

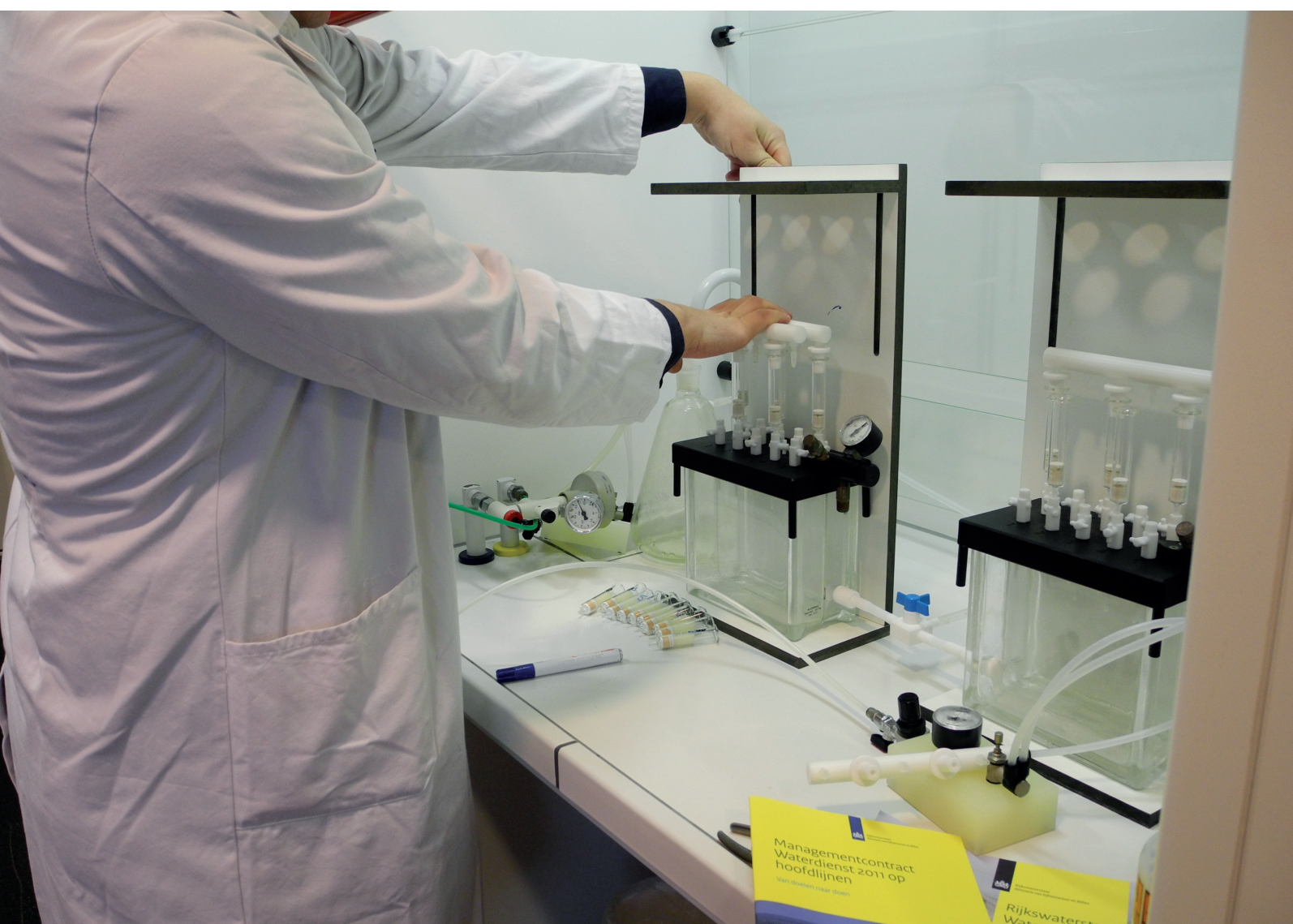


Rijkswaterstaat
Ministerie van Infrastructuur en Milieu

Inventarisatie voorkomen AHTN en HHCB (2010)

Voorkomen van AHTN (tonalide) en HHCB (galaxolide)
in Nederlandse Rijkswateren (2010)

Water. Wegen. Werken. Rijkswaterstaat.





Inventarisatie voorkomen AHTN en HHCB (2010)

Voorkomen van AHTN (tonalide) en HHCB (galaxolide) in
Nederlandse Rijkswateren (2010)

Datum 1 november 2011
Status DEFINITIEF

Inventarisatie voorkomen AHTN en HHCB (2010)

Voorkomen van AHTN (tonalide) en HHCB (galaxolide) in
Nederlandse Rijkswateren (2010)

Datum 1 november 2011
Status DEFINITIEF

Colofon

Uitgegeven door	RWS – WD – auteur: KWR Watercycle Research Institute
Informatie	Henny van den Heuvel
Telefoon	06 11526486
Fax	0320 249218
Uitgevoerd door	KWR Watercycle Research Institute Thomas ter Laak Annemieke Kolkman
Opmaak	RWS WD
Datum	1 november 2011
Status	DEFINITIEF
Versienummer	A308932 (projectnummer KWR)

Inhoud

	Voorwoord	7
	Samenvatting	9
1	Inleiding	11
2	Werkwijze	13
2.1	Bemonstering	13
2.2	Analyse	13
2.3	Terugvinding (recovery)	14
3	Resultaten en Discussie	15
3.1	Concentraties van HHCB en AHTN in de Nederlandse Rijkswateren	15
3.2	Seizoensvariaties – locatie Lobith	17
3.3	Milieurisico's	17
3.4	Aanbevelingen monitoring	17
4	Conclusies	19
5	Referenties	21

Voorwoord

In het kader van de inventarisatie van organische microverontreinigingen in het Nederlandse oppervlaktewater door Rijkswaterstaat wordt in de voorliggende memo aandacht geschonken aan de polycyclische geurstoffen tonalide (AHTN) en galaxolide (HHCB). Deze stoffen worden in grote hoeveelheden gebruikt als geurstoffen in onder meer cosmetica en regelmatig aangetroffen in de Nederlandse en internationale oppervlaktewateren. De memo gaat in op de bronnen en het voorkomen van deze stoffen in het Nederlandse oppervlaktewater. Daarnaast zal op basis van stoffeigenschappen worden ingegaan op het gedrag van deze stoffen in het milieu.

Dank gaat uit naar Kees Kooistra en Jordan Tiesnitsch van het laboratorium van Rijkswaterstaat Waterdienst voor het uitvoeren van de screening en doelstofanalyse.

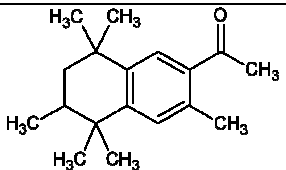
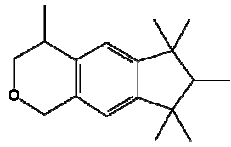
Samenvatting

AHTN (tonalide) en HHCB (galaxolide) zijn polycyclische geurstoffen. Deze stoffen zijn hydrofoob, redelijk vluchtig en worden tijdens de afvalwaterzuivering behoorlijk goed verwijderd, maar worden door hun grootschalig gebruik toch regelmatig in het oppervlaktewater aangetroffen. De gemiddelde concentraties aangetroffen in oppervlaktewater in Nederland in 2010 van AHTN en HHCB zijn respectievelijk 0,005 en 0,056 µg/L. De aangetroffen concentratieverhouding weerspiegelt de verhouding van de productie en gebruik. Er zijn geen significante verschillen tussen concentraties in de stroomgebieden van Rijn, Maas, of Schelde of tussen monsters genomen in de lente en de herfst.

1 Inleiding

AHTN (tonalide) en HHCB (galaxolide) zijn polycyclische geurstoffen die veelvuldig worden toegepast in wasmiddelen, persoonlijke verzorgingsproducten zoals shampoos, parfums en zepen en luchtverfrissers. Door hun toepassing komen ze voornamelijk via rioolwaterzuiveringsinstallaties (RWZI's) in het oppervlaktewater terecht. In Tabel 1 zijn eigenschappen van deze stoffen weergegeven. AHTN is na HHCB de meest toegepaste polycyclische muskusgeurstof (Kupper et al., 2004). Zowel AHTN als HHCB zijn hydrofobe redelijk vluchtige stoffen. Het hydrofobe karakter maakt dat deze stoffen slecht oplossen in water, sterk aan slib en sediment binden en accumuleren in het vet van organismen. Door hun hydrofobe eigenschappen binden ze ook goed aan het actieve slib in RWZI's en worden bij zuivering goed verwijderd (Simonich et al., 2002). Tevens kunnen tijdens de afvalwaterzuivering biologische oxidatieproducten zoals HHCB-lactone gevormd worden (Bester, 2005), en zal een deel van de stoffen verdampen bij beluchting van het afvalwater (Weinberg et al.). De afbraakproducten zijn beter oplosbaar en minder hydrofoob of vluchtig waardoor ze waarschijnlijk makkelijker de afvalwaterzuivering kunnen passeren en mobieler zijn in het watermilieu.

Tabel 1: Achtergrondinformatie voor AHTN en HHCB

	Jaarlijkse productie ^a	Log KOW	Oplosbaarheid water @25°C	Structuurformule
AHTN CAS 1506-02-1	343 ton in de EU (2000)	5,7 ^b	1,25 mg/L	
HHCB CAS 1222-05-5	1427 ton in de EU (2000)	5,9 ^b	1,75 mg/L	

^a data van (Kupper et al., 2004)

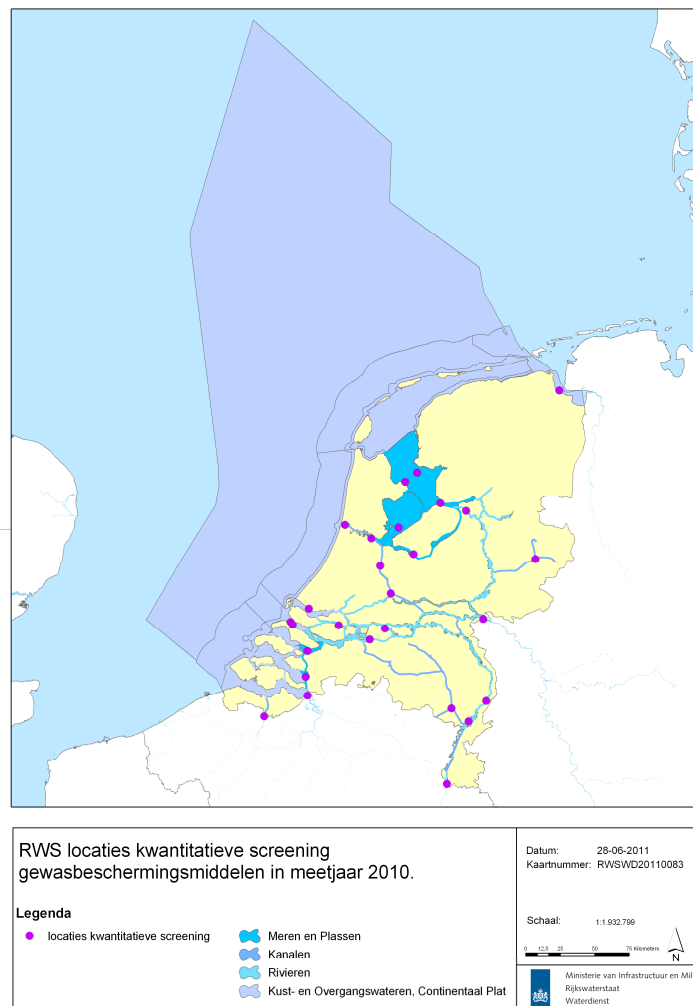
^b experimentele waarden uit EPI-suite database (U.S. Environmental Protection Agency, 2000)

De voorliggende memo beschrijft het voorkomen van HHCB en AHTN in Nederlandse Rijkswateren op basis van resultaten van analysedata uit 2010 van Rijkswaterstaat. Deze gegevens worden vergeleken met gegevens uit de literatuur. Daarnaast zal op basis van stoffeigenschappen worden ingegaan op het gedrag van deze stoffen in het milieu.

2 Werkwijze

2.1 Bemonstering

In 2010, is op 26 locaties in de lente en herfst een oppervlaktewatermonster genomen (zie Figuur 1). Daarnaast is op de monsterlocatie Lobith, waar de Rijn Nederland binnenkomt 13 maal (vierwekelijks) een monster genomen.



Figuur 1: Monsterlocaties voor GC-MS doelstoffen analyse

2.2 Analyse

In 2010 zijn er 65 monsters genomen op 27 locaties waarbij 26 locaties in de lente en de herfst zijn bemonsterd en 1 locatie (Lobith) eens in de 4 weken is bemonsterd (Figuur 1). Er zijn in totaal 55 zoetwatermonsters en 10 zoutwater monsters genomen. De oppervlaktewatermonsters zijn geëxtraheerd met behulp van vaste fase extractie (SPE) en vervolgens geanalyseerd met een semikwantitatieve GC-MS methode voor de bepaling van 33 doelstoffen, waaronder de polycyclische

geurstoffen AHTN en HHCB. HHCB is zowel in de lente als de herfst bepaald, terwijl de concentratie AHTN alleen in de herfst is bepaald. Daarnaast is op de monsterlocatie Lobith, waar de Rijn Nederland binnenkomt, 13 maal (vierwekelijks) een monster genomen en geanalyseerd op HHCB. AHTN is bij Lobith acht maal geanalyseerd. De details van deze semikwantitatieve GC-MS methode staan in meer detail beschreven in het rapport "Evaluatie screening RWS (2010)" (Ter Laak et al., 2011).

2.3 Terugvinding (recovery)

De terugvinding van HHCB is voor de analyse methode bepaald. Voor HHCB is de recovery in zoet water 65 % (n=2) met een variatie van 12% terwijl de recovery in zout water 112% (n=2) is met een variatie van 1%. Het aantal metingen om de terugvinding te bepalen, is echter te laag, als er conform NEN 7777 wordt gewerkt. Een praktijkmonster met toegevoegde stof moet volgens deze norm in minimaal 8 verschillende meetseries worden geanalyseerd.

De recovery in zout water is veel hoger dan in zoet water. Waarschijnlijk kan de recovery van het zoete water nog worden verbeterd door de watermonsters 'aan te zouten' voor de extractie met SPE plaatsvindt. Het toevoegen van zout aan het water reduceert de oplosbaarheid van hydrofobe stoffen in water, waardoor de stof makkelijker sorbeert aan vaste fase extractie materialen (Leggett et al., 1990).

Voor AHTN is geen recovery bepaald. Het is echter te verwachten dat de recovery van deze stof zeer vergelijkbaar is met HHCB aangezien de eigenschappen (hydrofobiciteit, vluchtigheid, formaat) zeer vergelijkbaar zijn. Om dit vast te stellen moet de recovery voor AHTN echter wel bepaald worden.

3 Resultaten en Discussie

3.1 Concentraties van HHCB en AHTN in de Nederlandse Rijkswateren

In Tabel 2 zijn gemiddelde en maximale concentraties van AHTN en HHCB weergegeven. De gemiddelde concentraties zijn berekend met de zogenoemde '50% rapportagegrens methode', waarbij wordt aangenomen dat alle negatieve waarnemingen (concentraties onder de rapportagegrens) een waarde van gemiddeld 50% van de rapportagegrens vertegenwoordigen. Hiermee worden dus ook waarden beneden de rapportagegrens in de bepaling van het gemiddelde meegenomen waardoor het gemiddelde op (of iets onder) de rapportagegrens kunnen liggen. In Figuur 2 is de spreiding van alle positieve waarnemingen van AHTN en HHCB weergegeven in Box-Whisker plots. In dit figuur zijn de negatieve waarnemingen niet meegenomen als 50% van de rapportagegrens.

Tabel 2: Aangetroffen concentraties van AHTN en HHCB

	AHTN	HHCB
Gemiddelde concentratie (µg/L) ^a	0,005	0,056
Maximum concentratie (µg/L)	0,028	0,203
% boven rapportagegrens ^b	46%	88%
Literatuur data	RWZI slib: 34 mg/kg ^d Opp. water: 4,4 µg/L ^d 0,01 µg/L ^e Estuaria: 0,003-0,015 µg/L ^c Rijn (Lobith) en Maas (Eijsden): 0.11 µg/L ^f	RWZI slib: 63 mg/kg ^d Opp. water: 6 µg/L ^d 0,06 µg/L ^e Estuaria: 0,005-0,030 µg/L ^c Rijn (Lobith) en Maas (Eijsden): 0.19 µg/L ^f

a berekend met de '50% rapportagegrens' methode, waarbij wordt aangenomen dat concentraties onder de rapportagegrens een waarde van gemiddeld 50% van de rapportagegrens vertegenwoordigen.

b rapportagegrens was 0,005 µg/L voor AHTN en HHCB

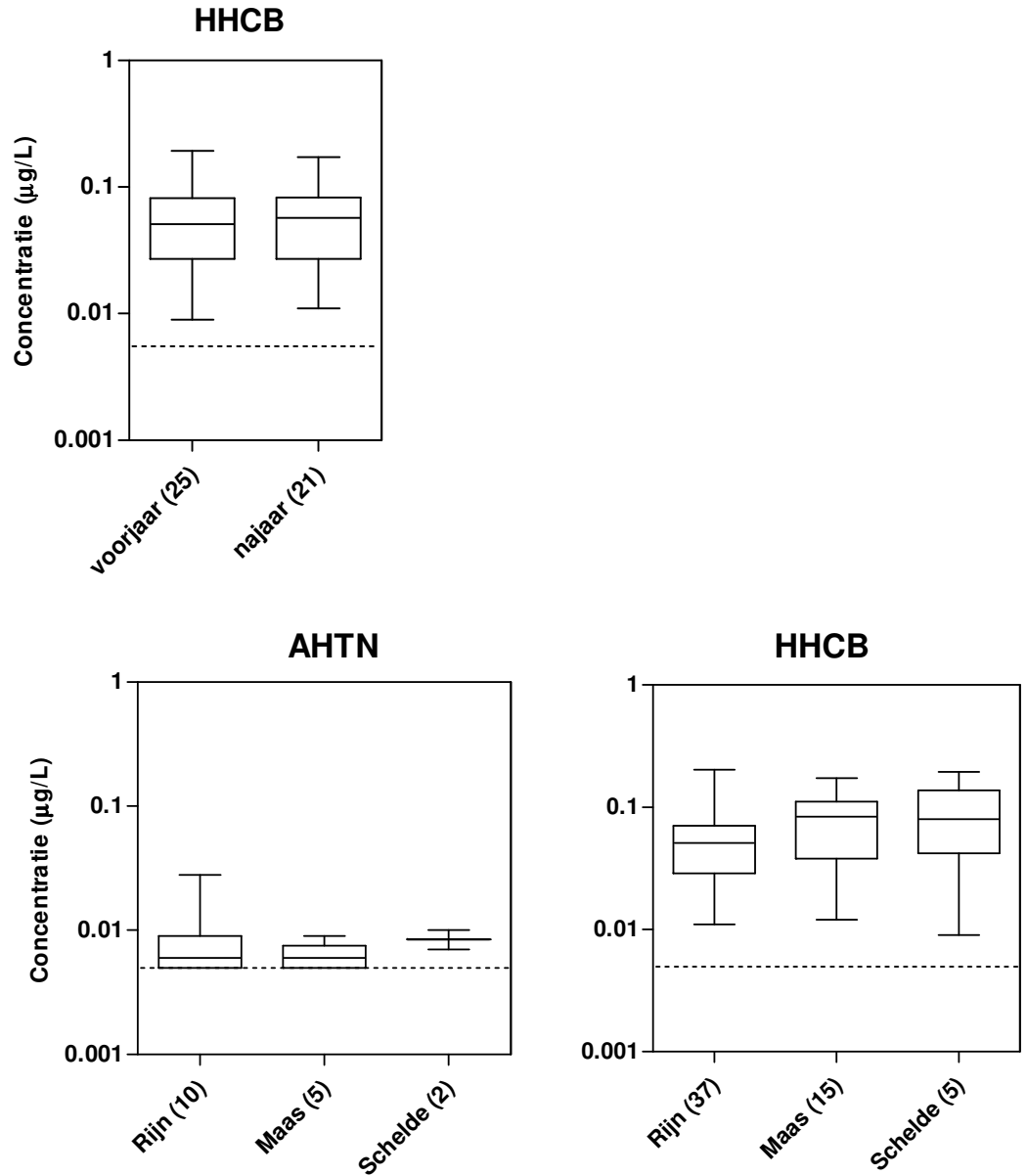
c concentraties in estuaria (Sumner et al.)

d maximale aangetroffen concentraties (Rimkus, 1999)

e concentratie in de Ruhr (Rijnstroomgebied) (Bester, 2005)

f 90-percentiel waarden in Rijn en Maas (Balk and Rutten, 2000)

AHTN en HHCB worden in respectievelijk 46% en 88% van de gemeten monsters gedetecteerd. HHCB wordt in hogere concentraties gevonden dan AHTN. De aangetroffen concentraties zijn in lijn met literatuurgegevens van het Rijnstroomgebied gemeten door Bester (2005) en Herberer (2003), maar lager dan de concentraties aangetroffen door Balk en Rutten (2000).



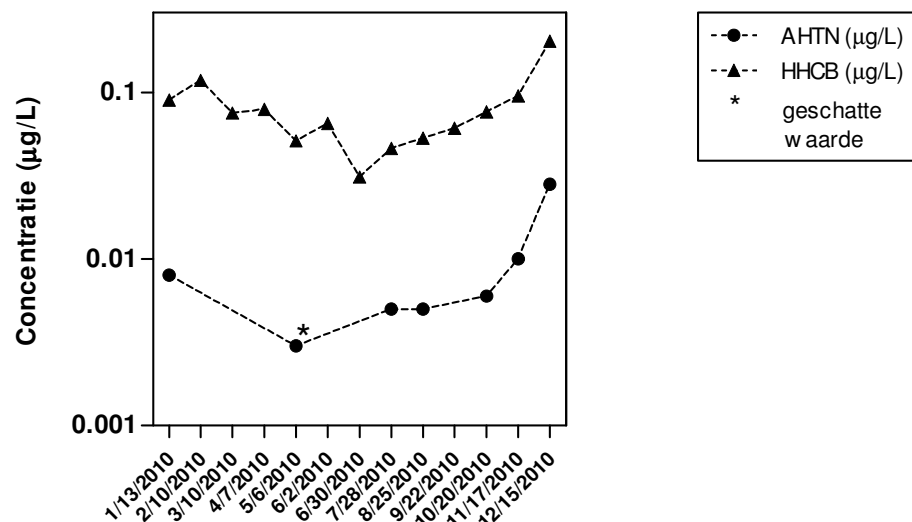
Figuur 2: Concentraties van AHTN en HHCB in de Nederlandse oppervlaktewateren. In het voorjaar is AHTN niet bepaald. De stippellijn geeft de rapportagegrens weer en het aantal positieve waarnemingen is tussen haakjes weergegeven.

In Figuur 2 is te zien dat de concentraties van HHCB in voorjaar en najaar vergelijkbaar zijn. HHCB werd in het voorjaar iets minder vaak (78%) boven de rapportagegrens aangetroffen dan in het najaar (93%), maar de concentraties blijken niet significant te verschillen (t-toets, $p > 0,05$). In Figuur 2 is tevens te zien dat de concentraties van zowel AHTN als HHCB in het Rijnstroomgebied, het Maasstroomgebied en het Scheldestroomgebied vergelijkbaar zijn. HHCB en AHTN is

in het Eemsstroomgebied respectievelijk 2 en 1 maal gemeten maar niet boven de rapportagegrens aangetroffen. Uit een statistische analyse blijkt dat concentraties in het Rijnstroomgebied, het Maasstroomgebied en het Scheldestroomgebied niet significant verschillen (gepaarde vergelijkingen met t-toets, $p > 0,05$).

3.2 Seizoensvariaties – locatie Lobith

In 2010 is op de meetlocatie Lobith, vierwekelijks een monster genomen. De aangetroffen concentraties in de loop van de tijd van AHTN en HHCB ($\mu\text{g/L}$) zijn in Figuur 3 weergegeven. Het valt op dat de concentraties van zowel HHCB als AHTN bijna een ordegrootte variëren en een trend vertonen. Concentraties zijn hoger in de winter en lager in de zomer.



Figuur 3: Concentraties ($\mu\text{g/L}$) van AHTN en HHCB in de Rijn bij Lobith

3.3 Milieurisico's

HHCB en AHTN zijn hydrofobe stoffen die de neiging hebben te accumuleren in waterorganismen (Rimkus, 1999). Bovendien blijken deze stoffen effecten te hebben op de ontwikkeling van vissen, en oestrogene effecten teweeg te brengen in cellen van vissenlevers (Yamauchi et al., 2008). Hoewel eerder is geconcludeerd dat het risico van deze geurstoffen voor aquatische organismen erg klein is, en er voor het ministerie van VROM geen speciale reden was voor grote bezorgdheid en maatregelen gebaseerd op een risicobeoordeling uitgevoerd door het RIVM (Balk and Rutten, 2000), lijkt het zinvol na te gaan of een heroverweging op basis van nieuwe gegevens over mogelijke effecten van deze stoffen nodig is.

3.4 Aanbevelingen monitoring

Met aanvullende nieuwe meetgegevens is het mogelijk een meer betrouwbare toetsing van aangetroffen concentraties uit te voeren. Hierom wordt aanbevolen om AHTN en HHCB voorlopig te blijven meten. Er zijn geen duidelijke verschillen in aangetroffen concentraties tussen de bemonsterde oppervlaktewateren waar te nemen (Figuur 2) terwijl Figuur 3 laat zien dat de concentraties van AHTN en HHCB sterk in de tijd variëren. Tweejaarlijkse bemonstering, zoals nu toegepast op de meeste meetlocaties, is onvoldoende om deze temporele variatie te ondervangen,

terwijl het aantal monsterlocaties mogelijk gereduceerd kan worden aangezien verschillen tussen monsterlocaties relatief klein zijn. Het is daarom aan te bevelen om deze stoffen (op enkele locaties) frequenter (bijvoorbeeld 4 wekelijks) te meten. Daarnaast zou de SPE methode moeten worden geoptimaliseerd om de recoveries van HHCB te verhogen. Tevens wordt aanbevolen om de recoveries van AHTN in zoet en zout water te bepalen.

4 Conclusies

De aangetroffen concentraties AHTN en HHCB in het Nederlandse oppervlaktewater in 2010 vertonen ongeveer dezelfde verhouding als de Europese consumptie. De concentraties in de verschillende Nederlandse oppervlaktewateren verschillen niet significant. Bovendien komen de aangetroffen concentraties overeen of zijn iets lager dan eerder gevonden concentraties in het Rijnstroomgebied. Het is opvallend dat concentraties in de Rijn sterk variëren in de tijd. Gezien de toxicologische relevantie van deze hydrofobe bioaccumulatieve stoffen is nader onderzoek naar het voorkomen van deze stoffen in het oppervlaktewater en waarom hun concentraties sterk variëren in de tijd wenselijk. Dit kan door de meetfrequentie op strategische locaties te verhogen.

5 Referenties

Balk, F., Rutten, A.L.M., 2000. Fragrance Ingredients. Association of River Waterworks, RIWA, Nieuwegein, p. 30.

Bester, K., 2005. Polycyclic musks in the Ruhr catchment area-transport, discharges of waste water, and transformations of HHCB, AHTN and HHCB-lactone. *Journal of Environmental Monitoring* 7, 43-51.

Heberer, T., 2003. Occurrence, fate, and assessment of polycyclic musk residues in the aquatic environment of urban areas - A review. *Vorkommen, Verbleib und Bewertung von Rückständen polycyclischer Moschusverbindungen in der aquatischen Umwelt urbaner Räume - eine übersicht* 30, 227-243.

Kupper, T., Berset, J.D., Etter-Holzer, R., Furrer, R., Tarradellas, J., 2004. Concentrations and specific loads of polycyclic musks in sewage sludge originating from a monitoring network in Switzerland. *Chemosphere* 54, 1111-1120.

Leggett, D.C., Jenkins, T.F., Miyares, P.H., 1990. Salting-out solvent extraction for preconcentration of neutral polar organic solutes from water. *Analytical Chemistry* 62, 1355-1356.

Rimkus, G.G., 1999. Polycyclic musk fragrances in the aquatic environment. *Toxicology Letters* 111, 37-56.

Simonich, S.L., Federle, T.W., Eckhoff, W.S., Rottiers, A., Webb, S., Sabaliunas, D., De Wolf, W., 2002. Removal of fragrance materials during U.S. and European wastewater treatment. *Environmental Science and Technology* 36, 2839-2847.

Sumner, N.R., Guitart, C., Fuentes, G., Readman, J.W., 2010. Inputs and distributions of synthetic musk fragrances in an estuarine and coastal environment; a case study. *Environmental Pollution* 158, 215-222.

Ter Laak, T.L., Kolkman, A., van den Heuvel, H., Kotte, M., 2011. Evaluatie screening RWS (2010). RWS en KWR Watercycle Reserach Institute.

U.S. Environmental Protection Agency, 2000. EPI-suite, KOWWIN version 1.67a. Environmental Protection Agency.

Weinberg, I., Dreyer, A., Ebinghaus, R., 2011. Waste water treatment plants as sources of polyfluorinated compounds, polybrominated diphenyl ethers and musk fragrances to ambient air. *Environmental Pollution* 159, 125-132.

Yamauchi, R., Ishibashi, H., Hirano, M., Mori, T., Kim, J.W., Arizono, K., 2008. Effects of synthetic polycyclic musks on estrogen receptor, vitellogenin, pregnane X receptor, and cytochrome P450 3A gene expression in the livers of male medaka (*Oryzias latipes*). *Aquatic Toxicology* 90, 261-268.



Dit is een uitgave van

Rijkswaterstaat

Kijk voor meer informatie op
www.rijkswaterstaat.nl
of bel 0800 - 8002
(ma t/m zo 06.00 - 22.30 uur, gratis)

november 2011 | WD1111RE152