

Het gebruik van passive sampling in KRW-monitoring

De mogelijkheden van siliconenrubber als passive sampler

Foppe Smedes
Dick Bakker
Jasperien de Weert

1202337-004

Titel
Het gebruik van passieve sampling in KRW-monitoring

Opdrachtgever	Project	Kenmerk	Pagina's
RWS Waterdienst	1202337-004	1202337-004-BGS-0027	59

Trefwoorden
Kaderrichtlijn Water, monitoring, passieve sampling, siliconenrubber

Samenvatting

In deze bureaustudie is de haalbaarheid onderzocht van passieve sampling als alternatieve monitoringmethode voor de organische KRW-relevante stoffen in oppervlaktewater (de prioritaire stoffen en de specifieke verontreinigende stoffen). Hierbij is specifiek gekeken naar de mogelijkheden van passieve sampling met siliconenrubber.

Uit de studie blijkt dat passieve sampling van 'Brussel' als aanvullende methode mag worden ingezet in de KRW toestand- en trendmonitoring, mits de methode officieel gevalideerd en gedocumenteerd. Hoewel dit nog voor geen van de bestaande passieve sampling methoden het geval is, is het mogelijk om passieve sampling toch als 'best beschikbare techniek' in te zetten. Een punt van aandacht hierbij blijft wel dat de toetsing van waterkwaliteit binnen de KRW voor organische verbindingen plaatsvindt aan de totale concentratie in water en dat met passieve sampling de vrij opgeloste concentratie wordt gemeten. Omrekening van deze vrij opgeloste concentratie naar een totale concentratie kan hierbij echter uitkomst bieden.

Passieve sampling met siliconenrubber blijkt uitstekend geschikt voor KRW-monitoring en de tijd lijkt rijp om siliconenrubber hiervoor meer in te zetten. Van de niet-ionogene organische prioritaire stoffen is 74% meetbaar of potentieel meetbaar met siliconenrubber. Van de specifieke verontreinigende stoffen is dat 31% en van de onderzochte mogelijk toekomstige prioritaire stoffen is dat 81%.

Passieve sampling met siliconenrubber is ook geschikt om biomonitoring voor waterkwaliteitsdoeleinden grotendeels te vervangen. Een belangrijk voordeel van passieve sampling boven biomonitoring is dat er geen aparte normstelling voor nodig. Er kan gebruik worden gemaakt van de bestaande (naar vrij opgeloste concentraties omgerekende) KRW-normen voor oppervlaktewater.

Het is moeilijk te zeggen of passieve sampling leidt tot kostenbesparing of kostenverhoging. Enerzijds zijn de laboratoriumkosten hoger als gevolg van de voor de sampling rate benodigde extra analyse van performance reference compounds. Anderzijds kan men de bemonsteringsfrequentie voor sterk hydrofobe stoffen verkleinen vanwege het tijdgeïntegreerde karakter van passieve sampling. De prijs/kwaliteit verhouding valt wel uit in het voordeel van passieve sampling.

Het wordt aanbevolen om passieve sampling eerst op een tiental locaties in Nederland te starten en de monitoring te beginnen met die stoffen die door hun lage concentraties met klassieke bemonstering moeilijk of niet te meten zijn. Op basis van deze eerste test, kunnen de meetfrequentie en het aantal benodigde parallel uitgezette samplers worden geoptimaliseerd.

Versie	Datum	Auteur	Paraaf	Review	Paraaf	Goedkeuring	Paraaf
	dec. 2010	Foppe Smedes		Kees Booij (NIOZ)		Robert Trouwborst	
		Dick Bakker					
		Jasperien de Weert					

Status
definitief

Inhoud

1	Inleiding	1
2	De principes van passive sampling	3
2.1	Twee typen passive samplers	3
2.2	Partitie passive sampling	3
2.2.1	Het opnameproces	3
2.2.2	De sampling rate	5
2.2.3	Benodigde procesconstanten	6
2.3	Adsorptie passive sampling	6
2.3.1	Het opnameproces	6
2.3.2	De sampling rate	7
3	De voordelen van passive sampling	9
3.1	De vrij opgeloste concentratie	9
3.2	Lage detectielimieten	9
3.3	Tijdgeïntegreerde concentraties	10
3.4	Overige aspecten van passive sampling	11
4	Bestaande passive sampling technieken	13
4.1	Veel gebruikte passive samplers	13
5	Passive sampling en gehalten in biota	19
5.1	Passive sampling en gehalten in mosselen	19
5.2	Passive sampling en gehalten in hogere organismen	20
5.3	Passive sampling of biomonitoring	21
6	De mogelijkheden van passive sampling met siliconenrubber in KRW-monitoring	23
6.1	Stoffen die met siliconenrubber kunnen worden bemonsterd	23
6.2	Ringonderzoeken	26
6.3	Implementatie	27
6.4	Verdere ontwikkeling van passive sampling met siliconenrubber	27
7	De kosten van passive sampling met siliconenrubber	29
7.1	Investeringskosten	29
7.2	Bemonsteringskosten	29
7.3	Voorbehandelings- en analysekosten	30
7.4	Prijs/kwaliteit	30
8	Passive sampling en Brussel	33
8.1	De Kaderrichtlijn Water	34
8.2	Richtlijnen monitoring oppervlaktewater	34
8.3	CEN Methods for WFD monitoring	35
8.4	Guidance on surface water chemical monitoring	35
8.5	Guidance on chemical monitoring of sediment and biota	37
8.6	Besluit Kwaliteitseisen en Monitoring Water 2009	37
8.7	Ministeriële Regeling Monitoring Kaderrichtlijn Water	38
8.8	Conclusie	38

9 Conclusies en aanbevelingen	41
9.1 Conclusies	41
9.2 Aanbevelingen	42
10 Literatuur	45
Bijlage(n)	
A KRW-stoffen bemonsteren met siliconenrubber	A-1

1 Inleiding

De Waterdienst heeft Deltares gevraagd om binnen het Toegepast Onderzoeksprogramma, onderdeel Normering en Chemie, een deskstudie uit te voeren naar de haalbaarheid van passieve sampling als alternatieve monitoringmethode voor de organische verbindingen waarvoor de Kaderrichtlijn Water (KRW) chemische kwaliteitsdoelstellingen (de prioritare stoffen) of ecologische kwaliteitsdoelstellingen (de 'specifieke verontreinigende stoffen') heeft gesteld.

De kwaliteitsdoelstellingen die in de KRW voor deze twee groepen stoffen zijn vastgelegd, zijn uitgedrukt als concentraties in 'totaal water', hetgeen wil zeggen dat voor deze stoffen getoetst wordt aan het water inclusief het aanwezige zwevende stof.

Voor aquatische organismen echter, zijn het de in water vrij opgeloste concentraties van verontreinigingen die de giftigheid bepalen en niet de aan het zwevende stof gebonden verontreiniging.

'Totaal water' concentraties van hydrofobe stoffen die juist aan zwevende stofdeeltjes adsorberen, worden in belangrijke mate bepaald door de hoeveelheid zwevend stof die op het moment van bemonsteren is/wordt opgewerveld. De vrij opgeloste concentraties daarentegen zijn veel minder gevoelig voor deze al dan niet toevallige en/of tijdelijke opwerveling van slibdeeltjes.

Wanneer er weinig zwevend stof in een monster aanwezig is, kunnen de concentraties van sterk hydrofobe stoffen in 'totaal water' zodanig laag zijn dat ze met conventionele methoden niet kunnen worden aangetoond. In dergelijke gevallen ligt de detectiegrens dus hoger dan de te meten concentratie. Ook (of eigenlijk juist) wanneer de vrij opgeloste concentratie wordt gemeten, kan de detectiegrens hoger liggen dan de te meten concentratie. Voor sommige stoffen is het zelfs zo dat de KRW-kwaliteitsdoelstelling op een zodanig laag niveau ligt, dat deze onder de detectiegrens ligt.

Voor bovengenoemde monitoringproblemen zouden passieve samplers mogelijk een oplossing kunnen bieden: Passieve samplers meten (bemonsteren) juist de vrij opgeloste concentratie en hebben veelal een lagere detectiegrens dan een klassiek genomen watermonster.

Wanneer passieve sampling daadwerkelijk als monitoringmethode kan worden ingezet in de KRW-monitoring van zeer lage concentraties in het watercompartiment, hoeven er ook geen aparte normen te worden afgeleid voor andere compartimenten, zoals zwevend stof, sediment of biota.

In het voorliggende rapport wordt in de eerste hoofdstukken beschreven hoe passieve sampling werkt en wat de voor- en nadelen zijn ten opzichte van conventionele monitoringmethoden. Hierna wordt een overzicht gegeven van bestaande passieve sampling materialen en wat hun voor- en nadelen zijn. Vervolgens wordt ingezoomd op de mogelijkheden van passieve sampling met siliconenrubber om KRW-relevante apolaire organische stoffen te meten. Daarbij wordt ook ingegaan op de relatie tussen passieve sampling met siliconenrubber en concentraties in biota die gemeten worden om de milieukwaliteit te bepalen.

Tenslotte wordt een beschouwing gegeven van de kosten van passieve sampling met siliconenrubber in vergelijking tot conventionele monitoringtechnieken en wordt een analyse gegeven van de 'juridische' aspecten bij het routinematig inzetten van passieve sampling in KRW-monitoring ('mag het van Brussel?').

Het rapport wordt afgesloten met een aantal conclusies en aanbevelingen.

2 De principes van passive sampling

2.1 Twee typen passive samplers

Er bestaan twee typen passive samplers: samplers waarin de te bemonsteren stof oplost (absorptie) en samplers waaraan stoffen adsorberen (oppervlaktebinding).

Het eerste type sampler wordt partitie sampler genoemd, omdat de partitie-theorie hierop van toepassing is. Als de blootstelling lang genoeg constant is, kunnen deze samplers evenwicht bereiken. Het materiaal van de partitie passive sampler is zo gekozen dat stoffen daar veel beter in oplossen dan in water en op die wijze sterk geconcentreerd worden en daarmee beter meetbaar worden. Partitie samplers worden vaak hydrofobe samplers genoemd omdat ze meestal voor dat soort stoffen worden gebruikt.

Het tweede type sampler wordt adsorptie sampler genoemd. Hierin binden stoffen zeer sterk aan adsorptiemateriaal. Doordat de bindingscapaciteit van het adsorptiemateriaal zo groot is, ontstaat er geen evenwicht. De adsorptiematerialen die in deze samplers worden gebruikt, vertonen vaak ook een zeer sterke binding voor polaire stoffen en worden dan ook vaak polaire samplers genoemd.

Het transport van de te meten stoffen van het water naar beide typen passive samplers is diffusie gestuurd, waardoor alleen vrij opgeloste stoffen worden opgenomen of geadsorbeerd. Voor partitie samplers zijn de variabelen in het opnameproces goed bekend. Uit de in de partitie sampler opgenomen hoeveelheid kan daarom de vrij opgeloste concentratie in de waterfase worden berekend. Voor adsorptie samplers bestaat nog een aantal vragen rond het opnameproces en is berekening van de vrij opgeloste concentratie met meer onzekerheden omgeven.

2.2 Partitie passive sampling

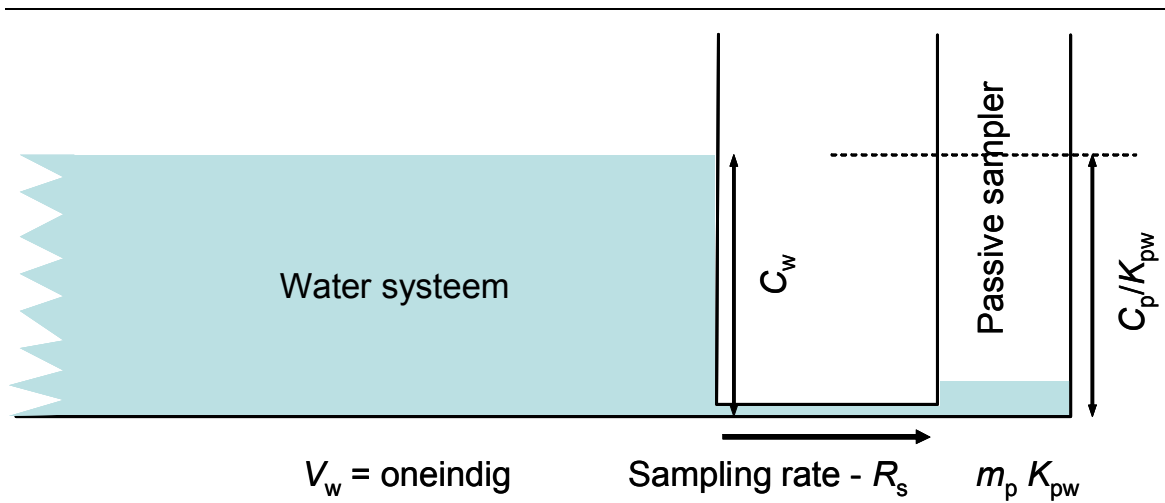
2.2.1 Het opnameproces

De meest eenvoudige manier om het opnameproces van een partitie passive sampler te beschrijven, is om deze voor te stellen als een communicerend vat dat verbonden is met het te onderzoeken watersysteem (figuur 2.1). Het volume V_w van het watersysteem is oneindig groot. De capaciteit van de sampler wordt gedefinieerd als de massa van de sampler (m_p), vermenigvuldigd met de sampler-water partiticoëfficiënt (K_{pw} in l/kg) waarbij de capaciteit wordt uitgedrukt in liters water.

In de figuur is verticaal links de concentratie in het watersysteem (C_w) weergegeven en verticaal rechts de concentratie in de sampler (C_p) gedeeld door K_{pw} , zijnde de C_w in het fictieve watervolume van de sampler. Het product van basis (volume = $m_p K_{pw}$) en verticaal rechts (concentratie = C_p / K_{pw}) wordt nu $m_p C_p$ en geeft daarmee de hoeveelheid stof in de sampler na blootstelling (N_p) (vgl. 1)

$$N_p = (C_p / K_{pw}) \times m_p K_{pw} = m_p C_p \quad (\text{vgl. 1})$$

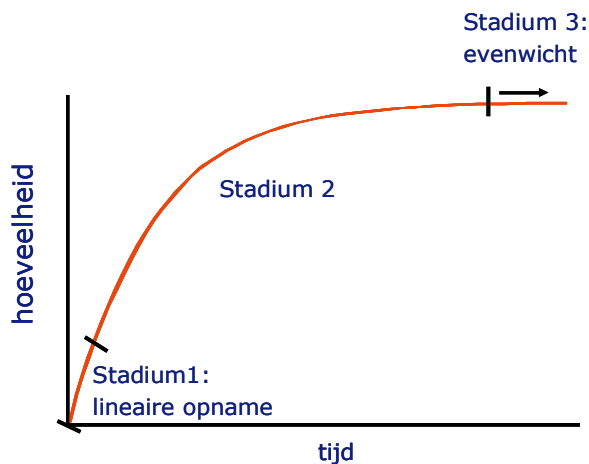
Net zoals de capaciteit van de sampler in een fictief watervolume kan worden uitgedrukt, kan ook de opnamesnelheid (sampling rate, R_s) in liters water per dag worden uitgedrukt die tijdens de blootstellingstijd 'door' de sampler wordt bemonsterd. Daarmee geldt ook dat hoe hoger C_w is, des te meer stof uit dat volume water de sampler in gaat.



Figuur 2.1 Schematische voorstelling van een passive sampler als communicerend vat.

Net als bij het vollopen van een communicerend vat, volgt de opname van de passive sampler een e-macht die in 3 stadia kan worden ingedeeld (figuur 2.2):

1. In het eerste stadium zal de opname ongeveer lineair zijn met de tijd en is de neiging om terug te stromen afwezig, d.i. er vindt geen afgifte plaats.
2. In het volgende stadium is het concentratieverschil tussen water en sampler afgenomen en is er ook sprake van dat stoffen weer worden afgegeven naar de waterfase. De netto opname neemt dus af.
3. Uiteindelijk zullen opname en afgifte gelijk aan elkaar zijn en is evenwicht bereikt.



Figuur 2.2 De opnamekinetiek van een partitie passive sampler.

In het eerste stadium is de opname tijdgeïntegreerd en worden tijdelijke hogere of lagere concentraties “onthouden”. De concentratie die gemeten wordt, is een gemiddelde concentratie gedurende de blootstellingstijd. Hierbij is er sprake van 'eenrichtingverkeer' naar de sampler. Een hogere opname door een tijdelijk hogere concentratie (piekbelasting) tijdens de blootstellingstijd blijft dan ook in de sampler. Voor de berekening van de concentratie in de waterfase in dit eerste stadium, is alleen de sampling rate R_s nodig.

In het derde stadium is er evenwicht bereikt, waarbij afgifte en opname gelijk zijn. Een sampler zal dan een tijdelijke verhoging of verlaging van de waterconcentratie gedurende een eerder stadium weer (deels) “vergeten”. De concentratie in de waterfase in stadium 3 kan worden berekend met behulp van alleen de partiticoëfficiënt K_{pw} .

In het tweede stadium, dat na het lineaire deel komt, begint ook de afgifte van de stof een rol te spelen. Deze afgifte neemt toe naarmate stadium 3 genaderd wordt. Met het afgeven van de eerder tijdens een piekbelasting opgenomen stof, begint ook het “vergeten” van deze piekbelasting. Voor de berekening van de concentratie in het water zijn zowel R_s als K_{pw} nodig en is het volledige model met e-macht nodig.

Omdat hydrofobe stoffen een hoge K_{pw} hebben, is de samplercapaciteit ($m_p K_{pw}$) voor deze stoffen hoog en zal de opname meestal in het lineaire stadium blijven. Daardoor kunnen deze stoffen tijdgeïntegreerd worden gemeten.

Voor minder hydrofobe stoffen met $\log K_{ow} < 3$, zoals naftaleen, is de tijd van evenwichtsinstelling vaak korter dan de blootstellingstijd en zal veelal evenwicht worden bereikt.

Met een partitie sampler worden meerdere stoffen tegelijkertijd opgenomen. Door het verschil in stoffeigenschappen, zal de ene stof zich, na een bepaalde blootstellingstijd, nog in de lineaire fase bevinden en zal de andere stof zich al in de evenwichtssituatie bevinden. Bij de opname van deze mengsels aan stoffen, speelt competitie tussen de verschillende stoffen geen rol.

2.2.2 De sampling rate

De sampling rate (opnamesnelheid) wordt bepaald door de transportweerstand van de stagnante waterige grenslaag rond de sampler en die van de sampler zelf. Welke weerstand domineert, hangt af van:

1. De lokale waterbeweging die de dikte van de waterige grenslaag bepaald;
2. De diffusiesnelheid in de sampler.

Bij stilstaand water is de waterige grenslaag over het algemeen dik. Hierdoor is de opname traag en is er dus sprake van een lage sampling rate. Bij meer stroming zal de dikte van de waterige grenslaag afnemen, waardoor de opname sneller verloopt en de sampling rate dus hoger is.

Als de diffusiesnelheid in de sampler zelf laag is, zullen de opgenomen stoffen aan het oppervlak van de sampler ophopen en zal de opnamesnelheid worden afgeremd tot de snelheid waarmee de stoffen dieper de sampler in diffunderen. De gevoeligheid (detectiegrens) van dergelijke samplers is laag.

De hoogste opnamesnelheid wordt bereikt door samplers te kiezen waarin de te meten stoffen zodanig hoge diffusiecoëfficiënten hebben dat de waterige grenslaag bepalend is voor de opnamesnelheid. Het voordeel van dergelijke samplers is dat het opnamemodel betrekkelijk simpel is en de opname goed te modelleren is. Uit de afgifte van vooraf op de sampler gedoseerde stoffen (zogenaamde Performance Reference Compounds, PRCs), kan de sampling rate van de sampler goed worden afgeleid (Booij et al., 1998, Huckins et al., 2002). De afgiftesnelheid wordt namelijk bepaald door dezelfde weerstanden als de opnamesnelheid. Bij de berekening van de concentratie wordt op deze wijze rekening gehouden met de invloed van de waterbeweging op de opnamesnelheid. Het

berekeningsmodel dat hiervoor in de loop der tijd is ontwikkeld, is beschreven in Smedes (2010a).

Bij samplers waar de waterige grenslaag bepalend is voor de opname, wordt dus ook meer opgenomen als de stroming (in een rivier) hoger is. Een piek in de stroming verkleint de grenslaag en zal tot meer opname leiden, net als een piek in de concentratie. Een verhoging van de stroming leidt ook tot meer afgifte van PRCs en dus tot een hogere sampling rate, zodat de stroming geen invloed heeft op de berekende concentratie. Het resultaat is een tijdgeïntegreerde meting, waarbij tijdgeïntegreerd staat voor zowel concentratie-geïntegreerd als stroming-geïntegreerd.

Wanneer de transportweerstand in de sampler van gelijke orde of groter is dan die in de waterige grenslaag, is modelleren lastiger en is ook de diffusiecoëfficiënt van de stof in de sampler nodig (Booij et al., 2003). Bij een veranderende waterbeweging zullen de weerstanden in de waterige grenslaag en in de sampler afwisselend de opname bepalen, waardoor beide weerstanden in het model betrokken moeten worden.

2.2.3 Benodigde procesconstanten

Voor elke stof die met passieve sampling gemeten gaat worden, is het nodig om enkele procesconstanten te kennen. Om te verifiëren dat het opnameproces het veronderstelde opnamemodel volgt, is het van belang om de diffusiecoëfficiënt van de te meten stof in het sampler materiaal te kennen. Verder is voor de berekening van de vrij opgeloste concentratie de waarde nodig van de sampler-water partiticoëfficiënt K_{pw} .

Bij het testen van de mogelijkheden van meting van een stof met passieve sampling wordt in eerste instantie vaak met geschatte waarden gewerkt.

In principe heeft elke combinatie van sampler materiaal en te meten stof ook zijn eigen optimale blootstellingstijd waarbij de bemonstering nog precies tijdgeïntegreerd is. Omdat meestal echter meerdere stoffen tegelijk worden bepaald met een passieve sampler, wordt de blootstellingstijd op praktische gronden gekozen.

2.3 Adsorptie passieve sampling

2.3.1 Het opnameproces

De werking van adsorptie samplers is niet gebaseerd op het oplossen van de te meten stof in de sampler maar op het binden aan het oppervlak van een adsorbens achter een membraam of een filter. Het materiaal in de sampler (het adsorbens) wordt geselecteerd op zijn sterk bindende eigenschappen, ook voor polaire stoffen. Deze sterke binding zorgt ervoor dat stoffen weer zeer moeilijk door de sampler worden afgegeven. Daarnaast is de bindingscapaciteit voor stoffen dusdanig groot dat bij de concentraties in de milieus waarin gemeten wordt meestal geen evenwichtssituatie wordt bereikt en is bij deze samplers meestal sprake van een lineaire opname. Er kan dus tijdgeïntegreerd gemeten worden, waarbij tijdelijke veranderingen in de waterconcentratie of de stroomsnelheid worden meegenomen, resulterend in een tijdgemiddelde concentratie. Echter, de (lineaire) opname zal uiteindelijk eindigen in verzadiging van de sampler. Adsorptie passiver samplers kunnen daarom alleen worden gebruikt als de concentratie van de doelstof veel kleiner is dan de evenwichtconcentratie.

Verzadiging van de sampler kan mede worden veroorzaakt doordat andere stoffen dan de doelstof, inclusief opgelost organisch materiaal (DOC), ook gebonden kunnen worden. Van deze mogelijke competitie-effecten is echter nog weinig bekend.

De sterke binding heeft tot gevolg dat de sampler praktisch gezien geen stoffen afgeeft aan de waterfase. Het is daardoor niet mogelijk om performance reference compounds (PRCs) toe te passen en uit de afgifte daarvan de sampling rate van een blootgestelde sampler te bepalen. Ook het feit dat de sorptie een niet-lineair karakter kan hebben (bijv. Freundlich), zorgt ervoor dat PRCs niet kunnen worden gebruikt om de sampling rate van een adsorptie sampler te bepalen.

Om de hoeveelheid gemeten stof te vertalen naar waterconcentraties, worden daarom sampling rates toegepast die in het laboratorium zijn gemeten. Er wordt daarbij dus niet gecorrigeerd voor de invloed van de lokale stroming op de opname.

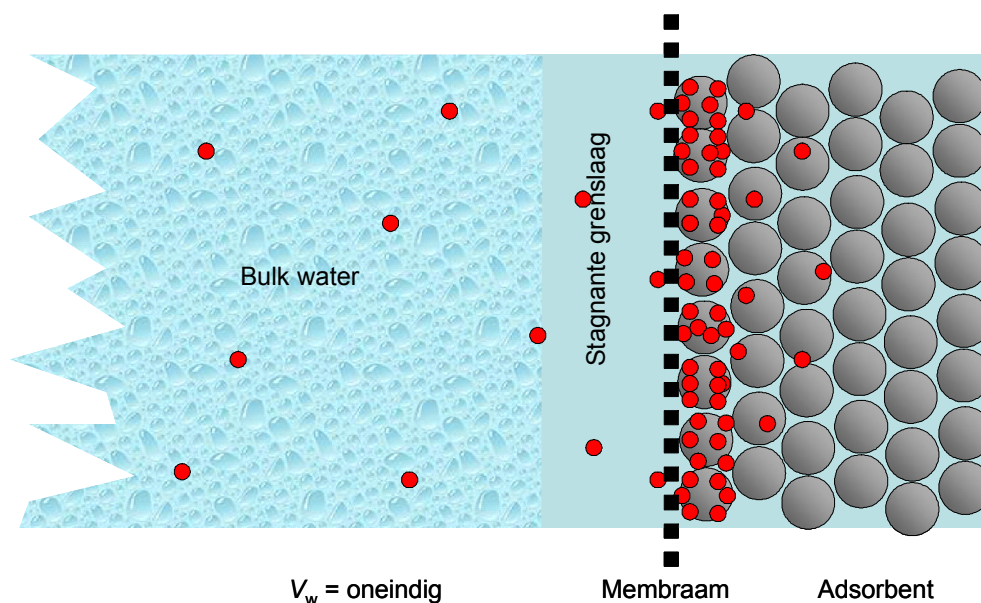
Van veel stoffen zijn voor adsorptie samplers in het laboratorium de sampling rates gemeten, die een zekere stofafhankelijkheid hebben. Het verband tussen de sampling rate en stoffeigenschappen is echter niet bekend.

2.3.2 De sampling rate

Het transport van de waterfase naar de adsorptie sampler wordt net als bij de partitie samplers door diffusie bepaald. Het verschil is echter dat er sprake is van drie in plaats van twee verschillende weerstanden:

1. De weerstand in de waterige grenslaag;
2. De weerstand in het filter of membraan;
3. De weerstand tussen de gedeeltes van het adsorptiemateriaal zelf naar de lagen dieper in de sampler.

Deze weerstanden zijn weergegeven in figuur 2.3. Er is nog weinig inzicht in welke van de drie weerstanden domineert en of dat onder alle omstandigheden hetzelfde is. Hierdoor is de kwantitatieve berekening van de gemiddelde waterconcentratie nog niet goed mogelijk en moet er nog uitgebreider onderzoek worden gedaan naar in-situ calibratie en de omrekening naar concentraties in de waterfase.



Figuur 2.3 Schematische weergave van de drie weerstanden in een adsorptie sampler.

Ondanks deze onzekerheden worden adsorptie samplers toch al veelvuldig in onderzoeken toegepast, omdat deze samplers ook polaire stoffen kunnen opnemen. Verder is vooral het tijdgeïntegreerde karakter een reden om over deze onzekerheden heen te stappen. De

onzekerheid van een gemiddeld gehalte verkregen via analyse van steekmonsters, is namelijk ook erg groot. Verder proberen onderzoekers de sampling rate van de adsorptie sampler te ijken door het parallel nemen van steekmonsters. Onderzoek naar passieve sampling van meer polaire stoffen is nog in volle gang.

3 De voordelen van passieve sampling

De voordelen van passieve sampling kunnen onder andere worden gevonden in de hogere gevoeligheid (lagere detectielimiet) en de mogelijkheid om tijdgemiddelde concentraties te meten. Echter, de belangrijkste reden voor toepassing van (partitie) passieve sampling is meestal dat het precies dát meet wat nodig is voor risicobeoordeling, namelijk de vrij opgeloste concentratie van een stof. Deze vrij opgeloste concentratie is evenredig met de chemische activiteit van de stof, waarvan al lang bekend is dat deze het risico voor organismen bepaalt (Ferguson, 1939; Reichenberg and Mayer, 2006).

In dit hoofdstuk wordt ingegaan op de verschillende voordelen van passieve sampling.

3.1 De vrij opgeloste concentratie

Als in een watersysteem de compartimenten water, zwevend stof, sediment en biota met elkaar in evenwicht zijn met betrekking tot een bepaalde stof, is de chemische activiteit van deze stof in alle compartimenten gelijk terwijl de concentraties in de compartimenten sterk zullen verschillen. Dit komt omdat de verschillende compartimenten voor verschillende stoffen een andere affiniteit hebben en daarom ook een verschillende opnamecapaciteit. Hydrofobe stoffen bijvoorbeeld zullen zich met name binden aan het organische stof in zwevend slib en sediment en oplossen in het vet van waterorganismen. Hierdoor zullen in deze compartimenten de concentraties hoger zijn dan in het watercompartiment (de vrij opgeloste fase).

Ook in een passieve sampler die in evenwicht is met het watersysteem, heeft een stof dezelfde chemische activiteit als in de andere compartimenten. De concentratie C_p in de passieve sampler, die na extractie in het laboratorium wordt gemeten, kan met behulp van de sampling rate R_s en/of de verdelingscoëfficiënt K_{pw} (zie paragraaf 2.2) worden omgerekend naar de vrij opgeloste concentratie in het watercompartiment.

Deze vrij opgeloste concentratie is moeilijk of zelfs helemaal niet direct in een watermonster te meten omdat, zeker bij hydrofobe stoffen, een deel van de stof gebonden zal zijn aan opgelost organische koolstof (DOC) en hiervan niet te isoleren is. Ook adsorptie aan filters bemoeilijkt het meten van de vrij opgeloste fractie.

Een belangrijk voordeel van het bepalen van de vrij opgeloste concentratie in de waterfase met passieve sampling, is dat ze, in tegenstelling tot concentraties in totaal water, niet meer gecorrigeerd hoeven te worden voor lokale omstandigheden, zoals het zwevend stof- en DOC-gehalte. De resultaten van passieve sampling van verschillende meetlocaties kunnen daarom zonder correctie direct met elkaar worden vergeleken (Smedes et al., 2007a).

3.2 Lage detectielimieten

Een partitie passieve sampler heeft een oppervlak van 400-600 cm² en bemonstert voor hydrofobe stoffen die zich gedurende de hele blootstelling in het lineaire opname stadium bevinden en bij voldoende waterbeweging (op zee en de grote rivieren), 300-1500 liter water in 6 weken tijd. Bij een analytische detectielimiet van ca 1 ng in het extract na extraheren en concentreren geeft dat voor de vrij opgeloste concentratie een detectielimiet van rond de 1 pg/l (10^{-6} µg/l). Bij minder waterbeweging zal de detectielimiet tot een factor 5 hoger zijn. De detectielimiet is daarmee 200-1000 maal lager dan in het geval van een steekmonster van 1 liter water.

Voor minder hydrofobe stoffen, die eerder evenwicht bereiken, is het op de passieve sampler bemonsterde volume water veel lager en daarmee de detectielimiet hoger. Zo is voor naftaleen ($\log K_{ow} \approx 3$) het watervolume dat de sampler na evenwicht bemonstert heeft, ca 20

liter, wat resulteert in een detectielimiet van 50 pg/l. De verdelingscoëfficiënt K_{pw} en de sampler grootte bepalen hierbij het maximale bemonsterde volume bij evenwicht.

Minder hydrofobe stoffen lossen beter op in water en worden minder goed door de sampler vastgehouden. Ze adsorberen echter ook minder aan sediment en zwevend stof, waardoor de vrij opgeloste concentraties in het water meestal hoger zijn. De iets hogere detectielimiet is dan geen probleem om toch de concentratie in oppervlaktewater te kunnen meten.

Voor stofgroepen zoals PAKs, PCBs, musks, lagere PBDEs en een aantal gechloreerde pesticiden is de detectielimiet voldoende laag om de stoffen te meten in de Nederlandse oppervlaktewateren. Voor dioxines en bijvoorbeeld PBDE209, geldt een detectielimiet van 1 pg/l, maar zijn de concentraties in oppervlaktewater waarschijnlijk zelfs nog lager waardoor ze niet gemeten kunnen worden. Bij de hier gegeven richtwaarden is uitgegaan van analyse van meer stofgroepen in het extract van één passieve sampler. De detectielimieten zouden nog verlaagd kunnen worden met mogelijk een factor 10-100 door het hele extract te gebruiken voor de analyse van één specifieke stofgroep, met een specifieke cleanup en instrumentele analyse (GC-HRMS). Dit zal overigens alleen nodig zijn voor sterk hydrofobe stoffen. Een langere blootstelling, bijvoorbeeld een heel jaar, kan daarbij nog verder bijdragen aan de verlaging van de detectielimiet.

Voor adsorptie samplers is het opnameoppervlak vaak veel kleiner (30-100 cm²), waardoor, afhankelijk van de gebruikte filters, een sampling rate van rond de 50-100 ml per dag kan worden gehaald. Bij 1 maand blootstelling geeft dat een opname van maximaal 3 liter. In tegenstelling tot partitie samplers, zoals LDPE en siliconenrubber, zullen de gangbare adsorptie samplers ook opgelost organisch materiaal (DOC) adsorberen, terwijl de clean-up vaak minder eenvoudig is dan voor de hydrofobe stoffen die bemonsterd zijn met partitie samplers. Deze matrix kan invloed hebben op de analyse en een richtwaarde van 10 ng in het extract voor de analytische detectielimiet is aannemelijk. Dit leidt tot een detectielimiet voor adsorptie samplers van ca 3 ng/l (0.003 µg/l). Ook bij deze samplers kan de detectielimiet per stof of stofgroep sterk variëren en afhangen van clean-up methodes en het analytische instrumentarium.

Ten slotte: verlaging van de detectielimiet is geen doel op zich. In principe is het voldoende als een detectielimiet onder de (KRW)-norm ligt. Echter, de hoge gevoeligheid van passieve sampling staat vaak toe dat ook kan worden vastgesteld hoe ver concentraties onder de norm liggen. Bij klassieke analyse kan vaak alleen maar worden vastgesteld dát de concentratie onder de norm ligt, maar niet hoe ver. Als met passieve sampling meerdere malen is vastgesteld dat concentraties ruim onder de norm liggen, kan de meetfrequentie eventueel worden teruggebracht met kostenbesparing als gevolg. Bovendien kan men ook onder de norm vroegtijdig een opwaartse trend waarnemen, zodat er tijdig maatregelen genomen kunnen worden om te voorkomen dat er normoverschrijding plaatsvindt.

3.3 Tijdgeïntegreerde concentraties

Bij de beschrijving van passieve sampling in de voorgaande paragrafen, is een aantal keren het begrip 'evenwicht' gebruikt. Het mag echter duidelijk zijn dat er in watersystemen weliswaar continu naar evenwicht wordt gestreefd, maar dat er in de meeste watersystemen door verschillende oorzaken eigenlijk nooit sprake van evenwicht is. Temperatuurwisselingen, variatie in stroomsnelheid, groeiprocessen en menselijk en dierlijk handelen zorgen ervoor dat het evenwicht steeds in meer of mindere mate wordt verstoord.

Voor veel stoffen die met passieve sampling worden gemeten, geldt dat geen evenwicht wordt bereikt tijdens de periode van blootstelling, waarbij met adsorptiesamplers voor geen enkele stof evenwicht wordt bereikt. Dit is deels een nadeel omdat daardoor een in-situ calibratie van

het opnameproces nodig is, maar het grote voordeel is dat een tijdgeïntegreerde concentratie wordt verkregen die kan worden gebruikt voor toetsing aan de tijdgemiddelde normen zoals de JG-MKN (de jaargemiddelde milieukwaliteitsnorm). Allerlei wisselingen in de concentratie tijdens de periode van blootstelling worden uitgemiddeld. Uiteraard heeft elk voordeel zijn nadeel; hoewel piekconcentraties wel meetellen in het tijdgeïntegreerde resultaat, kunnen de precieze grootte en het moment van optreden van deze piekconcentratie met passieve sampling niet nader worden gespecificeerd. Voor toetsing aan de MAC-MKN (de maximaal geaccepteerde concentratie) is passieve sampling dus minder geschikt. Overigens is met klassieke monitoring een erg hoge meetfrequentie nodig om een kortdurende piekconcentratie met enige mate van zekerheid te detecteren. In veel gevallen zal een piek daarom ook met klassieke monitoring worden gemist.

3.4 Overige aspecten van passieve sampling

Relatie met gehalten in biota

Het opnameproces van stoffen door lagere waterorganismen is grotendeels partitie-gestuurd en vertoont grote overeenkomsten met het opnameproces van partitie passieve samplers. Daarom geven partitie passieve samplers een goede indicatie van de stofconcentratie (chemische activiteit) waaraan lagere waterorganismen worden blootgesteld. Door metabolisme kan de stofconcentratie niet altijd goed in het organisme zelf worden gemeten. In hoofdstuk 5 wordt hier verder op ingegaan.

Scheiding van matrix en te meten stoffen

Met passieve sampling worden de te meten stoffen al in het veld gescheiden van de omgevingsmatrix, waardoor relatief schone extracten ontstaan. Door de passieve sampler worden er naast de gewenste microverontreinigingen ook nog andere stoffen opgenomen. Omdat ook deze andere stoffen sterk geconcentreerd worden op de sampler, kunnen ze in hoge concentraties in het extract voorkomen en kunnen ze de analyse van de gewenste microverontreinigingen (de doelstof(fen)) storen. Daarom moet rekening worden gehouden met de noodzaak van clean-up procedures voorafgaande aan de analyse.

Contaminatie

De opname en afgifte van stoffen door passieve samplers is niet erg snel en na de bemonstering bevatten ze stoffen uit vele liters water. De concentratie in de sampler is dan gemakkelijk 1000 tot 100.000x hoger dan in water. Hierdoor en doordat de opgenomen stoffen veilig binnen in de samplers zitten, zijn passieve samplers minder gevoelig voor contaminatie dan een watermonster. Stoffen die adsorberen vanuit de lucht zijn waarschijnlijk de grootste (potentiële) bron van contaminatie en verdamping vanuit de sampler naar de lucht kan verlies van stoffen veroorzaken. Diffusiedichte monsterpotjes en korte blootstelling aan de lucht kan dat goed beperken.

Aangroei

Zodra passieve samplers in het milieu worden blootgesteld, zal de sampler in aanraking komen met allerlei waterorganismen. Passieve samplers zijn een vestigingsplaats voor veel in het water levende organismen en kunnen daarom bij langdurige blootstelling geheel overgroeid raken. Deze aangroei zal invloed hebben op de opname van stoffen maar niet noodzakelijkerwijs leiden tot verlaging van de opname.

Algen en andere aangroei staan in contact met hetzelfde water als de passieve sampler en de chemische activiteit van een stof in deze aangroei is representatief voor de meetlocatie.

De waterige grenslaag, die de opnamesnelheid van de passieve sampler bepaalt, is door de aangroei naar de buitenzijde van de aangroei verplaatst. De permeabiliteit van de aangroei

voor de te meten stof wordt bepaald door de oplosbaarheid en de diffusiecoëfficiënt van de stof in de aangroei. En hoewel de diffusiecoëfficiënt in de aangroei lager zal zijn dan in water, is de oplosbaarheid van de doelstoffen in de aangroei veel hoger dan in water. Deze beide factoren compenseren elkaar ongeveer. Hierdoor is de invloed van de aangroei op het transport van de doelstof naar de sampler door de aangroei heen beperkt. (Booij et al., 2006) Wanneer er daarnaast gebruik wordt gemaakt van PRCs, wordt de afgifte van PRCs in dezelfde mate door de aangroei beïnvloed als de opname van de doelstof en komt een eventuele verandering van de uitwisselingssnelheid tussen sampler en de waterfase als gevolg van aangroei automatisch tot uiting in de sampling rate.

Verlies sampler

Omdat passieve samplers meestal robuust bevestigd zijn, gaan zelden samplers verloren. Wel moet worden beseft dat wanneer een sampler verloren gaat door diefstal, beschadiging, tijdens transport of op andere wijze, of wanneer analyse in het lab faalt, het niet mogelijk is de volgende dag snel een nieuw monster te halen. De benodigde blootstellingstijd is immers dagen tot weken, afhankelijk van de te meten stof.

4 Bestaande passieve sampling technieken

In dit rapport is de focus op passieve sampling met siliconenrubber omdat hiermee al voor veel stoffen ervaring is opgedaan en omdat RWS Waterdienst overweegt om dit type passieve sampler in te zetten in zijn KRW-monitoring. Er zijn echter in de loop der jaren meerdere soorten passieve samplers ontwikkeld. In dit hoofdstuk wordt daarom een aantal veel gebruikte passieve sampler kort beschreven.

De eerste ontwikkelde sampler was de solvent filled dialyses tubing, waarbij een buis gevuld werd met een organisch oplosmiddel, meestal hexaan, die werd afgesloten met een dialyse membraan. Hydrofobe organische stoffen konden vanuit het water door het membraan naar het oplosmiddel diffunderen. Het bleek echter dat sterk hydrofobe stoffen zoals PCBs onvoldoende door het membraan diffundeerden en dat kwantitatief monitoren ook zeer moeilijk was (Stuer-Lauridsen, 2005). Dit type sampler wordt nauwelijks meer gebruikt maar wordt gezien als een prototype voor andere samplers, waarvan er in de loop van de tijd veel ontwikkeld zijn. Het betreft samplers met meervoudige fases, zoals samplers met membranen waartussen het adsorptiemateriaal zit. Voorbeelden hiervan zijn de SPMD (Huckins et al., 2006) en de POCIS (Alvarez et al., 2004). Er zijn ook samplers ontwikkeld met een enkelvoudige fase, meestal bestaande uit een polymeer zoals siliconenrubber (Smedes 2007b), low density polyethylene (LDPE) (Adams et al., 2007) en polyoxymethylene (POM) (Cornelissen et al., 2008). Het opnameprincipe van al deze materialen verloopt via diffusie. Niet alle samplers zijn even uitgebreid onderzocht of bruikbaar voor de monitoring van opgeloste stoffen in het milieu. In paragraaf 4.1 is een selectie van samplers beschreven die uitgebreid onderzocht zijn of worden toegepast. Bij de beschrijving in dit hoofdstuk wordt ingegaan op de voor- en nadelen van de betreffende samplers, voornamelijk voor de veldtoepassing in oppervlaktewater. Het hoofdstuk wordt afgesloten met een tabel waarin de belangrijkste aspecten van de beschreven samplers nog eens zijn samengevat.

4.1 Veel gebruikte passieve samplers

Semi permeable membrane device (SPMD)

De SPMD-sampler is een partitie sampler waarbij synthetisch vet, triolein, tussen twee membranen van low density polyethylene (LDPE) wordt geplaatst. Het is een sampler met twee fasen, die uitgebreid is onderzocht en veelvuldig wordt toegepast (Huckins et al., 2006). Stoffen die zich normaliter in het vet van organismen ophopen doen dat ook in hydrofobe passieve samplers. Deze sampler is bedoeld voor stoffen met een $\log K_{ow} > 3$ en zal afhankelijk van de opnamesnelheid evenwicht bereiken voor stoffen tot $\log K_{ow} \sim 4$. De sampler kan eenvoudig worden beladen met PRCs die aan het triolein worden toegevoegd. De sampler is eenvoudig te gebruiken, al bestaat er een risico dat het triolein uit de sampler lekt. Het gebruik is gestandaardiseerd, de samplers kunnen gevoelig meten (Huckins et al., 2002b). Het nadeel van de sampler is dat de extractiemethode om de stoffen uit de sampler te krijgen niet erg robuust is. Het extract is gemakkelijk verontreinigd met de triolein en de procedure om dat te corrigeren is zeer complex. Er zijn grote hoeveelheden oplosmiddel voor nodig en de extractie (dialyse) duurt enige dagen. De sampling rates van de te bemonsteren stoffen dienen eerst in het laboratorium vastgesteld te worden. Er is een polynoommodel ontwikkeld dat de relatie tussen de $\log K_{ow}$ en de sampling rate beschrijft (Huckins et al., 2006). Met dit model en een correctiefactor die wordt afgeleid uit de afgifte van de PRCs, worden de in het laboratorium bepaalde sampling rates omgezet naar de veldsituatie en uiteindelijk gebruikt om de concentratie in de waterfase te berekenen. Dit empirisch ontwikkelde model voor de $\log K_{ow}$ -sampling rate sluit echter niet erg aan bij de theorie uit de

chemical engineering voor stoftransport. Daarom hebben Booij et al. (2003) een model voorgesteld voor de relatie log K_{ow} -samplingrate voor SPMD. Hierin wordt rekening gehouden met de afname van de sampling rate voor grotere moleculen en de gelimiteerde diffusie van vooral de meer hydrofiele stoffen in het LDPE-membraan, wat de opname vertraagt. Deze hydrofiele stoffen, waarvoor de opnamesnelheid soms door het membraan wordt bepaald, bereiken meestal evenwicht tijdens de blootstelling en dan zijn de sampling rate en diffusie niet meer van belang bij de berekening van de concentratie in de waterfase. Toepassing van het model (Booij et al., 2003) is robuust maar voor een juiste toepassing van dit model zijn diffusiecoëfficiënten in het LDPE nodig. Voor PCBs en PAKs zijn deze bepaald door Rusina et al. (2010a).

Low density poly ethylene (LDPE)

De LDPE-sampler bestaat alleen uit een LDPE-membraan en is een enkelvoudige partitie sampler (Adams et al., 2007). Hij is geschikt voor stoffen met een log $K_{ow} > 3$. Doordat het membraan en dus de sampler erg dun is wordt voor stoffen tot een log K_{ow} van 4 à 5 evenwicht bereikt. Echter doordat de sampler dun is kan deze scheuren of in de knoop raken bij gebruik van lange stukken. Het voordeel van deze sampler ten opzichte van de SPMD is dat de voorbereidings- en extractieprocedures eenvoudiger zijn. De samplers kunnen worden geladen met PRCs (Booij et al., 2002). Hierdoor is het mogelijk de sampling rate te bepalen en de concentraties in de waterfase te kwantificeren. Ten aanzien van het opnamemodel gelden dezelfde overwegingen als voor SPMD-samplers.

Siliconenrubber

Siliconenrubber samplers bestaan uit een enkele fase op basis van polydimethylsiloxaan (PDMS) en zijn net als andere hydrofobe samplers geschikt voor stoffen met een log $K_{ow} > 3$. Het is een partitie sampler en hij kan worden beladen met PRCs (Booij et al., 2002). Voor stoffen met een log K_{ow} tot 4 à 5 wordt in de praktijk meestal evenwicht bereikt. Siliconenrubber is goedkoop, robuust en kan meerdere malen worden gebruikt. De oppervlakte en dikte van de sampler kunnen eenvoudig gevarieerd worden, waardoor de sampling rate kan worden aangepast. De samplers moeten wel grondig worden voor-geëxtraheerd om oligomeren te verwijderen voordat ze gebruikt kunnen worden. Als deze oligomeren niet voldoende zijn verwijderd, kunnen deze later de analyse ernstig verstoren. De extractie van de geadsorbeerde stoffen na blootstelling is eenvoudig. De diffusiecoëfficiënt van stoffen in het PDMS is dusdanig groot, dat de watergrenslaag altijd de bepalende factor is (Rusina et al., 2007). Dit vereenvoudigt het model voor de berekening van de concentraties in de waterfase, waarbij het model goed aansluit bij de theorie over de relatie tussen de sampling rate en de diffusiecoëfficiënt in water (Rusina et al., 2010b).

Solid phase microextraction (SPME)

SPME bestaat uit een silica fiber die is gecoat met een bepaald polymeer dat dient als sorbent (Pawliszyn 1997). Het volume van het polymeer varieert tussen de 10 en 150 nL. Het soort sorbent kan variëren waardoor er verschillende soorten stoffen bemonsterd kunnen worden. De coating zou bijvoorbeeld kunnen bestaan uit PDMS en is dan geschikt voor dezelfde soort stoffen als de siliconenrubber samplers. Een SPME-fiber wordt na blootstelling direct in de injector van een gaschromatograaf gedesorbeerd en geanalyseerd. Voor HPLC toepassingen wordt de fiber meestal in de injectievial geëxtraheerd. Hierdoor is er voor de extracties geen oplosmiddel nodig. Bij deze techniek is het niet mogelijk een cleanup toe te passen.

Door het kleine volume van de SPME wordt er maar een kleine hoeveelheid van de te bemonsteren stof door de fiber geabsorbeerd, waardoor de gevoeligheid van de bemonstering lager en de te behalen detectielimiet hoger is in vergelijking met andere

soorten samplers met een groter volume (Vrana et al., 2005). Verder is na analyse het monster verloren en is heranalyse of analyse voor een ander groep stoffen niet mogelijk. Bovendien kunnen de fibers onderling iets van elkaar verschillen wat invloed heeft op het opname proces. SPME wordt vrijwel alleen als evenwichtssampler toegepast. Echter het gebruik van PRCs om dat te bevestigen is nog nergens gerapporteerd. De SPME methode wordt vooral op het laboratorium toegepast en zelden in het veld omdat de fibers te kwetsbaar zijn.

Polyoxymethylene (POM)

POM bestaat uit een enkele fase van het plastic polyoxymethylene en wordt gebruikt voor hydrofobe stoffen met een $\log K_{ow} > 3$ (Cornelissen et al., 2008). Het materiaal kan tegen oplosmiddelen waardoor de extractie van de geadsorbeerd stoffen eenvoudig is. POM kan slecht beladen worden met PRCs omdat de diffusiecoëfficiënten in het polymeer extreem laag zijn (Ahn et al., 2005, Rusina et al., 2007). Ter Laak et al. (2008) berekenden dat opname door POM voor de meeste stoffen membraan gecontroleerd is, wat een aanzienlijk tragere opname tot gevolg heeft in vergelijking tot LDPE of PDMS. Hiermee ontbreekt de basis voor een snel evenwicht. Desondanks wordt POM toch veel toegepast als evenwichtspartitie sampler.

Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS)

De POCIS bestaat uit een vast sorbentmateriaal tussen twee microporeuze diffusielimiterende membranen van polyethersulphone (PES) (Alvarez, et al., 2004). Het voordeel van PES is dat er weinig biofouling plaatsvindt. De POCIS is een adsorptiesampler en is vooral bedoeld om hydrofiele organische stoffen op te nemen. Hydrofobe organische stoffen worden ook wel opgenomen maar omdat in de regel een lager volume bemonsterd wordt dan bij partitie samplers, worden deze niet gedetecteerd tijdens de analyse. Voor de sampler kan gebruik gemaakt worden van verschillende sorbents, afhankelijk van de specifieke stoffen of stofgroepen die bemonsterd dienen te worden. De meest gebruikte samenstelling van de sorbents is een mix van drie sorbents (generic configuration) en bestaat uit Isolute ENV, polystyreendivinybenzeen (80% w/v) en Ambersorb 1500 carbon aangebracht op S-X3 Biobeads (20% w/v). Deze mix wordt gebruikt voor de monitoring van hydrofiele stoffen zoals pesticiden en natuurlijke en synthetische hormonen. Voor de bemonstering van pharmaceuticals wordt gebruik gemaakt van een enkel sorbent; Oasis HLB (Vrana et al., 2005). De stoffen kunnen eenvoudig met een organisch oplosmiddel geëxtraheerd worden. Bij toepassing in het veld worden de membranen tussen metalen ringen aangebracht. Bij harde stroming zouden de membranen los kunnen raken of scheuren.

Het gebruik van PRCs is niet mogelijk waardoor het kwantificeren van de waterconcentratie met deze sampler erg lastig is-

Empore[®] disk

De Empore[®] disk is een gepatenteerd systeem van een inerte filter van polytetrafluoroethylene (PTFE) met daarin de sorbentdeeltjes verwerkt. Een veel gebruikt adsorptiemateriaal is silica-gebonden octadecyl (C18), of divinybenzeen copolymeren al dan niet met functionele groepen. Empore disks zijn commercieel beschikbaar en worden veelvuldige gebruikt voor extractie van hydrofobe stoffen uit water. Protocollen voor de extractie van diverse stoffen zijn gepubliceerd en de extractie is eenvoudig met consistente recoveries. Het oppervlakte/volume ratio is groot waardoor de sampler een hoge gevoeligheid heeft. De sampler kan soms gebruikt worden als evenwichtssampler (afhankelijk van de sorbent) en in dat geval kan met behulp van PRCs een schatting van de sampling rate worden gemaakt. Een nadeel van deze sampler is dat voor alle stoffen bij alle sorbents apart

de opnamesnelheid bepaald moet worden bij elke toepassing (Stuer-Lauridsen, 2005). Empore disks worden vaak als sorbent toegepast in de Chemcatcher (zie hieronder).

Chemcatcher (voor organische stoffen)

De Chemcatcher bestaat uit een diffusie-limiterend membraan en een sorbent, bestaande uit een gebonden vaste fase. Het membraan en het sorbent bevinden zich in een herbruikbare behuizing van teflon of wegwerpbehuizing van een recyclebaar plastic, met het membraan aan de ene kant en de teflon- of plasticlaag aan de andere kant van het sorbent. Opnamesnelheden en selectiviteit van stoffen kunnen worden gevarieerd en hangen af van de keuze van het soort membraan en het soort sorbent. Voor stoffen met $\log K_{ow} > 4$ wordt vaak gebruik gemaakt van een 47 mm C₁₈ Empore disk als sorbent en LDPE als poreus membraan. SDB-RPS en SDB-XC (beide een styreendivinylnbenzeen copolymeer sorbent) worden ook regelmatig als sorbent toegepast. SDB-RPS is met name geschikt voor polaire stoffen zoals herbiciden en SDB-XC voor matig polaire wateroplosbare stoffen. Een ander ontwerp voor meer polaire stoffen bestaat uit een Empore disk met een PES diffusie-limiterend membraan (Vrana et. al. 2005). Omdat de Empore disk als sorbent wordt gebruikt, geldt ook bij de Chemcatcher dat voor alle stoffen vaak apart de opnamesnelheid moet worden bepaald. Bij de apolaire Chemcatcher kan gebruik gemaakt worden van PRCs door een waterige standaardoplossing door de C₁₈ Empore disk te filtreren. Voor de relatie tussen sampling rate en $\log K_{ow}$ is een empirisch model ontwikkeld analoog aan dat voor SPMDs (Vrana et al., 2007).

Tabel 4.1 Samenvatting van de belangrijkste aspecten van veelgebruikte passieve samplers in oppervlaktewater.

Sampler	Materiaal	Soort sampler	Stofgroepen	PRC	Voordeel	Nadeel
SPMD	Synthetisch vet tussen LPDE-membranen	Partitie	Hydrofobe organische stoffen ($\log K_{ow} > 3$)	Ja	<ul style="list-style-type: none"> - Commercieel beschikbaar - Gestandaardiseerd - Hoge gevoeligheid - Calibratiegegevens bekend voor veel stoffen 	<ul style="list-style-type: none"> - Extractie kost veel tijd en organisch oplosmiddel - Opnamesnelheid kan diffusie gelimiteerd zijn. - Kans op lekkage triolein
LDPE	Low density poly-ethylene	Partitie	Hydrofobe organische stoffen ($\log K_{ow} > 3$)	Ja	<ul style="list-style-type: none"> - Eenvoudige constructie - Goedkoop - Calibratiegegevens bekend voor veel stoffen 	<ul style="list-style-type: none"> - Opnamesnelheid kan diffusie gelimiteerd zijn
Siliconen-rubber	Poly-dimethyl-siloxaan	Partitie	Hydrofobe organische stoffen ($\log K_{ow} > 3$)	Ja	<ul style="list-style-type: none"> - Eenvoudige constructie - Robuust - Goedkoop - Hoge diffusiecoëfficiënt - Modelleringsluit aan bij theorie - Calibratiegegevens bekend voor veel stoffen 	<ul style="list-style-type: none"> - Oligomeren uit siliconenrubber kunnen analyse ernstig verstoren

Sampler	Materiaal	Soort sampler	Stofgroepen	PRC	Voordeel	Nadeel
SPME	Silica fiber met diverse soorten coatings zoals PDMS of polyethleen-glycol	Partitie	Polair en non-polaire stoffen (afhankelijk van coating)	Nee	<ul style="list-style-type: none"> - Commercieel beschikbaar - Eenvoudige constructie - Eenvoudige extractie direct in GC-injector 	<ul style="list-style-type: none"> - Hoge detectielimiet - Kwetsbaar bij veldgebruik
POM	Polyoxymethylene	Partitie	Hydrofobe organische stoffen (Log K_{ow} > 3)	Nee	<ul style="list-style-type: none"> - Goedkoop - Robuust 	<ul style="list-style-type: none"> - Opname membraam gecontroleerd - Modelling onduidelijk
POCIS	Vast sorbent tussen membranen van polyether-sulphone	Adsorptie	Log K_{ow} < 4 (afhankelijk van sorbent)	Nee	<ul style="list-style-type: none"> - Hoge gevoeligheid - Weinig biofouling - Calibratie-gegevens bekend voor veel stoffen 	<ul style="list-style-type: none"> - Modelling is ingewikkeld - Kans op scheuren of verlies sampler
Empore disk	Polytetrafluoroethylene (PTFE) met vast sorbent-materiaal	Afhankelijk van sorbent	Polaire en non-polaire stoffen (afhankelijk van sorbent)	Ja/ Nee	<ul style="list-style-type: none"> - Commercieel beschikbaar - Extractieprotocollen beschikbaar - Extractie is eenvoudig 	<ul style="list-style-type: none"> - Modelling is nog in ontwikkeling - Bepaling opnamesnelheid voor alle stoffen apart
Chem-catcher met Empore disk	Diffusielimiterend membraan en een sorbent in Teflon of plastic omhulsel	Afhankelijk van sorbent	Polair en non-polaire stoffen Afhankelijk van membraan en sorbent	Ja/ Nee	<ul style="list-style-type: none"> - Calibratie-gegevens bekend voor veel stoffen 	<ul style="list-style-type: none"> - Modelling is ingewikkeld - Bepaling opnamesnelheid voor alle stoffen apart

5 Passive sampling en gehalten in biota

Wanneer stoffen een zodanig lage concentratie in het oppervlaktewater hebben dat ze met klassieke monitoringmethoden niet meer gedetecteerd kunnen worden, wordt wel uitgeweken naar het meten van gehalten in biota. De gehalten in biota zijn voor hydrofobe stoffen hoger dan die in water omdat er sprake is van bioconcentratie of bioaccumulatie in het vet of weefsel van het organisme. De Kaderrichtlijn Water staat het lidstaten in bepaalde gevallen toe om de KRW-monitoring uit te voeren met biota en hiervoor normen op te stellen.

In dit hoofdstuk wordt nader ingegaan op de relatie tussen concentraties die zijn gemeten met passieve samplers van siliconenrubber en gehalten in biota.

Het hoofdstuk wordt afgesloten met een korte discussie over de vraag welke methode de voorkeur geniet voor (KRW) waterkwaliteitsmonitoring: biomonitoring of passieve sampling.

5.1 Passive sampling en gehalten in mosselen

Vrij opgeloste concentraties, bepaald via passieve sampling met siliconenrubber, en concentraties in mosselen vertonen een sterke relatie. Figuur 5.1 laat voor 2 PAKs en 2 PCBs zien hoe de concentraties met siliconenrubber samplers en de gehalten in mosselen, een vergelijkbaar patroon geven.

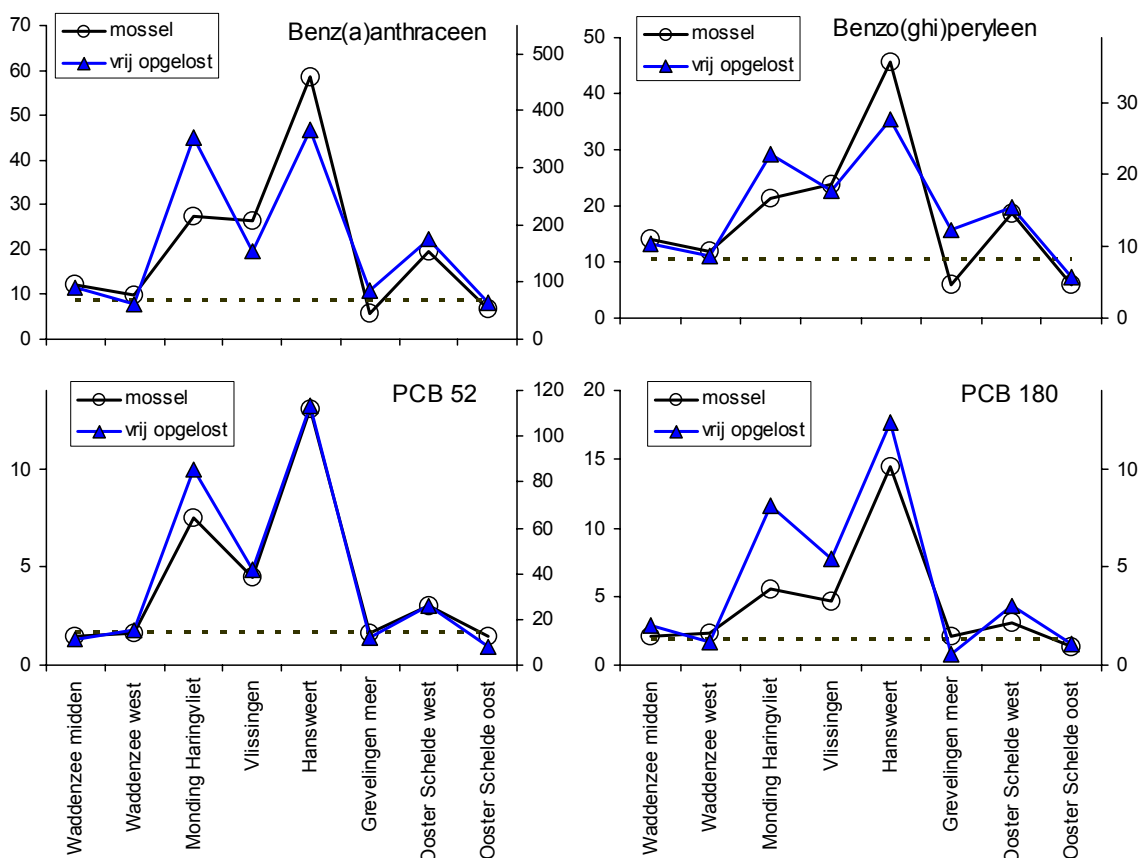
Het RIKZ (nu de Waterdienst) past al van af 2002 passieve sampling toe in zoute wateren, parallel aan de metingen met mosselen van het Actief Biologisch Meetnet (ABM). De resultaten van de periode van vóór 2005 zijn al eerder geëvalueerd (Smedes, 2007b) en momenteel wordt de periode tot 2009 gebruikt om te onderzoeken of passieve sampling de monitoring met mosselen kan vervangen.

Het opnameproces van partitie passieve sampling is in grote lijnen gelijk aan dat van lagere organismen zoals mosselen. Door een verschil in chemische activiteit tussen water en mossel of tussen water en passieve sampler wordt een stof opgenomen, waarbij in beide gevallen na verloop van tijd evenwicht met de waterfase kan worden bereikt.

Organismen hebben, naast de door partitie bepaalde opname via direct contact met water, ook de mogelijkheid om stoffen via voedsel op te nemen. Stoffen in voedsel dat uit hetzelfde water komt als waarin het organisme zich zelf bevindt, hebben dezelfde chemische activiteit als in het water. Hierdoor draagt het voedsel bij aan een snellere opname van de stoffen door het organisme dan door een passieve sampler. Dit betekent echter alleen dat de mossel sneller in evenwicht is met de stoffen in de waterfase maar niet dat er een hogere chemische activiteit wordt bereikt. Door dezelfde chemische activiteit in het voedsel, leidt de groei van een organisme niet tot 'verdunding' en een lagere concentratie. Gehalten in mosselen die tijdens blootstelling tot een factor twee in gewicht waren gegroeid en in mosselen die niet waren gegroeid of zelfs wat gewicht hadden verloren, hadden dan ook allemaal dezelfde verhouding met de vrij opgeloste concentratie afgeleid uit passieve sampling (Smedes, 2007b). Deze verhouding (de bioaccumulatiefactor BAF), uitgedrukt als de ratio tussen vetgenormaliseerde gehalten in mosselen en vrij opgeloste concentraties in water, is dus goed bruikbaar om met passieve sampling de gehalten in mosselen te voorspellen. De gemeten BAFs vertoonden wel enige variatie maar dat is waarschijnlijk te wijten aan natuurlijke variatie binnen de mosselen zelf, want de verschillen konden niet worden gerelateerd aan de meetlocatie of het meetseizoen (herfst en winter).

Vet-water BAFs zijn op basis van de partitie-theorie gerelateerd aan de K_{ow} . Voor lagere organismen, die stoffen voornamelijk uit de waterfase opnemen, is dat ongeveer een 1:1 relatie.

Op dit moment wordt een tweede evaluatie uitgevoerd van passieve sampling resultaten en gehalten in mosselen over de periode 2005-2009 (Smedes, 2010a).



Figuur 5.1. Vrij opgeloste concentraties (pg/l –rechter y-as) van benz(a)anthraceen, benzo(ghi)perylene, PCB 52 en PCB180 bepaald via passieve sampling met siliconen rubber, vergeleken met gehalten in mosselen ($\mu\text{g/kg}$ – linker y-as). De meetperiode was winter 2005 met een blootstellingstijd van 6-7 weken. De onderbroken horizontale lijn geeft de uitgangskonzentratie van de uitgehangen mosselen weer. De verbindingslijnen tussen de punten hebben geen betekenis anders dan visueel het profiel weer te geven. Data afkomstig uit RWS MWTL Actief Biologisch Meetnet programma.

5.2 Passive sampling en gehalten in hogere organismen

Bij organismen hoger in de voedselketen kan ophoping van contaminanten plaatsvinden, zogenaamde biomagnificatie. Hierdoor vertonen hogere organismen op vetbasis vaak een veel hoger gehalte en daarmee een hogere chemische activiteit, dan bijvoorbeeld mosselen. Het bereiken van een hogere chemische activiteit dan die in water en in lagere organismen, treedt op als het voedsel verregaand verteerd wordt, zoals het geval is bij hogere organismen. Door vertering van het voedsel in het maag-darmstelsel treedt namelijk relatieve aanrijking van de contaminant op omdat de opnamecapaciteit van het voedsel met de ontlasting verdwijnt, met als gevolg dat de chemische activiteit in het organisme toeneemt. Afgifte is vervolgens alleen mogelijk via kieuwen of longen en dat is een veel trager proces dan opname via voedsel. De afgifte zal bovendien langzamer gaan naarmate de stof meer hydrofoob is. De afgifte via kieuwen of longen neemt toe naarmate het verschil in chemische

activiteit binnen en buiten het organisme groter wordt. Als het voedsel een constante bron is zal uiteindelijk een 'steady-state' van de chemische activiteit ontstaan, waarbij de afgifte gelijk is geworden aan de opname. Omdat de chemische activiteit in het hogere organisme hoger is dan zijn omgeving zal een vet-water BAF voor dit organisme ook hoger zijn en hoger dan de 1:1 relatie met de K_{ow} .

Op basis van het bovenstaande is het aannemelijk dat passieve sampling alleen zinvol is om de blootstelling van lagere organismen te kwantificeren en niet van hogere organismen. Echter, in een recent onderzoek (Smedes, 2010b), waarin passieve sampling is vergeleken met MWTL biomonitoring gegevens van driehoeksmosselen, paling en blankvoorn in diverse Rijkswateren, zijn bioaccumulatiefactoren (BAFs) gevonden die slechts weinig van de K_{ow} afwijken. Niet voor alle stoffen werden goede BAF-waarden gevonden, maar dat is mogelijk te wijten aan het feit dat de passieve sampling en de biomonitoring niet in hetzelfde seizoen plaatsvonden en dat de analyses niet binnen één laboratorium zijn uitgevoerd.

Dit laatste moet zeker een rol gespeeld hebben omdat voor goed meetbare stoffen zoals PCBs ook de beste correlatie van de BAFs met de K_{ow} werd gevonden. Voor PCBs werden ook in paling en blankvoorn relaties met passieve sampling gevonden, zij het dat de gehalten hierin op vetbasis hoger zijn dan in mosselen. Op basis van de resultaten van de PCBs, kan voorzichtig worden geconcludeerd dat er voor bepaalde stoffen in hogere organismen ook een relatie met passieve sampling bestaat. Ondanks de verhoging van het gehalte door de voedselvertering heeft het steady-state gehalte toch een relatie met de vrij opgeloste concentratie in de waterfase, waarschijnlijk omdat het voedsel uit hetzelfde water komt als waaraan de passieve sampler is blootgesteld.

5.3 Passive sampling of biomonitoring

Ondanks het feit dat er goede relaties zijn gevonden tussen concentraties gemeten door passieve sampling met siliconenrubber en gehalten in organismen, zal passieve sampling nooit een exacte voorspelling van een gehalte in organismen kunnen geven. Levende organismen zijn dynamisch en reageren op allerlei (omgevings)factoren die geen invloed hebben op een passieve sampler. Dat kan echter ook een voordeel zijn.

Enkele voordelen van passieve sampling ten opzichte van biomonitoring zijn:

- Passive samplers blijven op vaste posities, ze trekken niet naar ander gebieden;
- Passive samplers metaboliseren de contaminanten niet zodat een maat van de werkelijke blootstelling wordt verkregen;
- Dezelfde passieve samplers kunnen in zoet, zout, koud en warm water worden toegepast, met biomonitoring is de keuze van organisme afhankelijk van de matrix (zoet of zout) en de milieuomstandigheden;
- Passive samplers werken ook in anoxisch en zelfs toxisch water waarin organismen niet kunnen overleven. Kortom, passieve samplers gaan niet dood;
- Resultaten van passieve sampling zijn wereldwijd vergelijkbaar, mits op vergelijkbare wijze uitgevoerd;
- Passive samplers hebben in tegenstelling tot organismen die als biomonitor worden uitgezet, geen startconcentratie;
- Voor passieve sampling hoeven geen organismen te worden gedood;
- Voor passieve sampling is geen aparte normstelling nodig.

Het is duidelijk dat passieve sampling veel monitoringinformatie oplevert die nu nog verkregen wordt door analyse van organismen. Passive sampling kan biomonitoring grotendeels vervangen voor waterkwaliteitsdoeleinden.

6 De mogelijkheden van passieve sampling met siliconenrubber in KRW-monitoring

In dit hoofdstuk is een overzicht gemaakt van KRW-relevante stoffen die (potentieel) met siliconenrubber kunnen worden bemonsterd. Tot de KRW-relevante stoffen worden gerekend: de prioritaire stoffen, de stoffen die gemonitord moeten worden ten behoeve van de ecologische waterkwaliteit (de specifieke verontreinigende stoffen) en een aantal stoffen die in de toekomst mogelijk worden toegevoegd aan de prioritaire stoffenlijst (pers. comm. Hannie Maas).

Hoewel het in theorie mogelijk is om vrijwel alle organische stoffen op een of andere wijze met passieve sampling te bemonsteren, beperken we ons hier tot de apolaire stoffen. Alleen de ontwikkeling van samplers voor deze stoffen is voldoende ver gevorderd dat invoering als monitoringmethode zinvol is.

Van de hydrofobe passieve sampler materialen/methoden is SPMD waarschijnlijk de meest onderzochte en toegepaste, maar in de laatste jaren is gebleken dat samplers gemaakt van vellen siliconenrubber ook uitstekend als hydrofobe passieve sampler functioneren. Ze zijn robuust in het gebruik en er kan relatief simpel aan worden gemodelleerd. Monitoring met passieve samplers van siliconenrubber wordt binnen RWS voor PCBs en PAKs al sinds 2002 met succes uitgevoerd. Vergelijking van de resultaten van deze passieve sampling met gemeten gehalten in biota, liet zien dat tussen beiden een goede relatie bestaat. Om die redenen wordt in dit hoofdstuk meer specifiek ingegaan op de mogelijkheden van passieve sampling met samplers van siliconenrubber.

De inschatting of passieve sampling van een stof met siliconenrubber mogelijk is, zal overigens ook grotendeels gelden voor andere hydrofobe samplers.

Allereerst zijn van de stoffen die in de genoemde lijsten voorkomen de log K_{ow} waarden, de moleculaire massa's en indien bekend de siliconenrubber-water verdelingscoëfficiënten (K_{pw}) verzameld. Voor de log K_{ow} waarden zijn verschillende bronnen gebruikt. Voor de minder bekende stoffen zijn ze betrokken uit EPIsuite v4.0, ontwikkeld door de US-EPA. Alle neutrale stoffen met log $K_{ow} \geq 3.5$ zijn potentieel te meten met passieve sampling. Stoffen met een lagere log K_{ow} zijn vaak nog wel te meten, mogelijk zelfs met een lagere detectiegrens dan klassieke bemonstering en analyse. Deze stoffen bereiken echter snel evenwicht, waarbij de gemeten tijdgeïntegreerde concentratie dus slechts een korte periode representeert.

6.1 Stoffen die met siliconenrubber kunnen worden bemonsterd

In tabel 6.1 staan de stoffen uit de KRW prioritaire stoffenlijst (Bkmw 2009, 2010) genoemd waarvoor passieve sampling mogelijk is. In de kolom 'Toegepast' staan de stoffen waarvoor passieve sampling al is toegepast, in de kolom 'Potentieel' de stoffen die op basis van hun eigenschappen potentieel met passieve sampling bemonsterd kunnen worden, en in de kolom 'Niet waarschijnlijk' staan de stoffen waarvoor passieve sampling niet waarschijnlijk is maar ook niet volledig uitgesloten.

In tabel 6.2 is hetzelfde gedaan voor de specifieke verontreinigende stoffen (MR Monitoring, 2010) en in tabel 6.3 staan de stoffen die in de toekomst mogelijk aan de prioritaire stoffenlijst worden toegevoegd.

Het nummer dat in de tabellen voor de stof staat verwijst naar de KRW-nummering voor zover er in de KRW een nummer is toegekend. Zie voor nadere toelichting bijlage A.

Voor alle genoemde stoffen geldt dat de (geschatte) detectiegrens als vrij opgeloste concentratie ruim onder de MKN (Milieukwaliteitsnorm) waarden ligt. Voor sterk hydrofobe stoffen mogen deze vrij opgeloste concentraties eigenlijk niet worden vergeleken met een norm voor totaal water zoals de MKN. Om echter toch een idee te krijgen, is de MKN omgerekend naar een vrij opgeloste concentratie bij 30 mg/l zwevend stof dat 10% organisch C bevat. De detectiegrenzen van passieve sampling blijken in alle gevallen nog steeds ruimschoots lager dan deze omgerekende MKN.

Door de zeer hoge log K_{ow} van PBDEs en dioxines, zijn de omgerekende MKN-waarden voor deze stoffen echter zo laag, dat de detectiegrens van passieve sampling met siliconenrubber (en andere sampler-materialen) op dit moment onder standaardomstandigheden (600 cm² sampler-oppervlak en 6 weken blootstellingstijd) onvoldoende laag is om deze sterk hydrofobe stoffen te kunnen meten. Passieve sampling, ook die met siliconenrubber, is echter nog steeds in ontwikkeling. Door een groter sampler-oppervlak, een langere blootstellingstijd en een analysemethode die is toegesneden op deze methode, is waarschijnlijk gemakkelijk een nog lagere detectiegrens te halen.

In bijlage A zijn voor alle KRW-relevante stoffen de relevante parameters weergegeven.

Tabel 6.1 *Passive sampling van prioritaire stoffen (Bkmw 2009, 2010) met siliconenrubber.*

nr	Toegepast	nr	Potentieel	nr	Niet waarschijnlijk
5	PBDE 28	1	Alachloor	3	Atrazine
5	PBDE 47	7	C10-13- chlooralkanen	19	Isoproturon
5	PBDE 99	8	Chloorfenvinfos		
5	PBDE 100	9	Chloorpyrifos (ethyl- chlorpyrifos)		
5	PBDE 153	9.1	Aldrin		
5	PBDE 154	9.2	Dieldrin		
9	ppDDT	9.3	Endrin		
9	opDDT	9.4	Isodrin		
9	ppDDD	14	Endosulfan		
9	ppDDE	24	Nonylfenolen (4-(para)-nonylfenol)		
12	Di(2-ethyl-hexyl)ftalaat (DEHP)	25	Octylfenolen ((4-(1,1',3,3'- tetramethylbutyl)-fenol))		
18	Hexachloor-cyclohexaan	30	Tributyltinverbindingen (Tributyl-tinkation)		
22	Naftaleen	31	Trichloorbenzenen		
26	Pentachloor-benzeen				
33	Trifluraline				
2	Antraceen				
15	Fluorantheen				
16	Hexachloorbenzeen				
17	Hexachloorbutadieen				
28	Benzo(a)pyreen				
28	Benzo(b)fluorantheen				
28	Benzo(k)fluorantheen				
28	Benzo[ghi]peryleen				
28	Indeno(1,2,3-cd)pyreen				

Tabel 6.2 *Passive sampling van specifieke verontreinigende stoffen (MR Monitoring, 2010) met siliconenrubber.*

nr	Toegepast	nr	Potentieel	nr	Niet waarschijnlijk
E 99	Benz(a)anthraceen	E 5	Azinfos-ethyl	E 6	Azinfos-methyl
E 99	Fenantreen	E 11	Bifenyl	E 9	Benzylchloride (alfa-chloortolueen)
E 99	Chryseen	E 15	Chloordaan	E 10	Benzylideenchloride (alfa,alfa-chloortolueen)
E 101	PCB-101*	E 25	1-Chloornaftaleen	E 24	4-Chloor-3-methylfenol
E 101	PCB-118*	E 26	Chloornaftalenen (technisch mengsel)	E 38	2-Chloortolueen
E 101	PCB-138*	E 43	Cumafos	E 39	3-Chloortolueen
E 101	PCB-153*	E 47	Demeton	E 40	4-Chloortolueen
E 101	PCB-180*	E 75	Disulfoton	E 48	1,2-Dibroomethaan
E 101	PCB-28*	E 81	Fenthion	E 49	Dibutyltin (kation)
E 101	PCB-52*	E 82	Heptachloor*	E 50	Dibutyltin (kation)
E 114	Tributylfosfaat	E 82	Heptachloorepoxide*	E 51	Dibutyltin (kation)
		E 86	Hexachloorethaan	E 53	1,2-Dichloorbenzeen
		E 87	Isopropylbenzeen	E 54	1,3-Dichloorbenzeen
		E 100	Parathion	E 55	1,4-Dichloorbenzeen
		E 100	Parathion-methyl	E 56	Dichloorbenzidine
		E 103	Foxim	E 63	Dichloornitrobenzenen (2,3-)
		E 108	Tetrabutyltin	E 79	Ethylbenzeen
		E 109	1,2,4,5- Tetrachloorbenzeen	E 80	Fenitrothion
		E 125	Trifenylinacetaat,	E 88	Linuron
		E 126	Trifenylinchloride	E 104	Propanil
		E 127	Trifenylinhydroxide	E 107	2,4,5-T (en zouten en esters van 2,4,5-T)
		E 138	Octamethyltetrasiloxaan	E 113	Triazophos
		E 139	Abamectine	E 122	2,4,5 trichloorfenol
		E 149	Deltamethrin	E 122	2,4,6-trichloorfenol
		E 150	Diazinon	E 129	m-xyleen
		E 154	Esfenvaleraat	E 130	o-xyleen
		E 156	Fenoxycarb	E 131	p-xyleen
		E 160	Lambda-cyhalothrin	E 146	Chloorprofam
		E 169	Pirimifos-methyl	E 155	Fenamifos
		E 171	Pyridaben	E 166	Metolachloor
		E 172	Pyriproxyfen		
		E 175	Terbutylazine		
		E 178	Tolclofos-methyl		
		E 179	Teflubenzuron		

Tabel 6.3 *Passive sampling van mogelijk toekomstige prioritaire stoffen met siliconenrubber.*

nr	Toegepast	nr	Potentieel	nr	Niet waarschijnlijk
		O 1	Bifenox	O6	Perfluorooctane sulfonic acid (PFOS)
		O 2	Cybutryne (Irgarol®)		
		O 3	Cypermethrin		
		O5	Dioxin (2,3,7,8 - Tetrachlorodibenzo-p dioxin, TCDD)		
		O7	perfluorooctane sulfonyl fluoride		
		O8	1,2,5,6,9,10-Hexabromocyclododecane (HBCDD)		
		O9	1,3,5,7,9,11-Hexabromocyclododecane (HBCDD)		
		O10	Quinoxyfen		
		O11	Dicofol		
		O13	Diclofenac		
		O14	Ibuprofen		
		O15	17alpha-ethinylestradiol		
		O16	17 beta-estradiol		

Uit tabel 6.1 en bijlage A blijkt dat van de 54 individuele prioritaire stoffen (waarvan er 4 ionogeen zijn) er 37 meetbaar of potentieel meetbaar zijn met passieve samplers van siliconenrubber. Dit is 74% van alle niet-ionogene individuele prioritaire stoffen.

Uit tabel 6.2 en bijlage A blijkt dat van de 167 individuele specifieke verontreinigende stoffen (waarvan er 20 ionogeen zijn) er 45 meetbaar of potentieel meetbaar zijn met passieve samplers van siliconenrubber. Dit is 31% van alle niet-ionogene individuele specifieke verontreinigende stoffen.

Uit tabel 6.3 en bijlage A blijkt dat van de 16 individuele mogelijk toekomstige prioritaire stoffen (waarvan er 2 ionogeen zijn) er 13 potentieel meetbaar zijn met passieve samplers van siliconenrubber.

6.2 Ringonderzoeken

Voor de invoering en acceptatie van passieve sampling als monitoringmethode, is het belangrijk dat laboratoria hun werk kunnen toetsen door bijvoorbeeld deelname in ringonderzoeken. Voor klassieke analyses worden monsters rondgestuurd, maar voor een passieve sampling ringonderzoek zijn juist de monsternamen en de dataverwerking van belang. Dit betekent dat alle deelnemers op dezelfde locatie hun sampler blootstellen en dat de resultaten na analyse en verwerking worden vergeleken. Het eerste ringonderzoek naar de vergelijkbaarheid van passieve sampling is uitgevoerd in 2006 (Smedes et al., 2007c en 2007d). Dit was een Europa-brede passieve sampling survey met 13 deelnemers, waarin ook de laboratorium-intercalibratie was opgenomen. Op een door hun gekozen locatie, stelden laboratoria twee samplers bloot die centraal waren geprepareerd. Het deelnemende

laboratorium analyseerde de ene sampler en een centraal laboratorium de andere. Vergelijking van de data gaf een indicatie voor de spreiding tussen laboratoria.

Op dit moment loopt een aantal initiatieven voor ringonderzoeken. Cemagref in Frankrijk heeft onder auspiciën van AQUAREF (www.aquaref.fr) een ringonderzoek georganiseerd voor PAKs en enkele pesticiden, waaraan behalve Franse laboratoria ook een aantal buitenlandse labs heeft meegedaan. De bemonstering vond plaats in de Thau lagoon en de Rhone bij Lyon. Hierbij gebruikte elk lab zijn eigen sampler. Resultaten zijn inmiddels verzameld, maar er is nog geen rapportage.

Verder loopt op dit moment een ringonderzoek voor SPMDs in Tsjechië (Ocelka, 2010). Ook hiervan zijn nog geen resultaten bekend.

Voor 2011 wordt door NORMAN een ringonderzoek georganiseerd voor metalen, polaire en apolaire stoffen. Dit ringonderzoek is momenteel in voorbereiding.

Ook Quasimem heeft zijn deelnemers 2 jaar geleden gepolst naar de belangstelling voor een 'proficiency testing scheme' voor passieve sampling, maar kreeg toen te weinig aanmeldingen om het te kunnen starten. Het stimuleren van ringonderzoeken door monitoringinstanties is van groot belang voor een brede invoering.

6.3 Implementatie

Laboratoria die analytisch goede resultaten behalen, zullen dat in principe ook doen als ze passieve samplers gaan analyseren. Wel zal enig testwerk nodig zijn om de analyse van de passieve samplers te integreren in de bestaande laboratoriumprocedures. Verder is het belangrijk dat laboratoriummedewerkers door middel van training met passieve samplers leren werken. Voor medewerkers die de resultaten verwerken en interpreteren is een hierop gerichte meer specifieke training nodig. Een overleggroep waarin ervaringen kunnen worden uitgewisseld, kan een goede ondersteuning geven.

6.4 Verdere ontwikkeling van passieve sampling met siliconenrubber

Ten aanzien van de stofgroepen PCBs en PAKs is passieve sampling met siliconenrubber voldoende ontwikkeld. Voor deze stoffen zijn verdelingscoëfficiënten tussen sampler en water (K_{pw}) bekend (Smedes et al., 2009). Deze zijn gemeten in 2007 op het toenmalige RIKZ.

Voor de performance reference compounds die bij PCBs worden toegepast, is de meting van K_{pw} -waarden in 2009 herhaald in het laboratorium van Deltares/TNO (Smedes en Beeltje, 2010).

Ook het opnameproces is intensief onderzocht en de relatie tussen sampling rate en stofeigenschappen (K_{pw} of molgewicht) sluit aan op de theorie van diffuus stoftransport door waterige grenslagen (Rusina et al., 2010b). Verder is door middel van meting van de diffusiecoëfficiënten in siliconenrubber (Rusina et al., 2010a) vastgesteld dat de weerstand voor diffusief transport in het siliconenrubber verwaarloosbaar is voor alle PCBs en PAKs. Voor de berekening van de in-situ sampling rate uit de PRC afgifte is een fitting procedure ontwikkeld, waarbij ook de onzekerheid kan worden berekend (Booij en Smedes, 2010). Wetenschappelijk gezien is daarmee alles gedaan om de passieve sampling methode voor PCBs en PAKs te valideren.

Voor andere stofgroepen ontbreken vaak K_{pw} -waarden en/of diffusiecoëfficiënten. In opdracht van CEFAS-UK heeft Deltares/TNO recentelijk voor een groter aantal stofgroepen K_{pw} -waarden bepaald (Smedes en Beeltje, 2010). Interpretatie van de gegevens uit dit onderzoek, gaf aanleiding te vermoeden dat voor stoffen met polaire groepen lagere diffusiecoëfficiënten gelden in siliconenrubber dan voor PCBs en PAKs. Voor stoffen zoals chloorbenzenen en gechlorideerde pesticiden, die qua structuur nauw verwant zijn aan PCBs, kan aangenomen worden dat de diffusiecoëfficiënten voldoende hoog zijn.

Het ontbreken van deze gegevens is overigens geen reden om niet te starten met passieve sampling, omdat niet het bemonsteren maar slechts de verwerking van de eindgegevens afhankelijk is van de genoemde K_{pw} -waarde en diffusiecoëfficiënt. Een eerste interpretatie kan altijd met geschatte waarden worden uitgevoerd.

De volgende benodigde en zinvolle toekomstige activiteiten kunnen worden onderscheiden:

- Voor stoffen die met passieve sampling bemonsterd gaan worden, moeten de sampler-water verdelingscoëfficiënten K_{pw} bekend zijn. Een uitzondering hierop vormen de zeer hydrofobe stoffen ($\log K_{ow} > 6$). De K_{pw} is hiervan zelden nodig voor de berekening van de concentratie in de waterfase omdat de opname volledig bepaald wordt door de sampling rate. Uit de tabel in bijlage A is te herleiden voor welke stoffen een K_{pw} voor de siliconenrubber sampler nodig is.
- Voor PCBs en PAKs is bekend dat de diffusiecoëfficiënten in siliconenrubber voldoende hoog zijn, zodat het transport in het membraam de opname niet vertraagt (Rusina et al., 2007, 2010a en 2010b). Voor stoffen met een totaal andere structuur is het verstandig te verifiëren of de diffusiecoëfficiënten voldoende hoog zijn.
- Het is zinvol om het model dat de relatie beschrijft tussen stofeigenschappen en de sampling rate, zoals voorgesteld door Rusina et al. (2010b), verder te onderzoeken met een zo breed mogelijk variatie aan stoffen om het model (en daarmee passieve sampling) verder te onderbouwen. Dit lijkt een "must" om certificering van passieve sampling methoden mogelijk te maken.
- Certificering van passieve sampling methoden is een nog onontgonnen terrein. Het analyseren van een sampler is in principe niet anders dan het analyseren van een water- of sedimentmonster. Het probleem is hoe de certificering van de monsternamen en de omrekening naar een vrij opgeloste concentratie moeten worden uitgevoerd. Hoewel het niet duidelijk is hoe dit zich gaat ontwikkelen, zijn aandacht en actie vereist. Wel lijkt certificering van partitie sampling, met een bekende sampling rate, een stuk eenvoudiger dan de certificering van passieve sampling waarbij de resultaten afhankelijk zijn van een in-situ sampling rate. Er is al een eerst EN-ISO document (EN-ISO 2009) in voorbereiding, maar dit document is een algemeen guidance document en biedt nog onvoldoende handvatten om als standaard te dienen.
- Om in te spelen op de eventuele weerstand tegen het gebruik van PRCs (bewuste emissie van milieuvreemde stoffen), is gedachtevorming over een 'actieve' passieve sampler zinvol. Een actieve passieve sampler beweegt, draait, pompt of schudt harder dan de waterbeweging van het te bemonsteren water en deze beweging bepaalt dan de dikte van de waterige grenslaag in plaats van de aanwezige golven of stroming. Daarmee ligt de sampling rate vast en zijn geen PRCs nodig, of ten hoogste 1 voor controle. Voor locaties met weinig waterbeweging kan een dergelijke actieve passieve sampler zelfs wenselijk zijn omdat in-situ sampling rates daar erg laag kunnen zijn. Behalve dat de opnamesnelheid is vastgelegd, wordt bij een dergelijke sampler waarschijnlijk ook de aangroei geminimaliseerd. Voor het bewegen of roteren, kan overwogen worden om gebruik te maken van wind- of zonne-energie. Ook voor adsorptie samplers, waar controle van de sampling rate niet eenvoudig is, kan deze aanpak voordelen bieden.

7 De kosten van passive sampling met siliconenrubber

Bij de in dit hoofdstuk gepresenteerde beschrijving van de kosten van passive sampling ten behoeve van KRW monitoring, is onderscheid gemaakt tussen investeringskosten, bemonsteringskosten en voorbehandeling- en analysekosten. Het hoofdstuk wordt afgesloten met een korte discussie over de prijs/kwaliteit verhouding van passive sampling.

Een deel van de onderstaande tekst is algemeen geldig voor passive sampling, een deel is specifiek gericht op passive sampling met siliconenrubber.

7.1 Investeringskosten

Om passive samplers te kunnen plaatsen in het te bemonsteren water, is een solide bevestigingsfaciliteit nodig. Op een aantal bestaande meetlocaties, zoals Lobith en Eijsden, zijn faciliteiten om passive samplers uit te hangen eenvoudig en zonder veel kosten te realiseren. In mariene wateren wordt meestal gebruik gemaakt van scheepsboeien, wat in binnenwateren soms ook mogelijk is. Op andere locaties zullen mogelijkheden voor de bevestiging van passive samplers moeten worden gecreëerd, waarvoor per locatie een verschillend ontwerp nodig kan zijn. Op veel plaatsen is het belangrijk dat de installaties enigszins vandaalbestendig zijn. Ook moet rekening worden gehouden met eventuele ijsgang. Omdat dit verschillend is per locatie, is het niet eenvoudig een generieke kostenschatting te maken. Voor een lokaal oppervlaktewater zonder scheepvaart is een RVS-paal met bevestigingsfaciliteiten (inclusief slot) mogelijk voldoende. De kosten hiervan zullen tussen 2 en 5 k€ bedragen. Op druk bevaren routes kan echter een veel robuustere installatie nodig zijn met daarbij behorende hogere kosten. Geadviseerd wordt om zoveel mogelijk van bestaande constructies gebruik te maken, zoals bruggen, meerpalen, in het water geplaatste hoogspanningsmasten, vistrappen bij sluiscomplexen etc.

Naast de investeringskosten voor de fysieke bevestigingsfaciliteiten, moet er rekening mee worden gehouden dat de acties die nodig zijn om een vergunning te krijgen voor het plaatsen van de faciliteiten tijd kosten.

7.2 Bemonsteringskosten

Voor een passive sampling monster moet de monsternemer tweemaal naar het veld. Eén maal om de sampler te plaatsen en eenmaal om de sampler weer op te halen. Verder neemt het ter plaatse bevestigen van de samplers in een bevestigingsframe iets meer tijd dan het nemen van een watermonster. Het ophalen van de sampler kost ook iets meer tijd omdat de samplers na demontage in het veld met lokaal water moeten worden gereinigd om ze te ontdoen van allerlei aangroei. Daarmee kost het binnenhalen van de samplers ca. 10 tot 20 minuten. Ook zal het frame op gezette tijden gereinigd moeten worden. Dit kan ter plaatse met een hogedrukspuit of, als daar in de constructie rekening mee is gehouden, in de wasmachine op het laboratorium.

In een slim opgezet meetprogramma kan het binnenhalen van de ene sampler gecombineerd worden met het uithangen van een andere sampler waardoor de locatie gemiddeld maar eenmaal per monster hoeft te worden bezocht.

7.3 Voorbehandelings- en analysekosten

Voor het meten van PCBs, PAKs en soortgelijke stoffen is passieve sampling al langere tijd voldoende ontwikkeld om routinematig te worden ingezet. Dit is echter alleen nog maar op kleine schaal ook in praktijk gebracht. Voor een grootschaliger inzet moet rekening worden gehouden met aanloopkosten. Hierbij valt te denken aan de aanschaf van materialen, het inrichten van faciliteiten voor grootschalig voorextraheren van siliconenrubber, een schudmachine en mogelijk het juiste glaswerk of extractoren voor de extractie van de blootgestelde passieve samplers.

De materiaalkosten van siliconenrubber voor de passieve samplers zijn verwaarloosbaar (€1,50 per sampler) en de sampler kan meerdere malen gebruikt worden. Het prepareren van passieve samplers van siliconenrubber is wel meer werk dan het klaarzetten van monsterflessen voor het nemen van watermonsters. Het siliconenrubber moet voor het eerste gebruik intensief worden voorgeëxtraheerd om oligomeren te verwijderen, omdat die later bij de chromatografische analyse kunnen storen. Verder moet het siliconenrubber voor elke bemonstering worden opgeladen met de PRCs die nodig zijn voor het vaststellen van de sampling rate. De kosten hiervan bedragen € 60 -100 per sampler maar deze kunnen door schaalvergroting waarschijnlijk tot de helft worden teruggebracht.

Als maar een enkele stofgroep wordt geanalyseerd, is dit een substantiële kostenverhoging, maar alles wijst erop dat andere groepen hydrofobe stoffen dan PCBs en PAKs, dezelfde opnameprocessen volgen en eenvoudig kunnen worden toegevoegd aan de stoffenlijst. Als dit efficiënt wordt aangepakt, kunnen meerdere stofgroepen in hetzelfde extract worden gemeten. Bij watermonsters worden voor verschillende stofgroepen vaak aparte extracties uitgevoerd. Als dus meerdere stofgroepen van belang zijn kan passieve sampling ondanks de extra voorbereidingskosten toch goedkoper zijn.

Verder zal testwerk nodig zijn om de analyse van de passieve samplers te integreren in de bestaande laboratoriumprocedures. Wanneer passieve sampling initieel naast het bestaande meetprogramma wordt uitgevoerd, geeft dat tijdelijk een verdubbeling van de analysekosten. Tenslotte is het belangrijk dat laboratoriummedewerkers door middel van training met passieve samplers leren werken. Voor medewerkers die de resultaten verwerken en interpreteren is een hierop gerichte meer specifieke training nodig. Een overleggroep waarin ervaringen kunnen worden uitgewisseld, kan daarbij een goede ondersteuning geven.

7.4 Prijs/kwaliteit

Globaal gezien, zullen bij gelijke meetfrequentie, de totale monitoringkosten van passieve sampling hoger uitvallen dan van klassieke monitoring met watermonsters. Voor een deel is dat een gevolg van het feit dat er altijd een extra analyse moet worden uitgevoerd om ook de PRCs in de passieve samplers te meten. Ook een aantal niet blootgestelde referentiemonsters moet worden geanalyseerd om de uitgangskoncentraties van de PRCs vast te stellen.

Voor sterk hydrofobe stoffen levert de siliconenrubber sampler een tijdgeïntegreerd resultaat over een lange periode. Om een jaargemiddelde concentratie te verkrijgen kan in zulke gevallen de bemonsteringsfrequentie sterk worden teruggebracht en zullen de kosten kunnen worden teruggebracht.

Alles bij elkaar is het moeilijk te zeggen of passieve sampling netto leidt tot kostenbesparing of kostenverhoging.

Wel is duidelijk dat een vergelijking van de prijs/kwaliteit verhouding in het voordeel van passive sampling uitvalt. Dit is niet alleen het gevolg van het feit dat met passive sampling lagere detectielimieten worden gehaald en tijdgeïntegreerd kan worden gemeten, maar ook van het feit dat passive sampling via de gemeten vrij opgeloste concentraties een beter beeld geeft van de daadwerkelijke milieurisico's.

8 Passive sampling en Brussel

In dit hoofdstuk wordt de vraag behandeld of de Kaderrichtlijn Water passieve sampling toestaat als monitoringmethode en zo ja of de KRW hieraan nog voorwaarden stelt of beperkingen oplegt. Hiertoe is een aantal relevante documenten bestudeerd op wat hierin met betrekking tot monitoring en monsternamen is vastgelegd en of en wat er met betrekking tot passieve sampling is beschreven. Het betreft de volgende documenten:

- De tekst van de Kaderrichtlijn Water zelf (EC, 2000);
- Het document 'Richtlijnen monitoring oppervlakte water. Europese Kaderrichtlijn Water' (Van Splunder et al., 2006) waarin een eerste aanzet is gedaan voor het opstellen van een richtsnoer voor het beoordelen van de toestand van het water, zoals in de tekst van de Kaderrichtlijn Water wordt genoemd;
- Twee documenten opgesteld onder auspiciën van het Europese Comité voor Normalisatie / Standaardisatie (CEN) over de chemische analyse van KRW prioritaire stoffen (CEN, 2007a en 2007b);
- Het guidance document voor de monitoring van oppervlaktewater onder de Kaderrichtlijn Water (EC, 2009a), dat is opgesteld door een informele werkgroep onder de paraplu van CIS Chemical Monitoring Activity (CMA), bestaande uit experts uit verschillende lidstaten en stakeholders en dat in november 2008 is goedgekeurd door de Europese Waterdirecteuren;
- Het guidance document voor de chemische monitoring in sediment en biota (EU, 2010), dat is opgesteld door een werkgroep bestaande uit experts uit verschillende lidstaten en stakeholders en dat in mei 2010 is goedgekeurd door de Europese Waterdirecteuren;
- Het Besluit Kwaliteitseisen en Monitoring Water 2009 (Bkmw 2009, 2010), dat onderdeel is van de implementatie van de KRW in de Nederlandse wet- en regelgeving en waarin de prioritaire KRW-stoffen zijn vastgelegd;
- De Ministeriële Regeling Monitoring Kaderrichtlijn Water (MR Monitoring, 2010), die onderdeel is van de implementatie van de KRW in de Nederlandse wet- en regelgeving en waarin de KRW-indicatoren voor de goede ecologische kwaliteit van oppervlaktewaterlichamen (stoffen) zijn opgenomen;

In de Kaderrichtlijn Water (EC, 2000) worden drie verschillende soorten monitoring onderscheiden:

- Toestand- en trendmonitoring: Deze monitoring is voor een globale beoordeling van waterlichamen en een lange termijn trend. De metingen betreffen prioritaire stoffen, de algemene fysisch-chemische kwaliteit, ecologie (fytoplankton, fyto bentos, macrofyten, macrofauna en vissen) en hydromorfologie. In Nederland betreft het 56 tot 143 meetlocaties, afhankelijk van de gekozen parameters (Compendium voor de leefomgeving, 2009).
- Operationele monitoring: Deze monitoring is bedoeld voor het volgen van de toestand van waterlichamen die niet op orde zijn. Hierbij hoeven niet alle parameters gemeten te worden. In Nederland betreft het 190 tot 438 meetlocaties, afhankelijk van de gekozen parameters (Compendium voor de leefomgeving, 2009).
- Monitoring voor nader onderzoek: Deze monitoring is gericht op het achterhalen van de oorzaken van het niet halen van de chemische of ecologische doelstellingen.

Elk soort monitoring vereist het gebruik van een geschikte set monitoringstechnieken om zinvolle en betrouwbare data te verzamelen die nodig zijn voor een goed beheer van waterlichamen. De meeste technieken kunnen voor alle drie typen monitoring worden ingezet, maar sommige technieken zijn meer geschikt voor of speciaal aangepast aan bepaalde situaties of locaties (Allan et al., 2006). De keuze hangt af van de gebruikskarakteristieken, kosten, robuustheid, gevoeligheid en het type benodigde informatie.

In de volgende paragrafen wordt uit de bestudeerde documenten geciteerd wat er met betrekking tot monitoring en monsternamen is vastgelegd en of en wat er met betrekking tot passieve sampling is beschreven.

8.1 De Kaderrichtlijn Water

In de Kaderrichtlijn Water (Richtlijn 2000/60/EG van het Europees parlement en de raad van 23 oktober 2000 tot vaststelling van een kader voor communautaire maatregelen betreffende het waterbeleid), (EC, 2000)) zelf komt monitoring aan de orde in artikel 8 en bijlage V.

In artikel 8, 'Monitoring van de oppervlaktewatertoestand, de grondwatertoestand en beschermde gebieden' staat in het derde lid dat 'De technische specificaties en de gestandaardiseerde methoden voor analyse en monitoring van de watertoestand worden vastgesteld overeenkomstig de procedure van artikel 21'. In artikel 21 wordt echter alleen ingegaan op de procedure van vaststelling en niet op de methoden zelf.

In bijlage V, paragraaf 1.3 'Monitoring van de ecologische en de chemische toestand van oppervlaktewateren' wordt ingegaan op het opzetten van een meetnet en een monitoringprogramma, maar net als in artikel 8 zijn er geen aanwijzingen opgenomen met betrekking tot te gebruiken of toegestane monitoringmethoden.

In overweging 49 van de Kaderrichtlijn Water staat: 'Als onderdeel van deze richtlijn moeten technische specificaties worden vastgesteld voor een samenhangende benadering in de Gemeenschap. De in bijlage V vermelde criteria voor de beoordeling van de watertoestand zijn een grote stap vooruit. De aanpassing van sommige technische punten aan de ontwikkeling van de techniek, alsmede de normalisatie van de toezichts-, bemonsterings- en analysemethoden dienen te geschieden volgens de comitéprocedure. De Commissie kan, om te bereiken dat de criteria voor de karakterisering van de stroomgebiedsdistricten en de beoordeling van de watertoestand goed worden begrepen en consequent worden toegepast, richtsnoeren voor de toepassing ervan aannemen'.

Samenvattend kan worden geconcludeerd dat er in de tekst van de KRW en de bijbehorende bijlage geen melding wordt gemaakt van specifieke monitoringmethoden.

8.2 Richtlijnen monitoring oppervlaktewater

In Nederland is al in 2006 in het document 'Richtlijnen monitoring oppervlakte water. Europese Kaderrichtlijn Water (Van Splunder et al., 2006) een eerste aanzet gedaan voor het in de vorige paragraaf genoemde richtsnoer. In versie 1.3 van dit document, zijn paragraaf 4.5. 'Bemonsterings- en analysemethoden', subparagraaf 4.5.1 'Chemie' en bijlage 4a van belang.

In subparagraaf 4.5.1 zijn de volgende 2 relevante alinea's opgenomen:

Strategie ten aanzien van analysemethoden

'Laboratoria zijn vrij om de metingen uit te voeren met eigen methoden. De kwaliteit van toegepaste analysemethoden wordt gegarandeerd door het bewaken van prestatiekenmerken van de toegepaste methoden (met name rapportagegrens en meetonzekerheid). Op deze manier houden de uitvoerende laboratoria ruimte om innovatieve

technieken toe te passen die meer betrouwbare resultaten kunnen leveren dan op dit moment met genormaliseerde methoden mogelijk is. Een overzicht met de mogelijke analysemethoden voor de prioritare stoffen en enkele overige relevante stoffen is opgenomen in bijlage 4a'.

Compartimentkeuze

'Organische verbindingen dienen gemeten te worden in "totaal water".

Metalen dienen gemeten te worden als "opgeloste metalen in water". Voor opgelost is een operationele definitie geformuleerd die aansluit bij de meetpraktijk (filtreren over 0,45 µm filter). Er dient in principe maximaal 1 liter water bemonsterd te worden. Nederland houdt zich hier strikt aan en kiest dus niet om vanwege de lage gevraagde rapportagegrenzen grotere hoeveelheden monster in bewerking te nemen.

Opmerking: Dit kan soms leiden tot onvoldoende informatie als de rapportagegrens van de analyse in water te hoog is om aan de norm te toetsen. In de toekomst zullen de analysetechnieken verder verbeteren waardoor het dan mogelijk wel mogelijk is deze toetsingen uit te voeren. Informatie over bemonsteringsmethoden en chemische analysemethoden zijn opgenomen in bijlage 4a'.

In bijlage 4a is de volgende alinea van belang:

'In de volgende tabel zijn de analysemethoden voor de prioritare stoffen en enkele overige verontreinigende stoffen weergegeven. De toe te passen analysemethoden zijn vrij, mits de prestatiekenmerken van de methodes (detectiegrens, meetonzekerheid, selectiviteit) overeenkomen met de huidige, redelijkerwijs uitvoerbare, stand van de techniek'.

Samenvattend kan worden gesteld dat in het hoofddocument noch bijlage 4a aandacht is besteed aan het toepassen van passieve sampling.

8.3 CEN Methods for WFD monitoring

Door het Europese Comité voor Normalisatie / Standaardisatie (CEN) en de ad hoc working group 1 van de Technische commissie voor Water Analyse (TC230) is, onder de vlag van de Chemical Monitoring Activity (CMA), een lijst opgesteld en beschreven van ISO en EN standaarden voor de chemische analyse van KRW prioritare stoffen (CEN, 2007a en 2007b). In deze documenten wordt geschreven dat 'De lijst zal in overweging worden genomen voor opname in Annex V 1.3.6 van de KRW'. Onduidelijk is of en wanneer dit laatste is gebeurd.

In het CEN document en bijlage is geen verwijzing naar passieve sampling methoden.

8.4 Guidance on surface water chemical monitoring

In 2009 is een guidance document geschreven voor de monitoring van oppervlaktewater onder de Kaderrichtlijn Water (EC, 2009a).

Dit guidance document is opgesteld nadat lidstaten, in de context van de Priority Substances Directive (2008/105/EC) ontwikkeld onder de Kaderrichtlijn Water, hadden aangegeven behoefte te hebben aan opheldering over de monitoring van prioritare stoffen en andere chemische stoffen onder de KRW. Het vormt een aanvulling op onder ander het guidance document no 7 Monitoring CIS Guidance. Het document is opgesteld door een informele werkgroep onder de paraplu van CIS Chemical Monitoring Activity (CMA), bestaande uit experts uit verschillende lidstaten en stakeholders en is in november 2008 goedgekeurd door de Europese Waterdirecteuren.

In hoofdstuk 7 'Complementary methods' van dit guidance document wordt aangegeven dat toetsing aan KRW-normen op dit moment weliswaar gebaseerd is op de chemische analyse van 'spot samples' genomen in een vastgestelde frequentie, maar dat het wenselijk is om andere technieken te introduceren om de kwaliteit van de (milieu)beoordeling te verbeteren en te profiteren van kostenbesparende ontwikkelingen. Hoofdstuk 7 van het guidance document is gebaseerd op Allan et al. (2006) (zie paragraaf 8.8) en opgesteld is samenwerking met het EU-project SWIFT. Passive sampling wordt in hoofdstuk 7 genoemd als één van de 'aanvullende methoden' die voor verschillende doeleinden kunnen worden ingezet. Hierbij wordt aangegeven dat er voor passive sampling aanvullende 'performance criteria' nodig kunnen zijn. De 'performance criteria' voor de laboratoriumanalyse van het extract van een passive sampler zijn grotendeels gelijk aan die van een gewoon genomen watermonster. De opnamesnelheden van de passive sampler die nodig zijn voor de berekening van tijdgewogen gemiddelde contaminantconcentraties in het water en het feit dat het gebruik van passive samplers in het veld gebonden is aan relatief strenge protocollen, vereisen echter aanvullende 'performance criteria'.

Passive sampling kan volgens het guidance document worden ingezet bij zowel het meetnetontwerp als in de verschillende soorten monitoring. Bij het meetnetontwerp kunnen passive samplers een rol spelen bij de identificatie van zowel probleemgebieden als 'geen-probleem'-gebieden. Bij de toestand- en trendmonitoring en de operationele monitoring kunnen 'aanvullende methoden', waaronder passive sampling, worden gebruikt mits ze voldoen aan de eisen die worden gesteld in de "Commission Directive 2009/90/EC of 31 July 2009 laying down, pursuant to Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council, technical specifications for chemical analysis and monitoring of water status" (EC, 2009b).

In deze Directive is in artikel 3 opgenomen dat alle analysemethoden, inclusief laboratorium-, veld- en on-line-methoden gevalideerd dienen te zijn en gedocumenteerd conform EN ISO/IEC-17025 of andere gelijkwaardige internationaal geaccepteerde standaarden. Daarnaast stelt artikel 4 van deze Directive dat de methode een meetonzekerheid moet hebben die lager is dan 50% bij de concentratie van de relevante norm en dat de detectielimiet maximaal 30% van de concentratie van de relevante norm mag zijn. Het artikel stelt verder dat, wanneer er geen analysemethoden beschikbaar zijn die voldoen aan deze minimum 'performance criteria', de lidstaten gebruik moeten maken van de best beschikbare (betaalbare) techniek.

In het guidance document staat verder dat passive sampling ingezet kan worden naast 'spot sampling' om de resultaten van 'spot sampling' te confirmeren of te weerleggen. Hiermee zou belangrijk bewijs kunnen worden gegenereerd voor waterlichamen waarin de contaminantconcentraties sterk fluctueren in de tijd, omdat passive sampling minder wordt beïnvloed door kortdurende fluctuaties dan 'spot sampling'. Aangezien het bepalen van (jaar)gemiddelde concentraties één van de hoofddoelen van de KRW is, lijkt passive sampling volgens het guidance document een veelbelovende methode. Sommige passive samplers zijn al gevalideerd en kunnen extreem lage contaminantconcentraties meten in het water, wat een eerste stap naar een internationaal erkende standaard is.

'Bio-fouling' (aangroei), calibratie en de terugberekening naar concentraties in water zijn zaken die bij passive sampling moeilijkheden kunnen opleveren. Daarom zijn verder onderzoek en validatie nodig voordat passive sampling gebruikt kan worden voor toetsing aan normen ('compliance checking').

Een ander punt van aandacht dat in het guidance document wordt genoemd, is het feit dat bij passieve sampling de vrij opgeloste (biobeschikbare) concentratie wordt gemeten. Voor het bepalen van ecologische risico's is dit de beste maat, maar de toetsing van waterkwaliteit vindt binnen de KRW voor organische verbindingen plaats aan de totale concentratie in water. In het guidance document wordt aangegeven dat het mogelijk is om met behulp van gemiddelde gemeten DOC-gehalten, concentraties zwevend slib en totaal organische stofgehalte in het zwevend slib de totale concentratie in water via evenwichtspartitie te berekenen uit de met passieve sampling bepaalde vrij opgeloste concentratie.

In het guidance document wordt passieve sampling ook genoemd als 'aanvullende methode' voor Nader Onderzoeks monitoring. Passieve sampling zou hierbij een rol kunnen spelen bij het identificeren van de herkomst van een verontreiniging, met name bij zeer lage concentraties of wanneer de bronsterkte van de verontreiniging niet constant is.

8.5 Guidance on chemical monitoring of sediment and biota

In 2010 is een guidance document geschreven voor de monitoring van sediment en biota onder de Kaderrichtlijn Water (EU, 2010).

In het document wordt aangesloten bij het in de vorige paragraaf beschreven guidance document 19 (EC, 2009a) voor monitoring van oppervlaktewater en wordt passieve sampling ook als 'complementary method' voor monitoring in sediment en biota genoemd.

In het guidance document wordt aangegeven dat met passieve sampling de vrij opgeloste concentratie in het poriewater van het sediment kan worden bepaald, hetgeen een betere maat geeft voor effecten op bentische organismen dan een totaalgehalte in het sediment.

In het guidance document wordt passieve sampling daarnaast ook als alternatief genoemd voor biomonitoring. Daarbij worden dezelfde voor- en nadelen beschreven als in hoofdstuk 5 van het voorliggende rapport.

8.6 Besluit Kwaliteitseisen en Monitoring Water 2009

De volgende alinea's uit het Besluit Kwaliteitseisen en Monitoring Water 2009 (Bkmw 2009, 2010) zijn relevant met betrekking tot monitoring:

Bij de tabel met normen voor prioritare stoffen (de jaargemiddelde Milieukwaliteitsnorm JG-MKN en de maximaal aanvaardbare concentratie MAC-MKN):

'De berekening van het rekenkundig gemiddelde en de te gebruiken analysemethode geschieden in overeenstemming met het bepaalde krachtens artikel 20 van de Kaderrichtlijn water met inbegrip van de wijze waarop een MKN wordt toegepast indien geen passende analysemethode bestaat die voldoet aan de minimale prestatiekenmerken'.

'In artikel 8 wordt verwezen naar bijlage V KRW. Hierin is in detail bepaald op welke wijze de monitoring van de watertoestand moet plaatsvinden. Uit onderdeel 1.3 blijkt tevens dat het monitoringsprogramma ten behoeve van de opstelling van elk nieuw stroomgebiedbeheerplan als bedoeld in artikel 13 KRW moet worden geactualiseerd. Wijzigingen van bijlage V KRW in verband met de wetenschappelijke en technische vooruitgang kunnen op grond van artikel 20, eerste lid, KRW plaatsvinden volgens de in artikel 21 KRW aangegeven procedure. Een dergelijke wijziging wordt ingevolge artikel 18 van dit besluit in Nederland van kracht aan het eind van de implementatietermijn. Artikel 20, eerste lid, KRW bevat tevens de mogelijkheid dat de Europese Commissie richtsnoeren vaststelt voor de toepassing van bijlage V KRW. Hoewel dergelijke richtsnoeren juridisch niet verbindend zijn, kunnen de lidstaten hieraan bij de opstelling en uitvoering van hun monitoringsprogramma's niet zomaar voorbij gaan. In artikel 8 KRW wordt voorts verwezen naar technische specificaties en gestandaardiseerde methoden voor analyse en monitoring

van de watertoestand, welke eveneens volgens de procedure van artikel 21 KRW tot stand komen.'

Er zijn in het Besluit Kwaliteitseisen en Monitoring Water 2009 (Bkmw 2009, 2010) verder geen aanwijzingen opgenomen met betrekking tot monitoringmethoden.

8.7 Ministeriële Regeling Monitoring Kaderrichtlijn Water

De volgende alinea uit de Ministeriële Regeling Monitoring Kaderrichtlijn Water (MR Monitoring, 2010) is relevant met betrekking tot monitoring:

Bij de tabel met Indicatoren voor de goede ecologische kwaliteit oppervlaktewaterlichamen (stoffen) (JG-MKN en MAC-MKN):

'De berekening van het rekenkundig gemiddelde en de te gebruiken analysemethode geschieden in overeenstemming met het bepaalde krachtens artikel 20 van de kaderrichtlijn water met inbegrip van de wijze waarop een MKN wordt toegepast indien geen passende analysemethode bestaat die voldoet aan de minimale prestatiekenmerken'.

In de regeling zijn geen aanwijzingen opgenomen met betrekking tot monitoringmethoden.

8.8 Conclusie

Uit de voorgaande paragrafen kan worden geconcludeerd dat passieve sampling als monitoringmethode niet specifiek wordt genoemd in de Kaderrichtlijn Water en de Nederlandse implementatie daarvan (Bkmw 2009, 2001; MR Monitoring, 2010).

Belangrijk is echter dat in het Guidance document on surface water chemical monitoring (EC, 2009a) passieve sampling wel wordt genoemd als één van de 'aanvullende methoden' die voor zowel meetnetontwerp als toestand- en trendmonitoring kan worden ingezet. Hierbij wordt wel de randvoorwaarde gesteld dat de methode gevalideerd en gedocumenteerd is conform EN ISO/IEC-17025 of andere gelijkwaardige internationaal geaccepteerde standaarden.

Aangezien de analyse van een passieve sampler monster (het extract) niet veel verschilt van een traditioneel verkregen watermonster, zal de certificering hiervan geen groot probleem zijn. Voor het gehele passieve sampling proces zal echter meer inspanning nodig zijn. Sommige passieve samplers zijn al wel gevalideerd maar nog niet gedocumenteerd conform EN ISO/IEC-17025. Zover bekend, zijn er nog geen passieve sampling methoden die volledig volgens de vereiste norm zijn gecertificeerd.

Een mogelijke uitweg hiervoor is het feit dat wanneer er geen analysemethoden beschikbaar zijn die voldoen aan de minimum 'performance criteria', gebruik moet worden gemaakt van de best beschikbare (betaalbare) techniek. Voor zeer lage concentraties die in traditioneel genomen watermonsters niet detecteerbaar zijn, kan passieve sampling deze best beschikbare techniek zijn.

Daarnaast kan passieve sampling ook parallel aan 'spot sampling' worden ingezet om de resultaten van traditioneel genomen watermonsters te bevestigen of te weerleggen, met name in situaties waarin de contaminantconcentraties sterk fluctueren in de tijd. Deze rol kan passieve sampling ook spelen in Nader Onderzoeks monitoring.

Een punt van aandacht blijft wel dat de toetsing van waterkwaliteit binnen de KRW voor organische verbindingen plaats vindt aan de totale concentratie in water en dat met passieve sampling de vrij opgeloste (biobeschikbare) concentratie wordt gemeten. De totale concentraties in water kunnen echter met behulp van gemiddelde gemeten DOC-gehalten, concentraties zwevend slib en totaal organische stofgehalte in het zwevend slib via

evenwichtspartitie worden berekend uit de met passieve sampling gemeten vrij opgeloste concentraties.

9 Conclusies en aanbevelingen

9.1 Conclusies

Mag passive sampling in KRW-monitoring worden ingezet?

Uit bestudering van een aantal relevante documenten kan worden geconcludeerd dat passieve sampling als monitoringmethode niet specifiek wordt genoemd in de Kaderrichtlijn Water en de Nederlandse implementatie daarvan (Bkmw 2009, 2010; MR Monitoring, 2010).

Belangrijk is echter dat in het guidance document on surface water chemical monitoring, passieve sampling wel wordt genoemd als één van de 'aanvullende methoden' die voor toestand- en trendmonitoring kan worden ingezet. Hierbij wordt wel de randvoorwaarde gesteld dat de methode gevalideerd en gedocumenteerd is. Hoewel er nog geen passieve sampling methoden bekend zijn die volledig volgens deze randvoorwaarde zijn gecertificeerd, is er een mogelijkheid voor passieve sampling als best beschikbare techniek voor stoffen die in klassieke watermonsters niet detecteerbaar zijn maar met passieve sampling wel.

Een punt van aandacht blijft wel dat de toetsing van waterkwaliteit binnen de KRW voor organische verbindingen plaatsvindt aan de totale concentratie in water en dat met passieve sampling de vrij opgeloste (biobeschikbare) concentratie wordt gemeten. Omrekening van deze vrij opgeloste concentratie naar een totale concentratie kan hierbij echter uitkomst bieden.

Kan passive sampling met siliconenrubber worden ingezet in KRW-monitoring?

Passieve sampling met siliconenrubber blijkt uitstekend te functioneren. Monitoring met passieve samplers van siliconenrubber wordt binnen RWS voor PCBs en PAKs al sinds 2002 met succes uitgevoerd. Vergelijking van de resultaten van deze passieve sampling met gemeten gehalten in biota, laat zien dat tussen beiden een goede relatie bestaat.

Vellen siliconenrubber zijn robuust in het gebruik en er kan relatief simpel aan worden gemodelleerd. Van de 54 individuele prioritaire stoffen is 74% meetbaar of potentieel meetbaar met siliconenrubber. Van de 167 individuele specifieke verontreinigende stoffen is dat 31% en van de 16 individuele mogelijk toekomstige prioritaire stoffen is dat 81% (zie bijlage A voor welke stoffen dit betreft).

De tijd lijkt dus rijp om passieve sampling met siliconenrubber meer in te zetten in KRW-monitoring. Een aandachtspunt hierbij is wel dat passieve sampling vrij opgeloste concentraties oplevert en dat de KRW toetst aan concentraties in totaal water.

De hogere gevoeligheid (lagere detectielimiet) en de mogelijkheid om tijdgemiddelde concentraties te meten zijn grote voordelen van passieve sampling. Het belangrijkste voordeel van passieve sampling is echter dat het precies dat meet wat nodig is voor risicobeoordeling, namelijk de vrij opgeloste concentratie. Een ander belangrijk voordeel van vrij opgeloste concentraties in de waterfase is dat ze, in tegenstelling tot concentraties in totaal water, niet meer gecorrigeerd hoeven te worden voor lokale omstandigheden, zoals zwevend stof- en DOC-gehalte. De resultaten van passieve sampling zijn daarom zonder correctie wereldwijd te vergelijken.

Kan passive sampling met siliconenrubber metingen in biota vervangen?

Passieve sampling biedt vele voordelen ten opzichte van biomonitoring: passieve samplers blijven op één locatie, ze metaboliseren contaminanten niet, dezelfde sampler kan overal worden ingezet (zoet, zout, koud, warm, anoxisch en zelfs toxisch water), de resultaten zijn wereldwijd vergelijkbaar en voor passieve sampling hoeven geen organismen te worden gedood. Belangrijk is ook dat voor passieve sampling, in tegenstelling tot voor biota, geen

aparte normstelling nodig is. Er kan gebruik worden gemaakt van de bestaande (naar vrij opgeloste concentraties omgerekende) KRW-normen voor oppervlaktewater.

Ondanks het feit dat er goede relaties zijn gevonden tussen concentraties gemeten met siliconenrubber en gehalten in biota, zal passive sampling nooit een exacte voorspelling van een gehalte in organismen kunnen geven. Levende organismen zijn dynamisch en reageren op allerlei (omgevings)factoren die geen invloed hebben op een passive sampler.

De detectielimiet van passive sampling met siliconenrubber is op dit moment nog niet laag genoeg voor sterk hydrofobe stoffen zoals de hogere PBDEs en dioxines, waarvan de vrij opgeloste concentraties extreem laag zijn. Passive sampling, ook die met siliconenrubber, is echter nog steeds in ontwikkeling en mogelijk kunnen ook deze stoffen op termijn goed worden gemeten.

Passive sampling kan biomonitoring grotendeels vervangen voor waterkwaliteitsdoeleinden.

Is passive sampling duur(der)dan klassieke monitoring?

Bij gelijke meetfrequentie, zullen de totale monitoringkosten van passive sampling hoger zijn dan van klassieke monitoring met watermonsters. Voor een deel is dat een gevolg van het feit dat er altijd een extra analyse moet worden uitgevoerd om ook de PRCs in de passive samplers te meten.

Voor sterk hydrofobe stoffen levert de siliconenrubber sampler een tijdgeïntegreerd resultaat over een lange periode. Om een jaargemiddelde concentratie te verkrijgen kan in zulke gevallen de bemonsteringsfrequentie sterk worden teruggebracht en zullen de kosten kunnen worden teruggebracht.

Alles bij elkaar is het moeilijk te zeggen of passive sampling netto leidt tot kostenbesparing of kostenverhoging.

Wel is duidelijk een vergelijking van de prijs/kwaliteit verhouding in het voordeel van passive sampling uitvalt. Dit is niet alleen het gevolg van het feit dat met passive sampling lagere detectielimieten worden gehaald en tijdgeïntegreerd kan worden gemeten, maar ook van het feit dat passive sampling via de gemeten vrij opgeloste concentraties een beter beeld geeft van de daadwerkelijke milieurisico's.

9.2 Aanbevelingen

Implementatiestrategie

Het is niet nodig om eerst alle aanvullende onderzoeken af te wachten voordat monitoring met passive sampling wordt gestart. Wij bevelen aan om de huidige monitoring niet massaal om te zetten naar passive sampling, maar om eerst te starten op een tiental locaties verspreid over Nederland, waar passive sampling gemakkelijk te realiseren is. Daarbij kan worden begonnen met die stoffen die door hun lage concentraties met klassieke bemonstering moeilijk of niet meetbaar zijn. Laboratoria kunnen dan geleidelijk overschakelen en de analyses opstarten. Na de opstartfase kan worden uitgebreid naar een bredere groep stoffen. Van de stoffen die veelvuldig gedetecteerd worden, kunnen dan de diffusiecoëfficiënten en K_{pw} -waarden worden bepaald. Gaandeweg kunnen de resultaten worden geëvalueerd en kan worden overwogen om passive sampling breder in te zetten.

Monsternamestrategie

Voor toetsing aan de KRW-doelstellingen is onder andere een jaargemiddelde concentratie nodig (JG-MKN). Voor hydrofobe stoffen zal passive sampling de concentraties over een bepaalde tijd integreren. De benodigde meetfrequentie is afhankelijk van de te meten stof. Voor sommige stoffen, zoals hogere PBDE's is een blootstellingstijd van een half of zelfs een

heel jaar mogelijk, zonder dat evenwicht wordt bereikt en waarin dus tijdgeïntegreerd bemonsterd wordt.

Eén of twee meetwaarden per jaar is echter riskant in verband met eventueel verlies van de sampler. Door samplers in de tijd overlappend bloot te stellen, bijvoorbeeld door elke drie maanden één sampler uit te hangen, maar deze wel een half of heel jaar bloot te stellen, kunnen toch meer waarnemingen per jaar worden verkregen en wordt ook informatie over de spreiding in de concentraties verkregen. Voor stoffen die snel in evenwicht komen, zoals 2- en 3- rings PAK's, kunnen parallelle samplers met een kortere blootstellingstijd van bijvoorbeeld één maand worden toegepast. De frequentie en het aantal parallelle samplers kan geoptimaliseerd worden in een eerste test op een tiental locaties, zoals hierboven aanbevolen.

Suggesties voor aanvullend onderzoek

Hoewel passieve sampling met siliconenrubber operationeel is en direct kan worden ingezet bij de waterkwaliteitsmonitoring ten behoeve van de Kaderrichtlijn Water, is er een aantal aspecten waarvoor aanvullende onderzoek wenselijk is. Het betreft de volgende suggesties:

- Voor elke stofgroep die met passieve sampling bemonsterd gaat worden, moeten de diffusiecoëfficiënten in siliconenrubber en de sampler-water verdelingscoëfficiënten K_{pw} bekend zijn. Een uitzondering hierop vormen de zeer hydrofobe stoffen ($\log K_{ow} > 6$). Voor relevante stoffen waarvoor deze gegevens nog niet beschikbaar zijn, stellen we voor om aanvullend onderzoek te doen. Uit de tabel in bijlage A is te herleiden voor welke stoffen de siliconenrubber sampler geschikt is;
- Het is zinvol om het model dat de relatie beschrijft tussen stofeigenschappen en de sampling rate verder te onderzoeken met een zo breed mogelijk variatie aan stoffen om het model (en daarmee passieve sampling) verder te onderbouwen;
- Om in te spelen op de eventuele weerstand tegen het gebruik van PRCs (bewuste emissie van milieuvreemde stoffen), is het zinvol om onderzoek te doen naar de mogelijkheden en ontwikkeling van een 'actieve' passieve sampler;
- Passive sampling en certificering is een nog volledig onontgonnen terrein. Het verdient daarom aanbeveling om na te gaan of en op welke manieren passieve sampling kan/moet worden gecertificeerd;
- Samplers voor polaire stoffen worden al in verschillende onderzoeken gebruikt, maar zijn nog volop in ontwikkeling. Vrijwel alle nieuwe stoffen zijn polaire stoffen en daarom is het belangrijk dat er in deze ontwikkeling wordt geïnvesteerd en ervaring wordt opgedaan met dit soort samplers.

10 Literatuur

Adams, R.G., Lohmann, R., Fernandez, L.A., Macfarlane, J.K., Gschwend, P.M., 2007. Polyethylene devices: passive samplers for measuring dissolved hydrophobic organic compounds in aquatic environments. *Environmental Science & Technology*, vol. 41, pp 1317-1323.

Ahn, S., Werner, D., Karapanagioti, H.K., McGlothlin, D.R., Zare, R.N., Luthy, R.G., 2005. Phenanthrene and pyrene sorption and intraparticle diffusion in polyoxymethylene, coke, and activated carbon. *Environmental Science & Technology*, vol. 39, pp 6516-6526.

Allan, I.J., G.A. Mills, B. Vrana, J. Knutsson, A. Holmberg, N. Guigues, S. Laschi, A.-M. Fouillaca and R.Greenwood, 2006. Strategic monitoring for the European Water Framework Directive. *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 25, No. 7, 2006.

Alvarez, D.A., Petty, J.D., Huckins, J.N., Jones-Lepp, T., Getting, D.T., Goddard, J., Manahan, S.E., 2004. Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol 23, pp 1640-1648.

Alvarez, D.A., Huckins, J.N., Petty, J.D., Jones-Lepp, T. Stuer-Lauridsen, Getting, D.T., Goddard, J.P. and Gravell, A., 2007 Tool for monitoring hydrophilic contaminants in water: polar organic chemical integrative sampler (POCIS) In *Comprehensive Analytical Chemistry*, vol 48 : Passive sampling techniques in environmental monitoring. Ed. Greenwood R., Mills, G., Vrana, B., pp 171-197.

Bkmw 2009, 2010. Besluit kwaliteitseisen en monitoring water 2009. Besluit van 30 november 2009, houdende regels ter uitvoering van de milieudoelstellingen van de kaderrichtlijn water (Besluit kwaliteitseisen en monitoring water 2009). *Staatsblad* 2010, nr. 15.

Booij, K., Sleiderink, H.M., Smedes, F., 1998. Calibrating the uptake kinetics of semipermeable membrane devices using exposure standards. *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 17, pp 1236-1245.

Booij, K., Smedes, F., van Weerlee, E.M., 2002. Spiking of performance reference compounds in low density polyethylene and silicone passive water samplers. *Chemosphere*, vol. 46, pp 1157-1161.

Booij, K., Hofmans, H.E., Fischer, C.V., van Weerlee, E.M., 2003. Temperature-dependent uptake rates of non-polar organic compounds by semipermeable membrane devices and low-density polyethylene membranes. *Environmental Science & Technology*, vol. 37, pp 361-366.

Booij, K., van Bommel, R., Mets, A., Dekker, R., 2006. Little effect of excessive biofouling on the uptake of organic contaminants by semipermeable membrane devices. *Chemosphere*, vol 65, pp 2485-2492.

Booij, K., Smedes, F., 2010. An Improved Method for Estimating in Situ Sampling Rates of Nonpolar Passive Samplers. *Environmental Science & Technology*, vol. 44, pp 6789-6794.

CEN, 2007a. Common document of CEN/TC 230 and DG ENV Activity CMA-3 – Support to Standardisation. CEN Methods for WFD Monitoring final 2007-10-16.

CEN, 2007b. CEN TC230 final table of methods, 2007-10-16. Bijlage bij CEN 2007a.

Compendium voor de leefomgeving, 2009. [Http://www.compendiumvoordeleefomgeving.nl/](http://www.compendiumvoordeleefomgeving.nl/).

Cornelissen, G., Pettersen, A., Broman, D., Mayer, P., Breedveld, G.D., 2008. Field Testing of Equilibrium Passive Samplers to Determine Freely Dissolved Native Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Concentrations. *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 27, pp 499-508.

DiGiano, F.A., Elliot, D., Leith, D., 1989. Application of passive dosimetry to the detection of trace organic contaminants in water. *Environmental Science & Technology*, vol. 22, pp 1365-1367.

EC, 2000. Richtlijn 2000/60/EG van het Europees parlement en de raad van 23 oktober 2000 tot vaststelling van een kader voor communautaire maatregelen betreffende het waterbeleid.

EC, 2009a. Guidance on surface water chemical monitoring. Technical Report - 2009 – 025, Guidance Document No. 19.

EC, 2009b. Commission Directive 2009/90/EC of 31 July 2009 laying down, pursuant to Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council, technical specifications for chemical analysis and monitoring of water status.

EN-ISO 2009 (DRAFT) Water quality - Sampling - Part 23: Guidance on passive sampling in surface water, ISO 5667-23.

EPISuite v4.0; <http://www.epa.gov/opptintr/exposure/pubs/episuitedl.htm>.

EU, 2010. Guidance on chemical monitoring of sediment and biota under the Water Framework Directive. Technical Report - 2010 – 041, Guidance Document No. 25.

Ferguson, J., 1939. The use of chemical potentials as indices of toxicity. *Proceedings of the royal Society London B*, vol. 127, pp 387-404.

Guchte C. van de, Beek, M., Tuinstra, J., Rossenberg, M. van, 2000 CIW-Normen voor waterbeheer; Overzicht rapporten CIW werkgroep water(bodem)kwaliteit en –kwantiteit (werkgroep V).

Huckins, J.N., Tubergen, M.W., Manuweera, G.K., 1990. Semipermeable membrane devices containing model lipid: a new approach to monitoring the bioavailability of lipophilic contaminants and estimating their bioconcentration potential. *Chemosphere*, vol. 20, pp 533-552.

Huckins, J.N., Petty, J.D., Lebo, J.A., Almeida, F.V., Booij, K., Alvarez, D.A., Cranor, W.L., Clark, R.C., Mogensen, B.B., 2002a. Development of the Permeability/Performance Reference Compound Approach for In Situ Calibration of Semipermeable Membrane Devices. *Environmental Science & Technology*, vol. 36, pp 85-91.

Huckins, J.N., Petty, J.D., Prest, H.F., Orazio, C.E., Clark, R.C., 2002b. A guide for the use of semipermeable emembrane devices (SPMDs) as samplers of waterborne hydrophobic organic contaminants. Report no. 4690. American Petroleum Institute, Washington, DC

Huckins, J.N., Petty, J.D., Booij, K., 2006. Monitors of organic chemicals in the environment: semipermeable membrane devices. Springer, New York.

Lee, H.L., Hardy, J.K., 1998. Passive sampling of monocyclic aromatic priority pollutants in water. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, vol. 72, pp 83-97.

Lijzen J.P.A., A.J. Baars, P.F. Otte, M.G.J. Rikken, F.A. Swartjes, E.M.J. Verbruggen and A.P. van Wezel, 2001 Technical evaluation of the Intervention Values for Soil/sediment and Groundwater, RIVM report 711701 023

MR Monitoring, 2010. Ministeriële Regeling Monitoring Kaderrichtlijn Water, 2010. Staatscourant 14 april 2010.

Ocelka, 2010. [Http://www.cslab.cz/IPSIC2010_The%20invitation_April2010.pdf](http://www.cslab.cz/IPSIC2010_The%20invitation_April2010.pdf)

Pawliszyn, J., 1997. Solid Phase Microextraction Theory and Practice, Wiley-VCH. Inc., New York.

Reichenberg, F., Mayer, P., 2006. Two complementary sides of bioavailability: accessibility and chemical activity of organic contaminants in sediments and soils. Environmental Toxicology and Chemistry, vol. 25, pp 1239-1245.

Rusina, T.P., Smedes, F., Klanova, J., Booij, K., Holoubek, I., 2007. Polymer selection for passive sampling: A comparison of critical properties. Chemosphere, vol. 68, pp 1344-1351.

Rusina, T.P., Smedes, F., Klanova, J., 2010a. Diffusion coefficients of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in polydimethylsiloxane and low-density polyethylene polymers. Journal of Applied Polymere Science, vol. 116, pp 1803-1810.

Rusina, T.P., Smedes, F., Koblizkova, M., Klanova, J., 2010b. Calibration of Silicone Rubber Passive Samplers: Experimental and Modeled Relations between Sampling Rate and Compound Properties. Environmental Science & Technology, vol. 44, pp 362-367.

Smedes, F., van der Zande, A., Davies I.M., 2007a, ICES Passive sampling trial survey for water and sediment (PSTS). Part 3: Preliminary interpretation of field data, <http://www.ices.dk/products/CMdocs/CM-2007/J/J0407.pdf>.

Smedes, F., 2007b. Monitoring of chlorinated biphenyls and plicyclic aromatic hydrocarbons by passive sampling in concert with deployed mussels. In Comprehensive Analytical Chemistry, vol 48 : Passive samplingtechniques in environmental monitoring. Ed. Greenwood R., Mills, G., Vrana, B., pp 407-448.

Smedes, F, Ian M. Davies, and Jacek Tronczynski, 2007c, ICES Passive sampling trial survey for water and sediment (PSTS. Part 1: Objectives, Design and Realization,, <http://www.ices.dk/products/CMdocs/CM-2007/J/J0207.pdf>.

Smedes F., Ton van der Zande, Celine Tixier, and Ian M. Davies, 2007d Passive sampling trial survey for water and sediment (PSTS). Part 2: Laboratory intercomparison, analytical issues and lessons learned. <http://www.ices.dk/products/CMdocs/CM-2007/J/J0307.pdf>.

Smedes, F., Geertsma, R.W., Zande, T.v.d., Booij, K., 2009;. Polymer-Water Partition Coefficients of Hydrophobic Compounds for Passive Sampling: Application of Cosolvent Models for Validation. *Environmental Science & Technology*, vol. 43, pp 7047-7054.

Smedes F., 2010a. Monitoring met siliconenrubber passive sampling; Relaties met andere monitoringsmethodes. Deltares rapport 1202990-000.

Smedes F., 2010b. Passive sampling en biomonitoring. Deltares report 1202337-004.

Smedes, F., Beeltje, H., 2010. Silicone rubber-water partition coefficients for passive sampling. Deltares report 1201893-000.

Splunder van I., T.A.H.M. Pelsma en A. Bak (red.), 2006. Richtlijnen monitoring oppervlakte water. Europese Kaderrichtlijn Water. Versie 1.3, augustus 2006.

Stuer-Lauridsen, F., 2005. Review of passive accumulation devices for monitoring organic micropollutants in the aquatic environment. *Environmental Pollution*, vol. 136, pp 503-524.

Ter Laak, T.L., Busser, F.J.M., Hermens, J.L.M., 2008. Poly(dimethylsiloxane) as passive sampler material for hydrophobic chemicals: Effect of chemical properties and sampler characteristics on partitioning and equilibration times. *Analytical Chemistry*, vol. 80, pp 3859-3866.

Vrana, B., Mills, G.A., Allan, I.J., Dominiak, E., Svensson, K., Knutsson, J., Morrison, G., Greenwood, R., 2005. Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 24, pp 845-868.

Vrana, B., Mills, G.A., Kotterman, M., Leonards, P., Booij, K., Greenwood, R., 2007. Modelling and field application of the Chemcatcher passive sampler calibration data for the monitoring of hydrophobic organic pollutants in water. *Environmental Pollution*, vol. 145, pp 895-904.

A KRW-stoffen bemonsteren met siliconenrubber

In deze bijlage wordt voor de KRW-relevante stoffen in een tabel aangegeven of het mogelijk is deze met siliconenrubber te bemonsteren. Tot de KRW-relevante stoffen worden gerekend: de prioritare stoffen, de stoffen die gemonitord moeten worden ten behoeve van de ecologische waterkwaliteit (specifieke verontreinigende stoffen) en een aantal stoffen die in de toekomst mogelijke worden toegevoegd aan de prioritare stoffenlijst (pers. comm. Hannie Maas).

In de verschillende kolommen van de tabel staan parameters of uitkomsten van berekeningen, die gebruikt zijn om in te schatten welke stoffen (mogelijk) met siliconenrubber kunnen worden bemonsterd. Deze inschatting voor siliconenrubber zal ook grotendeels gelden voor ander hydrofobe samplers.

In de **eerste** kolom staat een nummer dat de link legt naar de KRW-lijst waarop de betreffende stof voorkomt. Voor de prioritare stoffen en specifieke verontreinigende stoffen is dat het nummer dat in de KRW-lijst wordt gehanteerd, voor zover er een nummer is toegekend. Voor de overige relevante stoffen zonder KRW-nr is doorgenummerd. De overige relevante stoffen hebben een E als voorvoegsel gekregen. De lijst met eventueel toekomstige prioritare stoffen is nog niet genummerd. Deze stoffen hebben in de tabel een O als voorvoegsel en een volgnummer gekregen.

In de **tweede** kolom staat de naam van de stof en de **derde** kolom het CAS-nummer.

De MKN waarden ($\mu\text{g.l}^{-1}$) voor land-wateren en andere wateren staan respectievelijk in kolom **vier** en **vijf**. De kolommen **zes**, **zeven** en **acht** bevatten respectievelijk de molmassa (MW), de octanol-water verdelingscoëfficiënt ($\log K_{ow}$), en de organisch koolstof-water verdelingscoëfficiënt ($\log K_{oc}$). Voor de $\log K_{ow}$ en $\log K_{oc}$ waarden zijn verschillende bronnen gebruikt, zoals Guchte et al. (2000), Lijzen et al. (2001) en diverse andere literatuur. Van de minder bekende stoffen zijn deze gegevens betrokken uit EPIsuite v4.0.

De MKN is gebaseerd op totaal water en daarom is in kolom **negen** de waarde voor de vrij opgeloste concentratie ($\mu\text{g.l}^{-1}$) die daarmee overeen zou komen weergegeven. Hiertoe is de laagste van de MKN land- en andere wateren omgerekend naar de vrij opgeloste concentratie, uitgaande van water met 30 mg/l zwevend stof [ZS in kg/l] dat 10% organisch koolstof bevat ($f_{oc}=0.1$). De vrij opgeloste concentratie die bij de MKN norm hoort is dan gelijk aan:

$$\text{norm } C_w = \frac{\text{MKN totaal water}}{1 + [\text{ZS}] f_{oc} K_{oc}}$$

Hiervoor zijn de K_{oc} -waarden betrokken uit kolom acht. Als deze niet beschikbaar is, is de K_{ow} gebruikt. Als er geen MKN bestaat of niet bekend is, bevat kolom **negen** de codering "nd".

Daarna is onderzocht of de detectiegrens voldoende laag is om op normniveau te kunnen meten. Hiertoe is uitgerekend wat de mogelijke detectiegrens in de waterfase is als voor de sampler een detectiegrens (DG_{sampler}) van 1 ng (0.001 μg per sampler) geldt (kolom **tien**). Voor de berekening is uitgegaan van een samplergewicht (m_p) van 20 g (0.02 kg), een blootstellingstijd (t) van 42 dagen en een sampling rate van 10 liter per dag. Als de K_{pw} bekend was (niet in de tabel opgenomen) is deze gebruikt en in andere gevallen is de K_{ow} gebruikt. De detectiegrens van passieve sampling in water ($\mu\text{g.l}^{-1}$) kan dan berekend worden via:

$$\text{detectiegrens in water } (\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}) = \frac{\text{DG}_{\text{sampler}}}{K_{\text{pw}} m_{\text{p}} \left(1 - e^{-\frac{R_s t}{m_{\text{p}} K_{\text{pw}}}} \right)}$$

Uiteraard is dit een schatting omdat de detectiegrens op de sampler hoger en lager kan zijn en het gebruiken van de K_{ow} in plaats van een K_{pw} samen gemakkelijk aanleiding kan zijn voor een factor 10 variatie.

Vervolgens is in kolom **elf** een schatting gemaakt de periode (t_{LIN} in dagen) die de sampler tijdgeïntegreerd kan bemonsteren (in het lineaire stadium zit):

$$t_{\text{LIN}} = \frac{m_{\text{p}} K_{\text{pw}}}{R_s t}$$

Verder is in kolom **twalf** aangegeven wat de status is ten aanzien van de toepasbaarheid van passieve sampling voor de betreffende stof. In beginsel zijn alle neutrale stoffen met $\log K_{\text{ow}} \geq 3.5$ potentieel te meten met passieve sampling. Voor deze stoffen is een "P" (Potentieel) ingevuld in kolom twaalf behalve als ook een toepassing bekend is, dan bevat kolom twaalf een "T" (Toegepast). Als bovendien ook goede K_{pw} waarden en diffusiecoëfficiënten bekend zijn en passieve sampling wordt toegepast in de monitoring is "Tm" (Toegepast in Monitoring) ingevuld. De aanduiding "NW" (Niet waarschijnlijk) betekent dat het niet waarschijnlijk is dat deze stof met passieve sampling bemonsterd kan worden, maar dat het ook niet uitgesloten is. Meestal is in deze gevallen de $\log K_{\text{ow}}$ te laag maar soms is de stof te vluchtig om de voorbewerking zonder verlies door te komen. Met specifieke technieken is toepassing misschien wel mogelijk.

Stoffen met een lagere $\log K_{\text{ow}}$ zijn vaak nog wel te meten, mogelijk zelfs met een lagere detectiegrens dan klassieke bemonstering, maar de periode gedurende welke de sampler tijdgeïntegreerd bemonsterd wordt, wordt wel steeds korter. Een voorbeeld is naftaleen met een $\log K_{\text{ow}}$ van 3 en een t_{LIN} van 0.7 dag maar waarvoor wel passieve sampling is toegepast. Wel zal de detectiegrens hoger zijn dan de 0.00005 $\mu\text{g}/\text{l}$ die is berekend, omdat deze stof veel in de lucht voor komt en de detectiegrens van 1 ng op de sampler niet gehaald zal worden. Toch kan naftaleen nog tot een factor 1000 onder de MKN worden gemeten.

Eigenlijk geldt voor bijna alle stoffen waar P, T of Tm van toepassing is, dat ruim onder de (naar vrij opgeloste concentratie omgerekende) MKN kan worden gemeten. Uitzonderingen zijn de hogere PBDEs (5) en Abamectine (E139). Voor de PBDEs kan door langer te bemonsteren de detectiegrens verbeterd worden maar ook aan de kant van de instrumentele meting kan gevoeligheidswinst worden behaald.

Samenvatting van de betekenis van de aanduidingen in kolom twaalf.

P	Potentieel. Op basis van de stofeigenschappen, neutraal en voldoende hoge K_{ow} , mag verwacht worden dat deze stof met passieve sampling bemonsterd kan worden.
T	Toegepast. Enkelvoudige of beperkte toepassing bekend.
Tm	Toegepast in monitoring. Veelvoudige toepassing of toepassing in monitoring; verdelingscoëfficiënten en diffusiecoëfficiënten zijn bekend.
NW	Niet Waarschijnlijk. Het is niet waarschijnlijk dat deze stof met passieve sampling bemonsterd kan worden maar het is ook niet uitgesloten.
N	Niet. Goede meting met hydrofobe passieve sampling zo goed als uitgesloten.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Nr	Naam	Cas nr	MKN-LW ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	MKN-AW ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	MW (g.mol^{-1})	LogK _{ow}	LogK _{oc}	MKN-Cw ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	DL van PS ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	T _{LIN} (d)	Toepas- baarheid
Prioritaire stoffen											
1	Alachloor	15972-60-8	0.3	0.3	270	3.37		0.3	0.00002	2	P
2	Antraceen	120-12-7	0.1	0.1	178	4.45	4.30	0.09	0.000004	12	Tm
3	Atrazine	1912-24-9	0.6	0.6	216	2.61	2.20	0.6	nvt	nvt	NW
4	Benzeen	71-43-2	10	8	78	2.13	1.87	8	nvt	nvt	N
5	Som PBDE	32534-81-9	0.0005 b)	0.0002					nvt	nvt	
5.05	PBDE 28	041318-75-6	0.00008	0.00003	407	5.88		0.00001	0.000003	1800	T
5.10	PBDE 47	005436-43-1	0.00008	0.00003	486	6.77		0.0000018	0.000003	5000	T
5.15	PBDE 99	060348-60-9	0.00008	0.00003	565	7.66		0.0000002	0.000003	62000	T
5.20	PBDE 100	000006-01-5	0.00008	0.00003	565	7.66		0.0000002	0.000003	62000	T
5.25	PBDE 153	000006-01-7	0.00008	0.00003	644	8.55		0.00000003	0.000003	510000	T
5.30	PBDE 154	207122-15-4	0.00008	0.00003	644	8.55		0.00000003	0.000003	510000	T
6	Cadmium		0.08	0.2					nvt	nvt	
(6 bis)	Tetrachloorkoolstof	56-23-5	12	12					nvt	nvt	
7	C10-13- chlooralkanen	85535-84-8	0.4	0.4	300	5.00	5.00	0.3	a)	100	P
8	Chloorfenvinfos	470-90-6	0.1	0.1	360	4.15	3.10	0.1	0.000005	15	P
9	Chloorpyrifos(ethyl- chlorpyriphos)	2921-88-2	0.03	0.03	351	4.66	3.86	0.03	0.000003	49	P
9 (bis)	Som Cyclodieenbestrijdingsmiddelen:		0.01 b)	0.01					nvt	nvt	
9	Aldrin	309-00-2	0.003	0.003	365	6.50	3.94	0.003	0.000003	3500	P
9	Dieldrin	60-57-1	0.003	0.003	381	4.55	3.99	0.003	0.000003	40	P
9	Endrin	72-20-8	0.003	0.003	381	4.55	3.95	0.003	0.000003	40	P
9	Isodrin	465-73-6	0.003	0.003	365	6.75	5.60	0.0015	0.000003	6200	P
9 ter)	DDTs		0.025 b)	0.025					nvt	nvt	
9	ppDDT	50-29-3	0.006	0.006	355	6.91	5.58	0.003	0.000003	1360	T
9	opDDT	789-02-6	0.006	0.006	355	6.91	5.58	0.003	0.000003	2200	T
9	ppDDD	72-54-8	0.006	0.006	320	6.22	5.18	0.004	0.000003	260	T
9	ppDDE	72-55-9	0.006	0.006	318	6.96	5.35	0.004	0.000002	2100	T
10	1,2-Dichloorethaan	107-06-2	10	10	99	1.83	1.60	10	nvt	nvt	N
11	Dichloormethaan	75-09-2	20	20	85	1.34	1.34	20	nvt	nvt	N
12	Di(2-ethyl-hexyl)ftalaat (DEHP)	117-81-7	1.3	1.3	391	7.45	5.37	0.8	0.000003	45	T

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Nr	Naam	Cas nr	MKN-LW ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	MKN-AW ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	MW (g.mol^{-1})	LogK _{ow}	LogK _{oc}	MKN-Cw ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	DL van PS ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	T _{LIN} (d)	Toepas- baarheid
13	Diuron	330-54-1	0.2	0.2	233	2.67	2.04	0.2	nvt	nvt	N
14	Endosulfan	115-29-7	0.005	0.0005	407	3.50	3.83	0.0005	0.00002	4	P
15	Fluorantheen	206-44-0	0.1	0.1	202	5.16	5.18	0.07	0.000003	33	Tm
16	Hexachloorbenzeen	118-74-1	0.01	0.01	285	5.73	4.06	0.01	0.000003	123	Tm
17	Hexachloorbutadieen	87-68-3	0.1	0.1	261	4.72	2.93	0.1	0.000003	74	Tm
18	Hexachloor-cyclohexaan	608-73-1	0.02	0.002	291	3.21	3.37	0.002	0.00003	2	T
19	Isoproturon	34123-59-6	0.3	0.3	206	2.84	2.30	0.3	nvt	nvt	NW
20	Lood en zijn verbindingen	7439-92-1	7.2	7.2					nvt	nvt	?
21	Kwik en zijn verbindingen	7439-97-6	0.05	0.05					nvt	nvt	?
22	Naftaleen	91-20-3	2.4	1.2	128	3.30	2.98	1.2	0.00005	0.7	T
23	Nikkel en zijn verbindingen	7440-02-0	20	20					nvt	nvt	N
24	Nonylfenolen (4-(para)-nonylfenol)	104-40-5	0.3	0.3	220	5.99	4.58	0.3	0.000003	34	P
25	Octylfenolen ((4-(1,1',3,3'-tetramethylbutyl)-fenol))	140-66-9	0.1	0.01	206	5.28	4.00	0.01	0.000002	160	P
26	Pentachloor-benzeen	608-93-5	0.0007	0.0007	250	5.18	3.92	0.0007	0.000003	37	T
27	Pentachloorfenol	87-86-5	0.4	0.4	266	5.12	3.20	0.4	nvt	nvt	N
28	Polyaromatische koolwaterstoffen (PAK)								nvt	nvt	
28	Benzo(a)pyreen	50-32-8	0.05	0.05	252	6.13	5.82	0.017	0.000002	460	Tm
28	som Benzo(b)- en Benzo(k)fluorantheen		0.03	0.03							Tm
28	Benzo(b)fluorantheen	205-99-2	0.015	0.015	252	6.11	5.78	0.005	0.000002	460	Tm
28	Benzo(k)fluorantheen	207-08-9	0.015	0.015	252	6.11	6.24	0.002	0.000002	460	Tm
28	som Benzo[ghi]-peryleen en Indeno(1,2,3-cd)pyreen		0.002	0.002							Tm
28	Benzo[ghi]-peryleen	191-24-2	0.001	0.001	276	6.22	6.43	0.00011	0.000002	960	Tm
28	Indeno(1,2,3-cd)pyreen	193-39-5	0.001	0.001	276	6.87	6.02	0.0002	0.000002	1210	Tm
28	Simazine	122-34-9	1	1	202	2.40	2.17	1	nvt	nvt	N
(29 bis)	Tetrachloor-ethyleen	127-18-4	10	10	166	3.40	2.42	10	nvt	nvt	N
(29 ter)	Trichloor-ethyleen	79-01-6	10	10	131	2.61	2.06	10	nvt	nvt	N
30	Tributyltinverbindingen	36643-28-4	0.0002	0.0002	291	4.70	3.91	0.0002	0.000003	49	P

1202337-004-BGS-0027, 14 december 2010, definitief

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Nr	Naam	Cas nr	MKN-LW ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	MKN-AW ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	MW (g.mol^{-1})	LogK _{ow}	LogK _{oc}	MKN-Cw ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	DL van PS ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	T _{LIN} (d)	Toepas- baarheid
	(Tributyl-tinkation)										
31	Trichloorbenzenen	12002-48-1	0.4	0.4	181	4.13	3.50	0.4	0.00001	4	P
32	Trichloormethaan	67-66-3	2.5	2.5	119	1.97	1.66	2	nvt	nvt	N
33	Trifluraline	1582-09-8	0.03	0.03	335	5.31	4.22	0.03	0.000003	260	T
Specifieke verontreinigende stoffen											
E 2	2-amino-4-chloorfenol	95-85-2			144	1.24	2.17	nd	nvt	nvt	N
E 4	Arseen (en anorganische verbindingen daarvan)	7440-38-2							nvt	nvt	
E 5	Azinfos-ethyl	2642-71-9	0.0011	0.0013	345	3.51	2.24	0.0011	0.000015	3	P
E 6	Azinfos-methyl	86-50-0	0.0065	0.0004	317	2.53	1.72	0.0004	nvt	nvt	NW
E 8	Benzidine	92-87-5			184	1.92	3.08	nd	nvt	nvt	N
E 9	Benzylchloride (alfa- chloortolueen)	100-44-7			127	2.79	2.65	nd	nvt	nvt	NW
E 10	Benzylideenchloride (alfa,alfa- dichloortolueen)	98-87-3			161	2.97	2.84	nd	nvt	nvt	NW
E 11	Bifenyyl	92-52-4			154	3.76	3.71	nd	0.00001	4	P
E 14	Chlooralhydraat	302-17-0			165	0.98	0.00	nd	nvt	nvt	N
E 15	Chlooraand	57-74-9			410	6.26	4.83	nd	0.000003	180	P
E 16	Chloorazijnzuur	79-11-8	0.58	0.058	95	0.34	0.16	0.06	nvt	nvt	N
E 17	2-chlooraniline	95-51-2	0.2	0.032	128	1.72	2.06	0.03	nvt	nvt	N
E 18	3-chlooraniline	108-42-9	0.41	0.065	128	1.72	2.05	0.06	nvt	nvt	N
E 19	4-chlooraniline	106-47-8	0.22	0.057	128	1.72	2.05	0.06	nvt	nvt	N
E 20	Chloorbenzeen	108-90-7			113	2.64	2.37	nd	nvt	nvt	N
E 21	1-Chloor-2,4-dinitrobenzeen	97-00-7			203	2.27	2.76	nd	nvt	nvt	N
E 22	2-Chloorethanol	107-07-3			81	0.11	0.28	nd	nvt	nvt	N
E 24	4-Chloor-3-methylfenol	59-50-7	6.4	0.64	143	2.70	2.69	0.6	nvt	nvt	NW
E 25	1-Chloornaftaleen	90-13-1			163	3.81	3.40	nd	0.000008	5	P
E 26	Chloornaftalenen (technisch mengsel)	025586-43-0			162	3.81	3.40	nd	a)	5	P

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Nr	Naam	Cas nr	MKN-LW ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	MKN-AW ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	MW (g.mol^{-1})	LogK _{ow}	LogK _{oc}	MKN-Cw ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	DL van PS ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	T _{LIN} (d)	Toepas- baarheid
E 27	4-Chloor-2-nitroaniline	89-63-4			173	2.66	2.52	nd	nvt	nvt	N
E 28	1-Chloor-2-nitrobenzeen	88-73-3			158	2.46	2.57	nd	nvt	nvt	N
E 29	1-Chloor-3-nitrobenzeen	121-73-3			158	2.46	2.56	nd	nvt	nvt	N
E 30	1-Chloor-4-nitrobenzeen	100-00-5			158	2.46	2.56	nd	nvt	nvt	N
E 31	4-Chloor-2-nitrotolueen	89-59-8			172	3.00	2.77	nd	nvt	nvt	N
E 32	Chloornitrotolueenen (andere dan 4-Chloor-2-nitrotolueen)								nvt	nvt	
E 33	2-Chloorfenol	95-57-8	35	3.5	129	2.16	2.49	3	nvt	nvt	N
E 34	3-Chloorfenol	108-43-0	4	0.4	129	2.16	2.48	0.4	nvt	nvt	N
E 35	4-Chloorfenol	106-48-9	16	3	129	2.16	2.48	3	nvt	nvt	N
E 36	Chloropreen (2-Chloor-1,3-butadien)	126-99-8	0.19	0.19	89	2.53	1.78	0.19	nvt	nvt	N
E 37	3-Chloorpropeen (allylchloride)	107-05-1	0.34	0.034	77	1.93	1.60	0.03	nvt	nvt	N
E 38	2-Chloortolueen	95-49-8			127	3.18	2.58	nd	nvt	nvt	NW
E 39	3-Chloortolueen	108-41-8			127	3.18	2.57	nd	nvt	nvt	NW
E 40	4-Chloortolueen	106-43-4			127	3.18	2.57	nd	nvt	nvt	NW
E 41	2-Chloor-p-toluïdine	615-65-6			142	2.27	2.27	nd	nvt	nvt	N
E 42	Chloortoluïdinen (andere dan 2-Chloor-p-toluïdine)								nvt	nvt	
E 43	Cumafos	56-72-4	0.0034	0.00068	363	4.47	3.56	0.0007	0.000004	32	P
E 44	Cyanaanzuurchloride (2,4,6-trichloor-1,3,5-triazine)	108-77-0			184	1.73	2.90	nd	nvt	nvt	N
E 45	2,4-D (en zouten en esters van 2,4-D)	94-75-7			221	2.62	1.47		nvt	nvt	N
E 47	Demeton	298-03-3			258	3.21	2.92	nd	0.00003	1.5	P
E 48	1,2-Dibroomethaan	106-93-4	0.0033	0.4	188	2.01	1.60	0.003	nvt	nvt	NW
E 49	Dibutyltin (kation)	683-18-1	0.09	0.09	304	1.89	3.27	0.09	nvt	nvt	NW
E 50	Dibutyltin (kation)	818-08-6	0.09	0.09	249	5.33	3.11	0.09	nvt	nvt	NW
E 51	Dibutyltin (kation)	1002-53-5	0.09	0.09	233	0.57	2.90	0.09	nvt	nvt	NW
E 52	Dichlooranilinen	027134-27-6			162	2.37	3.10	nd	nvt	nvt	N
E 53	1,2-Dichloorbenzeen	95-50-1			147	3.28	2.58	nd	nvt	nvt	NW
E 54	1,3-Dichloorbenzeen	541-73-1			147	3.28	2.57	nd	nvt	nvt	NW

1202337-004-BGS-0027, 14 december 2010, definitief

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Nr	Naam	Cas nr	MKN-LW ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	MKN-AW ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	MW (g.mol^{-1})	LogK _{ow}	LogK _{oc}	MKN-Cw ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	DL van PS ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	T _{LIN} (d)	Toepas- baarheid
E 55	1,4-Dichloorbenzeen	106-46-7			147	3.28	2.57	nd	nvt	nvt	NW
E 56	Dichloorbenzidine	91-94-1	5.2E-06	5.2E-06	253	3.21	3.50	0.000005	nvt	nvt	NW
E 57	Dichloordiisopropylether	108-60-1			171	2.39	1.92	nd	nvt	nvt	N
E 58	1,1-Dichloorethaan	75-34-3			99	1.76	1.50	nd	nvt	nvt	N
E 60	1,1-Dichloorethyleen (vinylideenchloride)	75-35-4	9	0.9	97	2.12	1.50	0.9	nvt	nvt	N
E 61	1,2-Dichloorethyleen	540-59-0	6.8	0.68	97	1.98	1.60	0.7	nvt	nvt	N
E 63	Dichloornitrobenzenen (2,3-)	027900-75-0			192	3.10	2.80	nd	nvt	nvt	NW
E 64	2,4-Dichloorfenol	120-83-2	0.54	0.16	163	2.80	2.69	0.16	nvt	nvt	N
E 65	1,2-Dichloorpropaan	78-87-5	280	28	113	2.25	1.78	28	nvt	nvt	N
E 66	1,3-Dichloorpropaan-2-ol	96-23-1			129	0.78	0.75	nd	nvt	nvt	N
E 67	1,3-Dichloorpropeen	542-75-6	0.18	0.018	111	2.29	1.86	0.018	nvt	nvt	N
E 68	2,3-Dichloorpropeen	78-88-6			111	2.42	1.78	nd	nvt	nvt	N
E 69	Dichloorprop-P	15165-67-0	1	0.13	235	3.03	1.69	0.13	nvt	nvt	N
E 70	Dichloorvos	62-73-7	0.0006	0.00006	221	0.60	1.73	0.00006	nvt	nvt	N
E 72	Diethylamine	109-89-7			73	0.81	1.43	nd	nvt	nvt	N
E 73	Dimethoaat	60-51-5	0.07	0.07	229	0.28	1.11	0.07	nvt	nvt	N
E 74	Dimethylamine	124-40-3			45	-0,17	0.91	nd	nvt	nvt	N
E 75	Disulfoton	298-04-4			274	3.86	2.92	nd	0.000007	7	P
E 78	Epichloorhydrine	106-89-8	0.65	0.065	93	0.63	1.00	0.06	nvt	nvt	N
E 79	Ethylbenzeen	100-41-4			106	3.03	2.65	nd	nvt	nvt	NW
E 80	Fenitrothion	122-14-5			277	3.30	3.08	nd	nvt	nvt	NW
E 81	Fenthion	55-38-9			278	4.08	3.37	nd	0.000005	12	P
E 82	Heptachloor*	76-44-8			373	5.86	4.61	nd	0.000003	880	P
E -82	Heptachloorepoxide*	1024-57-3			389	4.56	4.01	nd	0.000003	71	P
E 86	Hexachloorethaan	67-72-1	0.44	0.067	237	4.03	2.29	0.07	0.000005	10	P
E 87	Isopropylbenzeen	98-82-8			120	3.45	2.84	nd	0.000002	2	P
E 88	Linuron	330-55-2			249	2.91	2.53	nd	nvt	nvt	NW
E 89	Malathion	121-75-5			330	2.29	1.50	nd	nvt	nvt	N
E 90	MCPA	94-74-6	1.4	0.14	201	2.52	1.47	0.14	nvt	nvt	N
E 91	Mecoprop-p	93-65-2	18	1.8	215	2.94	1.69	1.8	nvt	nvt	N

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Nr	Naam	Cas nr	MKN-LW ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	MKN-AW ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	MW (g.mol^{-1})	LogK _{ow}	LogK _{oc}	MKN-Cw ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	DL van PS ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	T _{LIN} (d)	Toepas- baarheid
E 93	Methamidophos	10265-92-6			141	-0,93	0.73	nd	nvt	nvt	N
E 94	Mevinfos	26718-65-0	0.00017	0.000017	224	-0,24	1.19	0.000017	nvt	nvt	N
E 95	Monolinuron	1746-81-2	0.15	n.a.	215	2.26	2.32	0.15	nvt	nvt	N
E 97	Omethoate	1113-02-6			213	-1,49	1.00	nd	nvt	nvt	N
E 98	Oxydemeton-methyl	301-12-2			246	-1,03	1.09	nd	nvt	nvt	N
E 99.01	Benz(a)anthraceen	56-55-3			228	5.52	5.25	nd	0.000002	180	Tm
E 99.02	Fenantreen	85-01-8			178	4.35	4.22	nd	0.000005	10	Tm
E 99.03	Chryseen	218-01-9			228	5.52	5.26	nd	0.000002	139	Tm
E 100	Parathion	56-38-2			291	3.73	3.38	nd	0.000009	5	P
E 100.01	Parathion-methyl	298-00-0			263	2.75	2.86	nd	0.00009	0.5	P
E 101	PCB (en PCT)*								nvt	nvt	
E 101.01	PCB-101	37680-73-2			326	6.98	5.11	nd	0.000002	2100	Tm
E 101.02	PCB-118	31508-00-6			326	6.98	5.11	nd	0.000002	2600	Tm
E 101.03	PCB-138	35065-28-2			361	7.62	5.33	nd	0.000003	6900	Tm
E 101.04	PCB-153	35065-27-1			361	7.62	5.32	nd	0.000003	5500	Tm
E 101.05	PCB-180	35065-29-3			395	8.27	5.54	nd	0.000003	11400	Tm
E 101.06	PCB-28	7012-37-5			258	5.69	4.68	nd	0.000002	290	Tm
E 101.07	PCB-52	35693-99-3			292	6.34		nd	0.000002	620	Tm
E 103	Foxim	14816-18-3			298	4.39	3.54	nd	0.000004	24	P
E 104	Propanil	709-98-8			218	2.88	2.60	nd	nvt	nvt	NW
E 105	Pyrazon (Chloridazon)	1698-60-8	27	-	222	0.76	2.59	27	nvt	nvt	N
E 107	2,4,5-T (en zouten en esters van 2,4,5-T)	93-76-5			255	3.26	2.03	nd	nvt	nvt	NW
E 108	Tetrabutyltin	1461-25-2			347	9.37	4.90	nd	0.000003	2500000	P
E 109	1,2,4,5-Tetrachloorbenzeen	95-94-3			216	4.57	3.35	nd	0.000005	11	P
E 110	1,1,2,2-Tetrachloorethaan	79-34-5	8	0.8	166	2.19	1.98	0.8	nvt	nvt	N
E 112	Tolueen	108-88-3	74	7.4	92	2.54	2.37	7	nvt	nvt	N
E 113	Triazophos	24017-47-8	0.001	0.0001	313	2.92	3.27	0.0001	nvt	nvt	NW
E 114	Tributylfosfaat	126-73-8			266	3.82	3.37	nd	0.000003	75	T
E 116	Trichloorfon	52-68-6			257	-0,28	1.00	nd	nvt	nvt	
E 119	1,1,1-Trichloorethaan	71-55-6	21	2.1	133	2.68	1.64	2	nvt	nvt	N

1202337-004-BGS-0027, 14 december 2010, definitief

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Nr	Naam	Cas nr	MKN-LW ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	MKN-AW ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	MW (g.mol^{-1})	LogK _{ow}	LogK _{oc}	MKN-Cw ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	DL van PS ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	T _{LIN} (d)	Toepas- baarheid
E 120	1,1,2-Trichloorethaan	79-00-5	22	2.2	133	2.01	1.78	2	nvt	nvt	N
E 122	2,4,5 trichloorfenol	95-95-4	0.13	0.13	197	3.45	3.25	0.13	nvt	nvt	NW
E 122	2,4,6-trichloorfenol	88-06-2	0.26	0.26	197	3.45	3.25	0.3	nvt	nvt	NW
E 123	1,1,2-Trichloortrifluorethaan	76-13-1			187	3.09	2.29	nd	nvt	nvt	N
E 125	Trifenyltinacetaat,	900-95-8			409	1.12	4.85	nd	0.004	0.015	P
E 126	Trifenyltinchloride	639-58-7			385	3.93	5.72	nd	0.000007	10	P
E 127	Trifenyltinhydroxide	76-87-9			367	3.47	5.72	nd	0.00002	3	P
E 128	Vinylchloride (chloorethyleen)	75-01-4	0.09	0.09	63	1.62	1.34	0.09	nvt	nvt	N
E 129	m-xyleen	108-38-3	2.44	0.24	106	3.09	2.57	0.2	nvt	nvt	NW
E 130	o-xyleen	95-47-6			106	3.09	2.58	nd	nvt	nvt	NW
E 131	p-xyleen	106-42-3			106	3.09	2.57	nd	nvt	nvt	NW
E 132	Bentazon	25057-89-0	73	7.3	240	1.67	1.00	7	nvt	nvt	N
E 133	Titaan	7440-32-6							nvt	nvt	N
E 134	Borium	7440-42-8							nvt	nvt	N
E 135	Uranium	7440-61-1							nvt	nvt	N
E 136	Tellurium	13494-80-9							nvt	nvt	N
E 137	Zilver	7440-22-4							nvt	nvt	N
E 138	Octamethyltetrasiloxaan	556-67-2			297	5.09	4.16	nd	0.000003	122	P
E 139	Abamectine	71751-41-2	0.001	3.5E-06	266	3.66	3.54	0.000003	0.000011	4	P
E 140	Ammonium-N	14798-03-9	0.30411	n.a.					nvt	nvt	N
E 141	Antimoon	7440-36-0							nvt	nvt	N
E 142	Barium	7440-39-3	9.3	n.a.					nvt	nvt	N
E 143	Beryllium	7440-41-7	0.0092	n.a.					nvt	nvt	N
E 144	Captan	133-06-2	0.34	n.a.	301	2.74	2.40	0.3	nvt	nvt	N
E 145	Carbendazim	10605-21-7	0.6	n.a.	191	1.55	2.58	0.6	nvt	nvt	N
E 146	Chloorprofam	101-21-3			214	3.30	2.55	nd	nvt	nvt	NW
E 147	Chloortoluron	15545-48-9	0.4	0.04	213	2.58	2.04	0.04	nvt	nvt	N
E 148	Chroom	7440-47-3	3.4	0.6					nvt	nvt	N
E 149	Deltamethrin	52918-63-5	3.1E-06	n.a.	505	6.18	4.90	0.000003	0.000003	1900	P
E 150	Diazinon	333-41-5			304	3.86	3.48	nd	0.000007	7	P
E 151	Dimethanamid-P	87674-68-8	0.13	n.a.	276	2.57	2.00	0.13	nvt	nvt	N

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Nr	Naam	Cas nr	MKN-LW ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	MKN-AW ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	MW (g.mol^{-1})	LogK _{ow}	LogK _{oc}	MKN-Cw ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	DL van PS ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	T _{LIN} (d)	Toepas- baarheid
E 152	Dithianon	3347-22-6	0.097	n.a.	296	2.98	3.35	0.1	nvt	nvt	N
E 153	Dodine	2439-10-3	0.44	n.a.	287	1.32	3.40	0.4	nvt	nvt	N
E 154	Esfenvaleraat	66230-04-4	0.0001	n.a.	420	6.76	5.50	0.00005	0.000003	6700	P
E 155	Fenamiphos	22224-92-6	0.012	n.a.	303	3.29	2.60	0.012	nvt	nvt	NW
E 156	Fenoxycarb	72490-01-8	0.0003	n.a.	301	4.24	3.69	0.0003	0.000004	17	P
E 157	Fluoriden	16984-48-8							nvt	nvt	N
E 158	Heptenofos	23560-59-0	0.002	0.0002	251	1.41	2.81	0.0002	nvt	nvt	N
E 159	Imidacloprid	138261-41-3	0.067	0.0036	256	0.56	2.99	0.004	nvt	nvt	W
E 160	Lambda-cyhalothrin	91465-08-6	0.00002	n.a.	450	6.85	5.53	0.00001	0.000003	8600	P
E 161	Metsulfuron-methyl	74223-64-6	0.01	n.a.	381	2.00	1.97	0.01	nvt	nvt	N
E 162	Kobalt	7440-48-4	0.089	n.a.					nvt	nvt	N
E 163	Koper	7440-50-8							nvt	nvt	N
E 164	Metazachloor	67129-08-2			278	2.38	3.00	nd	nvt	nvt	N
E 165	Methabenzthiazuron	18691-97-9			221	2.65	2.93	nd	nvt	nvt	N
E 166	Metolachloor	51218-45-2			284	3.24	2.69	nd	nvt	nvt	NW
E 167	Molybdeen	7439-98-7	7.2	n.a.					nvt	nvt	N
E 168	Pirimicarb	23103-98-2			238	1.40	1.75	nd	nvt	nvt	N
E 169	Pirimifos-methyl	29232-93-7	0.0005	n.a.	305	3.44	2.57	0.0005	0.00002	3	P
E 170	Propoxur	114-26-1			209	1.90	1.78	nd	nvt	nvt	N
E 171	Pyridaben	96489-71-3	0.0017	0.00094	365	5.47	5.09	0.0007	0.000003	320	P
E 172	Pyriproxyfen	95737-68-1	0.00003	n.a.	321	5.55	5.08	0.00002	0.000003	370	P
E 173	Selenium	7782-49-2	0.052	n.a.					nvt	nvt	N
E 174	Styreen	100-42-5			104	2.89	2.65	nd	nvt	nvt	N
E 175	Terbutylazine	5915-41-3			230	3.27	2.50	nd	0.00003	2	P
E 176	Thallium	7440-28-0	0.013	n.a.					nvt	nvt	N
E 177	Tin	7440-31-5	0.6	n.a.					nvt	nvt	N
E 178	Tolclofos-methyl	57018-04-9	1.2	n.a.	301	4.77	3.31	1.2	0.000003	59	P
E 179	Teflubenzuron	83121-18-0	0.0012	n.a.	381	4.64	3.32	0.0012	0.000003	49	P
E 180	Vanadium	7440-62-2							nvt	nvt	N
E 181	Zink*	7440-66-6	7.8	3					nvt	nvt	N

* Deze stoffen staan op de lijst van mogelijk toekomstige prioritaire stoffen

1202337-004-BGS-0027, 14 december 2010, definitief

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Nr	Naam	Cas nr	MKN-LW ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	MKN-AW ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	MW (g.mol^{-1})	LogK _{ow}	LogK _{oc}	MKN-Cw ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	DL van PS ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	T _{LIN} (d)	Toepas- baarheid
Mogelijke toekomstige prioritaire stoffen											
O1	Methyl 5-(2,4-dichlorophenoxy)- 2-nitrobenzoate (Bifenox)	42576-02-3			342	4,15	3,57	nd	0,000005	15	P
O2	Cybutryne (Irgarol®)	28159-98-0			253	4,07	2,40	nd	0,000005	11	P
O3	Cypermethrin	52315-07-8			416	6,38	4,90	nd	0,000003	2800	P
O4	Dichlorvos	62-73-7			221	0,60	1,73	nd	nvt	nvt	N
O5	Dioxin (2,3,7,8 - Tetrachlorodibenzo-p dioxin, TCDD)	1746-01-6			322	6,92	5,40	nd	0,000002	8600	P
O6	Perfluorooctane sulfonic acid (PFOS)	1763-23-1			500	6,28	4,86	nd	nvt	nvt	NW
O7	perfluorooctane sulfonyl fluoride	307-35-7			502	9,62	5,56	nd	0,000003	5300000	P
O8	1,2,5,6,9,10- Hexabromocyclododecane (HBCDD)	3194-55-6			642	7,74	4,99	nd	0,000003	79000	P
O9	1,3,5,7,9,11- Hexabromocyclododecane (HBCDD)	25637-99-4			642	7,74	4,96	nd	0,000003	79000	P
O10	Quinoxifen	124495-18-7			308	5,69	4,94	nd	0,000002	500	P
O11	Dicofol	115-32-2			370	5,81	4,10	nd	0,000003	710	P
O12	Cyanides – free (HCN and CN-)	1957-12-05							nvt	nvt	N
O13	Diclofenac	15307-86-5			296	4,02	2,66	nd	0,000006	10	P
O14	Ibuprofen	15687-27-1			206	3,79	2,63	nd	0,000008	5	P
O15	17alpha-ethinylestradiol	57-63-6			296	4,12	4,65	nd	0,000005	13	P
O16	17 beta-estradiol	50-28-2			272	3,94	4,19	nd	0,000006	8	P