

Dinoterb bij Waterproef

Onderzoek naar mogelijke contaminatie, vals positieve metingen bij analyses van Dinoterb



Dinoterb bij Waterproef

Onderzoek naar mogelijke contaminatie, vals positieve metingen bij analyses van Dinoterb

Dinoterb bij Waterproef

Onderzoek naar mogelijke contaminatie, vals positieve metingen bij analyses van Dinoterb

Opdrachtgever	Stichting Waterproef
Contactpersoon	J
Projectreferenties	
Trefwoorden	Dinoterb, contaminatie, vals positieve metingen gewasbeschermingsmiddelen, oppervlaktewater

Documentgegevens	
Versie	1.1
Datum	19-08-2025
Projectnummer	11211052-002
Document ID	11211052-002-BGS-0002
Pagina's	31
Classificatie	
Status	Definitief

Auteur(s)		
	J J J	

Samenvatting

Vanaf het voorjaar van 2024 zijn er bestuurlijke en publieke vragen gesteld rondom het voorkomen van dinoterb in het beheersgebied van Hoogheemraadschap Hollands Noorderkwartier (HHNK). Het gewasbeschermingsmiddel dinoterb wordt regelmatig boven de norm gemeten in het oppervlaktewater in natuur- stedelijke en landelijke gebieden. Dinoterb is in Nederland vanaf 1985 als gewasbeschermingsmiddel (herbicide) toegepast. Het is in 1998 verboden en met een uitsluitingsperiode tot 1999 toegepast. De stof is door HHNK opgenomen in het oppervlaktewater monitoringsprogramma. Deltares heeft in 2024 in opdracht van HHNK een uitgebreid bronnenonderzoek naar dinoterb uitgevoerd. Dit onderzoek heeft echter geen eenduidige bron van dinoterb aan kunnen wijzen. In opdracht van de Provincie Flevoland heeft Agrocontrol onderzoek gedaan naar mogelijke contaminatie bij het analyseren van dinoterb (Provincie Flevoland, 2024, 3278217). Hierbij kon een contaminatiebron worden vastgesteld. Een combinatie van de verhoogde publieke aandacht, het bronnenonderzoek en het vaststellen van een contaminatiebron door Agrocontrol, heeft Waterproef aanleiding gegeven om in meer detail te kijken naar de dinoterb analyses uitgevoerd op het Waterproef lab.

Deltares concludeert aan de hand van het uitgevoerde onderzoek dat de gerapporteerde dinoterb metingen onder de rapportage grens als valide te beschouwen zijn, en de gerapporteerde dinoterb concentraties boven de rapportage grens als niet betrouwbaar te beschouwen zijn. Dit komt doordat de dinoterb metingen zijn beïnvloed door vals positieve metingen.

Toelichting op de conclusie, het onderzoek

Waterproef heeft Deltares gevraagd te onderzoeken of contaminatie of vals positieve metingen de gerapporteerde dinoterb data hebben beïnvloed. Ook al heeft het reguliere en gevalideerde kwaliteitssysteem, mede gebaseerd op controle monsters, nooit aanleiding gegeven om de dinoterb resultaten als onbetrouwbaar te bestempelen. Het door Deltares uitgevoerde onderzoek is daarom additioneel als het gaat om het reguliere kwaliteitssysteem en heeft een andere aanpak dan de voor validatie vereiste controles. Om de onderzoeksvraag of er sprake kan zijn van vals positieve metingen te beantwoorden, heeft Deltares intensief samengewerkt met de analytische specialisten van Waterproef. Op basis van de zo verkregen inzichten in de protocollen, methodes en de praktijkervaring bij Waterproef heeft Deltares meerdere experimenten voorgesteld en in samenwerking met de medewerkers van en bij Waterproef uitgevoerd. De uitgevoerde experimenten waren bedoeld om beter inzicht te verkrijgen in de robuustheid van de meting. Er is gekeken naar de methode implementatie in vergelijking met de literatuur. Daarnaast zijn de blanco's, de gebruikte materialen, het injectievolume, de ionisatie en de massatransities onderzocht.

Uit de resultaten blijkt dat in de gebruikte materialen verhoogde pieken voor dinoterb worden gemeten. Deze verhoogde pieken zorgen regelmatig voor (indicatieve) concentraties boven de rapportage grens (30 ng/l – tevens de waterkwaliteitsnorm). Het is onduidelijk of er sprake is van een contaminatie met dinoterb of dat er sprake is van een analytisch sterk op dinoterb gelijkende stof. De belangrijkste aanwijzing voor dat laatste is de aanwezigheid van de verhoogde piekoppervlaktes in schone, uitgestookte en met methanol uitgespoelde buizen. Het meest waarschijnlijke scenario is daarom dat de dinoterb meting wordt beïnvloed door vals positieve metingen.

Inhoud

	Samenvatting	4
	Inhoud	5
1	Aanleiding onderzoek	7
1.1	Aanleiding	7
1.1.1	Publieke aandacht voor Dinoterb	7
1.1.2	Bronnenonderzoek Dinoterb	7
1.2	Doelstelling onderzoek	7
1.3	Plan van aanpak	8
1.3.1	Verdere aanscherping plan van aanpak	8
1.4	Leeswijzer	9
2	Gewasbeschermingsmiddelen (GBM) bij Waterproef	10
2.1	Validatie methode	10
2.2	Focus van de externe audits	14
2.3	Meetprincipe LC-QQQ/ GC-QQQ	15
2.3.1	Multicomponent analyse	16
2.3.2	Analyse GBM-metingen	16
2.4	Gestelde kwaliteitseisen GBM stoffen	17
3	Dinoterb	18
3.1	Dinoterb	18
3.1.1	Geschiedenis en eigenschappen	18
3.2	Methoden Dinoterb	18
3.2.1	Literatuurstudie	19
3.2.2	De blanco's	19
3.2.3	Injectievolume	19
3.2.4	Ionisatie	19
3.2.5	Materialen	20
3.2.6	Massatransities	20
3.3	Resultaten en discussie Dinoterb	21
3.3.1	Literatuurstudie Dinoterb	21
3.3.2	Blanco's	21
3.3.3	Injectievolume	23
3.3.4	Ionisatie	23
3.3.5	Materialen	25
3.3.6	Massatransities	26
3.4	Breder perspectief	27
3.5	Conclusies met betrekking tot dinoterb	27
3.6	Aanbevelingen met betrekking tot dinoterb	28

1 Aanleiding onderzoek

1.1 Aanleiding

1.1.1 Publieke aandacht voor Dinoterb

In de kop van Noord-Holland, in het beheersgebied van Hoogheemraadschap Hollands Noorderkwartier (HHNK), wordt de afgelopen jaren incidenteel Dinoterb aangetroffen in het oppervlaktewater. Waterproef voert de analyses van dinoterb in het oppervlaktewater uit in opdracht van HHNK. De verhoogde dinoterb concentraties worden zowel in natuur-, stedelijke- en landbouwgebieden aangetroffen. Dinoterb is een gewasbeschermingsmiddel dat al vanaf 1998 verboden is in Europa. Sinds maart 2024 vraagt de stichting “mobilisation for the environment” (MOB) in verschillende (lokale) media-aandacht voor dit gegeven en heeft het Hoogheemraadschap verzocht te handhaven. Door de verhoogde publieke aandacht is er ook veel bestuurlijke aandacht voor de kwestie en wordt er veel energie gestopt in het achterhalen van de oorzaak. Deltares heeft in opdracht van HHNK een uitgebreid bronnenonderzoek uitgevoerd.

1.1.2 Bronnenonderzoek Dinoterb

Het onderzoek naar mogelijke bronnen van dinoterb in het oppervlaktewater is in opdracht van HHNK (Deltares rapport 11210817_002_004, 2024) uitgevoerd. De doelstelling van dit onderzoek was om verschillende mogelijke verspreidingsroutes van dinoterb naar oppervlaktewater in kaart te brengen. Hierbij is gekeken naar de mogelijke rol van landbouw-, industriële- en publiekstoepassingen. Deze benadering heeft geen duidelijke aanwijzingen opgeleverd van mogelijke bronnen die een rol spelen bij de verhoogde dinoterb concentraties. Tevens heeft er een data-analyse plaatsgevonden van de publiekelijk toegankelijke dinoterb metingen in het oppervlaktewater van Nederland. Ook op basis van deze data-analyse is geen duidelijk verband gevonden tussen het voorkomen van dinoterb in het oppervlaktewater en mogelijke bronnen van dinoterb. Hierbij moet wel de kanttekening gemaakt worden dat de beschikbare data in Nederland gefragmenteerd en beperkt is.

Tijdens het bronnenonderzoek is ook de mogelijkheid geopperd dat een gedeelte van de verhoogde concentraties dinoterb door stofverwisselingen (vals positief) of door contaminatie zouden kunnen worden verklaard. Dit is ook door middel van de (lokale) media onder de publieke aandacht gebracht.

In opdracht van de Provincie Flevoland heeft Agrocontrol onderzoek gedaan naar mogelijke contaminatie bij het analyseren van dinoterb (Provincie Flevoland, 2024, 3278217). Hierbij kon een contaminatiebron worden vastgesteld.

Een combinatie van de verhoogde publieke aandacht, het bronnenonderzoek en het vaststellen van een contaminatiebron door Agrocontrol, heeft Waterproef aanleiding gegeven om in meer detail te kijken naar de dinoterb analyses uitgevoerd op het Waterproef lab.

1.2 Doelstelling onderzoek

De doelstelling van dit onderzoek voor Waterproef is om vast te stellen **of er sprake is van contaminatie**, dan wel **vals positieve metingen**, bij de eerder uitgevoerde en vastgestelde verhoogde dinoterb metingen van Waterproef voor HHNK.

Met **contaminatie** wordt bedoeld dat een bepaalde handeling, of gebruik van een bepaald product in de periode tussen het bemonsteren van het water totdat het analyseresultaat wordt gerapporteerd tot een daadwerkelijk verhoogde dinoterb concentratie heeft geleid. Met een **vals positieve** meting wordt de situatie bedoeld waarin een verhoogde dinoterb concentratie wordt gemeten, maar dat er in werkelijkheid geen dinoterb aanwezig is in het monster.

Enige nuance hierbij moet wel gemaakt worden, aangezien het hier gaat over een incidentele (7-10% van de monsters) overschrijding van de detectiegrens (tevens de norm) van 30 ng/l. Op basis van experimenteel onderzoek is het nooit mogelijk om volledig uit te sluiten dat contaminatie, of vals positieve metingen invloed hebben op de betrouwbaarheid van de dinoterb metingen. Incidentele contaminatie is immers niet altijd aanwezig, maar slechts incidenteel.

1.3 Plan van aanpak

Bij de start van het onderzoek is gefocust op het verkrijgen van een compleet beeld van de procedures, protocollen, breedte van de onderzoeksvraag en de praktijk bij Waterproef. Hierbij zijn drie verschillende fases te onderscheiden, namelijk:

1. Oriëntatiefase.
2. Onderzoeksfase.
3. Breder perspectief.

De doelstelling in de oriëntatiefase is het zo helder mogelijk krijgen van het speelveld, welke facetten een rol spelen, waar de sterktes en zwaktes zitten en risico's van de huidige aanpak. Deze fase wordt ingevuld door gesprekken aan te gaan met de verschillende mensen binnen Waterproef, en het bestuderen van het validatierapport van de door Waterproef ontwikkelde eigen methode voor het analyseren van gewasbeschermingsmiddelen.

De onderzoeksfase richt zich op het verduidelijken van de geconstateerde aandachtspunten die tijdens de beschouwing van het validatierapport en tijdens de gesprekken naar boven zijn gekomen. In deze fase zullen onder begeleiding van Deltares additionele experimenten door en bij Waterproef worden uitgevoerd. Deze onderzoeken hebben als doel om de betrouwbaarheid van de metingen te testen.

De derde fase is de fase "breder perspectief" en de focus hiervan ligt buiten Waterproef. Voor deze fase is contact opgenomen met verschillende laboratoria in Nederland, die oppervlaktewatermonsters analyseren. De doelstelling van deze fase is om door middel van interviews te achterhalen hoe dinoterb in deze laboratoria geanalyseerd worden. De focus daarbij ligt op het constateren van afwijkingen in het proces, de kwaliteitscontroles, en het analyseprotocol ten opzichte van de gangbare praktijk bij Waterproef.

1.3.1 Verdere aanscherping plan van aanpak

Als onderdeel van de hierboven beschreven oriëntatiefase is het plan van aanpak verder aangescherpt en uitgewerkt. In overleg met Waterproef is overeengekomen dat het onderzoek de totale fysieke keten moet beslaan, waarbij alle opties opengehouden moeten worden. Daarnaast moet de focus eerst intern, bij Waterproef, gelegd worden en daarna in een breder perspectief en op een gestructureerde wijze bekeken worden.

Er is gekozen om het plan van aanpak te spiegelen aan de fysieke fases die te onderscheiden zijn tussen het veld en de rapportage aan HHNK, dit zijn:

1. Bemonstering in het veld.
2. Monster opslag.
3. Monstervoorbereiding.
4. Analyse.
5. Verwerken ruwe data.
6. Rapportage van de verkregen resultaten.

Binnen deze zes fases moet onderscheidt gemaakt worden tussen de oriëntatiefase, onderzoeksfase, breder perspectief (i.e. oriëntatie buiten Waterproef). Deze zes fases zijn fysieke fases die doorlopen worden van monsternamen tot rapportage van de concentraties, deze staan dus haaks op de eerder genoemde procesfases.

De vraag of contaminatie, dan wel vals positieve metingen de betrouwbaarheid van de gerapporteerde dinoterb concentraties heeft beïnvloed, zijn vier mogelijke uitkomsten mogelijk, te weten:

Optie 1 (geen laboratorium probleem)

Dinoterb is aanwezig in het oppervlaktewater.

Procedure¹ is correct uitgevoerd en de analytische metingen² zijn correct.

Optie 2 (contaminatie)

Dinoterb is niet aanwezig in het oppervlaktewater.

Procedure is incorrect uitgevoerd, metingen zijn correct.

Optie 3 (vals positieve metingen)

Dinoterb is niet aanwezig in het oppervlaktewater.

Procedure is correct uitgevoerd, metingen zijn incorrect.

Optie 4 (foutieve metingen)

Dinoterb is niet aanwezig in het oppervlaktewater.

Procedure is incorrect uitgevoerd, metingen zijn incorrect.

1.4 Leeswijzer

Hoofdstuk 2 gaat in op de algemene methodiek hoe gewasbeschermingsmiddelen worden geanalyseerd bij Waterproef: hoe de gevalideerde methode voor de gewasbeschermingsmiddelen op de LC-QQQ afwijkt ten opzichte van de gestelde eisen en aanbevelingen in de relevante ISO- en NEN-normeringen (2.1), wat de focus is van de interne audit en welke conclusies daaruit komen (2.2), welke meettechniek gehanteerd wordt (2.3) en welke eisen aan de validatie gesteld worden (2.4). In hoofdstuk 3 wordt vervolgens ingegaan op specifiek dinoterb, waarbij wat achtergrondinformatie over dinoterb gegeven wordt (3.1), de experimenten, met daarin de 6 verschillende fases verwerkt, worden toegelicht (3.2) en de resultaten beschreven en bediscussieerd worden (3.3). In paragraaf 3.4 is vervolgens aandacht voor het bredere perspectief. In 3.5 worden conclusies getrokken met betrekking tot dinoterb en in 3.6 worden aanbevelingen gedaan.

¹ Met "procedure" wordt bedoeld: alle handelingen vanaf de bemonstering tot de analyse

² Onder analytische metingen wordt de analyse zelf verstaan

2 Gewasbeschermingsmiddelen (GBM) bij Waterproef

2.1 Validatie methode

Er is geen normmethode voor het meten van gewasbeschermingsmiddelen in oppervlaktewater monsters. Waterproef heeft een eigen methode ontwikkeld voor het meten van GBM-componenten in het oppervlaktewater. Deze methode is door Waterproef zelf gevalideerd. Om te onderzoeken hoe valide de huidige meetmethode voor dinoterb is, is een literatuurstudie uitgevoerd. Voor de literatuurstudie is het validatierapport van Waterproef voor de GBM-analyses bestudeerd en vergeleken met de relevante NEN en ISO-normen (zie volgende paragraaf).

Aangezien Waterproef een geaccrediteerd contractlaboratorium is, moet er gewerkt worden volgens de norm NEN-EN-ISO/IEC 17025:2017 (Algemene eisen voor de competentie van test- en kalibratielaboratoria). Er wordt gewerkt volgens NEN-EN-ISO/IEC 17025:2017 en NEN 7777+C1:2022. Waarbij de NEN-EN-ISO/IEC 17025:2017 gaat over de algemene eisen voor de competentie van test en kalibratielaboratoria, en in de NEN 7777+C1:2022 specifiek ingegaan wordt op de prestatiekenmerken van meetmethodes van milieumonsters. Voor de huidige eigen methode van Waterproef is de validatieprocedure vastgelegd in het validatierapport, de hierin vastgestelde prestatiekenmerken zijn uitgezet tegen de eisen en methodes zoals die zijn beschreven in de hierboven genoemde normen. Tabel 1 geeft een samenvatting van de gebruikte en benodigde prestatiekenmerken in de context van de analyse van dinoterb.

Tabel 1 Overzicht van de gebruikte en benodigde prestatiekenmerken in de huidige context (kwantitatieve multi-component methode voor omgevingsmonsters). Dikgedrukt de prestatiekenmerken die altijd uitgevoerd moeten worden in de huidige context, cursief het prestatiekenmerk die in de huidige context van ondergeschikt belang is (Sectie 6.4.5, NEN 7777+C1:2022)

	Prestatiekenmerk	Eis Waterproef	Eis NEN/ISO	Belangrijkste verschil
Algemene prestatiekenmerken	Meetbereik (detectielimieten)	Het meetbereik wordt gelijk gesteld aan de hoogte van de kalibratielijns +10%. Indien hoger dan verdunnen en hermeting	Geeft de mogelijkheid om dit vooraf op te leggen, of experimenteel vast te stellen per component, opvolgende prestatiekenmerken vaststellen aan de hand van de proportionaliteit/lineariteit van de methode	Geen verschil, de kalibratielijns voldoet aan de NEN/ISO eisen.
	Meetonzekerheid (U)	<70% (doel), motivatie ontbreekt. 23-37% (berekend). Bepaald voor elke component op basis van terugvinding.	Experimenteel vastgesteld per component op basis van terugvinding, doelwaarde mag geschat worden op basis van literatuur of marktdata.	Overeenkomstig NEN-norm
Prestatiekenmerken	Aantoonbaarheidsgrens	AG per stof vastgesteld door in 10-voud drie laag	AG per component vastgesteld op basis van herhaalde analyses van de reproduceerbaarheid,	Overeenkomstig NEN-norm

gerelateerd aan spreiding	(kwantificatie-limieten) (AG)	concentratie monster (0,01, 0,02 en 0,04 µg/L) te analyseren op 8 verschillende dagen, $AG = 3 * SR$.	herhaalbaarheid of instrumentele ruis. $AG = 3 * S_{RW}$ & $AG < \frac{1}{3} * L_o$. Hierbij rekening houdend met de drempelwaarde van de methode.	
	Rapportagegrens (RG)	$RG \geq AG$, <0,1 µg/L (doel), 0,003-0,05 µg/L (berekend).	$RG \geq AG$	Overeenkomstig NEN-norm
	Herhaalbaarheid (r)	optioneel, gekozen voor reproduceerbaarheid.	Bepalen voor elke component op basis van analyse van tenminste 8 monsters in duplo op 8 verschillende dagen. Indien mogelijk met verschillende analisten en omstandigheden.	Ontbreekt, maar niet verplicht
	Reproduceerbaarheid (R)	$S_{RW} < 20\%$ (doel), 9-17% (berekend op basis van terugvinding).	Intralaboratorium: ga uit van het herhaalbaarheidsonderzoek, $S_{RW} \leq (L_b - L_o)/6$ OF $S_{RW} \leq (L_o - AG)/6$ OF $S_{RW} \leq S_R/1,6$ Interlaboratorium: alleen van toepassing bij ontwikkeling methode voor gebruik op meerdere locaties	Overeenkomstig NEN-norm
Prestatiekenmerken gerelateerd aan juistheid	Bias (en tussenmonster-spreiding) (d)	Optioneel, gekozen voor terugvinding	$d_{rel} = 1 - Tv$, de eis voor bias kan worden berekend voor elke component aan de hand van de inter- en intralaboratoriumreproduceerbaarheid.	Ontbreekt, maar niet verplicht
	Terugvinding (Tv)	70-120% (doel), 82-96% (berekend). Bepaald voor elke component op basis van analyse van 8 monsters op 8 verschillende dagen. Van elk monster is een duplo gemaakt, waarbij aan één monster een bekende hoeveelheid meetcomponent is toegevoegd.	Bepalen voor elke component op basis van analyse van tenminste 8 monsters op 8 verschillende dagen. Van elk monster wordt een duplo gemaakt, waarbij aan één monster een bekende hoeveelheid meetcomponent wordt toegevoegd.	Overeenkomstig NEN-norm
	Modelafwijking (alineariteit)	Bepaald op basis van analyse van één standaard met afwijkende concentratie en 8 replicaties. Twee	Bepalen voor elke component op basis van analyse van tenminste drie verschillende standaarden op tenminste 8 dagen. Bereken het gemiddelde resultaat en de standaardafwijking, toets of de	<i>Tekortkoming</i> : Er is op één i.p.v. drie standaarden getest.

		afwijkingen gedetecteerd.	modelafwijking significant verschilt van nul.	
	<i>Selectiviteit (per component(groep)) (I)</i>	Geen eis. Gebaseerd op terugvinding.	Selectiviteit wordt enkel bepaald wanneer de invloed van een interferent of matrixcomponent op het meetresultaat niet of onvoldoende afgedekt is door het juistheidsonderzoek (Bias, terugvinding en modelafwijking). Ga hiervoor uit van de data van het terugvindingsonderzoek, voldoet indien $ l_c \leq l_{c, \text{abslim}} - \frac{t_{0,975} s}{\sqrt{n}}$	Voldoet aan de destijds geldende NEN-norm (NTA 8379)
	Geheugeneffect	Bepaald op basis van achtereenvolgende analyse van 8 monsters met zeer lage concentraties, daarna één monster met zeer hoge concentraties en vervolgens één monster identiek aan de eerste 8 monsters. Eis: $G < \frac{1}{3} S_{Rw}$ OF $G < 2s \sqrt{1 + \frac{1}{n}}$	Bepalen op basis van achtereenvolgende analyse van 8 monsters met zeer lage concentraties, daarna één monster met zeer hoge concentraties en vervolgens één monster identiek aan de eerste 8 monsters. Eis: $G < \frac{1}{3} S_{Rw}$ OF $G < 2s \sqrt{1 + \frac{1}{n}}$	Overeenkomstig NEN-norm
Niet-kwantitatief gedefinieerde prestatiekenmerken	Robuustheid (totaal)	Niet vereist	Aanbevolen om te bepalen tijdens de methodiekontwikkeling. Een maat voor robuustheid is de verhouding $\frac{S_{Rw}}{S_R}$ en $\frac{v_{CRw}}{v_{CR}}$	Niet vereist
Niet als zodanig genormeerd	Blanco	<RG	Nvt	
	Terugvinding interne standaard	75-120%	Nvt	
	Terugvinding in controlemonster	85-115%	Nvt	
	Terugvinding in controlemonster	85-115%	Nvt	
Afkortingen: S= standaardafwijking, w= intralaboratorium, L= limiet, o= ondergrens, b= bovengrens, rel= relatief, c= component, abslim= absolute limietwaarde, vc= variatiecoëfficiënt				

Het borgen van de kwaliteit van de resultaten door middel van het validatierapport met daarin aandacht voor de prestatiekenmerken is volgens de destijds geldende eisen (NTA 8379) uitgevoerd. De geconstateerde tekortkoming bij het vaststellen van de modelafwijking, op basis van één in plaats van drie punten is niet dermate ernstig dat dit de dinoterb resultaten onbetrouwbaar maakt.

Omdat gewerkt wordt met een gekalibreerde multi-component chromatografische/massaspectrometrische methode voor de detectie van organische stoffen

in oplossing, moet ook gebruik gemaakt worden van de adviezen in NEN-EN-ISO 21253-1:2019 en NEN-ISO 8466-2:2021. Dit is een geüpdate versie van de in het validatierapport aangehaalde richtlijn (NTA 8379:2014). Deze geüpdate NEN-ISO-norm geeft een aantal adviezen en implementaties, deze zijn samengevat in Tabel 2.

Tabel 2 Overzicht van de adviezen uit NEN-EN-ISO 21253-1:2019 t.o.v. de implementatie bij Waterproef.

Bron	Criterium	Implementatie Waterproef	Implementatie norm	Belangrijkste verschil
NEN-EN-ISO 21253-1:2019	Scheiding en retentietijd (RT)	RT: $\pm 0,15 - 0,30$ min. Aanvullende experimentele data over RT niet opgenomen in validatierapport.	Minimale toelaatbare RT: de tijd om twee kolomvolumes aan loopvloeistof te pompen. RT mag per component maximaal 2,5% variëren binnen één meting. Diagnostische ionen hebben dezelfde RT als hoofdmassa (± 1 sec.).	De NEN kent geen minimumeis voor de RT (Waterproef is strikter), RT-variatie in NEN absoluut i.p.v. relatief vastgelegd.
	MS/MS detectie	Twee precursor-product transities per component, massaresolutie 0,5 amu.	Minstens twee precursor-product transities per component, massaresolutie moet minstens unit (1 amu) resolutie zijn. Er mogen maximaal drie methoden gebruikt worden, positieve ionisatie en negatieve ionisatie gelden als aparte methoden.	Overeenkomstig NEN-norm
	Ionisatie	Moleculair ion als hoofdmassa; maar: $[M+H]^+ -0,1-0,3$ amu & $[M-H]^- -0,2-0,6$ amu. Gezien de selectiviteit van het systeem 0,5 amu vallen deze waardes wel binnen het bereik Diagnostische ionratio's met specifieke grenzen (niet gespecificeerd in validatierapport). Artefacten van gebruikte procedure zijn niet opgenomen in het validatierapport.	Voorkeur voor hoge m/z waarden. Indien mogelijk, kies het moleculaire ion als hoofdmassa. Diagnostische ionen minstens 15% van de basispiek in het spectrum. Indien isotoopclusters gevormd worden, kies dan twee ionen uit elke cluster. Selecteer geen potentiële artefacten ionen.	Hoofdmassa's wijken af van moleculaire ionmassa. Ionratio's, maar de afwijkingen vallen binnen de resolutie van de QQQ. Artefacten onbekend.
	Ionintensiteiten	Specifieke grenzen gesteld aan de ionratio's (niet gespecificeerd in validatierapport). Mondeling medegedeeld: Max. 30% afwijking t.o.v. kalibratie indien relatieve intensiteit 10-100% is.	Max. 30% afwijking t.o.v. kalibratie indien relatieve intensiteit 10-100% is. Anders max. 50% afwijking t.o.v. kalibratie.	overeenkomstig met de NEN-norm, maar niet verwerkt in het validatierapport

		Anders max. 50% afwijking t.o.v. kalibratie.		
NEN-ISO 8466-2:2021	Kalibratie-standaarden	Standaardadditie aan oppervlaktewater van Fort Edam. Vier concentraties per orde van grootte geanalyseerd. Voor elke meetserie wordt een nieuwe kalibratielijne gemaakt. Concentratieberekeningen kwadratisch, waarbij de lage kalibratiestandaarden zwaarder meetellen (1/x) Toevoeging 7 interne standaarden voor verificatie, niet correctie. Elke 15 monsters een controlemonster, welke wordt getoetst aan de gestelde kwaliteitseisen.	Voor het kalibreren van een (nieuwe) methode wordt allereerst de lineariteit van de methode bepaald. Vervolgens wordt voorafgaand aan elke meetserie binnen het lineaire bereik een kalibratielijne bereid, waarbij minstens drie concentraties per orde van grootte worden geanalyseerd. Kalibratie van de meetmethode, totale procedure of via standaardadditie zijn toegestaan, afhankelijk van de matrix. Voor en na de metingen wordt een controlemonster geanalyseerd. Concentratieberekeningen lineair (1/x correctie toegestaan) volgens de formules in het document.	Overeenkomstig NEN-norm

2.2 Focus van de externe audits

Onderdeel van de accreditatie is dat de gehanteerde methodes worden geaudit. Een audit is gericht op het controleren of de methode betrouwbare resultaten oplevert en bestaat voor een LC-QQQ methode uit diverse checks op o.a.:

- De inhoud van het werkvoorschrift.
- De verwijzing naar referentiemethodes.
- De wijze van identificeren van stoffen op basis van de massa (Q1) ratio massa's (Q3) en retentietijden.
- Het gebruik van stoffen of externe interne standaarden.
- De wijze van kwantificeren van stoffen.
- Op het extractierendement.
- De terugvinding van eerstelijnscontrolemonsters.
- De terugvinding van ringonderzoekmonsters.
- De blanco achtergrond.
- Het volgen van kwaliteitskenmerken zoals responsen en drift en het vastleggen ervan in het logboek.

Waarbij het belangrijkste kwaliteitskenmerk de terugvinding bij de eerstelijnscontrolemonsters en ringonderzoeken zijn. De GBM LC-QQQ methode van Waterproef is éénmalig intern geaudit in de onderzoeksperiode 2020-2025. Tijdens deze audit zijn er geen grote tekortkomingen gerapporteerd bij de GBM-componenten. Het audit rapport geeft geen reden om te twijfelen aan de kwaliteit van gerapporteerde GBM-concentraties.

2.3 Meetprincipe LC-QQQ/ GC-QQQ

De gewasbeschermingsmiddelen worden zowel op een GC-QQQ als op een LC-QQQ gemeten. Waarbij over het algemeen de meer vluchtige stoffen met een GC-QQQ worden gemeten en de meer hydrofiele stoffen met de LC-QQQ. Dinoterb wordt op de LC-QQQ gemeten, in het GBM-pakket 2. "LC" staat voor Liquid Chromatography en "GC" voor Gas Chromatography, beide technieken zijn scheidingstechnieken waarmee verschillende stoffen in een monster door middel van een vloeistofstroming (LC) of gasstroming (GC) gescheiden worden door middel van een kolom. Voor de analyse met LC-QQQ wordt gebruikgemaakt van een SCIEX ExionLC UPLC (ultra performance liquid chromatograph) gekoppeld aan een SCIEX 6500+ triple quadrupole (QQQ) MS/MS.

Aan het oppervlaktewatermonster wordt methanol (20% v/v) en mierenzuur (0,1% v/v) toegevoegd, na filtratie (Phenomenex RC (0,45µm) wordt het monster bij -18°C opgeslagen of direct in de LC-QQQ geïnjecteerd. Als loopvloeistoffen worden H₂O + 0,1% mierenzuur en MeOH + 0,1% mierenzuur gebruikt, het scheidingsprogramma is samengevat in Tabel 3. Waterproef maakt gebruik van een massaspectrometer volgens het triple quadrupool (QQQ) ontwerp. Dit werkt met het volgende principe: het effluent van de scheidingskolom gaat de ionisatiemodule van de massaspectrometer in, waarbij de stof wordt verneveld en geïoniseerd (een lading krijgt). Een deeltje met een specifieke massa/ lading verhouding, wordt vervolgens door middel van een elektromagnetisch veld doorgelaten in de eerste quadrupool van de massaspectrometer, alle andere massa/ lading deeltjes worden tegengehouden. Na de eerste quadrupool gaan de specifieke massa/ lading deeltjes een botscel (collisioncell, tweede quadrupool) in, waar inert gas wordt geïntroduceerd. De massa/lading deeltjes botsen hier met het inerte gas, waardoor er stof-specifieke deeltjes afbreken die vervolgens in een tweede massa spectrometer (derde quadrupool) gescheiden worden. Uiteindelijk worden zo ionen met een specifieke massa/ lading gedetecteerd. Detectie van de gehele reactie wordt een (massa-/MRM-)transitie genoemd. Afhankelijk van de stof is dit één of zijn dit meerdere specifieke massa's.

Tabel 3 flowprogramma van de GCM-methode met de LC

Tijd (min)	Flow (mL/min)	A (conc. %)	B (conc. %)
0	0.4	90.0	10.0
2.10	0.4	90.0	10.0
5.00	0.4	60.0	40.0
25.00	0.4	28.0	72.0
27.00	0.4	2.0	98.0
29.00	0.4	2.0	98.0
29.10	0.4	95.0	5.0
29.30	0.4	90.0	10.0
34.00	0.4	90.0	10.0

A= H₂O + 0,1% mierenzuur, B= MeOH + 0,1% mierenzuur

De te kwantificeren stoffen worden op drie specifieke eigenschappen geïdentificeerd; retentietijd, initiële specifieke massa/ lading en de massa/ lading van de afbraakproducten. Bij de meerderheid van de stoffen worden er twee specifieke afbraakproducten gemeten, de ratio hiertussen wordt als unieke identifier gebruikt binnen één meting.

Doordat het elektromagnetisch veld zeer snel kan variëren, maar ook zeer selectief is, is het mogelijk om meerdere stoffen die gelijktijdig uit de kolommen elueren te meten. Deze multicomponent analyses maakt het mogelijk om veel stoffen gelijktijdig in één analyse te meten, waar ook nadelen aan kunnen zitten.

2.3.1 Multicomponent analyse

Multicomponent analyses maken het mogelijk om kosteneffectief veel stoffen te analyseren, de voordelen van deze aanpak zijn:

- de analysesnelheid
- rapportage snelheid
- veelvuldig toegepast in het werkveld
- flexibeler
- lage kosten per stof
- minder apparatuur nodig
- minder mensen nodig
- complexere metingen mogelijk

Er zijn echter ook een aantal nadelen van multicomponent analyses, namelijk:

- Afwijkingen in b.v. retentie of de verhouding in afbraakproducten van individuele stoffen worden op basis van de data analyse pakketten gecorrigeerd, dit maakt de methode gevoelig voor software optimalisaties,
- Of anders gezegd, de focus op veel stoffen levert een verminderde aandacht voor de individuele stoffen op
- Niet mogelijk om voor alle componenten de ideale omstandigheden te creëren.

In essentie is het een kosten-baten afweging, waarbij stringente afspraken gemaakt moeten worden over aan welke kwaliteitseisen de analyses van individuele stoffen moeten voldoen. Deze afspraken moeten worden gemaakt tussen de opdrachtgever en de opdrachtnemer, waarbij beide partijen zich bewust moeten zijn van deze voor- en nadelen. Zo is het mogelijk dat rapportage grenzen hoger uitvallen dan in het verleden, zoals bij dinoterb (Deltares rapport “Bronnenonderzoek dinoterb”, Deltares rapport nr 11210817, 2024).

2.3.2 Analyse GBM-metingen

Een GBM-analyse bij Waterproef bestaat uit minimaal een kalibratielijns van 9 verschillende kalibratiestandaarden. De kalibratiemonsters (Kal 0 tot kal 9) worden bereid met oppervlaktewater uit fort Edam, om het matrix verschil tussen de kalibratiestandaarden en de monsters zo klein mogelijk te maken. Dit oppervlaktewater bevat vrijwel geen GBM-stoffen, het fortwater zelf is Kalibratiestandaard 0 (Kal 0). De negen punt kalibratielijns loopt kwadratisch³ en heeft een meetbereik tot 0,5µg/l. Waarbij de Kal 6 als controle standaard wordt gebruikt, waarvan de terugvinding wordt bijgehouden en getoetst aan de gestelde criteria.

Aan alle monsters worden 7, met deuterium verzwaarde GBM met een concentratie van 0,2µg/l, toegevoegd en geanalyseerd (overgenomen van het validatierapport), dit worden de interne standaarden genoemd. In Tabel 4 is een overzicht weergegeven van de toegevoegde interne standaarden.

³ Voor uitleg over een kwadratische kalibratielijns zie <https://nl.wikipedia.org/wiki/Kalibratielijns>

Tabel 4 interne standaarden toegevoegd

Interne standaard	Concentratie (µg/l)
Fluopyram-(ring-d4)	0,20
Metribuzin-d3	0,20
Difenconazool-d3	0,20
Thiamethoxam-d3	0,26
Acetamiprid-d3	0,20
Linuron-d3	0,21
MCPA-d3	0,20

Voor de eerstelijnscontrole wordt er ca. 0,2µg/l van de interne standaarden toegevoegd aan een bestaand willekeurig uit de meetserie geselecteerd oppervlaktewatermonster. Zowel het oorspronkelijke monster als het monster met additie van interne standaarden wordt geanalyseerd, en gecorrigeerd voor de concentratie zonder additie. Deze resultaten worden bijgehouden in een controlekaart en getoetst aan de gestelde criteria (b.v. liggen beide punten op de ijklijn met een volgens de ijklijn vastgesteld verschil van 0,2µg/l). Daarnaast neemt Waterproef deel aan ringonderzoeken, waarbij de gerapporteerde concentraties, in onbekende monsters, vergeleken en getoetst worden met andere laboratoria.

2.4 Gestelde kwaliteitseisen GBM stoffen

In het validatierapport van Waterproef zijn de door de opdrachtgever gestelde kwaliteitseisen aan de analysemethode opgenomen. Bij de validatie van de LC-QQQ methode in augustus 2020 zijn deze gestelde eisen getoetst, en per stof vastgesteld. De GBM-analyses in het oppervlaktewater moeten voldoen aan de volgende eisen:

- Rapportage grens <0.1µg/l.
- Standaarddeviatie reproduceerbaarheid <20%.
- Terugvinding tussen de 70% en 120%.
- Meetonzekerheid <70%.
- Blanco< rapportagegrens.
- Geheugeneffect afwezig of lager dan de rapportagegrens.
- Interne standaard recovery tussen de 75% en 120%.
- Terugvinding van checkstandaard (drift) tussen de 85% en 115%.

Door waterproef is in augustus 2020 vastgesteld dat alle GBM-stoffen in pakket 2 voldeden aan de hierboven gestelde kwaliteitseisen. Dinoterb wordt in dit pakket gemeten en voldeed dus aan de gestelde eisen.

3 Dinoterb

In 2024 werd in ongeveer 7-10 % van alle oppervlaktewatermonsters uit het beheersgebied van HHNK de rapportage grens van dinoterb overschreden (Deltares rapport 11210817_002_0004). De verhoogde dinoterb concentratie wordt incidenteel gemeten, indien er dus sprake is van contaminatie is de (mogelijke) contaminatiebron incidenteel aanwezig en niet structureel. Een contaminatiebron die incidenteel aanwezig is, en niet structureel, geeft experimenteel een uitdaging (hit or miss). Deze uitdaging hebben we proberen te ondervangen door alles in tienvoud te behandelen. Door dit te doen is de kans dat een incidentele dinoterb bron ook daadwerkelijk tot een verhoogde dinoterb concentratie leidt aanzienlijk toegenomen, maar het is en blijft onmogelijk om een incidentele contaminatie bron volledig uit te sluiten. Het is dus ook mogelijk dat op basis van dit onderzoek niet kan worden vastgesteld of een van de hierboven genoemde opties correct is.

3.1 Dinoterb

3.1.1 Geschiedenis en eigenschappen

Dinoterb is in Nederland als herbicide toegepast vanaf 1985, verboden in 1998 en na een uitfaseringsperiode tot in 1999 toegepast. Dinoterb werd gebruikt om onkruid te bestrijden, vooral in de gewassenteelt. Al zou dinoterb (incidenteel) nog als polymerisatie inhibitor gebruikt worden. Dinoterb is een stof die relatief slecht oplosbaar is in water (maximale oplosbaarheid van 4.5 mg/l), vluchtig (met een kookpunt van 304°C), en redelijk goed bindt aan bodemdeeltjes of zwevend stof ($\log K_{ow}$ 3.64). In het oppervlaktewater, waar vaak zuurstof aanwezig is, kan de stof relatief snel afbreken, ditzelfde gaat op voor bodems waarin zuurstof aanwezig is. In de literatuur wordt er gesproken over halfwaardetijden van tientallen dagen. Meer informatie is te vinden in het Deltares rapport “Bronnenonderzoek dinoterb”, Deltares rapport nr 11210817, 2024⁴.

3.2 Methoden Dinoterb

Op basis van de validatie- en kwaliteitsborgingsdocumenten zoals zijn vastgelegd door Waterproef (zie paragraaf 2.1) is er geen aanleiding om te twijfelen aan de gerapporteerde dinoterb concentraties zoals gemeten met de door Waterproef ontwikkelde eigen LC-QQQ methode. Het is echter niet uit te sluiten dat contaminatie, of vals positieve metingen toch invloed hebben op de gerapporteerde dinoterb concentratie.

Om hier experimenteel meer inzicht in te verkrijgen zijn een meerdere experimenten uitgevoerd gebruik makend van de inzichten uit de literatuur om meer duiding te kunnen geven aan de resultaten. Hierbij is zoveel mogelijk gebruik gemaakt van de bij Waterproef aanwezige voorbereidingstappen, reagentia, analyseapparatuur (de LC-QQQ) en personeel. De 6 genoemde fases in paragraaf 1.3.1 zijn verwerkt in de uitgevoerde experimenten, maar zullen niet als individuele fases in het rapport verder behandeld worden. Met de uitgevoerde experimenten is onderzocht of de volgende factoren van invloed zijn op de detectie van dinoterb:

- De blanco's.
- Het injectievolume.
- De ionisatie.
- De gebruikte materialen.
- De gebruikte massatransities voor dinoterb.

⁴ Zie https://cuatro.sim-cdn.nl/hhnk/uploads/bronnenonderzoek_dinoterb.pdf

Hiervoor zijn specifieke experimenten bedacht en uitgevoerd en deze worden hieronder per onderzochte factor toegelicht. De onderzochte factoren zijn geen onderdeel van het validatie rapport en daarmee geen onderdeel voor de voor accreditatie voorgeschreven validatie. Deze experimenten verdiepen het inzicht in de GBM-methode en geven een stapsgewijze aanpak in de mogelijke bronnen van contaminatie. De experimenten zijn bedoeld ter ondersteuning van de interne kwaliteitscontrole van Waterproef.

3.2.1 Literatuurstudie

De opgestuurde achtergrondinformatie is vergeleken met de geldende (inter)nationale normen en richtlijnen van NEN, CEN en/of ISO (zie paragraaf 2.1). Voorts is de methodeimplementatie vergeleken met methodeomschrijvingen van fabrikanten van chromatografieapparatuur, indien beschikbaar. Ook is gesproken met Het Waterlaboratorium in Haarlem over de uitvoer van hun detectiemethode voor dinoterb.

3.2.2 De blanco's

Om uit te sluiten dat dinoterb voorkomt in de gebruikte blanco's en de loopvloeistof is het volgende experiment uitgevoerd. Er zijn met de huidige analysemethode technische triplo's van blanco watermonsters geanalyseerd, waarbij één van de monsters tienmaal is gefiltreerd (ter check van de opwerkprocedure). Er wordt 10x gefiltreerd, om de kans zo groot mogelijk te maken om een mogelijke incidentele bron van contaminatie via filtreren op te sporen. Er zijn verschillende "blanco" monsters in drievoud geanalyseerd;

- Ultrapuur water genomen bij Waterproef (MQ WP)
- Procedure blanco (kraanwater, methode blanco)
- Oppervlaktewater Fort Edam, (Fort WP)
- Oppervlaktewater Kalibratie 0 locatie (Kal 0)
- Deltares gedemineraliseerd water (demi 1 en 2)
- Deltares ultrapuur water (MQ 1 en 2)

De door Deltares aangeleverde ultrapuur en demiwater monsters zijn afkomstig van twee verschillende locaties, Utrecht en Delft. Het ultrapure water voor de loopvloeistof is ook door Deltares aangeleverd. Alle blanco's zijn gelijktijdig voorbereid, echter zijn de blanco's aangeleverd door Deltares voorbereid door een andere analist in glazen maatkolven (50 mL) en de blanco's aangeleverd door Waterproef in glazen puntbuizen (15 mL).

De concentraties van de blanco's zijn ook indicatief bepaald aan de hand van een eenpuntskalibratie van de controlemonster replicaties uit dezelfde meetserie (zie injectievolume), met een ijklijn die door nul geforceerd wordt.

Alle blanco's betreffen laboratorium blanco's (met en zonder opwerken), veld contaminatie is niet gecontroleerd.

3.2.3 Injectievolume

Om uit te sluiten dat het gebruikte injectievolume ruis introduceert door een te grote verstoring van de stroming van loopvloeistof is het volgende experiment uitgevoerd. Er is met de huidige analysemethode meermaals in tienvoud een dinoterb controlemonster gemeten. Bij elke meetserie is het injectievolume geleidelijk verhoogd: 1, 2, 5, 10, 20 en 50 µL injecties. Bij Waterproef is het standaard injectievolume 50 µL.

3.2.4 Ionisatie

Om uit te sluiten dat het veelvuldig wisselen van polariteit in de ionisator van de massaspectrometer ruis introduceert is het volgende experiment uitgevoerd. Er is met de huidige analysemethode een in drievoud voorbereide kalibratielijn gemeten. Vervolgens is dit

herhaald met een aangepaste methode waarin enkel negatief-geïoniseerde componenten met de massaspectrometer worden gedetecteerd

3.2.5 Materialen

Om uit te sluiten dat de gebruikte materialen besmet zijn met dinoterb is het volgende experiment uitgevoerd. Er zijn meerdere blanco's voorbereid, in verschillende monstervaatjes, met verschillende voorbehandelingen en met verschillende herkomst. Deze test dekt alle in het laboratorium en in de in het veld gebruikte materialen af, er zijn geen veldblanco's getest.

Daarnaast zijn enkele van deze monsters op dezelfde manier voorbereid, maar met toevoeging van dinoterb (~300ng/L) (Tabel 5). Aanvullend hierop zijn gefiltreerde en ongefiltreerde blanco's voorbehandeld door ze achtereenvolgens door 15 verschillende onbehandelde glazen puntbuizen, 15 uitgestookte (500°C) glazen puntbuizen, of 15 met methanol (MeOH) gespoelde glazen puntbuizen of bemonsteringsflesjes te spoelen. Deze blanco's en controlemonsters zijn met de huidige analysemethode geanalyseerd

Tabel 5 Overzicht van de gebruikte materialen

	Glazen puntbuizen (hergebruik)	PP-plastic buizen (enkel gebruik)	Glazen monstervaatjes (enkel gebruik)	Maatkolf (hergebruik)
Drinkwater (- filtratie, - MeOH)	XY	XY	XY	XY
Drinkwater (- MeOH)	XY	XY	XY	XY
Blanco (- filtratie)	XY	XY	XY	XY
Blanco	XY	XY	XY	XY
Blanco (10x filtratie)	X	X	X	X
Blanco (10x filtratie, nylon)	X	X	X	X
Spoelen door 15 buizen	X ^a		X	
NB: met X is aangegeven of het monster als blanco is voorbereid. Met Y is aangegeven of er dinoterb ($\pm 0,3 \mu\text{g/L}$) is toegevoegd aan het monster tijdens de voorbereiding. a: zowel onbehandelde, als uitgestookte, als gespoelde (MeOH) buizen, ieder als individuele set van 15.				

3.2.6 Massatransities

Om uit te sluiten dat de gekozen massatransities (Q1→ Q3) ruis introduceren in de metingen is het volgende experiment uitgevoerd. De monsters die voor het voorgaande experiment zijn voorbereid (Tabel 5) zijn ook geanalyseerd met een methode waarin de MS/MS detectieparameters voor dinoterb (transitie 1(Q1→Q3: 238,9->206,8 (m/z), transitie 2(Q1→: 238,9-> 176,0 (m/z)) zijn aangepast naar die van Application Note 500 van PerkinElmer (transitie 1(Q1→ Q3: 239,1->206,5 (m/z), transitie 2 (Q1→Q3: 239,1-> 175,7 (m/z)). Alle overige methodeparameters zijn onveranderd. Vervolgens zijn de dinoterb controlemonsters (Tabel 1, enkel Y) nogmaals gemeten met de MS/MS welke was ingesteld in scan-modus.

3.3 Resultaten en discussie Dinoterb

Om te onderzoeken hoe robuust de huidige meetmethode voor dinoterb is, is een literatuurstudie uitgevoerd. Aan de hand hiervan, en om uit te sluiten dat de gedetecteerde dinoterb ergens in het proces als contaminatie wordt geïntroduceerd, of vals positieve waarden zijn gerapporteerd, zijn een aantal experimenten uitgevoerd. Hierna volgt een stapsgewijze beschrijving van de resultaten: eerst die van de literatuurstudie en vervolgens de experimentele resultaten in dezelfde volgorde als voor de methodeomschrijving.

3.3.1 Literatuurstudie Dinoterb

Er is geen geldende normmethode voor detectie van GBM-componenten en dus ook niet voor dinoterb in (oppervlakte)water. Er is echter wel een methode beschikbaar voor de detectie van pesticiden, waaronder dinoterb, in de matrix 'voeding': CEN/TR 15641:2007. Vanwege het verschil in matrix (voeding versus water) kunnen de monstervoorbehandeling en de daaraan gerelateerde stappen niet worden vergeleken met de methode van Waterproef. De detectie van dinoterb is echter grotendeels gelijk, door middel van LC-QQQ met negatieve ESI. Hieruit blijkt dat detectie van dinoterb met LC-QQQ mogelijk is door middel van negatieve ESI en dat voornamelijk het [M-H]⁻ adduct gevormd wordt met de gebruikte loopvloeistoffen. Het wordt aangeraden om de volgende massatransities te gebruiken: 239,1→207,0 en 239,1→176,0. De overige gevonden massatransities zijn samengevat in Tabel 6. Hierbij moet wel worden opgemerkt dat de resolutie van de QQQ van Waterproef ±0,5 amu is, wat voldoet aan de gestelde eis in NEN-ISO 21253-1:2019

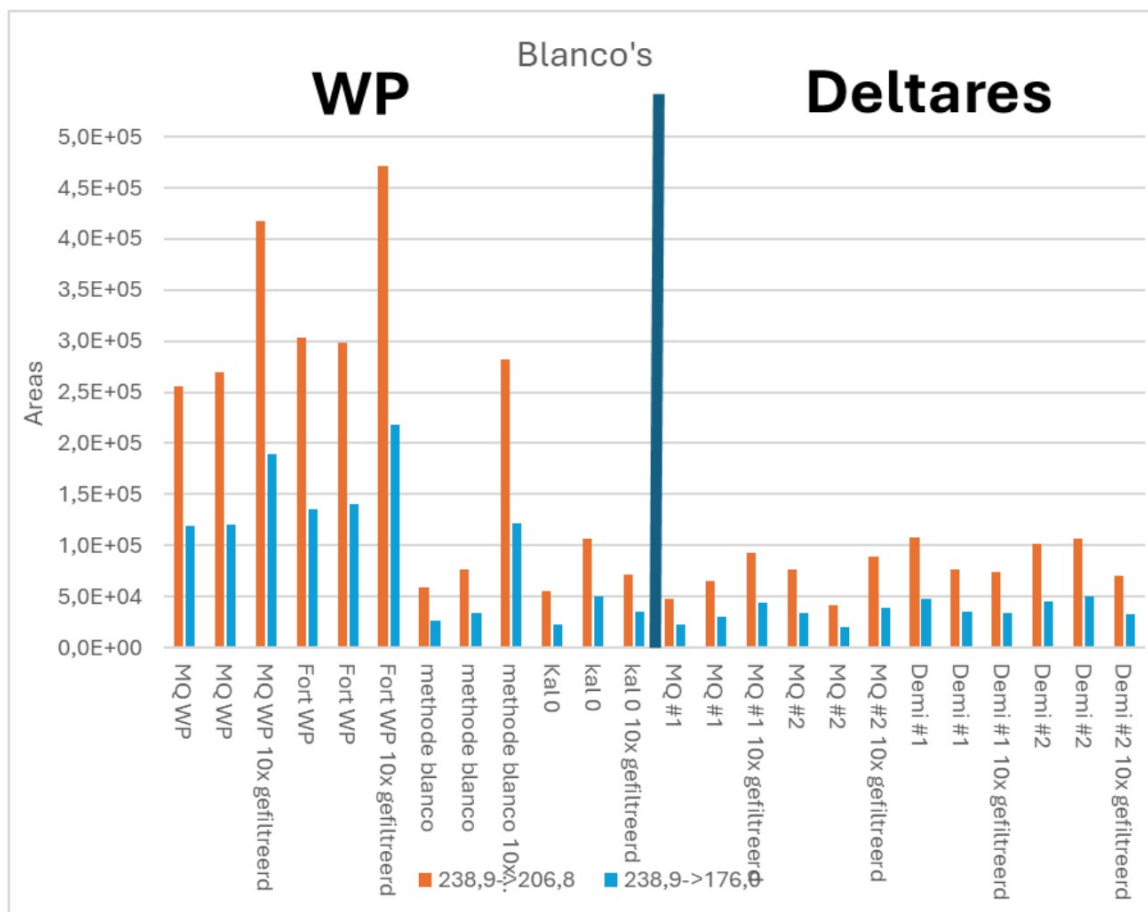
Tabel 6 Overzicht van de gebruikte massatransities per methode

	Q1 (hoofdmassa)	Q3 ¹ (transitie 1)	Q3 ² (transitie 2)
CEN/TR 15641:2007	239,1	207,0	176,0
PerkinElmer AN 500 (PE)	239,1	206,5	175,7
Shimadzu	239,0673	Onbekend	Onbekend
Scheiner et al. (2024)	239,0675	207,0411	179,0714
Waterproef	238,9	206,8	176,0

Zowel de Q1 als de Q3 massa's bij Waterproef wijken af ten opzichte van de literatuurwaarden. Deze afwijkingen vallen echter allemaal binnen de resolutie van de QQQ van Waterproef. Eventuele beïnvloeding van de afwijkende massatransities worden nader beschouwt in paragraaf 3.3.6.

3.3.2 Blanco's

Om uit te sluiten dat dinoterb voorkomt in de gebruikte blanco's, zijn er meerdere blanco's voorbereid en geanalyseerd. De resultaten van dit experiment zijn samengevat in Figuur 1.



Figuur 1 . Overzicht van de gerapporteerde oppervlaktes van de geanalyseerd blanco's, per transitiepad (Q1→Q3). WP= Waterproef, MQ = miliQ-water, Fort = oppervlaktewater afkomstig van fort Edam, demi = is gedemineraliseerd water. De blanco's aangeleverd door Waterproef staan aan de linkerkant, aangeleverd door Deltares aan de rechterkant, alle metingen zijn bij Waterproef uitgevoerd, alleen de materialen zijn afkomstig van Deltares

De gevonden piekoppervlakten van de verschillende blanco monsters aangeleverd door Waterproef zijn significant hoger (minimaal een factor 2) dan de verschillende blanco monsters die zijn aangeleverd door Deltares met gemiddeld $1,78 \times 10^5$ area (Waterproef) ten opzichte van gemiddeld $7,8 \times 10^4$ area (Deltares) voor de transitie 238,9->206,8 (tr1) en gemiddeld $8,1 \times 10^4$ area (Waterproef) ten opzichte van $3,6 \times 10^4$ area (Deltares) voor de transitie 238,9->176,0 (tr2). Vooral het grote verschil tussen de MQ WP en de Fort WP piekoppervlaktes ten opzichte van de overige blanco's valt op, deze monsters waren in puntbuizen opgewerkt de overige monsters waren in rondbodempkolven opgewerkt. Mogelijk heeft dit een verhogend effect gehad op het piekoppervlakte.

Filtratie resulteerde in grotere piekoppervlakten voor de monsters MQ WP (gem. $1,6 \times 10^5$ (tr1), $7,0 \times 10^4$ (tr2)), Fort WP (gem. $1,7 \times 10^5$ (tr1), $8,0 \times 10^4$ (tr2)), methode blanco (gem. $2,1 \times 10^5$ (tr1), $9,2 \times 10^4$ (tr2)), MQ #1 (gem. $3,6 \times 10^4$ (tr1), 17×10^4 (tr2)) en MQ #2 (gem. $3,0 \times 10^4$ (tr1), $1,2 \times 10^4$ (tr2)).

Filtratie resulteerde in kleinere piekoppervlakten voor de monsters kal 0 (gem. $-1,0 \times 10^4$ (tr1), $-1,3 \times 10^3$ (tr2)), demi #1 (gem. $-1,8 \times 10^4$ (tr1), $-7,1 \times 10^3$ (tr2)) en demi #2 (gem. $-3,4 \times 10^5$ (tr1), $-1,5 \times 10^5$ (tr2)).

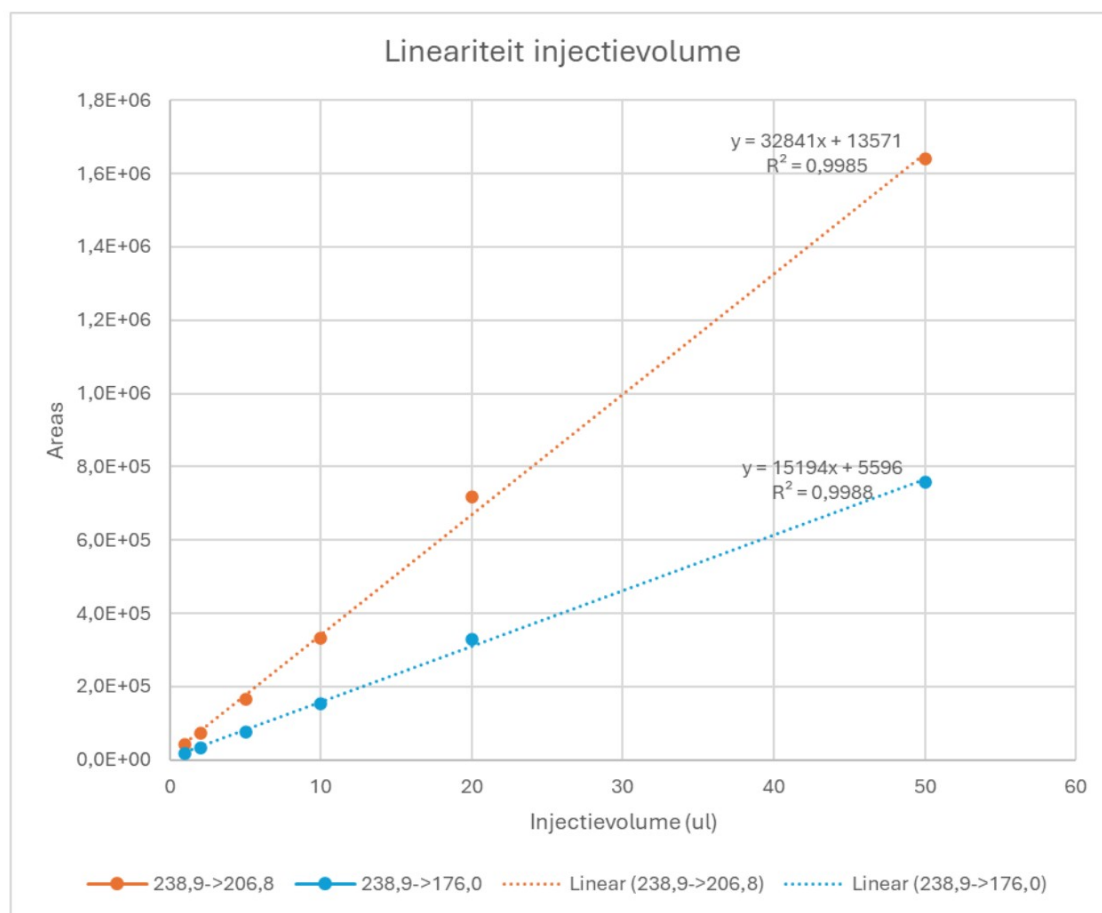
De verhoogde piekoppervlaktes door filtratie zijn mogelijk indicatief voor contaminatie in de gebruikte filters. Dat dit niet consistent is, kan komen doordat deze contaminatie alleen incidenteel in de filter aanwezig is. In slechts 7-10% van de metingen wordt dinoterb boven de rapportage grens gerapporteerd.

De concentraties van de blanco's (indicatief) aangeleverd door Waterproef zijn 15,3-129,3 ng/L, waarvan bij 7 van de 12 blanco's de concentratie boven de rapportagegrens van 30 ng/L uitkomt. De concentraties van de blanco's (indicatief) aangeleverd door Deltares zijn 11,3-29,8 ng/L, waarbij geen concentraties van boven de rapportagegrens van 30 ng/L voorkomen.

Conclusie: Uit de resultaten kan niet geconcludeerd worden dat de blanco's van Deltares schoner zijn en/ of altijd onder de rapportagegrens uit komen. Wel toont deze test aan dat contaminatie in de blanco's een oorzaak kunnen zijn voor vals positieve resultaten.

3.3.3 Injectievolumen

Om uit te sluiten dat het gebruikte injectievolumen ruis veroorzaakt, zijn controlemonsters in replicaties met meerdere injectievolumes geanalyseerd. De resultaten hiervan zijn samengevat in Figuur 2.

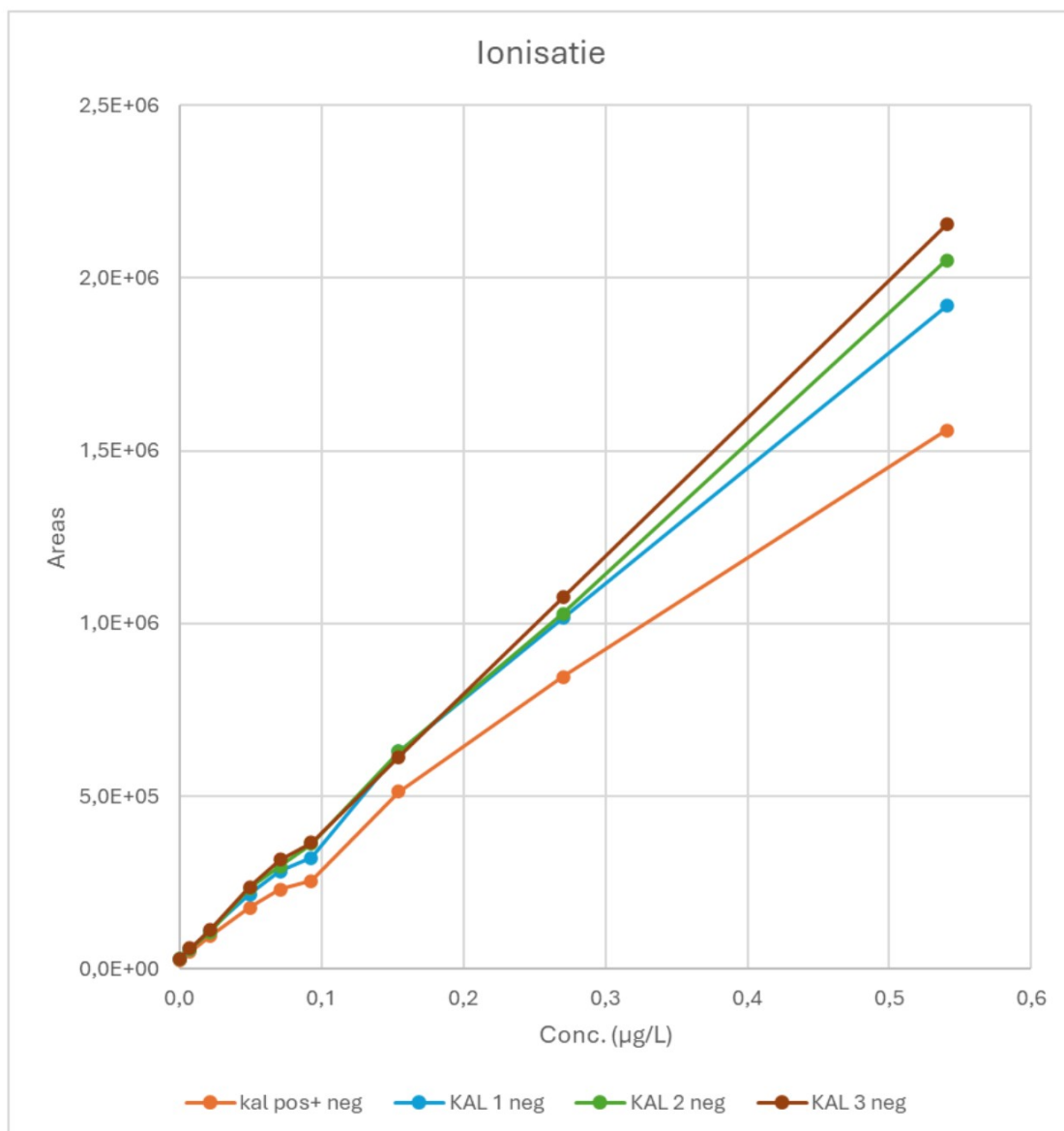


Figuur 2 Overzicht van de bepaalde piekoppervlakten, per transitie, van het controlemonster met verschillende injectievolumes. Het lineaire verband met de formule is per transitie aangegeven in de figuur.

Conclusie: De gevonden gemiddelde piekoppervlakten van het controlemonster hebben een statistisch significante ($R^2 \geq 0,95$) lineaire relatie. Het injectievolumen heeft daarmee geen aantoonbare invloed op de ruis in de dinoterb bepaling.

3.3.4 Ionisatie

Om uit te sluiten dat het wisselen van ionisatiepolariteit tijdens de analyse ruis veroorzaakt, zijn kalibratielijnen met ionisatiepolariteitswisseling en zonder ionisatiepolariteitswisseling geanalyseerd. De resultaten zijn samengevat in Figuur 3.



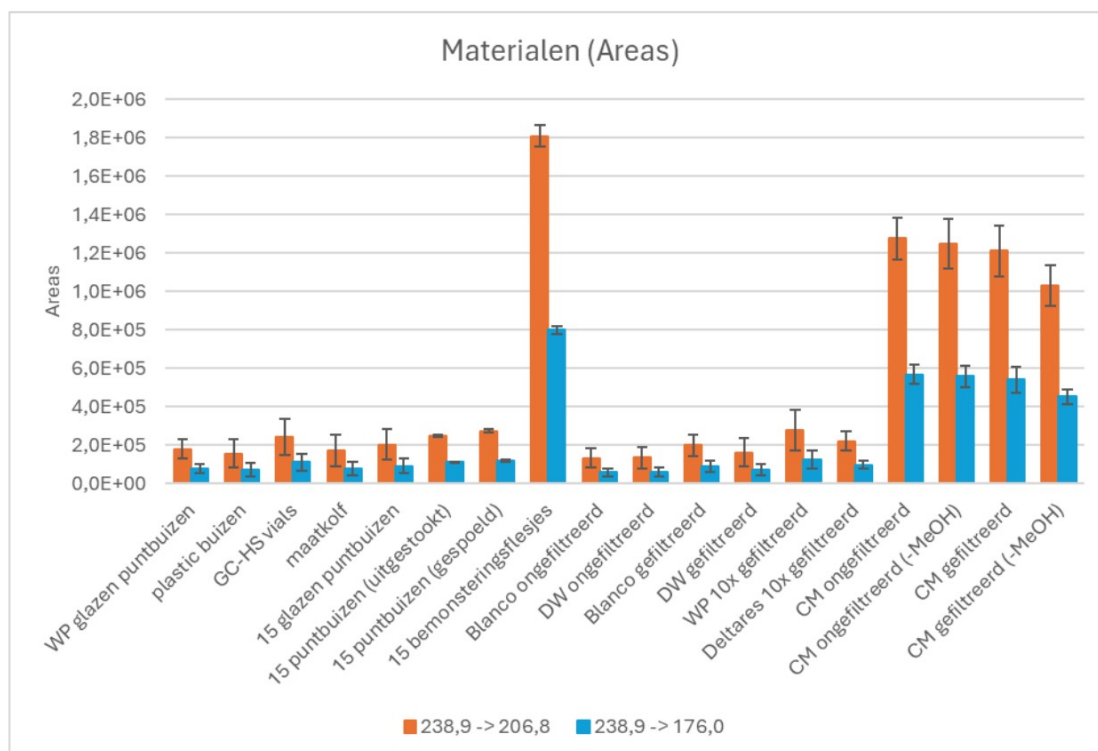
Figuur 3 Overzicht van de respons (in totale piekoppervlakten) van de ijklijnen geanalyseerd met (pos+ neg) en zonder (neg) ionisatiepolariteitswisseling in het analyseprogramma.

Bij analyse zonder ionisatiepolariteitswisseling zijn de gevonden piekoppervlakten voor de kalibratielijnen gemiddeld 20% verhoogd t.o.v. analyse met ionisatiepolariteitswisseling. Daarnaast is er een toename in de signal-to-noise ratio (S/N) van gemiddeld 120 naar 220. Dit duidt op verbeterde detectie van dinoterb met minder achtergrondruis, wanneer er niet tijdens het analyseprogramma wordt gewisseld van ionisatiepolariteit. De hoeveelheid stoffen die tijdens deze analyses gemeten worden is teruggebracht, waardoor er frequenter de specifieke massa's van dinoterb worden gemeten. Dit resulteert in een betere detectie, maar deze aanpak heeft wel als duidelijk nadeel dat er minder stoffen gelijktijdig gemeten kunnen worden. Dit heeft dus als consequentie dat er meer analyses uitgevoerd moeten worden, indien dezelfde componenten gemeten moeten worden.

Conclusie: Het hanteren van een scan mode zonder ionisatiepolariteitswisseling verhoogd de gevoeligheid voor het meten van dinoterb door de betere S/N ratio. Op basis van dit resultaat kan geen uitspraak worden gedaan of het wenselijk is om alle positieve-, of negatieve-ionen, in één analysemethode te clusteren (dit vereist ook minimaal één extra run).

3.3.5 Materialen

Om uit te sluiten dat de in het veld en laboratorium gebruikte materialen voor contaminatie van dinoterb zorgen, zijn verschillende blanco's en één controlemonsters op verschillende manieren in contact geweest met verschillende materialen die worden gebruikt bij de bemonstering, opwerkingen en analyse van dinoterb. Deze monsters zijn vervolgens geanalyseerd. De resultaten hiervan zijn samengevat in Figuur 4.



Figuur 4 Overzicht van de gedetecteerde piekoppervlakten van de blanco's en controles voorbereid met verschillende materialen, per transitie.

In Figuur 4 is één duidelijke uitschieter zichtbaar, waarbij de blanco door 15 bemonsteringsflesjes is gespoeld, met een gemiddelde piekoppervlakte van $1,8 \cdot 10^6$ (tr1) en $8,0 \cdot 10^5$ (tr2). Dit is meer dan de gemiddelde piekoppervlakten voor de controlemonsters: $1,2 \cdot 10^6$ (tr1) en $5,3 \cdot 10^5$ (tr2). Voor alle overige blanco's worden gemiddelde piekoppervlakten van $2,0 \cdot 10^5$ (tr1) en $8,9 \cdot 10^4$ (tr2) gevonden, dit is hoger dan de gemiddelde piekoppervlaktes zoals gemeten bij het "blanco"-experiment.

De laagste piekoppervlakten zijn gevonden voor de 'blanco ongefiltreerd', met gemiddeld $1,3 \cdot 10^5$ (tr1) en $5,8 \cdot 10^4$ (tr2). Qua materialen zijn de laagste piekoppervlakten gevonden voor de blanco's voorbereid in de plastic buizen: $1,6 \cdot 10^5$ (tr1) en $7,1 \cdot 10^4$ (tr2).

De piekoppervlaktes van de controle monsters kunnen vervolgens gebruikt worden om een indicatieve concentratie in het monster met de laagste piekoppervlaktes (de plasticbuizen) te berekenen ($1,6 \cdot 10^5 / 1,2 \cdot 10^6 \cdot 300$ (ng/l) = 40ng/l). De indicatief berekende concentratie in het laagste monster is dus boven de rapportage grens, dit resultaat gaat dus voor alle blanco monsters op.

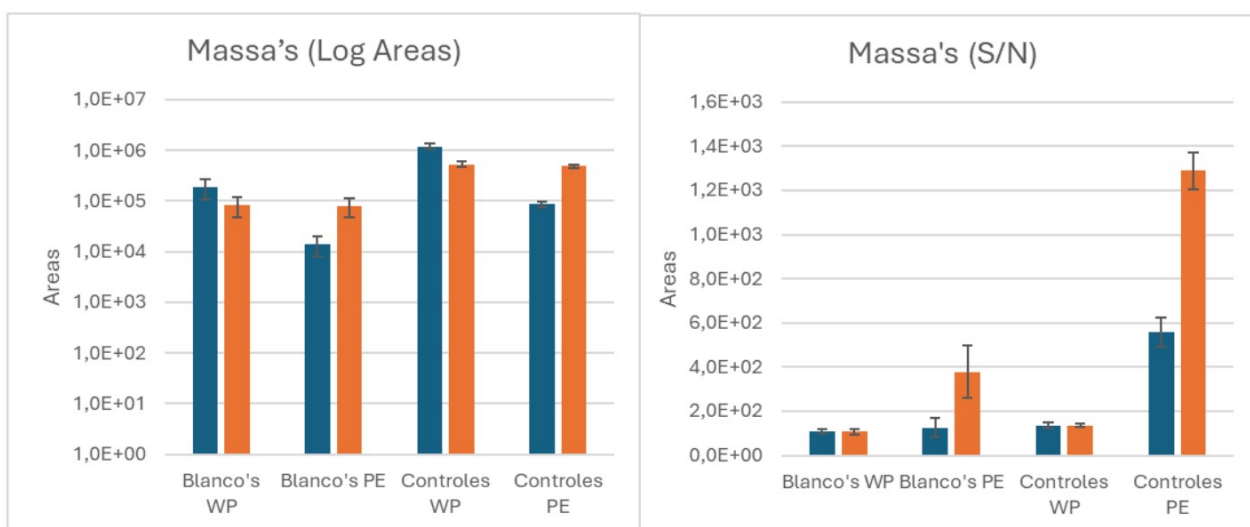
In tegenstelling tot bij het experiment met de blanco monsters is er geen groot verschil zichtbaar tussen de puntbuizen en de rondbodembollen. Hiervoor is geen verklaring. Het grote verschil tussen de Deltares en Waterproef blanco's zoals zichtbaar in de "blanco" experimenten is eveneens niet zichtbaar in deze data, ook hiervoor is geen verklaring.

De uitgestookte puntbuizen (500°C) en de met methanol gespoelde puntbuizen laten geen sterke reductie zien in de tr1 en tr2 oppervlaktes, terwijl de chemische en fysische eigenschappen van dinoterb enige contaminatie van dinoterb zou moeten uitsluiten.

Conclusie: Het materialen experiment laat duidelijk een verhoogd piekoppervlak zien voor de gebruikte monsterflessen. Daarnaast lijken de resultaten van het materialen experiment niet overeenkomstig met de resultaten van het “blanco experiment”. De indicatieve concentratie op basis van de piekoppervlaktes van de blanco monsters zijn alle boven de rapportage grens van 30ng/l. Overigens kan de bron zowel contaminatie met dinoterb zijn als een vals positieve meting.

3.3.6 Massatransities

Zoals in paragraaf 3.3.1 is weergegeven zijn er enkele variaties in het meetprotocol voor het meten van de exacte massatransitie. Om uit te sluiten dat de gebruikte instellingen van de massaspectrometer ruis veroorzaken tijdens de metingen, zijn blanco's en controlemonsters gemeten met een andere methode met aangepaste massatransities (zoals opgegeven door Perkin Elmer (Tabel 6)). De resultaten hiervan zijn samengevat in Figuur 5.



Figuur 5. Overzicht van de gemeten piekoppervlakten (links) en signal tot noise (S/N) ratios (rechts) van de geanalyseerde blanco's en monsters met de huidige methode (WP) en de aangepaste massatransities (PE). In donker blauw transitie 1: 238,9->206,8 (WP) of 239,1->206,5 (PE) en in lichtblauw transitie 2: 238,9->176,0 (WP) of 239,1->175,7 (PE).

Het verschil in piekoppervlak tussen de blanco en het controle monster is nagenoeg gelijk voor beide methoden. Het piekoppervlak bij de PE-instellingen is zowel bij de blanco's als bij het controle monster een factor 10 lager dan bij WP. De aangepaste massatransities (PE) laten een groot verschil zien in de S/N-ratio:

- PE: gem. 140 (blanco, tr1) t.o.v. 560 (controle, tr1) en 410 (blanco, t2) t.o.v. 1290 (controle, tr2).
- Waterproef (huidige methode): gem. 110 (blanco, tr1) t.o.v. 140 (controle, tr1) en 110 (controle, tr1) t.o.v. 140 (controle, tr2).

Conclusie: De verhouding tussen de blanco en het controle monster geeft voor beide methoden eenzelfde factor, maar met de PE-massatransities is de signaal-ruis-ratio veel beter. Een hogere S/N-ratio geeft aan dat de selectiviteit van dinoterb sterk verbeterd ten opzichte van de gekozen massa transitie door Waterproef. Dit kan ondanks een lager piekoppervlak een positief effect hebben op de rapportage grens en de robuustheid van de

3.4 Breder perspectief

Binnen het plan van aanpak was er aandacht voor het plaatsen van onze bevindingen in een breder perspectief. De doelstelling van deze fase was om door middel van interviews te achterhalen hoe dinoterb in andere laboratoria geanalyseerd worden. De focus daarbij lag op het constateren van afwijkingen in het proces, kwaliteitscontroles, analyseprotocol ten opzichte van de gangbare praktijk bij Waterproef

In dit kader is gesproken met Het Waterlaboratorium (HWL, Haarlem) over hoe de methode voor detectie van dinoterb daar wordt uitgevoerd. Hiervoor hebben ze een eigen methode ontwikkeld met de LC-QQQ. In deze methode, met slechts een beperkt aantal (4) componenten hebben ze een zeer strikte controle op de gebruikte materialen. In het verleden heeft men bij HWL vastgesteld dat glaswerk en overige materialen gecontamineerd kunnen zijn met dinoterb of een sterk gelijkende stof. Zo wordt het glaswerk nu altijd op 500°C uitgestookt en is er stringent gecontroleerd op mogelijke (incidentele) contaminatie. Dit is hier mogelijk omdat het aantal monsters naar verhouding beperkt is.

Naast HWL is er contact gelegd met meerdere laboratoria, deze laboratoria besteedde de dinoterb analyses uit en hadden zelf geen gevalideerde methode (meer) voor het bepalen van dinoterb in het oppervlaktewater. Er is enige inspanning ondernomen om contact te leggen met deze commerciële laboratoria, maar dit heeft niet tot een gesprek geleid.

3.5 Conclusies met betrekking tot dinoterb

Aan de hand van de uitgevoerde literatuurstudie en de resultaten van de verschillende experimenten kan niet uitgesloten worden dat verhoogde gerapporteerde dinoterb concentraties komen door contaminatie, of vals positieve metingen. De uitgevoerde experimenten laten duidelijk zien dat in monsterflessen, filters, puntbuizen, uitgestookte puntbuizen, met methanol gespoelde puntbuizen, plasticbuizen, verschillende soorten blanco's, etc (incidenteel) verhoogde piekoppervlaktes voor dinoterb worden gemeten. Deze verhoogde oppervlaktes resulteren regelmatig in (indicatieve) concentraties boven de rapportage grens (30 ng/l).

De geconstateerde verhoogde piekoppervlaktes worden voornamelijk geïntroduceerd door de gebruikte materialen. Het is onduidelijk of er sprake is van een contaminatie met dinoterb of een sterk gelijkende stof. Het belangrijkste argument dat er sprake is van een andere component dan dinoterb is de aanwezigheid van de verhoogde piekoppervlaktes bij de uitgestookte en met methanol uitgespoelde buizen. Beide behandelingen zouden dinoterb volledig moeten verwijderen. Een neven argument is dat de diversiteit van contaminatiebronnen afsteekt tegen het verbod van het toepassen van dinoterb. Als dinoterb overall in wordt toegepast zou dit een bekend probleem moeten zijn in de literatuur en bij andere laboratoria, dit is echter niet het geval. Daarbij is de constatering bij HWL niet afdoende.

Alles bij elkaar optellend is optie 3 (zoals omschreven in paragraaf 1.3) het meest waarschijnlijk: Er is sprake van vals positieve metingen:

- Dinoterb zit niet in het oppervlaktewater
- Procedure is correct, metingen zijn incorrect

Op basis van de literatuurstudie en de experimentele resultaten beveelt Deltares aan om de gerapporteerde dinoterb metingen onder de rapportage grens als valide resultaten te beschouwen, maar de gerapporteerde dinoterb concentraties boven de rapportage grens als onbetrouwbaar te bestempelen.

Zowel contaminatie (tijdens de bemonstering in het veld/ opwerking in het laboratorium) als vals positieve metingen, resulteren altijd in onterecht verhoogde gerapporteerde concentraties.

3.6 Aanbevelingen met betrekking tot dinoterb

De belangrijkste aanbevelingen naar aanleiding van het onderzoek naar mogelijke contaminatie en/ of vals positieve metingen bij dinoterb door Waterproef zijn:

- De huidige dinoterb analyse bij Waterproef als onderdeel van de GBM-multicomponent analyse geeft geen afdoende betrouwbaar resultaat. Indien het gewenst is om dinoterb analyses in het oppervlaktewater te continueren moet er gekeken worden naar een alternatieve methode. Een mogelijke alternatieve methode is beschreven in Rompa 2004. Waarbij Dinoterb wordt gederiviseerd, dit zou zowel de gevoeligheid als de scheiding moeten verbeteren, maar is bewerkelijker en zal consequenties hebben voor de kosten.
 - Een mogelijk eenvoudiger (maar qua analysetijd eveneens kostbaar) alternatief is het uitvoeren van twee runs, met een positieve en negatieve ionisatie (en geen polariteitswisseling).
 - Ook het overnemen van de PerkinElmer AN 500 (PE) massatransities kan de S/N ratio voor dinoterb verbeteren.
 - Het adapteren van procedures bij HWL zou tot een verbetering voor de betrouwbaarheid van de analyse van dinoterb leiden.
- Update het validatierapport met inachtneming van de daarin gestelde stringenter eisen in de NEN-ISO norm met betrekking tot selectiviteit, herhaalbaarheid en de modelafwijking.
- Inventariseer of de gerapporteerde concentraties van de andere GBM-componenten mogelijk door vals positieve metingen zijn beïnvloed.

4 Literatuur

- (1) Koninklijk Nederlands Normalisatie-Instituut; European Committee for Standardization; International Organization for Standardization. Algemene Eisen Voor de Competentie van Test- En Kalibratielaboratoria (NEN-EN-ISO/IEC 17025:2018). 2018.
- (2) Koninklijk Nederlands Normalisatie-Instituut. *Milieu En Voedingsmiddelen - Prestatiekenmerken van Meetmethoden (NEN 7777+C1:2012)*; 2012.
- (3) Koninklijk Nederlands Normalisatie-Instituut. Milieu En Voedingsmiddelen - Eerstelijnscontrole Controlekaarten Voor Chemische En Analyses (NEN 6603:2024). 2024.
- (4) Koninklijk Nederlands Normalisatie Instituut; European Committee for Standardization; International Organization for Standardization. Water - Multi-Component-Groepen Methoden - Deel 1: Criteria Voor de Identificatie van doelstoffen Door Gas- En Vloeistofchromatografie Massaspectrometrie (ISO 21253-1:2019, IDT). 2019.
- (5) Koninklijk Nederlands Normalisatie-Instituut; European Committee for Standardization; International Organization for Standardization. Waterkwaliteit - Multi-Component-Groepen Methoden - Deel 2: Criteria Voor de Kwantitatieve Bepaling van Organische Stoffen Met Behulp van Een Analytische Multi-Component-Groepen Methoden (NEN-EN-ISO 21253-2:2019, IDT). 2019.
- (6) Koninklijk Nederlands Normalisatie-Instituut; International Organization for Standardization. Water Quality - Calibration and Evaluation of Analytical Methods - Part 1: Linear Calibration Function (NEN-ISO 8466-1:2021). 2021.
- (7) Koninklijk Nederlands Normalisatie-Instituut; European Committee for Standardization. *Food Analysis - Determination of Pesticide Residues by LC-MS/MS - Tandem Mass Spectrometric Parameters (NPR-CEN/TR 15641)*; 2007.
- (8) PerkinElmer. *LC/MS Pesticides Application Notes Compendium*; 2022.
- (9) Shimadzu. *Solutions for Flexible Work Styles LCMS Food Safety Applications*; 2020.
- (10) Schreiner, T.; Eggerstorfer, N. M.; Morlock, G. E. Towards Non-Target Proactive Food Safety: Identification of Active Compounds in Convenience Tomato Products by Ten-Dimensional Hyphenation with Integrated Simulated Gastrointestinal Digestion. *Anal Bioanal Chem* 2024, 416 (3), 715–731. <https://doi.org/10.1007/s00216-023-04656-0>.
- (11) Koninklijk Nederlands Normalisatie Instituut; European Committee for Standardization. *Richtlijn Voor de Validatie van Fysisch-Chemische (NVN-CEN/TS 16800:2020)*; 2020. www.nen.nl.
- (12) Koninklijk Nederlands Normalisatie Instituut. Milieu, Voedingsmiddelen En Diervoeders - Meetonzekerheid (NEN 7779:2018). 2018.
- (13) Koninklijk Nederlands Normalisatie-Instituut. Protocol Voor de Bereiding van Synthetische Laboratoriummonsters Voor Organische Componenten in Grond- En Oppervlaktewater (NPR 6419:2019). 2019.
- (14) Koninklijk Nederlands Normalisatie-Instituut. *Water - Monsterneming - Deel 2: Oppervlaktewater (NEN 6600-2:2019)*; 2019.
- (15) Koninklijk Nederlands Normalisatie-Instituut; European Committee for Standardization; International Organization for Standardization. Water - Monsterneming - Deel 3: Conservering En Behandeling van Watermonsters (NEN-EN-ISO 5667-3:2024, IDT). 2024.
- (16) International Organization for Standardization. *Water Quality - Estimation of Measurement Uncertainty Based on Validation and Quality Control Data (ISO 11352:2012)*; 2012. www.iso.org.
- (17) I.R.A. Falkena, R. v. (2024). *Bronnenonderzoek dinoterb : een verkennend onderzoek bestaande uit een literatuurstudie, stakeholderconsultatie en data-analyse*. Deltaresrapport 11210817_002_004, 2024

- (18) Provincie Flevoland, 2024: Schriftelijke Statenvragen van de Statenfractie van de PvdD over normoverschrijding dinoterb, ingediend op 5 juni 2024, en de antwoorden daarop van het college van Gedeputeerde Staten zoals vastgesteld op 2 juli 2024 (3278217).
- (19) M. Rompa, E. Kremer, B. Zygmunt, 2004, Polish Journal of Environmental Studies Vol. 14, No. 1 (2005), 81-86, Screening of Alkanocarboxylic and Phenolic Herbicides in Water Samples by Means of Derivatization-Based Gas Chromatography

Deltares is een onafhankelijk kennisinstituut voor toegepast onderzoek op het gebied van water en ondergrond. Wereldwijd werken we aan slimme oplossingen voor mens, milieu en maatschappij.

Deltares

www.deltares.nl

Toelichting grondslagen

In dit document kunt u secties vinden die onleesbaar zijn gemaakt. Deze informatie is achterwege gelaten op basis van de Wet open overheid (Woo). De letter die hierbij is vermeld correspondeert met de bijbehorende grondslag in onderstaand overzicht.

J Art. 5.1 lid 2 sub e

Het belang van de openbaarmaking van deze informatie weegt niet op tegen het belang van de eerbiediging van de persoonlijke levenssfeer van betrokkenen