Liquid Chromatography", vaak ook LC of vloeistofchromatografie genoemd). HPLC scheidt de componenten in volgorde van hun polariteit. Na de scheidingskolom vindt detectie plaats, meestal op basis van UV-absorptie (vandaar "HPLC-UV" fingerprint).

De gevolgde werkwijze is bepalend voor de bandbreedte van stoffen die met deze techniek zichtbaar worden gemaakt. Allereerst worden alleen stoffen gemeten die UV-absorptie vertonen. Van de organische microverontreinigingen is dit evenwel een zeer groot gedeelte. In het algemeen geldt dat UV-detectie gevoelig is voor stoffen met dubbele elektronenbindingen zoals (poly)aromaten, nitroverbindingen, aldehyden en ketonen en sulfonen. Verbindingen die niet (gevoelig) met UV-detectie meetbaar zijn, zijn bijvoorbeeld alkylcarbonzuren (zoals azijnzuur), chlooralkanen, alkylethers en suikers.

De mate van UV-absorptie bij een bepaalde golflengte ('extinctie-coëfficiënt') bepaalt de gevoeligheid van de techniek, en daarmee vanaf welke concentratie organische stoffen meetbaar zijn. Verschillende stoffen hebben een verschillende extinctie-coëfficiënt, zodat niet voor alle stoffen dezelfde aantoonbaarheidsgrens geldt (laagste concentratie die in het chromatogram nog een zichtbare piek geeft). Als indicatie geldt dat bestrijdingsmiddelen als atrazin en diuron onder de condities van de HPLC/UV-fingerprint vanaf circa 0,05 µg/l meetbaar zijn.

De techniek van de directe koppeling ('on-line') van vaste fase extractie met de HPLC-scheiding maakt het mogelijk om polaire en matig polaire organische stoffen te analyseren. Op een log Kow-schaal loopt het bereik van circa 0 tot 4. Recent onderzoek heeft aangetoond dat de met de Ames-test gemeten mutageniteit voornamelijk in dit polariteitsgebied gelokaliseerd is (Noordsij, 1998). Zeer polaire stoffen (met een logKow < 0) worden niet kwantitatief met de vaste fase extractie geconcentreerd en zullen bovendien sterke storing ondervinden van de humeuze matrix in het chromatogram. Sterk apolaire stoffen (log Kow > 4) ondervinden zonder speciale voorzorgsmaatregelen adsorptie aan zwevende stof, glas en metaal, en zijn dan niet beschikbaar voor de analyse.

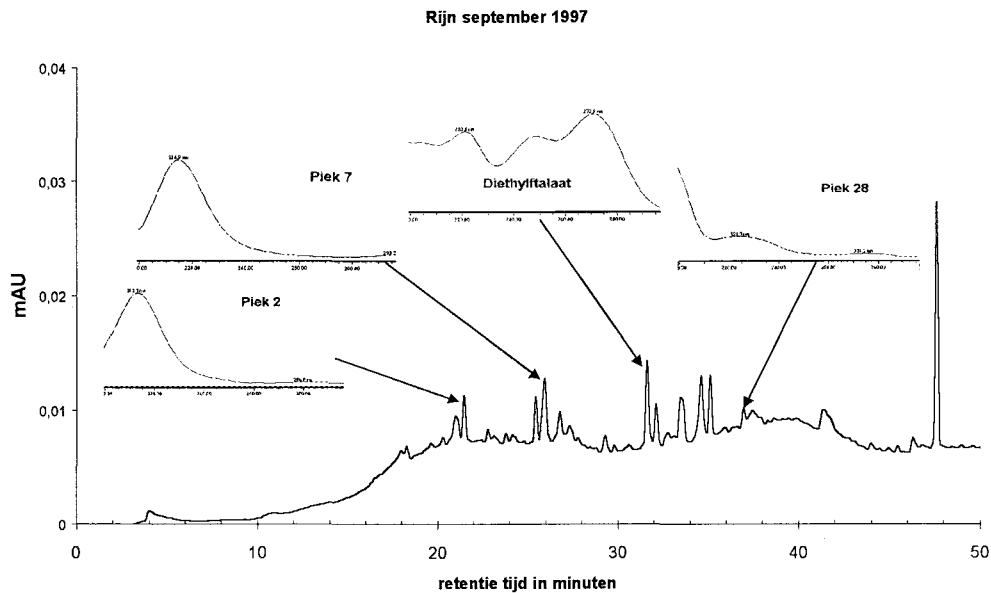
Samengevat:

De HPLC/UV-fingerprint richt zich op (matig) polaire organische stoffen die UV-absorptie vertonen en die met vaste fase extractie uit water te concentreren zijn; stoffen zijn vanaf circa 0,1 µg/l meetbaar.

2.2

beoordeling van de HPLC/UV-fingerprint

Een voorbeeld van een HPLC/UV-fingerprint is weergegeven in figuur 1. Hierbij zijn individuele verbindingen zichtbaar als afzonderlijke pieken. Van elke piek (verbinding) wordt een UV-absorptiespectrum opgenomen, wat, samen met de retentietijd, kenmerkend is voor die verbinding. De grootte van de piek is een maat voor de hoeveelheid.



figuur 1 Voorbeeld van een HPLC/UV-fingerprint, met de UV-absorptiespectra van enkele componenten (Rijn, september 1997).

Bij de beoordeling van de fingerprints moet rekening gehouden worden met de verschillen in gevoeligheid tussen de verschillende verbindingen. Dat betekent dat wanneer de pieken van twee verschillende verbindingen even groot zijn, dit niet hoeft te betekenen dat hun concentraties gelijk zijn. Wel is het zo dat eenzelfde verbinding in een 10x grotere concentratie aanwezig is indien de piek ook 10x groter is. Dit houdt in dat de resultaten relatief, i.e. ten opzichte van elkaar, beoordeeld dienen te worden.

Behalve de (relatieve) concentraties geeft de HPLC/UV-fingerprint informatie over de aard van de stoffen: naarmate de retentietijden korter zijn, zijn de verbindingen meer polair.

In een HPLC-fingerprint met een totale lengte van 50 minuten, zoals die in dit onderzoek gebruikt is, kunnen circa 500 verbindingen op basis van verschillen in hun retentietijden onderscheiden worden (bij retentietijd-verschillen vanaf 6 seconden zijn pieken van elkaar te onderscheiden). En ook geldt, hoe specifieker het UV-absorptiespectrum, hoe beter pieken die in de fingerprint dicht bij elkaar liggen, te onderscheiden zijn. Alleen in die gevallen waarbij verschillende verbindingen qua retentietijd heel dicht bij elkaar liggen én UV-absorptiespectra hebben die weinig verschillend zijn, kunnen deze verbindingen met deze techniek niet van elkaar onderscheiden worden.

Eerder onderzoek heeft uitgewezen dat (industriële) belast oppervlaktewater een grote hoeveelheid pieken te zien geeft, terwijl oppervlaktewater zonder industriële of landbouwkundige verontreiniging zeer weinig HPLC/UV-pieken te zien geeft (Noij *et al*, (1989)). Daarbij werd tevens aangegeven dat de HPLC/UV-fingerprint geschikt is om de effectiviteit van zuiveringsprocessen te volgen ten aanzien van organische microverontreinigingen, zonder de identiteit van alle pieken te kennen. Hetzelfde geldt voor de vergelijking van verschillende oppervlaktewaters en het volgen van de kwaliteit in de tijd en in de ruimte (STOWA, 1997). Behalve de beoordeling van het piekenpatroon, wordt het opgelost organisch koolstof (DOC) zichtbaar gemaakt ("humeuze bult"). Ook de grootte van deze bult kan betrokken worden in de beoordeling van zuiveringsprocessen.

Behalve een globaal beeld van de waterkwaliteit op basis van het aantal en de grootte van de pieken, kunnen ook individuele *bekende* verontreinigingen gevolgd worden. Als onder de geldende meetcondities de retentietijd en het UV-spectrum van een verontreiniging is vastgesteld, kan deze stof *kwantitatief* gemeten worden. Het is dan wenselijk om deze bekende stoffen op te nemen in een bibliotheek. Enkele triazines en fenylureum herbiciden zijn op deze manier in dit onderzoek betrokken.

Tenslotte is het mogelijk om nieuw geïdentificeerde stoffen terug te zoeken in bestaande HPLC/UV-databestanden, waardoor met terugwerkende kracht het vóórkomen van verontreinigingen gevolgd kan worden.

Samengevat:

De HPLC/UV-fingerprint geeft een beeld van de verontreinigingsgraad van het water waarbij individuele verontreinigingen onderscheiden worden op basis van verschillen in retentietijd en UV-absorptiespectrum. De fingerprints kunnen relatief ten opzichte van elkaar vergeleken worden, maar geven geen absolute concentraties voor onbekende stoffen.

Bekende verontreinigingen kunnen in dezelfde analyse wel kwantitatief gemeten worden.

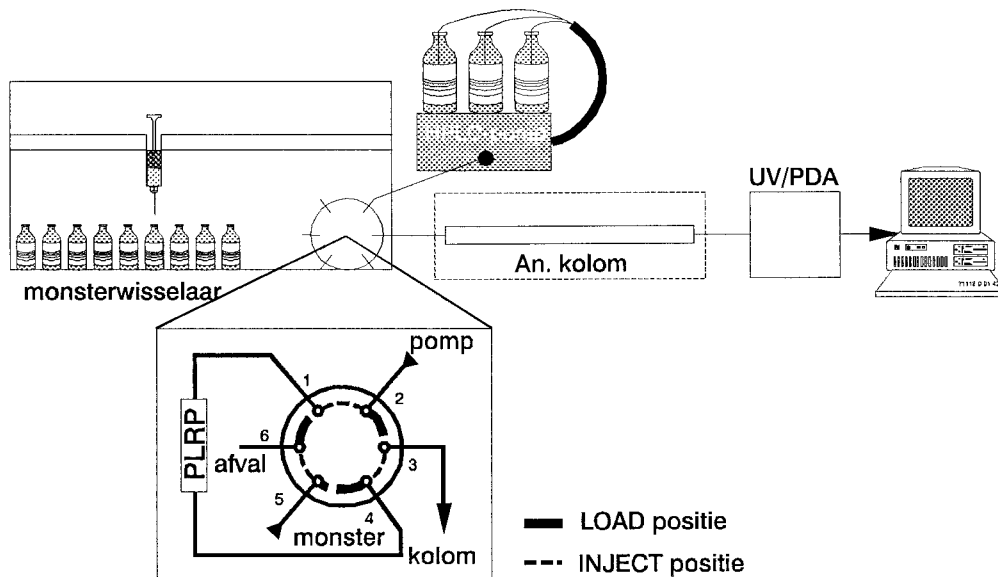
Nieuwe verontreinigingen kunnen in bestaande gegevensbestanden teruggezocht worden.

3 UITVOERING EN METHODE

3.1 HPLC/UV-analyse

Monsters worden gefiltreerd over een 0,45 µm filter, waarna met behulp van een auto-sampler 15 ml monster over een adsorptiekolom geleid wordt (2 mm i.d. x 10 mm lengte) gevuld met PLRP-s adsorbens. Deze PLRP-kolom is on-line gekoppeld aan het HPLC-instrument. Na belading wordt de PLRP-kolom gespoeld met 1 ml water met 5% acetonitril. Daarna wordt de PLRP-kolom in de eluensstroom van de HPLC geschakeld, waarbij het geadsorbeerde materiaal in tegenstroom wordt gedesorbeerd en vervolgens op de analytische C-18-kolom gescheiden. Detectie vindt plaats met behulp van een diode array detector (DAD), die behalve het meten van het UV-absorptie signaal bij een referentie-golflengte van 215 nm, gelijktijdig het gehele UV-absorptiespectrum tussen 200 en 300 nm opneemt.

De gebruikte opstelling is schematisch weergegeven in figuur 2.



figuur 2 Schematische weergave van de meetopstelling voor de HPLC/UV-fingerprint

3.2 monsters Rijn- en Maaswater

Maandelijks vanaf maart 1997 tot en met februari 1998 werden monsters van de Rijn bij Lobith en de Maas bij Eijsden door RIWA aan het Kiwa-laboratorium aangeboden, waarna binnen enkele dagen de monsters werden geanalyseerd. De data van monster-neming zijn vermeld in bijlage 1.

Bij de verwerking van de resultaten bleek het november-monster van de Rijn niet-betrouwbaar, en is voorts buiten beschouwing gelaten.

De logistiek, de visuele beoordeling noch de overige resultaten gaven aanleiding tot bijzondere opmerkingen met betrekking tot de monsters, voorbereiding of de analysegang.

3.3 verwerking van de gegevens

Pieken uit de HPLC/UV-fingerprint zijn onderscheiden op basis van retentietijd en UV-absorptiespectrum. Voor de optredende variaties in retentietijden (gezien de lange looptijd van het project van 12 maanden en de in die looptijd optredende variaties in karakteristieken van de HPLC-kolom en het HPLC-eluens) is gecorrigeerd aan de hand van twee interne standaarden die aan elk monster zijn toegevoegd (fenuron en chlooroxuron, concentratie circa 0,6 µg/l water).

Als referentiegolflengte voor de presentatie en verwerking van de gegevens is 215 nm genomen. Vergelijking van HPLC/UV-fingerprints bij 215 nm met de fingerprints bij de (variërende) golflengte waarbij op elk moment van de analyse de absorptie maximaal is (waardoor een maximale gevoeligheid bereikt zou worden), levert twee sterk gelijkende chromatogrammen (zie bijlage 2). Ten behoeve van de eenduidigheid van de resultaten is gekozen voor een vaste golflengte van 215 nm. Uit eerder onderzoek is tevens gebleken dat bij deze golflengte het grootste aantal verontreinigingen zichtbaar is (STOWA, 1997).

Voor de globale waterkwaliteit is het gesommeerde oppervlak van alle discrete pieken die zichtbaar zijn *bovenop de humusbult/basislijn* genomen ("Piekensom (PS)"; zie STOWA, 1997). Ten behoeve van de uniformiteit en vergelijkbaarheid zijn hiervoor de pieken genomen vanaf het begin van het chromatogram tot de tweede interne standaard (chlooroxuron met een retentietijd van circa 38 minuten). De beide interne standaarden zijn in de berekening niet meegenomen, evenmin als een frequent optredende stoorpiek ("piek 14").

Voor het volgen van het gedrag van individuele verbindingen is een beperkt aantal pieken geselecteerd (10 tot 20 per chromatogram). De selectie vond plaats op basis van grootte van de piek, vóórkomen in andere monsters en herkenbaarheid van de piek (scheiding, retentietijd en UV-spectrum). Onderlinge vergelijking van pieken in de verschillende fingerprints is gebeurd op basis van de hoogte van de pieken.

De piekgrootte (oppervlak dan wel hoogte) is uitgedrukt ten opzicht van die van de interne standaard chlooroxuron (weergegeven als $1000 * (\text{piek}_x / \text{piek}_{\text{chlooroxuron}})$). Op deze manier werd gecorrigeerd voor variaties in de gevoeligheid van de detector. Ter vergelijking geldt dat 1 µg/l atrazine bij de referentiegolflengte van 215 nm overeenkomt met een relatieve piekhoogte van 7400 eenheden ten opzichte van chlooroxuron cq een relatief piekoppervlak van 8300 eenheden ten opzichte van chlooroxuron (0,6 µg/l additie aan monsters, piekgrootte = 1000).

De resultaten voor Rijn en Maas zijn opgenomen in bijlage 3 en 4 (HPLC/UV-fingerprints bij 215 nm), in bijlagen 5 en 6 (gesommeerde oppervlakten van de discrete pieken) en in bijlagen 7 en 8 (geselecteerde individuele verbindingen en hun piekhoogtes).

4 KWALITEIT VAN RIJN EN MAAS

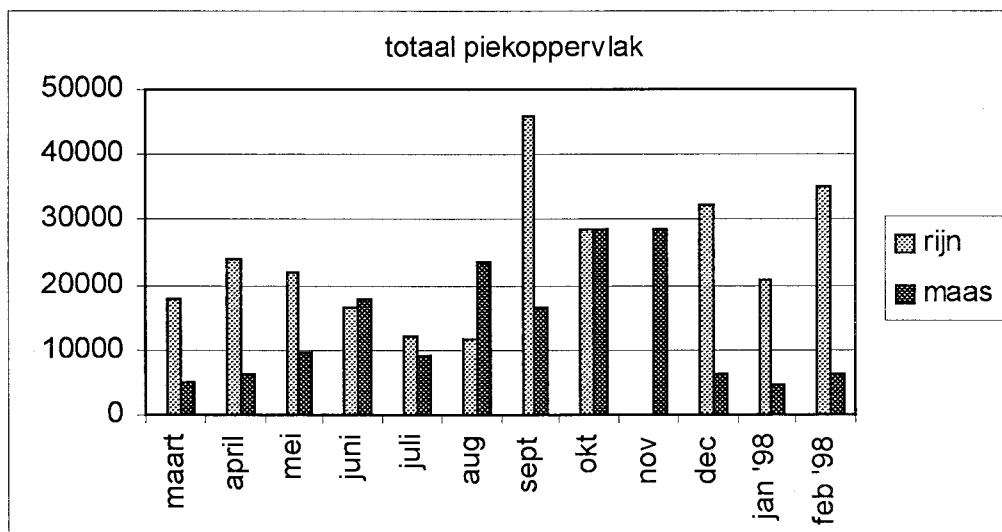
4.1 globale kwaliteit

4.1.1 som van de pieken

De HPLC/UV-fingerprints voor Rijn en Maas zijn weergegeven in bijlagen 2 en 3. Het hieruit afgeleide globale verloop van de kwaliteit van de Rijn en de Maas is weergegeven in figuur 3. Daarbij zijn de discrete pieken uit de fingerprints voor Rijn en Maas voor het betreffende maand-monster gesommeerd (zie paragraaf 3.3; voor de getalwaarden: zie bijlagen 4 en 5).

Figuur 3 geeft aan dat de belasting van de Rijn met organische microverontreinigingen over het jaar heen varieert, waarbij de verschillen oplopen tot een factor 4. Opvallend is daarbij dat de verontreiniging in het najaar en in de winter groter is dan in het voorjaar en zomer. Met name opmerkelijk is het verschil tussen juli en augustus enerzijds en september anderzijds: het grootste verschil wordt hier gevonden. Dit verschil komt vrijwel volledig voor rekening van een viertal pieken in de fingerprint van september in het retentietijd-gebied tussen 31 en 35 minuten, waaronder het met behulp van LC/MS geïdentificeerde diethylfalaat (zie paragraaf 4.2.3).

Voor de Maas geldt dat de variaties oplopen tot een factor 6, waarbij het opvalt dat juist in de winterperiode (wanneer de Rijn het sterkst verontreinigd is) de Maas het minst verontreinigd is met organische componenten en in de nazomer en herfst het sterkst. Voorts is er een abrupte afname tussen november en december te zien.



figuur 3 Verloop van de globale kwaliteit van de Rijn en de Maas, weergegeven als gesommeerde piekgroottes uit de HPLC/UV-fingerprints.

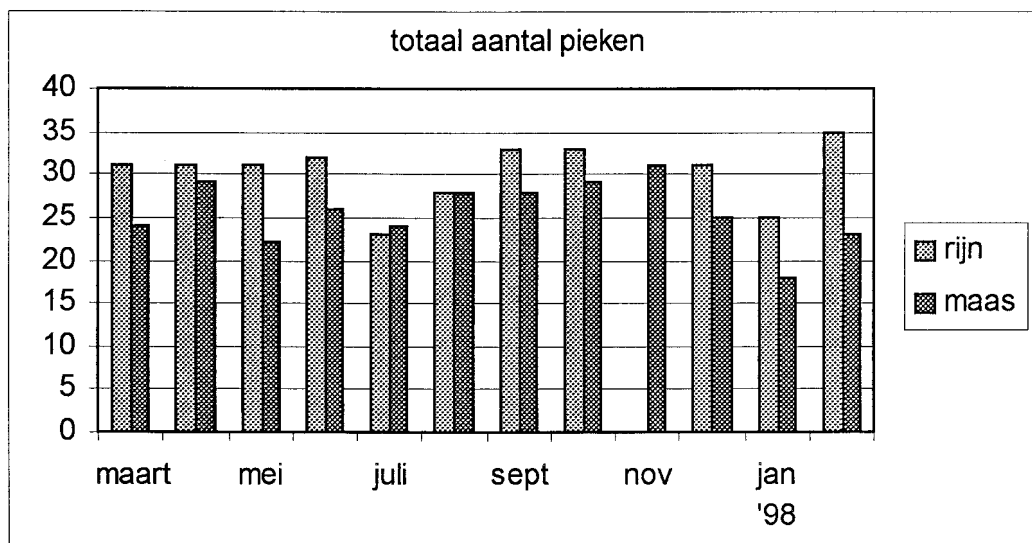
Gemiddeld is de verontreiniging in de Rijn groter dan in de Maas: gesommeerd over de 12 maanden is het totale piekoppervlak voor de Rijn een factor 1,8 groter dan voor de Maas. In de maanden waarin dit niet het geval is, is dat toe te schrijven aan de (incidentele) aanwezigheid van hoge concentraties van enkele stoffen in de Maas (juni:

atrazin en diuron, augustus: chloortoluron, oktober: "piek 5", die later is geïdentificeerd als 4,4'-dihydroxydifenylsulfon) (zie 4.2).

Wat opvalt bij de fingerprints van augustus tot en met december is dat na de zomer de "humeuze" bult (brede bult in het begin van de chromatogrammen met een maximum op circa 20 minuten retentietijd) sterk toeneemt om in november een maximum te bereiken waarna deze weer snel afneemt in december. Dit geldt voor zowel Rijn als Maas, met dien verstande dat voor de Rijn deze bult in januari ook nog aanwezig is. Naar verwachting houdt dit verband met de afbraak van biomassa in het najaar.

4.1.2 aantal pieken

Figuur 4 geeft een overzicht van het aantal verontreinigingen die als discrete pieken in de fingerprints zichtbaar zijn gemaakt.

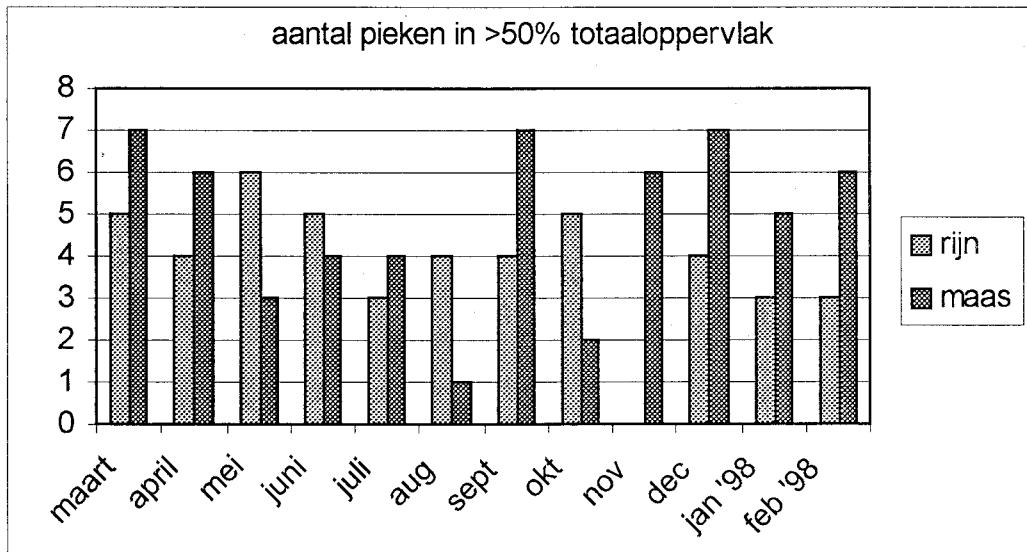


figuur 4 Aantal verontreinigingen in Rijn en Maas die als discrete pieken in de fingerprints zichtbaar zijn

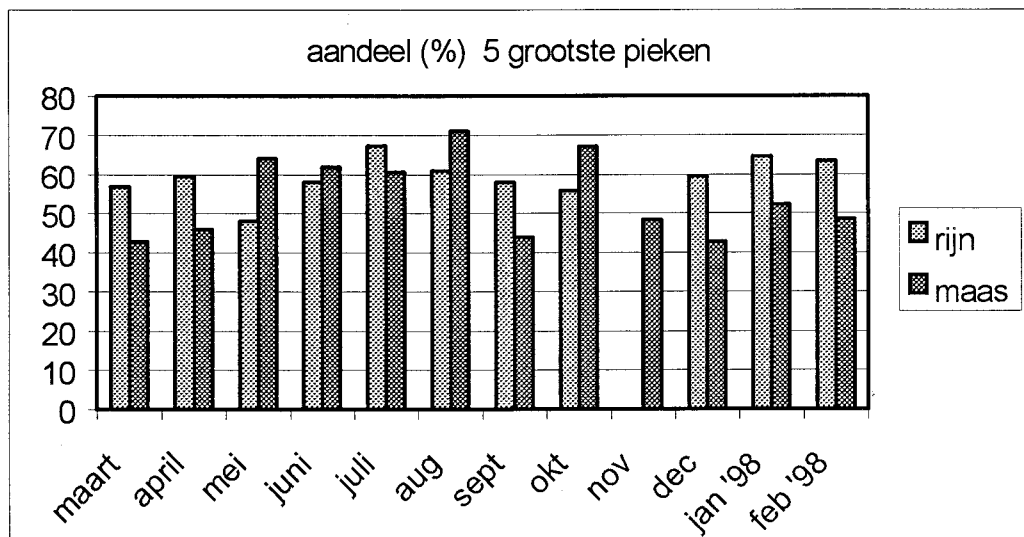
In de Rijn blijkt dit aantal niet zeer sterk te variëren (variatie binnen een factor 1,3) en betreft het vaak verbindingen die in meerdere maanden van het jaar aanwezig zijn (zie 4.2.5 en 4.2.6). Voor de Maas geldt een grotere variatie: tot een factor 1,8, mede veroorzaakt door de aanwezigheid van incidentele verontreinigingen in vaak hoge concentraties (zie 4.2.7). Dit komt vooral tot uitdrukking in figuur 5, waar het aantal pieken is weergegeven dat verantwoordelijk is voor 50% van het totaal-piekoppervlak uit figuur 3. In de periode mei tot oktober (met uitzondering van september) zijn dit steeds slechts vier pieken of minder, hetgeen betekent dat de verontreiniging van de Maas in de zomer bepaald wordt door slechts enkele prominent aanwezige stoffen. In de winterperiode zijn dit er circa twee keer zoveel. Voor de Rijn is het aantal pieken dat 50% van het totaal-oppervlak uitmaakt veel constanter: over het gehele jaar 3 tot 6 pieken.

Dit beeld wordt ook gegeven door figuur 6, waar de bijdrage van de vijf grootste pieken aan het totaal-piekoppervlak van de fingerprint is weergegeven. De vijf

grootste pieken (circa 20% van het totaal aantal pieken) bepalen 40% tot 70% van het totaal-piekoppervlak, waarbij ook hier de Rijn een constanter beeld te zien geeft.



figuur 5 Aantal pieken dat verantwoordelijk is voor 50% van het totaal-piekoppervlak van de fingerprint



figuur 6 Bijdrage van de grootste vijf pieken uit elke fingerprint aan het totaal-piekoppervlak

Samengevat:

De globale waterkwaliteit van de Rijn varieert binnen een factor 4, waarbij de verontreiniging in de herfst en winter groter is dan in de lente en zomer. Voor de Maas lopen de verschillen op tot een factor 6, met de minste verontreiniging in de winter. Gemiddeld is de verontreiniging in de Rijn bijna een factor 2 groter dan in de Maas. De kwaliteit van de Rijn fluctueert minder dan die van de Maas. In de Maas wordt de verontreiniging vooral bepaald door een klein aantal verbindingen die incidenteel in relatief hoge concentraties voorkomen.

4.2 individuele verbindingen

Zoals in de inleiding (hoofdstuk 1) is gezegd, kan de HPLC/UV-fingerprint ingezet worden om individuele verbindingen in plaats en in tijd te volgen. Dit houdt in:

- het vergelijken van verschillende watertypen (bijvoorbeeld ruwwaterbronnen),
- het in de tijd volgen van de kwaliteit van de grondstof voor drinkwater,
- het in de tijd volgen van de kwaliteit van afvalwaterstromen en afvoerkanalen,
- het in de plaats (lokatie) volgen van rivierwaterkwaliteit (monitoren verdunning, afbraak, maar ook signaleren van lozingen), en
- het volgen van de veranderingen in de kwaliteit ten gevolge van zuiveringsprocessen.

Het kan hierbij zowel bekende verbindingen betreffen (waarvan aan de hand van de referentiestof de retentietijd en het UV-absorptiespectrum zijn bepaald) als ook onbekende stoffen die eveneens door retentietijd en UV-spectrum gekenmerkt worden, maar waarvan de identiteit niet bekend is. De HPLC-pieken van deze onbekende stoffen hebben in de rapportage een arbitrair volgnummer gekregen ("piek #"). Afhankelijk van het vóórkomen en het gedrag kan, op basis van de fingerprints, besloten worden om de betreffende verbinding met behulp van LC/MS te identificeren.

4.3 bestrijdingsmiddelen

Op basis van bestaande bepalingsmethoden voor bestrijdingsmiddelen kon een aantal pieken aan de hand van retentietijd en UV-absorptiespectrum als bestrijdingsmiddel benoemd worden.

In de Rijn betreft het monuron, oxadixyl, isoproturon, atrazin, dimethachloor en mogelijk ook anilazin en chloorbromuron. Deze verbindingen worden aangetroffen in de periode mei tot september, in overwegend lage concentraties (kleiner dan 0,1 µg/l). In de Maas worden aangetroffen: chloridazon, carbendazim, monuron, 3,4-dichloorfenylmethylureum (metabooliet van diuron), chloortoluron, isoproturon, atrazin, diuron, dimethachloor, metobromuron en mogelijk ook desisopropylatrazin (metabooliet van atrazin). De periode van vóórkomen in de Maas is aanzienlijk langer dan in de Rijn: maart tot november, terwijl ook de concentraties, met name voor atrazin, diuron en chloortoluron, aanmerkelijk hoger zijn (atrazin tot 0,3 µg/l, diuron tot 0,6 µg/l en chloortoluron zelfs tot 1,6 µg/l; zie paragraaf 4.2.2).

Hoewel de HPLC/UV-fingerprint niet primair bedoeld is voor de (kwantitatieve) bepaling van individuele verbindingen, kan de methode daar wel voor ingezet worden. De betrouwbaarheid is evenwel minder dan van de stofspecifieke, gevalideerde bepalingmethoden. Maar een indicatie van de aanwezigheid en concentraties van de diverse verontreinigingen wordt met de HPLC/UV-fingerprint wel verkregen.

In tabel 1 zijn de genoemde bestrijdingsmiddelen voor Rijn en Maas vermeld met hun piekhoogtes voor de betreffende maand-monsters.

Kenmerkend voor de Maas is de langdurige belasting met atrazin en diuron. Enkele van de in tabel 1 vermelde bestrijdingsmiddelen werden in eerder onderzoek naar oppervlaktewaterkwaliteit, waarin nieuwe analysetechnieken werden ingezet, eveneens aangetoond (Puijker en Janssen, 1998).

Tabel 1 *Aangetoonde bestrijdingsmiddelen en metabolieten in Rijn en Maas; piekhoogtes ten opzichte van de interne standaard (1 µg/l atrazin = 7300 eenheden) (blanco betekent niet aangetoond).*

bestrijdingsmiddel	mrt	apr	mei	juni	juli	aug	sept	okt	nov
Rijn									
monuron						375			
oxadixyl							242		
isoproturon		193	201						
atrazin		69	201	731	428	382			
dimethachloor		166	200	258					
Maas									
chloridazon		119							
carbendazim							315	665	
monuron	159		106	187	86				
3,4-dichloorfenyl-methylureum			250	442	140	102	187	267	
chloortoluron						11453			
isoproturon	386	304							
atrazin	138	304	1715	2438	1860	1125	1016	1351	
diuron	365	420	2144	3744	856	1259	1435	1103	1693
dimethachloor	106	108	127	207	121				
metobromuron							972		

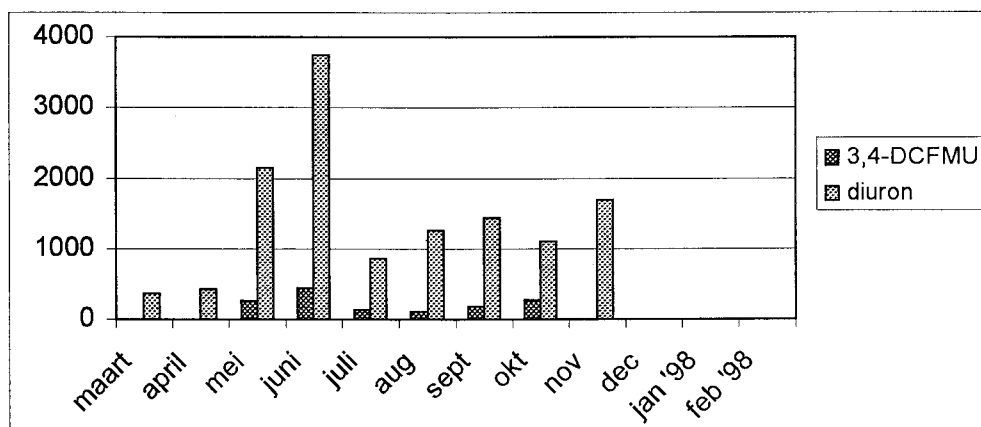
In tabel 2 zijn voor atrazin, diuron en isoproturon de piekhoogtes omgerekend naar concentraties en vergeleken met de resultaten van de specifieke bepalingsmethoden die in het kader van het reguliere RIWA-onderzoek worden uitgevoerd (RIWA, 1998). In de HPLC/UV fingerprint van de Rijn wordt het lage gehalte diuron sterk gestoord door de aanwezigheid van een andere piek. Om die reden is diuron voor de Rijn niet opgenomen. Uit de tabel blijkt, met uitzondering van een enkel resultaat, de goede tot zeer goede overeenstemming, zeker daar waar het hogere gehalten betreft.

Tabel 2 *Concentraties isoproturon, atrazin en diuron zoals bepaald met behulp van de HPLC/UV-fingerprint en zoals gemeten in het kader van het reguliere RIWA-onderzoek (blanco betekent niet aangetoond).*

bestrijdingsmiddel		mrt	apr	mei	juni	juli	aug	sept	okt	nov
Rijn										
isoproturon	HPLC		0,1*	0,1*						
	RIWA	0,05		0,05						
atrazin	HPLC		0,01*	0,03*	0,10	0,06	0,05			
	RIWA	0,02	0,03	0,06	0,12	0,08	0,04		0,04	0,02
Maas										
isoproturon	HPLC	0,2*	0,2*							
	RIWA	0,17	0,14	0,06			0,08			
atrazin	HPLC	0,02*	0,04*	0,23	0,33	0,25	0,15	0,14	0,18	
	RIWA	0,04	0,03	0,38	0,32	0,36	0,16	0,15	0,07	0,01
diuron	HPLC	0,06	0,07	0,35	0,61	0,14	0,21	0,24	0,18	0,28
	RIWA	0,06	0,12	0,44	0,74	0,21	0,21	0,22	0,21	0,17

* kwantificering niet goed mogelijk vanwege samenvallende pieken van atrazin en isoproturon

Voor het eerst wordt in dit onderzoek een metaboliet van diuron, 3,4-dichloorfenylmethylureum, gedurende een langere periode gevolgd. Steeds als diuron aanwezig is (in de Maas), is eveneens de metaboliet, weliswaar in veel lagere concentraties, aanwezig. Zie hiervoor figuur 7. In juni bereikt de metaboliet haar hoogste concentratie: circa 0,08 µg/l (diuron: circa 0,6 µg/l). Andere metabolieten van fenylureum herbiciden waarvoor recent een methode werd ontwikkeld (Reimers, 1998), werden niet in relevante concentraties aangetroffen.



figuur 7 Verloop van de piekhoogtes van diuron en van de metaboliet 3,4-dichloorfenylmethylureum in de Maas.

4.4 HPLC/UV-fingerprint als early-warning systeem: chloortoluron

De HPLC/UV-fingerprint genereert gegevens over de globale waterkwaliteit en over de aanwezigheid van een breed scala aan individuele (bekende en onbekende) verbindingen. Als zodanig is deze techniek zeer geschikt om te dienen als early-warning systeem, temeer omdat de volledig geautomatiseerde methode, die voor dit onderzoek op het laboratorium is uitgevoerd, met enige aanpassingen ook op lokatie onbemand kan worden ingezet. Bovendien heeft deze techniek het voordeel dat in geval van een positief signaal (bijvoorbeeld een piek die een van te voren ingestelde drempelwaarde overschrijdt) de betreffende piek in het monster met behulp van massaspectrometrie (LC/MS) mogelijk geïdentificeerd kan worden. Daarmee is het dan vervolgens mogelijk om op basis van literatuur of expert judgement een uitspraak te doen over de (gezondheidskundige) betekenis van de verontreiniging.

chloortoluron-incident

Een bijzonder voorbeeld van de mogelijkheden van de HPLC/UV-fingerprint als early warning systeem vormt het plotselinge vóórkomen van chloortoluron in de Maas in augustus 1997. Een extreem hoge piek in het augustus-monster van de Maas was aanleiding om hier nader onderzoek naar te doen. Vergelijking met de methode voor fenylureum-herbiciden leverde op dat de retentietijd en het UV-absorptiespectrum perfect overeenkwamen met die van chloortoluron. Navraag bij enkele waterleidingbedrijven die Maaswater verwerken en bij RIZA in Lelystad leverde aanvankelijk geen overeenstemming op. Uiteindelijk kon het meetstation van RIZA in Eijsden bevestigen dat ten tijde van de monsterneming voor het RIWA-onderzoek er ten gevolge van een incident een verhoogde concentratie chloortoluron in het Maaswater aanwezig was geweest, die slechts enkele dagen had geduurd. Doordat toevalligerwijze juist op dat

moment de RIWA-monstername had plaatsgevonden, werd chloortoluron met behulp van de HPLC/UV-fingerprint in het Maasmonster aangetroffen. Vergelijking van de RIZA-gegevens met de geschatte concentraties uit de HPLC/UV-fingerprint leverde een bijzonder goede overeenstemming op (zie tabel 3). Direct na de bevestiging hiervan is deze informatie aan RIWA, WBB en DZH doorgegeven (Kiwa, 1997). Indien de HPLC/UV-fingerprint als monitor was ingezet met een analysefrequentie van bijvoorbeeld één keer per twee uur dan was dit lozings-incident vroegtijdig gesignaleerd.

Tabel 3 Concentraties chloortoluron (in µg/l) in de Maas zoals gemeten door RIZA in Eijsden en door Kiwa met de HPLC/UV-fingerprint.

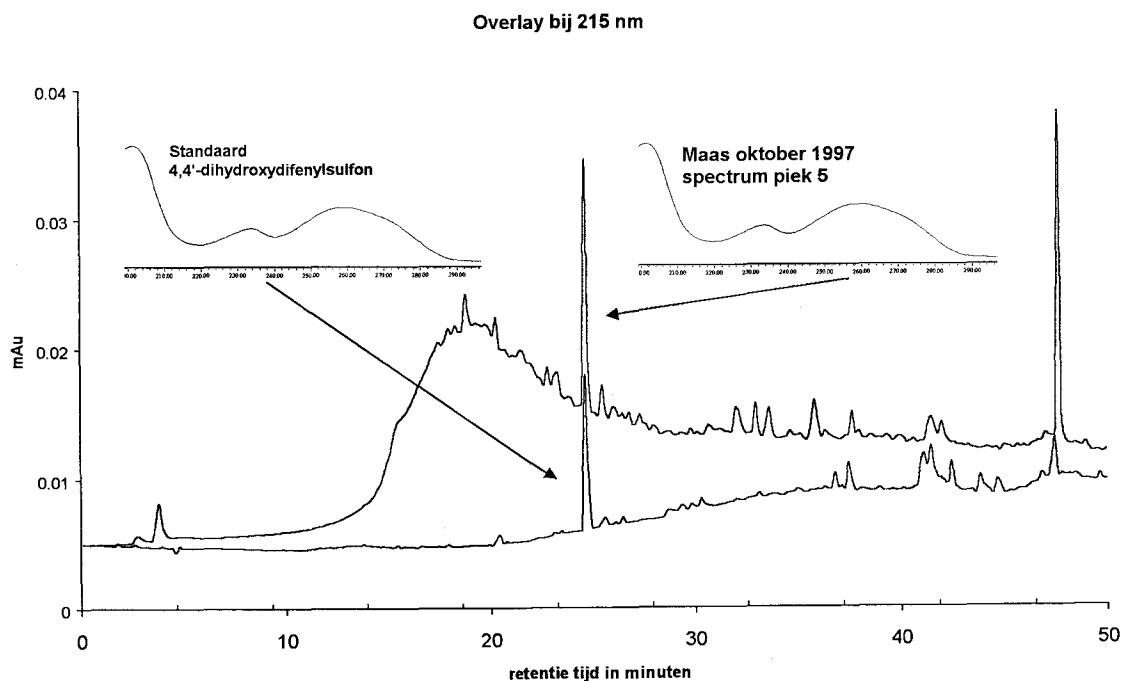
datum/tijdstip	RIZA	HPLC/UV-fingerprint
11 augustus, 8.15 uur	0,8	
16.00 uur	1,6	
12 augustus, 8.30 uur *	1,6 *	1,7
16.00 uur	1,7	
13 augustus, 8.00 uur	1,0	
14 augustus, 8.10 uur	0,5	
16.00 uur	0,4	

* tijdstip komt overeen met de RIWA-monstername

4.5 HPLC/UV-databank: 4,4'-dihydroxydifenylsulfon in de Maas

Een andere mogelijkheid die de HPLC/UV-fingerprint biedt is het achteraf terugzoeken van verontreinigingen in databestanden van monsters die geruime tijd terug onder gelijke condities gemeten zijn.

In september 1998 werd door RIZA in de Maas te Eijsden een verhoogde concentratie gemeten van een stof die werd geïdentificeerd als 4,4'-dihydroxydifenylsulfon. In opdracht van Waterwinningbedrijf Brabantse Biesbosch (WBB) is door Kiwa met behulp van HPLC/MS het Maaswater onderzocht op deze stof. Deze bleek in de aansluitende periode ter hoogte van Keizersveer in een concentratie van circa 0,1 µg/l in de Maas aanwezig te zijn. Door een standaardoplossing van deze stof te analyseren met de HPLC/UV-fingerprint werd de retentietijd en het UV-spectrum vastgelegd. Vervolgens werd in de bestaande databestanden van geanalyseerde Rijn- en Maasmonsters uit het in dit rapport beschreven onderzoek nagezocht of deze verbinding al eerder was aangetroffen, zonder dat bekend was dat het om 4,4'-dihydroxydifenylsulfon ging. Na vergelijking van de data bleek dat de als "piek 5" betitelde stof in de september- en oktobermonsters van de Maas het betreffende sulfon was. Deze "piek 5" was in het oktobermonster de meest prominent aanwezige verontreiniging. Kwantificering zoals *achteraf uitgevoerd in september 1998* leverde een concentratie van circa 4 µg/l van 4,4'-dihydroxydifenylsulfon in de Maas in Eijsden in oktober 1997 (piekhoogte 10517), en circa 0,1 µg/l in september en in augustus 1997 (piekhoogte 200 - 300). De fingerprint van het oktobermonster (1997) van de Maas en een standaardoplossing van 4,4'-dihydroxydifenylsulfon (4,5 µg/l) zoals gemeten in september 1998 geeft de goede overeenstemming van zowel de (gecorrigeerde) retentietijd als van het (kenmerkende) UV-absorptiespectrum (zie figuur 8)



Figuur 8 HPLC/UV-fingerprints van het oktobermonster van de Maas uit 1997 en van een standaardoplossing van 4,5 $\mu\text{g/l}$ van 4,4'-dihydroxydifenylsulfon in september 1998. Het oktobermonster bleek circa 4 $\mu\text{g/l}$ te bevatten van deze achteraf geïdentificeerde piek (voorheen als onbekende verontreiniging "piek 5" genoemd).

4.6 identificatie van onbekende pieken met HPLC/MS: di-ethylftalaat en dibutylftalaat in de Rijn

In het monster van de Rijn van september werd op een retentietijd van circa 32 minuten een grote piek gemeten die nog niet in eerdere monsters werd aangetroffen. Toepassing van de op dat moment in ontwikkeling zijnde methodiek voor de identificatie van onbekende verbindingen met LC/MS (Bobeldijk, 1998) leverde op dat de betreffende piek di-ethylftalaat was. In hetzelfde monster werd op een retentietijd van circa 47 minuten een andere piek als dibutylftalaat geïdentificeerd. De massaspectra zijn weergegeven in bijlage 9.

Hoewel beide verbindingen ook met GC/MS meetbaar zijn, geeft het resultaat aan dat de gevolgde procedure van screening met de HPLC/UV-fingerprint gevolgd door een LC/MS identificatie van opmerkelijke pieken, succesvol kan zijn in de bewaking van de waterkwaliteit. Dit geldt in dit geval temeer daar de beide ftalaten xeno-oestrogene verbindingen zijn (Denneman, 1997). Dibutylftalaat is een veelvuldig voorkomende verontreiniging, di-ethylftalaat is evenwel veel minder algemeen verbreid.

Voor andere opvallende pieken werd in het kader van dit project geen aanvullend onderzoek ter identificatie met LC/MS uitgevoerd.

4.7 gedrag en vóórkomen van individuele verbindingen

In totaal werden voor de Rijn 38 kenmerkende pieken gevolgd en voor de Maas 46. Van de 38 pieken voor de Rijn komen 6 pieken in alle 11 monsters voor, 8 pieken in tenminste 8 monsters en 11 pieken in tenminste 6 monsters. 13 pieken komen slechts in 1 monster voor. Van de 46 pieken voor de Maas komt geen enkele piek in alle (12) monsters voor, 5 in tenminste 8 monsters (waaronder de bestrijdingsmiddelen atrazin en diuron) en 12 pieken in tenminste 6 monsters. 13 pieken komen slechts in 1 monster voor.

Globaal betekent dit dat slechts een kwart van het aantal verbindingen gedurende tenminste de helft van het jaar aanwezig is. Minder dan 10% komt het gehele jaar voor en ongeveer een derde komt zeer incidenteel voor. Het algehele beeld is ook hier dat de Rijn een iets constanter beeld te zien geeft dan de Maas, maar dat voor beide rivieren de aard van de verontreiniging sterk varieert.

Van de 38 (Rijn) respectievelijk 46 (Maas) geselecteerde kenmerkende pieken komen er 17 zowel in Rijn als Maas voor, waaronder de eerder gerapporteerde bestrijdingsmiddelen monuron, isoproturon, atrazin en dimethachloor. Ruim de helft van de pieken die zowel in de Rijn als in de Maas zijn aangetroffen, komen in beide rivieren frequent voor.

Voor enkele zeer kenmerkende pieken (hoge concentraties dan wel frequent voorkomen) volgt hieronder een beschrijving van hun voorkomen. Tevens wordt een relatie tussen Rijn en Maas gelegd. In het aan dit onderzoek gerelateerde onderzoek bij zes waterleidingbedrijven in de (voor)zuivering (Noij en Emke, 1998) zal op een aantal van deze verbindingen worden teruggekomen.

4.7.1 verbindingen in Rijn én Maas

Van de 17 verbindingen uit de selectie kenmerkende pieken die zowel in de Rijn als in de Maas voorkomen, zijn vier bestrijdingsmiddelen, te weten monuron, isoproturon, atrazin en dimethachloor (zie paragraaf 4.2.1).

Van de overige 13 verbindingen (zie tabel 3) zijn “piek 2”, “piek 7” en “piek 10” prominent in de Rijn aanwezig: zij komen in alle monsters voor als grote pieken met een gemiddelde hoogte van respectievelijk 2512, 5023 en 1441. In de Maas komen deze verbindingen in respectievelijk 5, 10 en 7 van de 12 monsters voor, in aanzienlijk lagere concentraties dan in de Rijn (gemiddelde hoogte respectievelijk 300, 787 en 348), met dien verstande dat “piek 7” in het novembermonster van de Maas in een verhoogd gehalte aanwezig is (hoogte 3151).

Met uitzondering van het eerder besproken bestrijdingsmiddel atrazin komt geen van de gemeenschappelijke pieken prominent in de Maas voor.

Ook “piek 6”, “piek 15”, “piek 17” en “piek 28” komen in de Rijn en in de Maas frequent voor (in 40 tot 75% van de monsters), zij het in relatief lage gehalten (gemiddelde hoogte tussen de 200 en 800). Voor “piek 6” en “piek 15” moet opgemerkt worden dat deze in het septembermonster van de Rijn wél in verhoogde gehalten aanwezig zijn (2055 respectievelijk 2803).

De overige 6 gemeenschappelijke pieken komen slechts incidenteel voor (in 10 tot 40% van de monsters). De individuele concentraties kunnen daarbij evenwel aanzien-

lijk zijn (“piek 4” in de Rijn in mei: 2108; “piek 16” in de Maas in september en oktober: 2281 respectievelijk 1808).

Tabel 3 Frequentie van vóórkomen en gemiddelde piekhoogte in positieve monsters voor verbindingen die zowel in de Rijn als in de Maas aangetroffen zijn

piek	n (Rijn; N=11)	gemiddelde piekhoogte Rijn	n (Maas; N=12)	gemiddelde piekhoogte Maas
a. prominent in de Rijn				
2	11	2512	4	300
7	11	5023	10	787 *
10	11	1441	7	348
b. frequent voorkomende pieken in de Rijn en in de Maas				
6	9	774 *	5	487
15	8	686 *	7	339
17	6	171	6	286
28	7	552	9	370
c. incidenteel voorkomende pieken in de Rijn en in de Maas				
59	1	209	1	431
18	7	974 *	2	164
3	2	389	5	360
4	2	1218 *	4	802
44	2	742	4	635
16	1	88	4	1239 *

* incidenteel verhoogd gehalte aangetroffen

Tabel 4 Frequentie van vóórkomen en gemiddelde piekhoogte in positieve monsters voor verbindingen die uitsluitend in de Rijn aangetroffen zijn

piek	n (Rijn; N=11)	gemiddelde piekhoogte Rijn
frequent vóórkomende pieken		
19	11	1505* #
43	11	2094* #
25	11	1042 *
incidenteel vóórkomende grote pieken		
46	1	1730
60 + 61 ##	1	4719
22	5	1913 *
50	2	965 *

* incidenteel verhoogd gehalte aangetroffen

“piek 19” en “piek 43” zijn niet steeds chromatografisch goed gescheiden, en dus niet steeds goed te kwantificeren; de hier vermelde gemiddelden betreffen de monsters waarin beide pieken voldoende betrouwbaar te kwantificeren waren (augustus 1997 – februari 1998); voor de overige maanden geldt vergelijkbare piekgrootte.

“piek 60” en “piek 61” worden chromatografisch vrijwel niet gescheiden en zijn hier als één piek weergegeven

4.7.2 verbindingen die uitsluitend in de Rijn zijn aangetroffen

Van de 18 resterende pieken in de Rijn (pieken niet besproken onder 4.2.1 (5 bestrijdingsmiddelen), 4.2.4 (diethylfalaat en dibutylfalaat) of onder 4.2.6 (13 gemeenschappelijke verbindingen met de Maas)) komen er 3 in alle monsters voor ("piek 19", "piek 43" en "piek 25") en bovendien in vaak hoge concentraties (zie tabel 4).

De overige 15 geselecteerde pieken voor de Rijn komen weinig frequent voor. Niet duidelijk is of deze stoffen jaarlijks met een lage frequentie aanwezig zijn, of dat doorlopend sprake is van een groot aantal incidenteel voorkomende organische verontreinigingen. Van de incidenteel voorkomende verontreinigingen zijn er 4 die in relatief hoge concentraties aanwezig zijn (piekhoogtes tussen 1600 en 5000). Het betreft verontreinigingen die vooral in de winterperiode (oktober – februari) aangetroffen worden. De overige 11 pieken lijken zowel qua piekhoogte als qua frequentie minder relevant en zijn dan ook niet opgenomen in tabel 4.

4.7.3 verbindingen die uitsluitend in de Maas zijn aangetroffen

Van de 21 resterende pieken in de Maas (niet besproken onder 4.2.1 (10 bestrijdingsmiddelen), 4.2.2 (chloortoluron-incident), 4.2.3 (4,4'-dihydroxydifenylsulfon) of onder 4.2.6 (13 gemeenschappelijke verbindingen met de Rijn)) komen er 4 in tenminste de helft van de monsters voor ("piek 1", "piek 9", "piek 11" en "piek 12"), waarvan alleen "piek 1" incidenteel in verhoogde concentraties voorkomt, en de andere 3 steeds slechts in lage gehalten (zie tabel 5).

De overige 17 geselecteerde pieken voor de Maas komen weinig frequent voor. Hier van zijn er 6 stoffen die in relatief hoge concentraties aanwezig zijn (piekhoogtes tussen 1400 en 2600). Het betreft verontreinigingen die slechts éénmalig werden aangetoond, en wel steeds in het najaar (oktober – november). Gezien de éénmalige aanwezigheid van deze stoffen doet zich hier, in nog sterkere mate dan voor de Rijn, de vraag voor of deze stoffen elk jaar met een lage frequentie aanwezig zijn, of dat doorlopend sprake is van een aantal incidenteel voorkomende organische verontreinigingen in relatief hoge gehalten.

De overige 11 pieken lijken zowel qua piekhoogte als qua frequentie minder relevant.

Tabel 5 *Frequentie van vóórkomen en gemiddelde piekhoogte in positieve monsters voor stoffen die uitsluitend in de Maas aangetroffen zijn*

piek	n (Maas, N=12)	gemiddelde piekhoogte Maas
frequent vóórkomende pieken		
1	8	1498 *
9	6	329
11	6	309
12	8	221
incidenteel vóórkomende grote pieken		
56	2	1750 *
57	1	1872
36	1	2374
31	1	1470
37	1	2567
49	1	1517

* incidenteel verhoogd gehalte aangetroffen

4.7.4 opmerkelijke maandmonsters m.b.t. individuele pieken

Hoewel het onderzoek er niet op gericht was om seizoenseffecten te onderzoeken, is het opmerkelijk dat de stoffen die slechts incidenteel, maar wel in hoge concentraties, aanwezig zijn, vooral in het najaar en winter worden aangetoond in de Rijn en in de Maas. Met uitzondering van de bestrijdingsmiddelen atrazin en diuron die vooral in de zomerperiode aanwezig zijn, en de chloortoluron-lozing in augustus, bevat vooral het november-monster van de Maas enkele verbindingen in relatief hoge concentraties. In mindere mate geldt dit voor de oktober- en september-monsters van de Maas. Ook voor de Rijn zijn de incidenteel vóórkomende verbindingen vooral in de winterperiode in hogere concentraties aanwezig (september – februari), zij het dat dit beeld enigszins gemaskeerd wordt door de aanwezigheid van hoge concentraties van stoffen die vrijwel het gehele jaar aanwezig zijn.

BETEKENIS VOOR DE WATERKWALITEIT

De HPLC/UV-fingerprint geeft in de vorm van een chromatogram de aanwezigheid van organische microverontreinigingen weer. Deze worden gekenmerkt door hun retentietijd en hun UV-spectrum. Door onder gelijke condities deze fingerprints op te nemen ontstaat een gegevensbestand dat nuttig ingezet kan worden bij het beoordelen en bewaken van de waterkwaliteit. In Hoofdstuk 4 zijn daar verschillende praktijkvoorbeelden van gegeven, zoals die zich tijdens de looptijd van dit project en tijdens de uitwerking van de resultaten hebben voorgedaan.

Samengevat is de HPLC/UV-fingerprint bruikbaar voor:

volgen van stoffen in tijd en plaats

Met de HPLC/UV-fingerprint is het mogelijk om (bekende en onbekende) stoffen te volgen. Daarmee kan de dynamiek van de waterkwaliteit vastgesteld worden (variëaties in aard en hoeveelheid van de verontreinigingen als functie van de tijd). Ook kunnen de veranderingen als functie van plaats vastgesteld worden, wat met name bij het lokaliseren van zowel puntlozingen als diffuse lozingen nuttig is.

Op basis van de resultaten kunnen desgewenst de meest kenmerkende stoffen verder geïdentificeerd worden met behulp van HPLC/MS (zie hieronder).

vergelijking van grondstoffen

Voor de vergelijking van verschillende grondstoffen voor de drinkwaterbereiding kan de HPLC/UV-fingerprint ingezet worden. Het is dan mogelijk om de kwaliteit van de grondstoffen te beoordelen op basis van de aanwezigheid van pieken in de fingerprint, hetgeen een indicatie is voor de mate van verontreiniging.

beoordeling zuivering

Toepassing van de HPLC/UV-fingerprint bij zuiveringsprocessen maakt het mogelijk om de effecten van (deel)processen op de aanwezigheid van organische microverontreinigingen te beoordelen. Combinaties van processen zijn daarbij te beoordelen zonder dat zeer uitgebreide en kostbare waterkwaliteitsmetingen nodig zijn. Desgewenst kan de HPLC/UV-fingerprint als monitor ingezet worden om continu het proces te bewaken.

early-warning systeem

Door de HPLC/UV-fingerprint toe te passen bij de inname van ruwwater is een adequate bewaking mogelijk voor een groot scala aan organische microverontreinigingen. Er kan bewaakt worden op specifieke, bekende verbindingen (bijvoorbeeld bestrijdingsmiddelen) die vanaf een concentratie van circa 0,1 µg/l zichtbaar zijn. Maar ook bewaking op onbekende verbindingen is mogelijk, waarbij een overschrijding van een grenswaarde voor de piekhoogte aanleiding is voor een vervolgactie.

raadpleging oude gegevens

Analyseresultaten van de HPLC/UV-fingerprint kunnen ten alle tijde geraadpleegd worden om te onderzoeken of, waar en op welk moment een bepaalde verontreiniging in monsters is aangetroffen. Dit kan met terugwerkende kracht: oude databestanden kunnen nagezocht worden op een verontreiniging die pas later van belang is geworden of geïdentificeerd is.

Het is daarbij zinvol om bekende en onbekende stoffen met retentietijden en UV-spectra op te nemen in een bibliotheek die bij voorkeur voor meerdere gebruikers toegankelijk is.

aansturing identificatie van onbekende stoffen

Organische microverontreinigingen die op basis van de Ames-mutageniteitstest uit toxicologisch oogpunt relevant zijn, hebben een polariteit die overeenkomt met het met de HPLC/UV-fingerprint bestreken gebied. Het is dan ook van belang om onbekende stoffen juist in dit gebied te identificeren. Identificatie met GC/MS is vaak niet mogelijk omdat de betreffende verbindingen vaak te polair zijn om met GC/MS gemeten te kunnen worden. Identificatie van onbekende stoffen met HPLC/MS is een veel kostbaardere techniek dan met GC/MS, omdat per verbinding veel meer onderzoekstijd vereist is om te komen tot een positieve identificatie. De HPLC/UV-fingerprint kan daarbij gebruikt worden als selectie criterium: identificatie met HPLC/MS is vooral zinvol voor verbindingen die frequent vóórkomen, die in hoge concentraties vóórkomen, die niet door de zuivering verwijderd worden of die door de zuivering geïntroduceerd worden.

- De HPLC/UV-fingerprint is een goed bruikbare techniek om individuele, bekende en onbekende, organische microverontreinigingen te volgen en om een globaal beeld te krijgen van de waterkwaliteit;
- de Rijn is, op basis van de HPLC/UV-pieken, enigszins sterker belast met organische microverontreinigingen dan de Maas;
- de verontreiniging van de Rijn is constanter van aard dan de verontreiniging van de Maas;
- de verontreiniging van de Maas wordt vooral gekenmerkt door incidentele en kortdurende verontreinigingen met stoffen die dan in relatief hoge concentraties aanwezig zijn;
- van de gemeten bestrijdingsmiddelen zijn atrazin en diuron nog steeds het meest langdurig aanwezig in concentraties tot circa 0,4 en 0,6 µg/l; eveneens frequent aanwezig is dimethachloor (concentraties niet nader gekwantificeerd); carbendazim en monuron zijn meerdere malen aangetroffen;
- indien diuron aanwezig is, is vrijwel steeds ook de metaboliet 3,4-dichloorfenylmethylureum (3,4-DCFMU) aanwezig, evenwel in veel lagere concentraties (tot circa 0,08 µg/l)
- in de Maas werden kortstondige, sterke verontreinigingen geconstateerd van onder andere het bestrijdingsmiddel chloortoluron (augustus 1997, tot 1,7 µg/l) en van het in september 1998 van belang geworden 4,4'-dihydroxydifenylsulfon (oktober 1997, 4 µg/l); chloortoluron was al opgenomen in de HPLC/UV-bibliotheek, 4,4'-dihydroxydifenylsulfon is daar in september 1998 aan toegevoegd;
- in de Rijn werd in september verhoogde concentraties van diethylftalaat en dibutylftalaat gemeten; deze laatste stoffen zijn met HPLC/MS geïdentificeerd;
- van de geselecteerde 67 verschillende verontreinigingen in de Rijn en Maas komen er 17 in beide rivieren voor; hieronder vallen 4 bestrijdingsmiddelen; 3 van de overige gemeenschappelijke verontreinigingen zijn prominent aanwezig in de Rijn ("piek 2", "piek 7" en "piek 10"), zowel qua frequentie van voorkomen als qua concentratie; 4 gemeenschappelijke verontreinigingen komen in lagere concentraties frequent voor in Rijn en Maas (waarvan "piek 6" en "piek 15" in de Rijn incidenteel in hogere concentraties); de overige 6 gemeenschappelijke verontreinigingen komen slechts incidenteel voor, waarvan "piek 4" en "piek 18" in de Rijn en "piek 16" in de Maas in relatief hoge concentraties;
- van de verbindingen die uitsluitend in de Rijn voorkomen (en niet al hierboven gememoreerd zijn), zijn er 3 die frequent voorkomen en dan vaak ook in hogere concentraties ("piek 19", "piek 43" en "piek 25"); 4 verbindingen komen incidenteel voor, maar wel in relatief hoge gehalten, de overige 11 lijken zowel qua frequentie als qua concentratie minder relevant;
- van de verbindingen die uitsluitend in de Maas voorkomen zijn er 4 die frequent gemeten worden, maar doorgaans in lage concentraties (met uitzondering van "piek 1" die incidenteel in hoge concentraties gemeten wordt); 6 verbindingen komen incidenteel voor, maar wel in relatief hoge concentraties; de overige 11 lijken zowel qua frequentie als qua concentratie minder relevant;
- de incidenteel aanwezige hoge concentraties van verontreinigingen komen vooral in de winterperiode voor.

aanbevelingen

- Gezien het voorkomen van 4,4'-dihydroxydifenylsulfon (waarvan geen toxiciteitsinformatie achterhaald kon worden) in de Maas, diethylftalaat en dibutylftalaat (xeno-oestrogene stoffen) in de Rijn en carbendazim, monuron, dimethachloor

en 3,4-DCFMU (bestrijdingsmiddelen cq metaboliet) in Rijn en Maas verdient het aanbeveling deze stoffen op te nemen in het reguliere meetprogramma van de RIWA voor 1999;

- voor aanvullend onderzoek voor de identificatie van onbekende stoffen zouden vooral in aanmerking komen (in volgorde van urgentie):
 - frequent aanwezige pieken in Rijn en Maas in vaak hoge concentraties: "piek 2", "piek 7", "piek 10", "piek 6" en "piek 15";
 - frequent aanwezige pieken in de Rijn in vaak hoge concentraties: "piek 19", "piek 43" en "piek 25";
 - frequent aanwezige pieken in de Maas in vaak hoge concentraties: "piek 1";
 - incidenteel aanwezige pieken in Rijn en/of Maas in soms hoge concentraties: "piek 18", "piek 4", "piek 16", "piek 46", "pieken 60+61", "piek 22", "piek 50", "piek 56", "piek 57", "piek 36", "piek 31", "piek 37" en "piek 49";
 - frequent aanwezige pieken in (ogenschijnlijk) lage concentraties in de Maas: "piek 9", "piek 11", "piek 12"
- het verdient aanbeveling om vast te stellen of de incidenteel optredende verontreinigingen unieke gebeurtenissen waren in 1997-1998, of dat dit een jaarlijks terugkerend verschijnsel is; tevens zou vastgesteld moeten worden of, ten gevolge van de lage monsterfrequentie in 1997-1998, ook in tussenliggende perioden (andere) incidentele verontreinigingen vóórkomen.

LITERATUUR

Bobeldijk, I. (1998). Protocol identificatie onbekende verbindingen met LC/MS, Kiwa (Nieuwegein)

Denneman, W.D., Heeg, N., Palsma, A.J. en Janssen, H.M.J. (1998). "Xeno-oestrogenen en drinkwater(bronnen)", RIWA (Amsterdam)

Genderen, J. van, Noij, Th.H.M. en Leerdam, J. van, (1994). "Inventarisatie en toxicologische evaluatie van organische microverontreinigingen", RIWA (Amsterdam)

Kiwa, brief aan RIWA, WBB en DZH (kenmerk 976896/TN dd. 10 september 1997) betreffende de hoge concentratie chloortoluron in het Maasmonster van augustus.

Noij, Th.H.M., Noordsij, A. en Genderen, J. van, (1989). "Drinkwater uit Oppervlaktewater", Kiwa-Mededeeling 107 (Nieuwegein)

Noij, Th.H.M. en Emke, E. (1998). "Gedrag van microverontreinigingen in de zuivering; monitoring met HPLC/UV-fingerprint", Kiwa-rapport KOA 98.230 (Nieuwegein)

Noordsij, A. en Van Beveren, J. (1998). "Organische stoffen in (drink)water; betekenis voor (geno)toxiciteit", Kiwa-rapport SWE 99.001 *in voorbereiding* (Nieuwegein)

Puijker, L.M. en Janssen, H.M.J. "Onderzoek naar microverontreinigingen in oppervlaktewater; toepassing van nieuwe technieken", Kiwa-rapport SWE 98.001 (Nieuwegein)

Reimers, A. en Bobeldijk, I. (1998). "De vorming en bepaling van afbraakproducten van diuron, isoproturon en chloortoluron", Kiwa-rapport SWI 98.153 (Nieuwegein)

RIWA (1998). "Jaarverslag 1997 Deel A. Rijn en Deel B. Maas", RIWA (Amsterdam)

STOWA (1997). "Indicatieve analytische methoden en groeps- en somparameters voor de bepaling van waterkwaliteit", rapport 97-09, STOWA, (Utrecht)

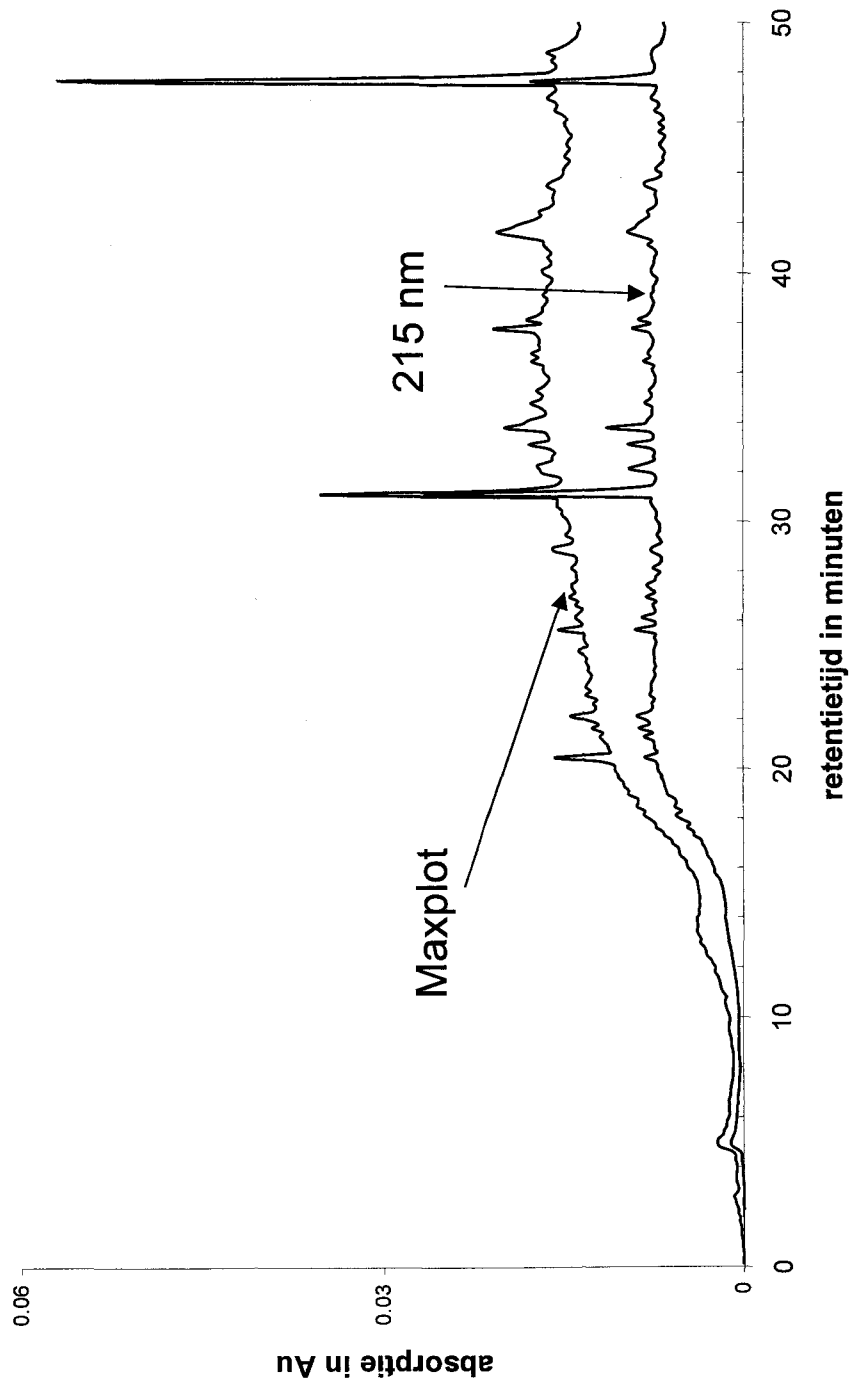
BIJLAGE 1**Data monsternemingen Rijn (Lobith) en Maas (Eijsden)**

monsternaam	datum Rijn	datum Maas
maart 1997	26-03	25-03
april 1997	22-04	22-04
mei 1997	20-05	20-05
juni 1997	18-06	17-06
juli 1997	16-07	15-07
augustus 1997	13-08	12-08
september 1997	10-09	09-09
oktober 1997	08-10	07-10
november 1997	05-11	04-11
december 1997	03-12	02-12
januari 1998	30-12-1997	29-12-1997
februari 1998	28-01-1998	27-01-1998

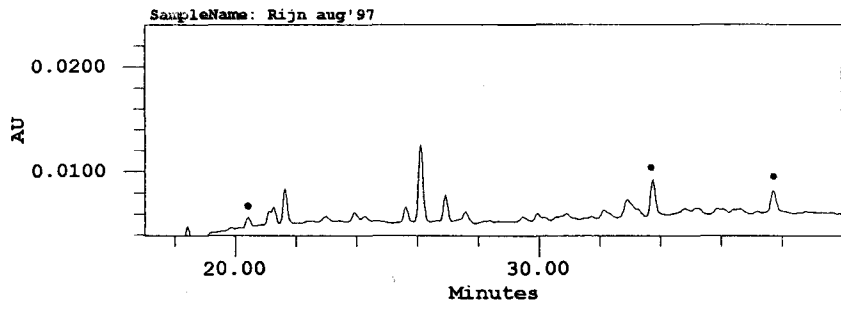
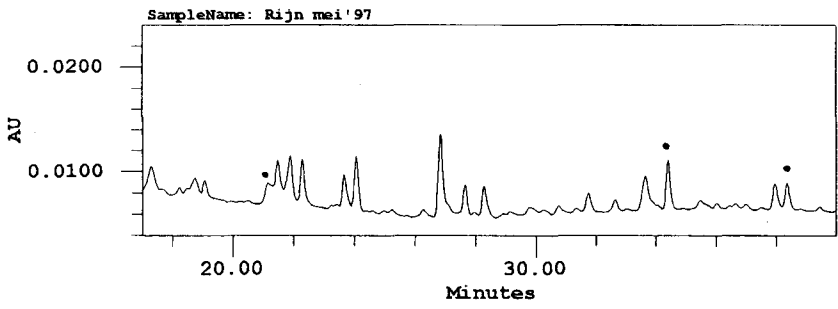
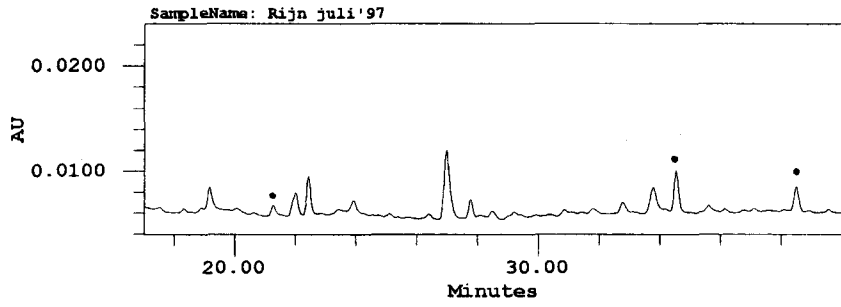
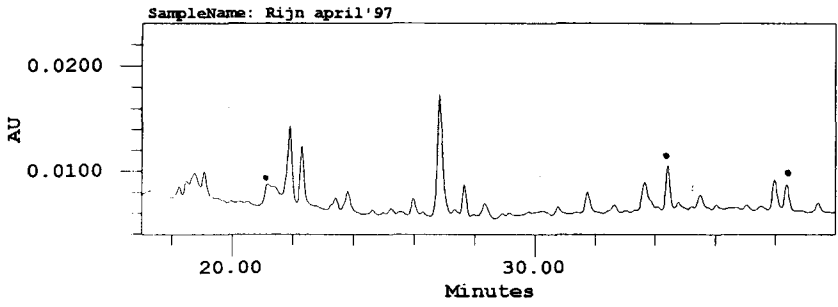
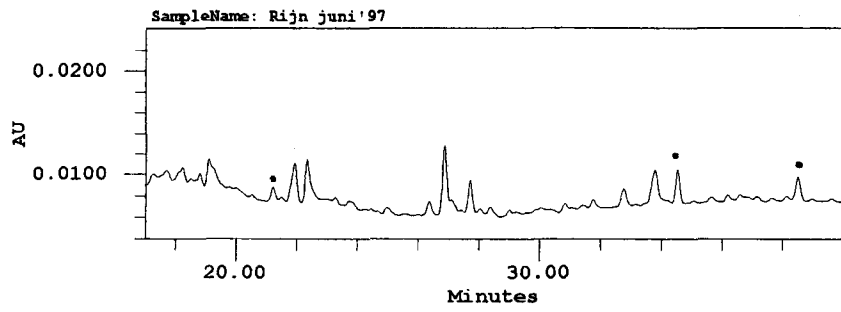
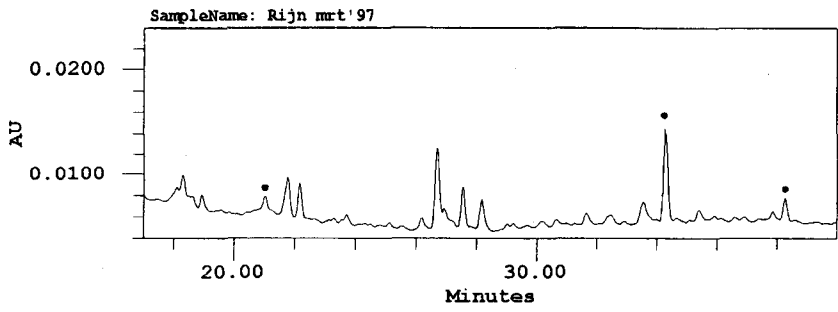
BIJLAGE 2

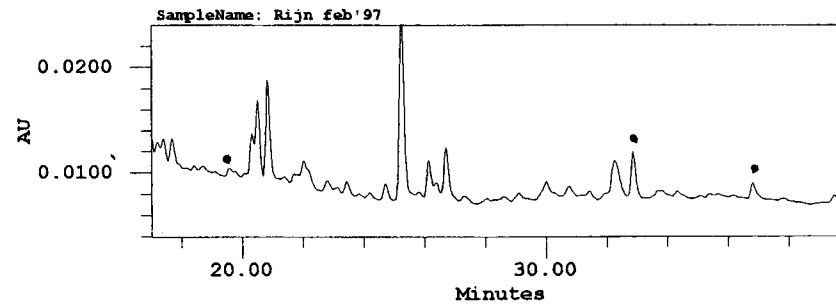
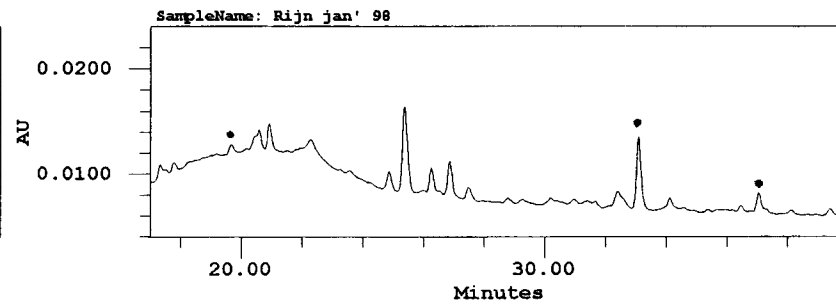
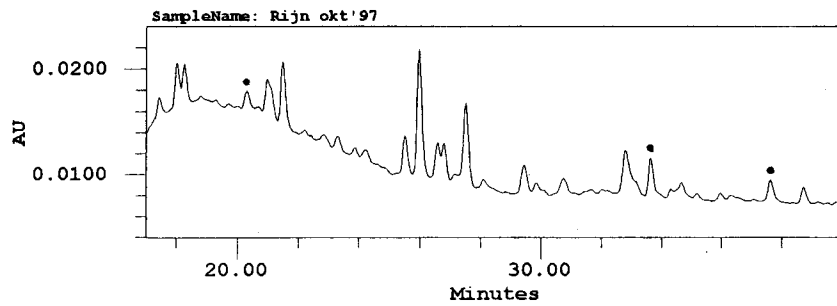
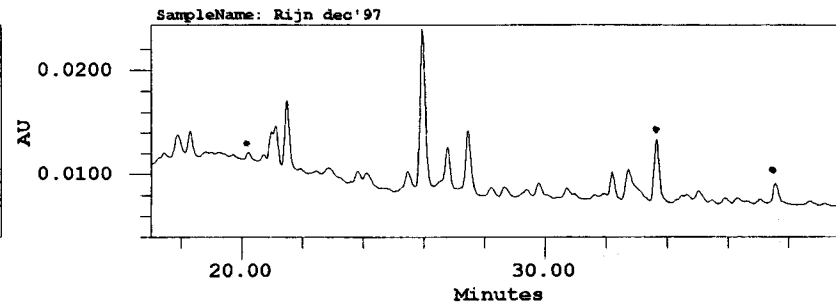
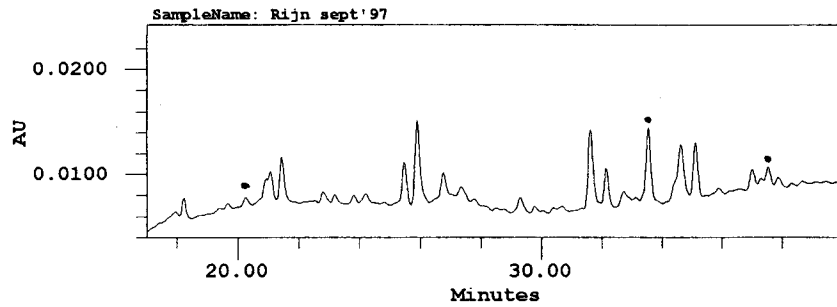
Vergelijking HPLC/UV-fingerprint bij een absorptiegolflengte van 215 nm en bij de golflengte waarbij de absorptie maximaal is

Monster Maas augustus 1997



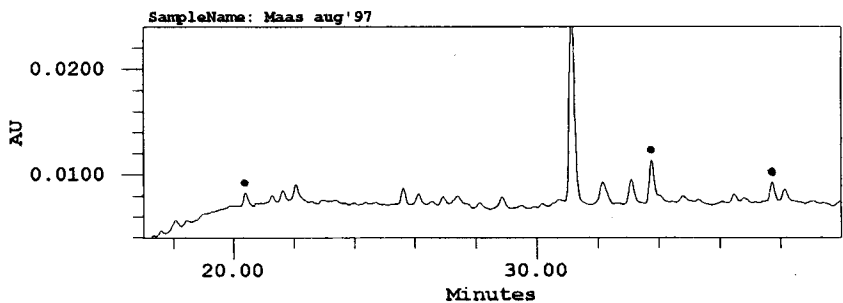
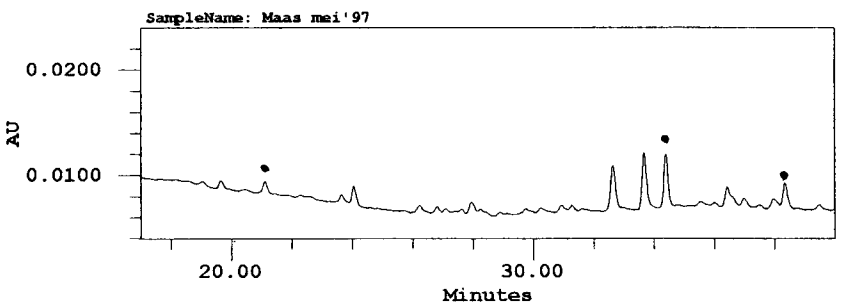
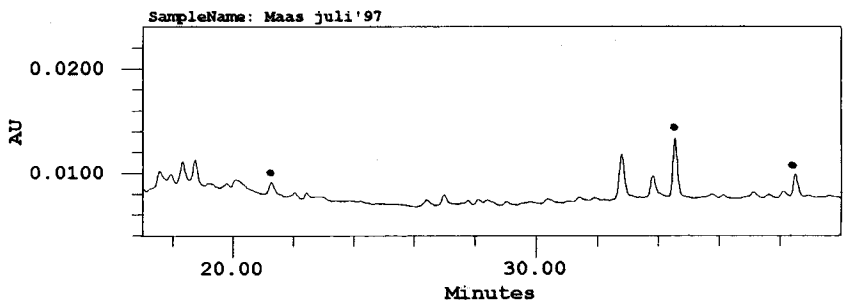
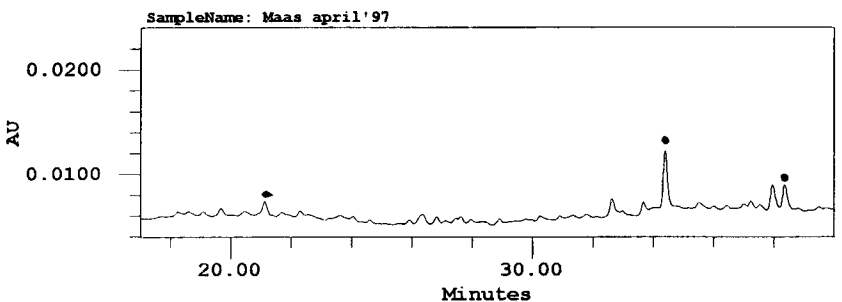
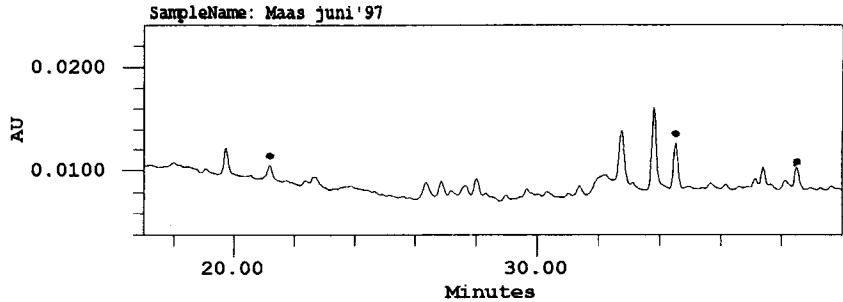
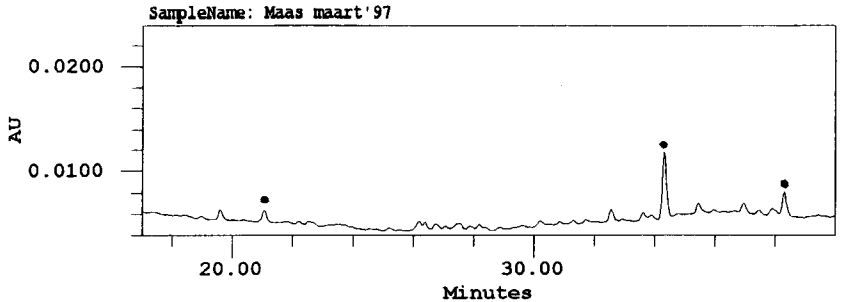
BILAGE 3
HPLC/UV-fingerprint bij 215 nm van de maandmonsters van de Rijn bij Lobith

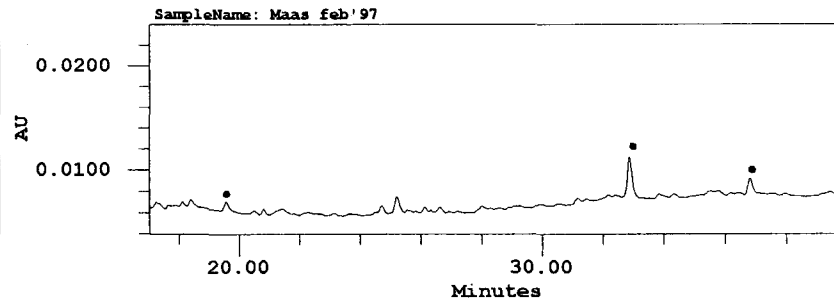
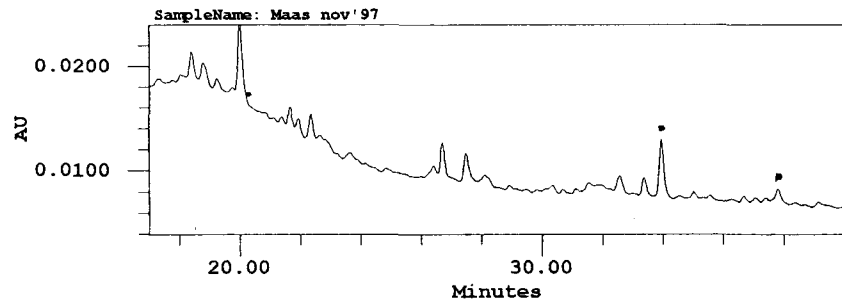
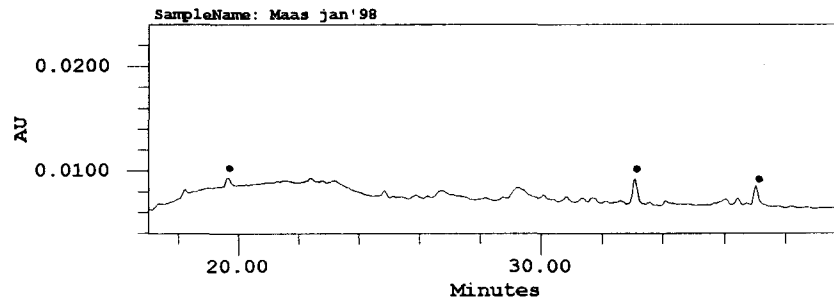
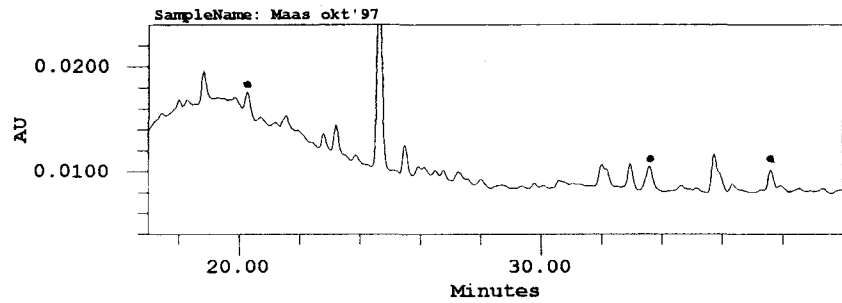
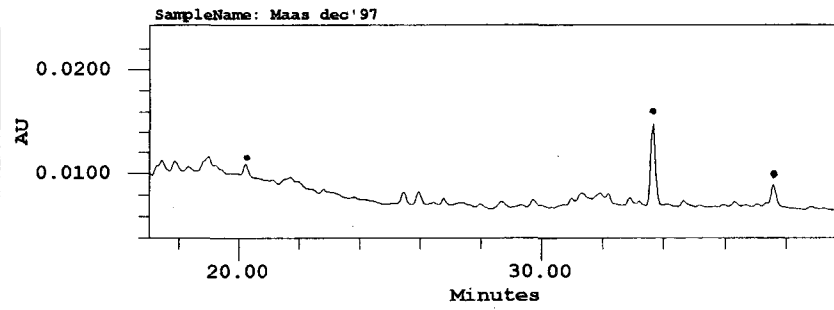
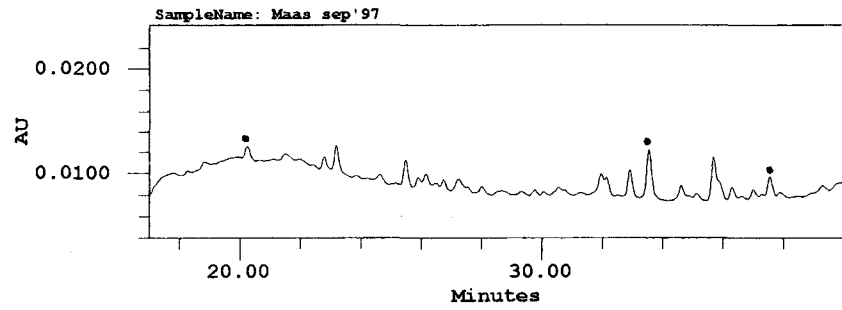




de met een * gemarkeerde pieken zijn de beide interne standaard componenten of stoorpieken uit de procedure, en zijn niet betrokken bij de verwerking van de resultaten.

BILLAG 4
HPLC/UV-fingerprint bij 215 nm van de maandmonsters van de Maas bij Eijs-
den





de met een * gemarkeerde pieken zijn de beide interne standaard componenten of stoorpieken uit de procedure, en zijn niet betrokken bij de verwerking van de resultaten.

BIJLAGE 5**Gesommeerde piekoppervlakten van de discrete pieken uit de HPLC/UV-fingerprints voor de Rijn**

monster	totaal piek-oppervlak
maart 1997	17862
april 1997	23968
mei 1997	21989
juni 1997	16547
juli 1997	12182
augustus 1997	11511
september 1997	45844
oktober 1997	28556
november 1997	-
december 1997	32301
januari 1998	20540
februari 1998	35075

BIJLAGE 6

Gesommeerde piekoppervlakten van de discrete pieken uit de HPLC/UV-fingerprints voor de Maas

monster	totaal piek-oppervlak
maart 1997	5014
april 1997	6370
mei 1997	9605
juni 1997	17625
juli 1997	9226
augustus 1997	23653
september 1997	16623
oktober 1997	28471
november 1997	28364
december 1997	6390
januari 1998	4535
februari 1998	6165

BIJLAGE 7
Overzicht geselecteerde individuele pieken voor de Rijn

Gecorrigeerde retentietijd	component	Rijn											frequentie
		maart	april	mei	juni	juli	augustus	september	oktober	december	januari '98	februari '98	
18.79	piek 59	0	0	0	0	0	209	0	0	0	0	0	1
19.06	piek 18	603	977	632	1162	890	690	0	1863	0	0	0	7
19.21	piek 42	0	0	0	0	0	0	0	0	1189	0	0	1
19.24	piek 46	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1730	1
21.12	fenuron	584	624	788	584	400	464	376	4003	386	473	397	11
21.79	piek 19	1709	2721	1871	1646	916	644	1025	1916	1676	715	3056	11
21.89	piek 43	+	+	+	+	+	822	1420	1636	2059	1089	5539	6
22.25	piek 2	1497	2113	1765	1736	1562	1616	2205	3027	3588	1407	7116	11
23.39	piek 20	189	475	0	0	0	0	0	0	0	588	0	3
23.64	piek 3	0	0	0	238	0	0	539	0	0	0	0	2
24.02	piek 4	0	0	2108	0	0	0	328	0	0	0	0	2
25.22	piek 21	197	226	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2
25.94	piek 51	0	638	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
26.24	piek 6	487	169	253	548	154	723	2055	1667	0	0	0	8
26.68	piek 7	3568	4510	3093	2897	2718	3659	4207	6544	8185	1879	13991	11
26.80	piek 60 + 61	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4719	0	1
27.56	piek 10	1715	1239	1083	1342	720	1247	1156	1352	2009	1324	2668	11
28.23	piek 22	1328	0	1152	356	0	0	0	0	3202	0	3526	5
28.26	monuron	0	0	0	0	0	375	0	0	0	0	0	1
30.17	piek 50	0	0	0	0	0	0	0	1656	0	274	0	2
30.61	oxadixyl	0	0	0	0	0	0	242	0	0	0	0	1
30.69	piek 23	235	252	263	260	152	0	0	0	0	0	0	5
31.71	piek 24	481	763	714	0	0	0	0	0	0	0	0	3
32.45	diethyltalaat	0	0	0	0	0	0	3938	0	0	0	0	1
32.61	isoproturon	0	193	201	0	0	0	0	0	0	0	0	2
32.61	atrazine	0	69	201	731	428	382	0	0	0	0	0	5
33.00	piek 44	0	0	0	0	0	0	0	0	1293	191	0	2
33.52	piek 25	908	1079	1136	1281	954	619	436	2011	1177	822	2445	11
34.29	piek 14	4164	1609	1846	1367	1633	1745	3636	1805	3249	3095	3228	11
34.75	piek 26	133	193	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2
35.40	piek 15	454	498	199	0	237	140	2803	673	0	484	0	8
35.83	piek 45	0	0	0	0	0	0	0	0	443	0	0	1
36.00	dimethachloor	0	166	200	258	0	0	0	0	0	0	0	3
36.44	piek 16	0	0	88	0	0	0	0	0	0	0	0	1
36.68	piek 27	154	0	0	0	0	0	0	266	0	0	0	2
36.98	piek 17	192	183	193	149	104	0	0	204	0	0	0	6

Gecorrigeerde
retentietijd

Rijn

component	maart	april	mei	juni	juli	augustus	september	oktober	december	januari '98	februari '98	frequentie
37.76 piek 28	0	1164	982	199	0	101	991	102	0	327	0	7
38.11 anilazin	0	0	0	0	0	0	478	0	0	0	0	1
38.35 chloroxuron	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	11
38.70 chlorobromuron	0	0	0	0	0	0	410	0	0	0	0	1
47.15 dibutylftalaat	0	0	0	0	0	0	1267	0	0	0	0	1

+ piek 19 valt samen met piek 43; beide aanwezig
vanaf augustus 1997 voldoende gescheiden om apart weer te geven

BIJLAGE 8
Overzicht geselecteerde individuele pieken voor de Maas

Gecorrigeerde retentietijd		Maas												frequentie
component	maart	april	mei	juni	juli	augustus	september	oktober	november	december	Januari '98	februari '98		
16.44	piek 52	0	0	0	0	165	0	0	0	0	0	0	1	
16.81	piek 53	0	0	0	0	200	0	0	0	0	0	0	1	
17.41	piek 54	0	0	0	0	692	0	0	0	0	0	0	1	
18.18	piek 56	0	0	0	0	938	0	0	0	2561	0	0	2	
18.32	piek 55	0	0	0	0	0	253	0	0	0	0	0	1	
18.37	piek 57	0	0	0	0	0	0	0	0	1872	0	0	1	
18.42	desisopropylatrazine	0	0	0	0	980	0	0	0	0	0	295	2	
18.77	piek 58	0	0	0	0	0	0	0	0	479	135	347	3	
18.79	piek 59	0	0	0	0	0	431	0	0	0	0	0	1	
18.84	piek 47	0	0	0	0	0	0	0	0	1042	0	0	1	
19.06	piek 18	0	0	0	0	133	0	0	0	0	195	0	2	
19.63	piek 1	444	277	308	1193	151	0	0	1735	7557	0	321	8	
21.12	fenuron	502	496	456	628	511	717	731	1327	778	545	437	12	
21.69	chloradizon	0	119	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	
22.12	piek 36	0	0	0	0	0	0	0	0	2374	0	0	1	
22.28	piek 2	121	0	0	233	253	592	0	0	0	0	0	5	
22.36	carbendazim	0	0	0	0	0	0	315	665	0	0	0	2	
23.64	piek 3	0	94	320	0	0	155	725	504	0	0	0	5	
24.04	piek 4	0	150	758	0	0	0	1484	816	0	0	0	4	
25.45	4,4'-dihydroxydifenylsulfon	0	0	0	0	0	200	310	10517	0	0	0	3	
26.24	piek 6	356	0	240	746	185	908	0	0	484	0	0	6	
26.31	piek 31	0	0	0	0	0	0	0	1470	0	0	0	1	
26.68	piek 7	213	291	226	774	0	541	494	547	3151	572	0	10	
26.96	piek 9	104	119	141	328	0	0	654	626	0	0	0	6	
27.50	piek 37	0	0	0	0	0	0	0	0	2567	0	0	1	
27.56	piek 10	218	257	0	550	131	442	447	394	0	0	0	7	
27.90	piek 11	105	124	423	847	171	181	0	0	0	0	0	6	
28.20	monuron	159	0	106	187	86	0	0	0	0	0	0	4	
28.83	piek 12	88	195	119	246	124	0	308	328	360	0	0	8	
29.52	piek 13	0	0	0	281	0	540	0	0	0	0	0	2	
31.25	3,4-DCFMU	0	0	250	442	140	102	187	267	0	0	0	6	
31.80	chloortoluron	0	0	0	0	0	11453	0	0	0	194	0	2	
32.63	isoproturon	386	304	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	
32.63	atrazine	138	304	1715	2438	1860	1125	1016	1351	0	0	200	9	
32.84	piek 49	0	0	0	0	0	0	0	0	1517	0	0	1	
33.00	piek 44	0	0	0	0	0	0	923	1055	0	399	0	4	
33.66	diuron	365	420	2144	3744	856	1259	1435	1103	1693	0	0	9	
34.29	piek 14	2873	2198	2014	2092	2498	2280	2570	1235	5484	0	0	10	
35.40	piek 15	0	0	0	0	0	282	609	252	530	270	201	7	

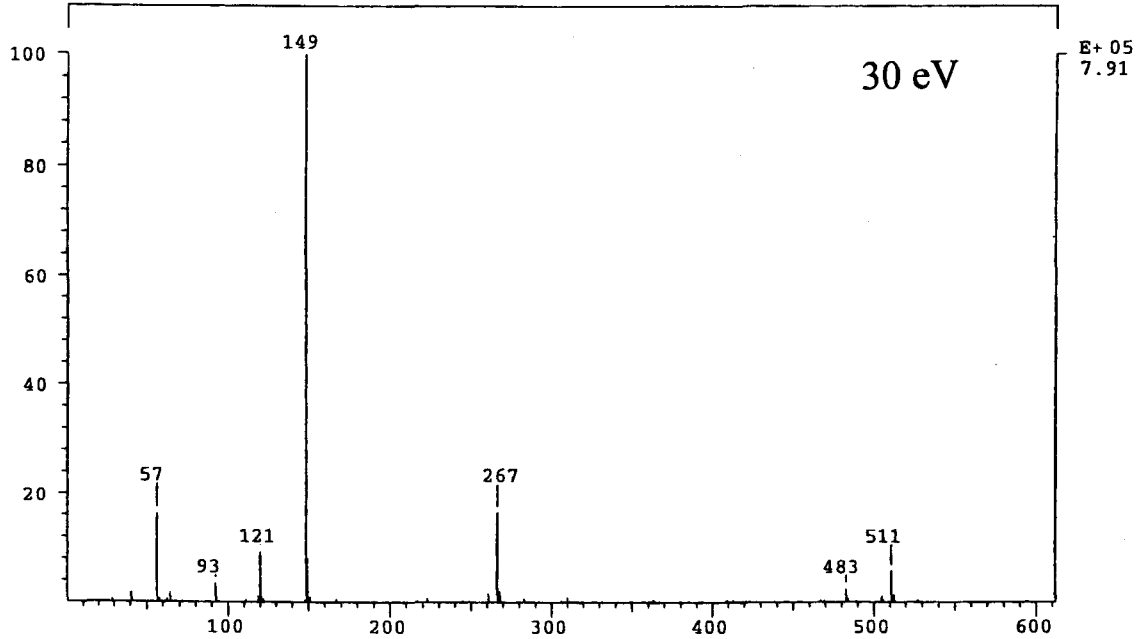
Gecorrigeerde
retentietijd

Maas

component	maart	april	mei	juni	juli	augustus	september	oktober	november	december	Januari '98	februari '98	frequentie
36.00 dimethachloor	106	108	127	207	121	0	0	0	0	0	0	0	5
36.42 piek 16	0	132	736	0	0	0	2281	1808	0	0	0	0	4
36.66 metobromuron	0	0	0	0	0	0	972	0	0	0	0	0	1
36.98 piek 17	427	184	305	358	213	0	0	0	0	227	0	0	6
37.09 piek 32	0	0	0	0	0	0	0	444	502	0	0	0	2
37.76 piek 28	147	986	376	409	280	0	397	0	297	135	303	0	9
38.35 chloroxuron	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	12

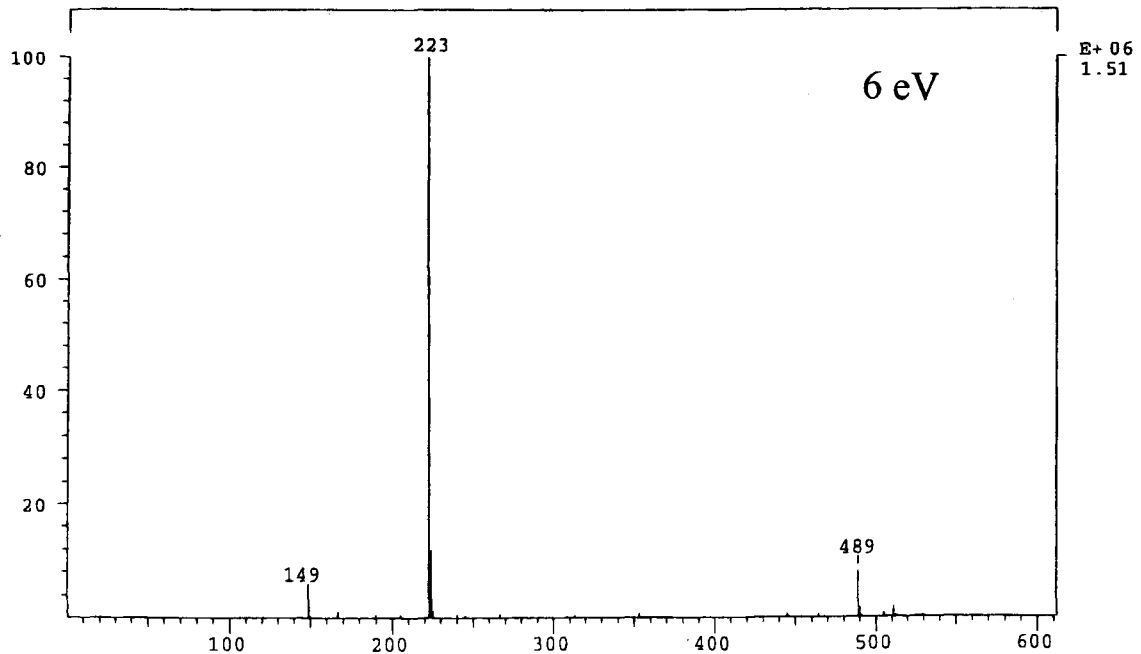
BIJLAGE 9
LC/MS massaspectra van di-ethylfalaat en dibutylfalaat

SPEC: lobith 23-SEP-97 DERIVED SPECTRUM #9
 Samp: Rijn Lobith 10-9-97, 9 ml autosampler Start : 13:26:01 2315
 Comm: Univ.150x3.0mm, 0.4 ml/min, H2O+NH4OAc/ACN 95->10
 Mode: ESI +DAU 147.0 @ -30eV LMR GAS PROG RF UP LR
 Oper: Piet Sp Client: grad. 3 metmieren Inlet :
 Base: 148.9 Inten : 790986 Masses: 10 > 600
 Norm: 148.9 RIC : 1578059 #peaks: 483
 Peak: 1000.00 mmu
 Data: +/2112>2142 - /2030>2064,2228>2262

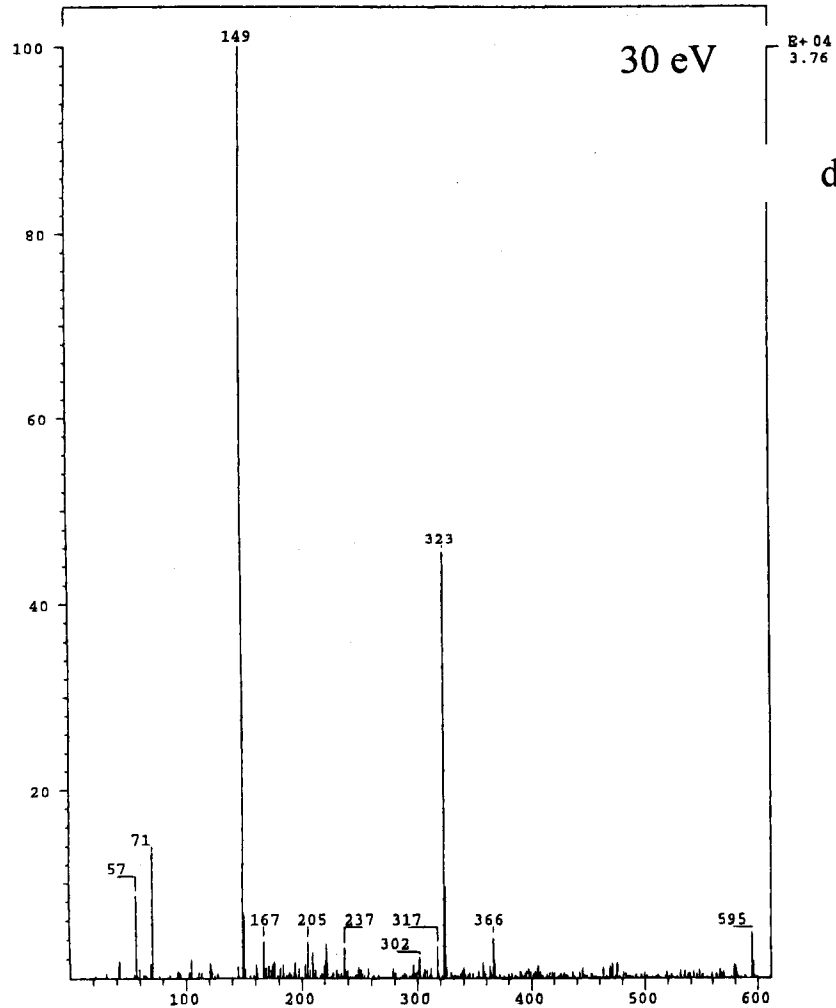


diethylfalaat

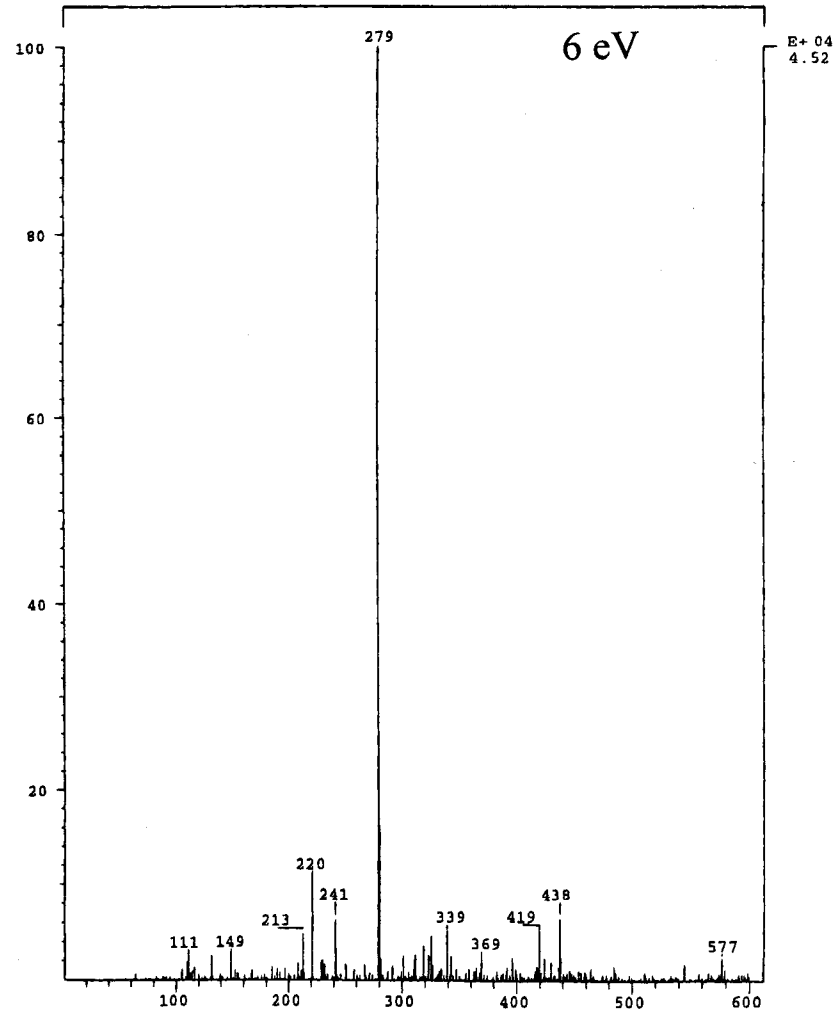
SPEC: lobith 23-SEP-97 DERIVED SPECTRUM #9
 Samp: Rijn Lobith 10-9-97, 9 ml autosampler Start : 13:26:01 2289
 Comm: Univ.150x3.0mm, 0.4 ml/min, H2O+NH4OAc/ACN 95->10
 Mode: ESI +DAU 145.0 @ -6eV LMR GAS PROG RF UP LR
 Oper: Piet Sp Client: grad. 3 metmieren Inlet :
 Base: 223.0 Inten : 1509074 Masses: 10 > 600
 Norm: 223.0 RIC : 2213599 #peaks: 313
 Peak: 1000.00 mmu
 Data: +/2115>2138 - /2049>2086,2229>2259



SPEC: lobith 23-SEP-97 DERIVED SPECTRUM #9
 Samp: Rijn Lobith 10-9-97, 9 ml autosampler Start: 13:26:01 3392
 Comm: Univ.150x3.0mm, 0.4 ml/min, H2O+NH4OAc/ACN 95->10
 Mode: ESI +DAU 147.0 @ -30eV LMR GAS PROG RF UP LR
 Oper: Piet Sp Client: grad. 3 metmieren Inlet: 10 > 600
 Base: 148.9 Inten: 37557 Masses: 10 > 600
 Norm: 148.9 RIC: 132237 #peaks: 330
 Peak: 1000.00 mmu
 Data: +/2762>2770 - /2728>2740,2797>2811



SPEC: lobith 23-SEP-97 DERIVED SPECTRUM #9
 Samp: Rijn Lobith 10-9-97, 9 ml autosampler Start: 13:26:01 3392
 Comm: Univ.150x3.0mm, 0.4 ml/min, H2O+NH4OAc/ACN 95->10
 Mode: ESI +DAU 145.0 @ -6eV LMR GAS PROG RF UP LR
 Oper: Piet Sp Client: grad. 3 metmieren Inlet: 10 > 600
 Base: 279.2 Inten: 45179 Masses: 10 > 600
 Norm: 279.2 RIC: 149150 #peaks: 344
 Peak: 1000.00 mmu
 Data: +/2758>2771 - /2723>2740,2792>2804



Colofon

Opdrachtgever Vereniging van Rivierwaterbedrijven - RIWA
Omslag Jan Ketting, Amsterdam
Druk B.V. Drukkerij De Eendracht, Schiedam

RIWA Postbus 57212
1040 BC Amsterdam
Telefoon (020) 5840 666
Fax (020) 688 16 41

