

Van

Nienke Meekel, MSc
Frederic Béen, PhD

Onderwerp

Meerwerk en uitstelleverdatum op 31168451,
zaaknummer 31168451.0001'

Datum

17 november 2022

Bestemd voor

Marcel Kotte (RWS)

Kopie / afschrift

Peter van Thienen (kwaliteitsborger)
Ton van Leerdam (projectmanager)

Pagina

1/11

Inleiding

In het project "Meerwerk en uitstelleverdatum op 31168451, zaaknummer 31168451.0001' met KWR projectnummer 404180 is de ontwikkelde workflow voor GC-MS data verder uitgewerkt en toegepast op meerdere gegevens die door Rijkswaterstaat (RWS) in Lobith zijn verzameld. Het doel van dit project was om een uitgebreide analyse van langere tijdreeksen uit te voeren en te bepalen of chemische stoffen (kenmerken) met stijgende trends in de gegevens naar voren konden worden gehaald. De betreffende dataset bestaat uit de SPE-GC/MS metingen vanaf 2016 t/m augustus 2022. In deze korte begeleidende memo worden de bevindingen beknopt gepresenteerd en toegelicht.

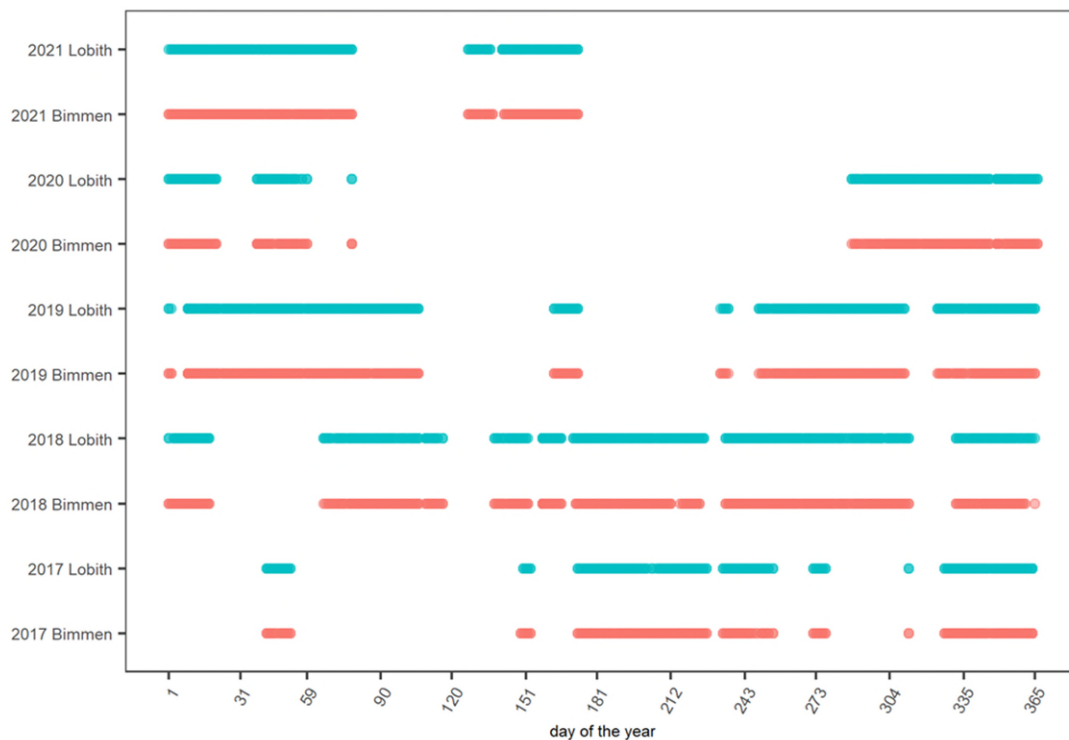
Samenvatting

De reguliere metingen van de maand januari over verschillende jaren zijn met elkaar vergeleken d.m.v. een trendanalyse. Uit twee verschillende datasets (elk gemeten met een andere methode) zijn 28 relevante signalen geselecteerd welke een stijgende trend vertonen. Tijdsreeksanalyses om seizoenseffecten in kaart te brengen zijn niet mogelijk gebleken. Hiervoor waren de tijdreeksen onvoldoende gevuld. De potentie van de data kan vergroot worden door blanco metingen mee te nemen, alkanenstandaarden te meten (om retentietijdindexen te berekenen) en door alle metingen met dezelfde analysemethode uit te voeren. Wanneer deze aanbevelingen worden meegenomen kunnen de meetgegevens nog meer inzicht bieden in langere trends en seizoenseffecten. Desondanks werden hier de mogelijkheden van een trendanalyse geïllustreerd en zijn er een aantal kandidaten gevonden voor de features met een stijgende trend. Deze bestaan onder andere uit siloxanen (ketens met afwisselend zuurstof en siliciumatomen), hoewel hiervan de verwachting is dat ze afkomstig zijn uit het systeem aangezien dit een bekend fenomeen is bij gaschromatografie (d.w.z. "column bleeding"). Andere potentiële kandidaten die in de data een stijgende trend vertonen zijn nonanal, squalene, 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidone en octylcyclopropane. Ondanks het feit dat in de literatuur informatie over hun mogelijke oorsprong en gebruik kon worden gevonden, kan niet worden uitgesloten dat deze ook te wijten zijn aan achtergrondverontreinigingen. Een handmatige inspectie door de analisten van andere chromatogrammen die tijdens het onderhoud en/of de kalibratie van het systeem zijn verkregen (en die dus niet in de trendanalyse zijn opgenomen) kan helpen om uit te sluiten dat deze verbindingen van het systeem zelf afkomstig zijn.

Indien het gewenst is om in de toekomst regelmatig retrospectieve analyses van dit soort meetgegevens uit te voeren, dan is het zeer raadzaam om ofwel slechts één type injectie- en analysemethode te kiezen, ofwel elk nieuw monster altijd met beide methoden te meten. Dit zou beter vergelijkbare en vollediger gegevens opleveren voor trendanalyses. Anders rest alleen de mogelijkheid om de datasets van de verschillende methodes apart te analyseren en de resultaten naderhand te vergelijken, zoals hier toegepast wordt.

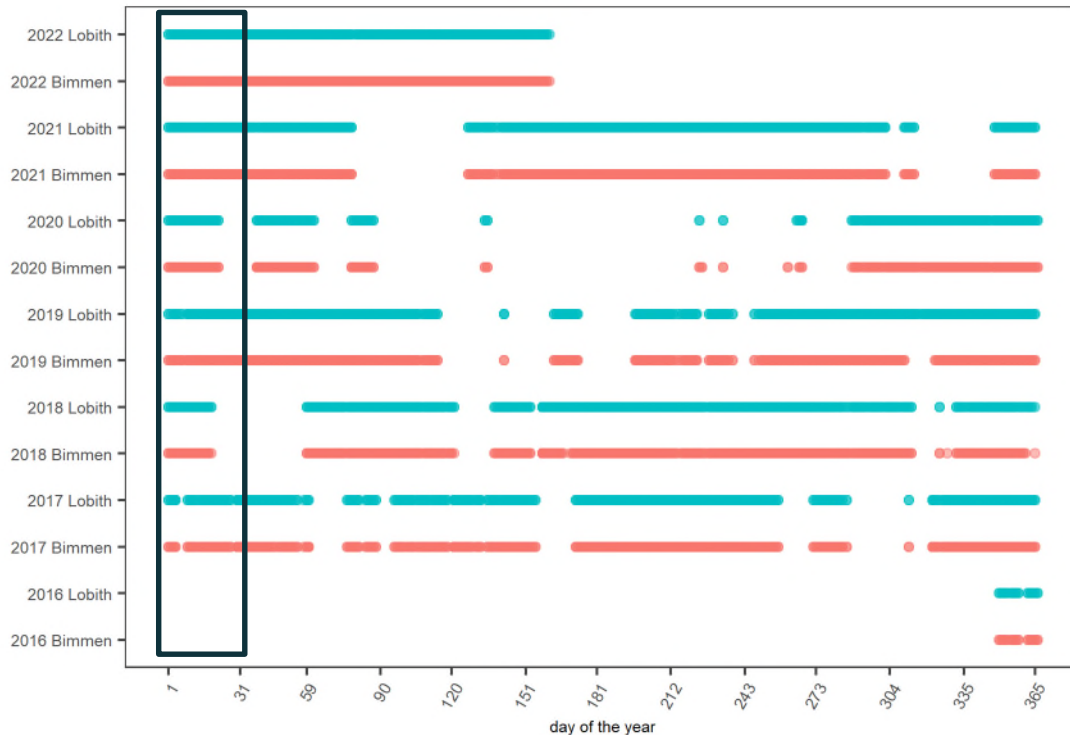
Beschikbare data

Allereerst is de beschikbare data geïnventariseerd; dit zijn bestanden uit het door RWS aangeleverde iQx-bestand die voldoen aan bepaalde voorwaarden (o.a.: 'Ergebnis (Analyse)' = 1, locatie = Lobith / Bimmen). Deze criteria werden aanvankelijk vastgesteld in overleg met het laboratorium van RWS. Uit deze inventarisatie is gebleken dat de dataset nauwelijks aaneengesloten periodes van metingen langer dan enkele weken bevat. De tussenliggende zogenoemde gaten in de data zijn weergegeven in Figuur 1.



Figuur 1 – Overzicht van beschikbare en ontbrekende data voor de meetlocaties Bimmen (rood) en Lobith (blauw), per jaar.

Na overleg met RWS zijn meer databestanden aangeleverd (t/m augustus 2022) en zijn andere filters afgesproken (d.w.z. bestanden met 'Ergebnis (Analyse)' = 1, -1, 0 en -2 (de interne kwaliteitsscore) zijn ook meegenomen, enkele uitzonderingen daargelaten). Dit resulteerde in een uitgebreidere dataset zoals weergegeven in Figuur 2. Alle meetgegevens uit de maand januari van elk jaar zijn meegenomen voor verdere analyse. Deze subset is gekozen omdat deze maand over de meeste data beschikt en er zo een jaar-op-jaar vergelijking gemaakt kan worden. Dit betekent echter dat het met de beschikbare dataset niet mogelijk is om te bepalen of er seizoenseffecten in de gegevens aanwezig zijn, aangezien daarvoor een voldoende aantal datapunten per seizoen/maand nodig is. Met de maand januari als referentie kan echter wel worden bepaald of chemische stoffen in de loop der jaren een stijgende trend vertonen.



Figuur 2 – Overzicht van beschikbare en ontbrekende data voor de meetlocaties Bimmen (rood) en Lobith (blauw), per jaar, na toevoeging extra databestanden en aanpassing van de filters. De zwarte rechthoek markeert de bestanden die zijn meegenomen in de trendanalyse.

Vorbewerking

Van de 51.514 individuele metingen die beschreven zijn in het nieuwe iQx-bestand (versie 26 augustus 2022) zijn er 316 metingen die voldoen aan de gestelde voorwaarden (d.w.z. de monsters zijn genomen in de maand januari en ze voldoen aan de gestelde kwaliteitseisen). Deze metingen zijn ingelezen, gescreend op interne standaarden en vervolgens zijn de voorbereidingsstappen (uitlijnen, binnen, baselinecorrectie etc.) in de workflow geoptimaliseerd en toegepast (zoals in detail beschreven in de eerder ontwikkelde workflow en bijbehorende rapportage). Enkele bijzonderheden en/of noemenswaardige aanpassingen in de workflow worden hieronder besproken.

Uitlijnen

Bij de uitlijning van de chromatogrammen op basis van de interne standaarden is in plaats van een referentiechromatogram (zoals in de eerdere versie van de workflow) gebruik gemaakt van de mediaan van de retentietijden van de interne standaarden. Deze aanpak is gekozen omdat het een betere representatie weergeeft van de gehele dataset dan slechts één willekeurig gekozen chromatogram.

Basislijn correctie

De basislijn correctie is met een andere methode uitgevoerd; met de functie *asym* van het R-pakket 'ptw'¹, deze functie is speciaal ontwikkeld voor chromatografische data. Correctie van de basislijn is een belangrijk aspect van de voorbereiding van de gegevens omdat: (i) gegevens van meerdere jaren worden gebruikt, waardoor aanzienlijke

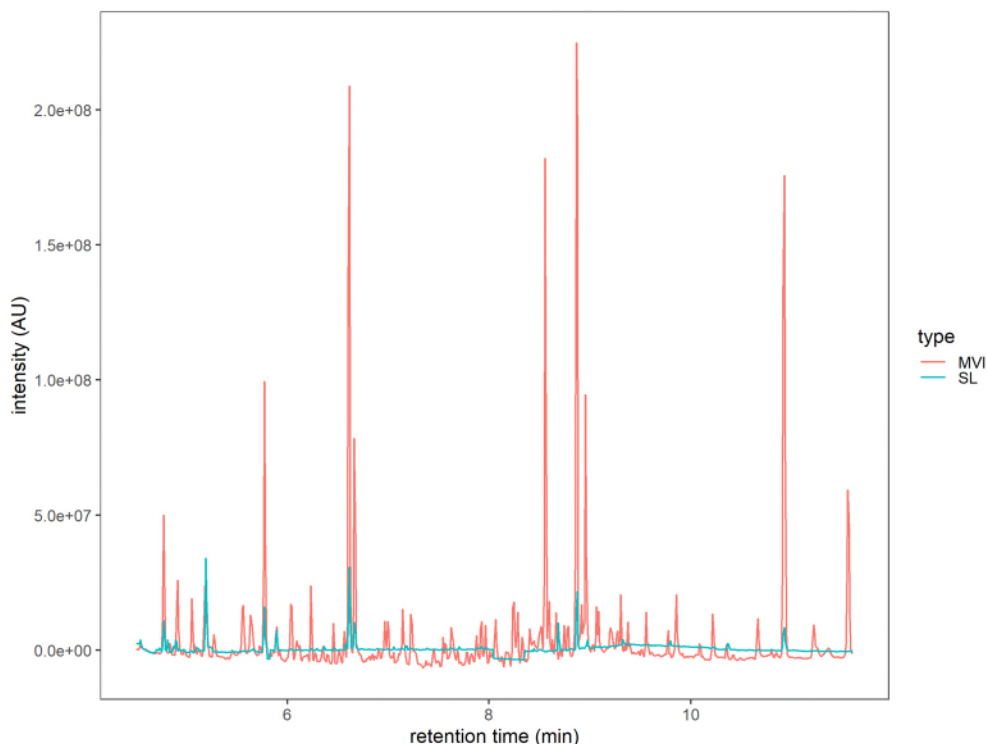
¹ Ron Wehrens, Tom G. Bloemberg, Paul H.C. Eilers, Fast parametric time warping of peak lists, *Bioinformatics*, Volume 31, Issue 18, 15 September 2015, Pages 3063–3065, <https://doi.org/10.1093/bioinformatics/btv299>; Bloemberg, T. G. et al. (2010) "Improved Parametric Time Warping for Proteomics", *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 104 (1), 65-74

verschuivingen in de basislijn (bv. veroudering van de kolom, onderhoud) worden waargenomen; (ii) het ontbreken van blanco's het niet mogelijk maakt de bijdrage van de achtergrond (bv. oplosmiddelen, kolom en elk ander gebruikt materiaal waaruit tijdens de analyse ongewenste chemische stoffen kunnen vrijkomen) effectief te verwijderen.

Normalisatie

De normalisatie van de TIC's (Total Ion Chromatogram, het eigenlijke chemische signaal dat wordt gebruikt om vast te stellen of er verbindingen zijn die in de loop der jaren zijn toegenomen) vereist extra aandacht omdat er twee type meetmethodes zijn gebruikt: (i) "splitless" injectie (met een injectievolume van 1 μL , toegepast in januari 2017, 2020 en 2021) en (ii) "solvent vent" injectie (met een injectievolume van 6 μL , toegepast in januari 2018, 2019 en 2022). Naast het injectievolume hebben beide injectiemethoden een verschillend effect op de chromatografie. In Figuur 3 is een deel van deze verschillen zichtbaar:

- Een groter injectievolume zorgt voor hogere signalen, dit is duidelijk zichtbaar in het verschil tussen het rode chromatogram (solvent vent injectie, 6 μL) en het blauwe chromatogram (splitless injectie, 1 μL).
- In de methode met splitless injectie komt het vaker voor dat de hoogkokende stoffen (d.w.z. stoffen die pas bij hogere temperaturen verdampen) lastig van de stationaire fase af komen en dus minder sterk aanwezig zijn in het chromatogram.
- In de methode met solvent vent injectie komt het vaker voor dat de vluchtigere stoffen snel van de stationaire fase af komen en dus minder sterk aanwezig zijn in het chromatogram. Zoals de term zelf al aangeeft, worden oplosmiddelen uit het systeem ontvlucht vóór injectie op de kolom, waardoor meer vluchtige verbindingen ook (gedeeltelijk) worden verwijderd met als gevolg dat ze een lager signaal geven.



Figuur 3 – Verschil tussen de chromatogrammen van twee verschillende methodes (rood = solvent vent injectie met een volume van 6 μL , blauw = splitless injectie met een volume van 1 μL). Deze chromatogrammen zijn de volgende voorbereidingsstappen reeds toegepast: uitlijnen, binnen, baseline correctie.

Deze verschillen zijn zodanig groot dat ervoor gekozen is om beide methoden als aparte datasets te behandelen. M.a.w.: de chromatogrammen die opgenomen zijn met de splitless methode zijn alleen met gelijke chromatogrammen vergeleken, net als de chromatogrammen die zijn opgenomen met de solvent vent methode. Dit werd gedaan omdat er anders een groot risico bestaat dat er patronen (b.v. temporele trends) worden waargenomen die niet het gevolg zijn van werkelijke variatie in chemische signalen, maar van verschillen die inherent zijn aan de analysemethode. Voor de normalisatie is aangenomen, op basis van overleg met Chris Lukken (chemisch analist/data-analist bij Rijkswaterstaat, d.d. 12 oktober 2022), dat de verhouding van interne standaard en analiet voor elke meting gelijk is. De intensiteiten van de TIC zijn stapsgewijs genormaliseerd; de intensiteit van het kenmerk is genormaliseerd op basis van de intensiteit van de dichtstbijzijnde interne standaard en vervolgens vermenigvuldigd met een factor 10.000. De volgende interne standaarden zijn gebruikt voor normalisatie: chloorbenzeen-d5, 1,4-dichloorbenzeen-d4, naftaleen-d8, 1,4-dibromobenzeen-d4, fenantreen-d10 en chryseen-d12. Tolueneen-d8 en terbutylazine-d5 zijn niet meegenomen omdat deze respectievelijk buiten de cutoff vallen en vooral niet in alle chromatogrammen aanwezig zijn.

Mocht het de bedoeling zijn om in de toekomst regelmatig retrospectieve analyses van dit soort gegevens uit te voeren, dan is het zeer raadzaam om ofwel slechts één type injectiemethode te kiezen, ofwel elk nieuw monster altijd met beide methoden te meten. Dit zou beter vergelijkbare en vollediger gegevens opleveren voor trendanalyses. Anders rest alleen de mogelijkheid om de datasets van de verschillende methodes apart te analyseren en de resultaten naderhand te vergelijken, zoals hier toegepast wordt.

Trendanalyse

Er is onvoldoende data beschikbaar voor een tijdsreeksanalyse (time series analysis) waarbij seizoenseffecten onderscheiden kunnen worden van de heersende trend. Zoals eerder vermeld, is de dataset is in tweeën verdeeld: (i) de metingen met splitless injectie (injectievolume = 1 µL) en (ii) solvent vent injectie (injectievolume 6 µL). Vervolgens wordt een rentetijdstolerantie van 0,05 minuten gebruikt om features samen te voegen. Met andere woorden, features in met een verschil in retentietijd van 0,05 of kleiner worden bij elkaar opgeteld (d.w.z. "binning") en beschouwd als hetzelfde feature. Dit wordt gedaan om te voorkomen dat features met kleine retentietijdverschuivingen tussen chromatogrammen worden beschouwd als verschillende features, terwijl ze in werkelijkheid hetzelfde zijn. Er is een Mann-Kendall trendtest uitgevoerd op de intensiteiten van elke feature in de verschillende chromatogrammen. De features met een significante stijgende trend (d.w.z. p-waarde < 0,05 en een positieve correlatiecoëfficiënt) zijn weergegeven in Figuur 4 en 5. In beide figuren zijn de debieten van de Rijn bij Lobith van de bijbehorende perioden ook weergegeven.² In de twee datasets zijn elk 28 features die voldoen aan de gestelde criteria hiervan zijn vier overlappend tussen de twee datasets ((4.505,4.555], (6.155,6.205], (7.855,7.905], (11.11,11.16]).

De geselecteerde features zijn weergegeven in [bijgaand Exceldocument](#); voor elke methode (splitless en solvent vent) zijn 10 features verder uitgewerkt. De features die het meeste opvallen in de figuur en de features met de hoogste correlatiecoëfficiënt zijn nader bekeken. De MS spectra zijn uit de data geëxtraheerd en vergeleken met de stoffen in NORMAN MassBank³, Massbank of North America⁴ en bibliotheken van NIST. Indien er een potentiële kandidaatstof is gevonden dan is dat vermeld, samen met de NIST-match score en de achtergrondinformatie over deze kandidaatstof indien beschikbaar. Deze match score geeft een indicatie van de overeenkomsten met het databasespectrum (de maximale score is 999, een perfecte match, een score >700 kan worden beschouwd als een

² De debietgegevens van de locatie 'Lobith' zijn opgevraagd op 8 september 2022 via <https://waterinfo.rws.nl/#!/nav/index/>

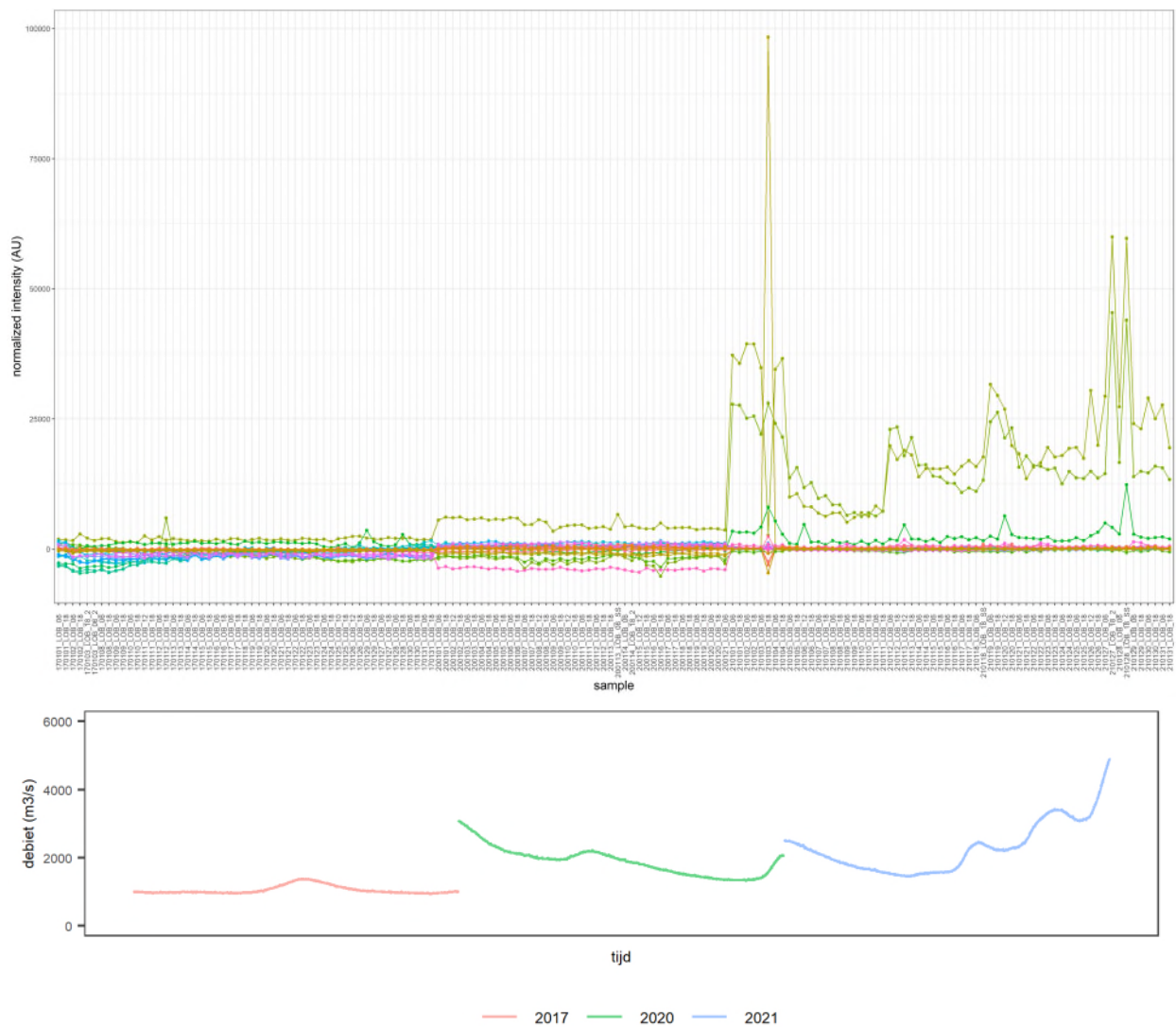
³ <https://massbank.eu/MassBank/>

⁴ <https://mona.fiehnlab.ucdavis.edu/>

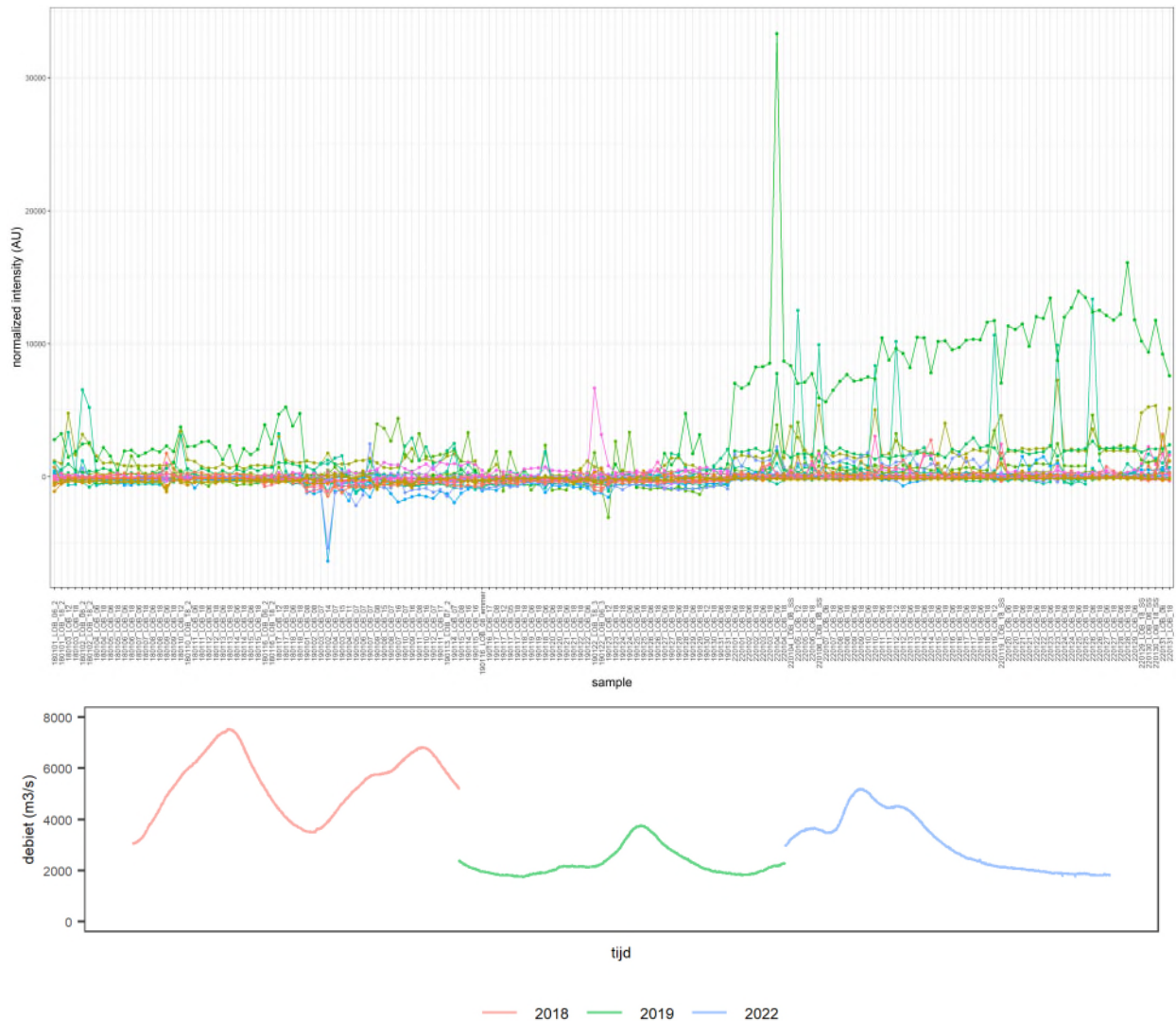
redelijke match). De controle op retentietijdindex kan niet uitgevoerd worden omdat er geen alkanenstandaard is meegenomen tijdens de analyses. Indien dit wel het geval is kan er meer zekerheid gegeven worden over de waarschijnlijkheid dat de potentiële kandidaat daadwerkelijk overeenkomt met de identiteit van de stof. De belangrijkste bevindingen zijn weergegeven in Tabel 1 en Tabel 2.

Zoals uit deze twee tabellen te zien is, heeft de trendanalyse verschillende verbindingen aan het licht gebracht. Van de geselecteerde features werden sommige voorlopig geïdentificeerd als siloxanen. Hoewel deze verbindingen in het milieu aanwezig kunnen zijn (bijv. gebruikt in producten die siliconen bevatten), kan niet worden uitgesloten dat ze afkomstig zijn uit het systeem zelf (bij gebrek aan blanco's waarmee hun intensiteit kan worden vergeleken). Een ander feature dat naar voren komt is mogelijk nonanal, een synthetische verbinding die gebruikt wordt als geur- en smaakstof in voedsel en huishoudelijke producten. Ook werd gewezen op de mogelijke aanwezigheid van een ander alkaan, namelijk squaleen. Deze verbinding is een tussenproduct in de synthese van verschillende stoffen en wordt ook gebruikt als bacteriedodend middel. Een ander kenmerk werd voorlopig geïdentificeerd als 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidon, ook bekend als triacetonamine, een verbinding die bekend is bij het laboratorium van RWS en vaker aangetroffen wordt. Ten slotte werd een ander feature voorlopig geïdentificeerd als een cycloalkaan, namelijk octylcyclopropaan. Voor deze verbinding kon echter geen informatie over de mogelijke bronnen of toepassingen ervan worden gevonden. In de geanalyseerde datasets kwamen ook andere features naar voren die een stijgende trend vertoonden, maar het was niet mogelijk een overeenkomst te vinden met een van de gebruikte bibliotheken. Om deze voorlopig vast te stellen, zouden aanvullende analyses (zowel van de bestaande gegevens als via meer gerichte metingen) nodig zijn.

Wat betreft de kenmerken die wel overeenkomen met de gebruikte databanken, zijn er verschillende opties voor toekomstige stappen. Ten eerste zou aanvullende informatie uit de literatuur kunnen worden verzameld om te bepalen of zij een potentiële bedreiging vormen (zowel vanuit menselijk als milieuoogpunt). Ten tweede zouden gecertificeerde referentiestandaarden kunnen worden aangeschaft om hun identiteit te bevestigen. Ten derde zouden gerichte (kwantitatieve) analyses kunnen worden uitgevoerd om te bepalen of de gemeten concentraties zorgwekkend kunnen zijn en, via retrospectieve analyse, te bevestigen dat de concentraties in de betrokken perioden inderdaad zijn toegenomen. Ten slotte zou het, zoals reeds vermeld, zeer raadzaam zijn om ook blanco's te analyseren, om uit te sluiten dat deze features niet te wijten zijn aan achtergrondverontreinigingen.



Figuur 4 – Resultaten *splitless* dataset. Boven: De 28 retentietijdklassen welke een significante stijging laten zien volgens de Mann-Kendall trendtest, in de *splitless* dataset. Onder: debiet in m³/s bij Lobith, per maand januari in de drie verschillende jaren.



Figuur 5 – Resultaten **solvent vent** dataset. Boven: De 28 retentietijdklassen welke een significante stijging laten zien volgens de Mann-Kendall trendtest, in de solvent vent dataset. Onder: debiet in m³/s bij Lobith, per maand januari in de drie verschillende jaren.

Tabel 1 - Geprioriteerde features, *splitless* dataset.

Retentietijd bereik	Chromatogram met hoogste (genormaliseerde) intensiteit	Originele retentietijd (min)	MS scan nummer	Potentiële kandidaat/klasse	Informatie over potentiële kandidaat
(4.505,4.555]	210127_LOB_18_2	5.704	69	hexamethylcyclotrisiloxane (match score 883/999, NIST) ⁵	aanwezig in producten met siliconen, waarschijnlijk afkomstig van het systeem zelf (bijv. door column bleeding of septa).
(10.61,10.66]	210130_LOB_06	10.541	1802	hexamethylcyclotrisiloxane (match score 707/999, NIST) ⁵	aanwezig in producten met siliconen, waarschijnlijk afkomstig van het systeem zelf (bijv. door column bleeding of septa).
(8.405,8.455]	210103_LOB_18	8.488	1190	Onbekend	
(10.71,10.75]	200116_LOB_06	12.757	2305	Onbekend	
(11.16,11.21]	210103_LOB_18	11.036	1950	Onbekend	
(7.405,7.455]	200115_LOB_12	8.284	980	Onbekend	
(11.11,11.16]	210130_LOB_06	10.99	1936	hexamethylcyclotrisiloxane (match score 720/999, NIST)	aanwezig in producten met siliconen, waarschijnlijk afkomstig van het systeem zelf (bijv. door column bleeding of septa).
(5.455,5.505]	210128_LOB_18_SS	4.728	69	Onbekend	
(6.155,6.205]	210128_LOB_18_SS	6.385	563	nonanal (match score 813/999, NIST)	Synthetische geur- en smaakstof en wordt gebruikt in voedsel en huishoudelijke producten (bron: PubChem), schadelijk voor het aquatisch milieu (PubChem)
(7.855,7.905]	210113_LOB_12	7.978	1038	Onbekend	

Tabel 2 - Geprioriteerde features, *solvent vent* dataset.

Retentietijd bereik	Chromatogram met hoogste (genormaliseerde) intensiteit	Originele retentietijd (min)	MS scan nummer	Potentiële kandidaat	Informatie over potentiële kandidaat
(11.41,11.46]	220131_LOB_06	11.413	2092	squalene (match score 740/999, NIST)	tussenproduct in synthese van verschillende stoffen, ook gebruikt als bacteriedodend middel (PubChem)
(5.255,5.305]	220104_LOB_06	5.279	263	octamethylcyclotetrasiloxane (match score 917/999, NIST) ⁵	aanwezig in producten met siliconen, waarschijnlijk afkomstig van het systeem zelf (bijv. door column bleeding of septa).
(6.205,6.255]	190131_LOB_06	6.224	664	2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidone (match score 859/999, NIST)	ook wel triacetonamine, bekende stof bij het lab
(6.305,6.355]	190128_LOB_18	6.331	696	octylcyclopropane (match score 834/999, NIST)	Geen informatie beschikbaar
(6.155,6.205]	190118_LOB_06	6.151	642	Onbekend	
(9.505,9.555]	220131_LOB_06	9.461	1510	Onbekend	
(4.505,4.555]	220104_LOB_06	4.505	32	Onbekend	
(4.555,4.605]	220104_LOB_06	4.555	47	Onbekend	
(9.605,9.655]	220110_LOB_18	9.531	1531	Onbekend	
(6.105,6.155]	220126_LOB_06	6.107	510	nonanal (match score 896/999, NIST)	Synthetische geur- en smaakstof en wordt gebruikt in voedsel en huishoudelijke producten (bron: PubChem), schadelijk voor het aquatisch milieu (PubChem)

⁵ De in de tabel genoemde kandidaat heeft de beste match met het spectrum, hierbij is de retentietijd niet meegenomen aangezien er geen alkanenstandaard gemeten is. Het lijkt erop dat het hier om een reeks van methylcyclosiloxanen gaat, het aantal methylgroepen is echter niet met zekerheid vast te stellen op basis van de huidige gegevens.

Resultaten in perspectief

Gezien de afwezigheid van blanco metingen, de gaten in de data en de variatie in de toegepaste meetmethodes is het nodig om een aantal aannames te doen. Doordat er geen blanco metingen beschikbaar zijn, is het niet mogelijk om goed te corrigeren voor effecten die door andere factoren dan de monsters zelf veroorzaakt worden.

Voorbeelden hiervan zijn verontreinigingen die geïntroduceerd worden tijdens de monsternamen en/of monstervoorbewerkingen en verontreinigingen die geïntroduceerd worden door het systeem (bijv. uitloging van verbindingen uit het materiaal waaruit de kolom bestaat als gevolg van veroudering, ook bekend als "column bleed", of andere onzuiverheden). Tevens bemoeilijkt dit de uitlijning van de verschillende chromatogrammen omdat de retentietijden van de interne standaarden lastiger te bepalen zijn en zogenoemde "ghost peaks" (pieken die veroorzaakt worden door stoffen die afkomstig zijn van het systeem) interfereren. Daarnaast kan er niet gecorrigeerd worden voor signaalverdrukking of -versterking en worden de vereiste normalisatiestappen verder gecompliceerd. Omdat er niet gecorrigeerd kan worden voor al deze factoren vanwege de afwezigheid van blanco metingen, kan het voorkomen dat verontreinigingen die afkomstig zijn van het systeem (en dus niet relevant zijn voor de kwaliteit van het oppervlaktewater) naar voren komen in de trend- of verkennende analyse. Aan de andere kant kan het ook voorkomen dat bepaalde stoffen niet worden opgemerkt omdat er slechts bij benadering (met behulp van wiskundige aanpakken, in plaats van met blanco metingen) gecorrigeerd kan worden voor de basislijn, en deze signalen soms een (te) lage intensiteit hebben om op te vallen als de basislijncorrectie niet optimaal is uitgevoerd. Geleidelijke veranderingen in de methode zoals het inkorten van de kolom, vervanging en veroudering van de kolom hebben ook negatieve effecten op de robuustheid van de analyse als niet bekend is wanneer dit heeft plaatsgevonden.

Aanbevelingen

Daarnaast zijn de methode en de verzameling van de meetgegevens niet opgezet met het doel tijdreeksanalyse uit te voeren. Hiervoor zijn de volgende punten van belang:

- hoogfrequent en regelmatig meten (of in ieder geval langere periodes zonder gegevens te vermijden);
- één methode welke niet verandert over de tijd;
- altijd dezelfde interne standaarden in dezelfde concentratie toevoegen;
- voldoende blanco metingen, idealiter voor elk 12-uur monster is een blanco meting aanwezig.

Elke aanname heeft invloed op de uitkomsten van de analyse, grotendeels omdat dit met reductie/versimpeling van de data gepaard gaat. Het gevolg hiervan is dat de robuustheid van de (trend)analysemethode kan worden beïnvloed. Deze factoren dienen in ogenschouw genomen te worden bij de interpretatie van de resultaten.

Om te bevestigen dat de geprioriteerde kenmerken werkelijk een stijgende trend vertonen, zou het zeer raadzaam zijn om chromatogrammen die bijvoorbeeld tijdens het onderhoud of de kalibratie van het instrument zijn verkregen, handmatig te inspecteren. Deze chromatogrammen zijn niet in deze analyse opgenomen omdat ze niet relevant zijn om te bepalen of er trends zijn en kunnen niet automatisch worden geanalyseerd met de ontwikkelde aanpak (bv. interne standaarden zijn niet aanwezig, de acquisitie was niet volledig of er is een andere methode gebruikt). Een handmatige inspectie door de analisten die deze instrumenten bedienen, zou echter opheldering kunnen verschaffen over de vraag of de gedetecteerde kenmerken al dan niet relevant zijn.

Conclusie

Bij een eerste inspectie van de beschikbare gegevens werd duidelijk dat er niet voldoende gegevens zijn om een volledige tijdreeksanalyse uit te voeren die ook de identificatie (en uitsluiting) van seizoenseffecten omvat. Niettemin waren de in de maanden januari 2016-2022 verzamelde gegevens voldoende voor een beknopte trendanalyse. Daarbij zijn in de twee verschillende acquisitiemethodes 28 features geselecteerd die een stijgende trend vertonen. Voor beide acquisitiemethodes zijn 10 features geprioriteerd en zijn de spectra met drie verschillende databases vergeleken. Potentiële kandidaten bestaan onder andere uit nonanal, squalene, 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidone en octylcyclopropane. Voor sommige daarvan kon in de literatuur informatie worden gevonden over hun oorsprong en gebruik. Verder konden kenmerken die behoren tot de klasse van siloxanen (ketens met afwisselend zuurstof en siliciumatomen) ook worden geprioriteerd op basis van de aanwezigheid van een stijgende trend. Echter is hiervan de verwachting dat ze afkomstig zijn uit het systeem, aangezien dit een bekend fenomeen is bij gaschromatografie. Door het ontbreken van gegevens over blanco's kan echter niet met zekerheid worden uitgesloten dat alle gedetecteerde kenmerken niet afkomstig zijn van het analysesysteem zelf. Als gevolg kan niet vastgesteld worden of de stof afkomstig is vanuit het oppervlaktewater, het analysesysteem, de monstername of de monstervoorbewerking. Dit geldt ook voor de andere geselecteerde features, waarvoor echter geen informatie over hun mogelijke identiteit kon worden gevonden in de gebruikte databanken. Een handmatige inspectie door de analisten van andere chromatogrammen die tijdens het onderhoud en/of de kalibratie van het systeem zijn verkregen (en die dus niet in de trendanalyse zijn opgenomen) kan helpen om uit te sluiten dat deze verbindingen van het systeem zelf afkomstig zijn.