

Onderzoek en veldpilot van passieve sampling met partitie- en adsorptie- samplers

MM16: KPP project 2012

Foppe Smedes	Deltares
Henry Beeltje	TNO
Chiel Jonker	IRAS

1206124-000

Titel

Onderzoek en veldpilot van passieve sampling met partitie- en adsorptie-samplers

Project

1206124-000

Kenmerk

1206124-000-BGS-0005

Pagina's

40



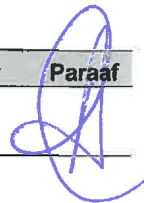
Trefwoorden

Passive sampling, water, monitoring, hydrofobe stoffen, hydrofiele stoffen, partitie, adsorptie

Samenvatting

Dit rapport beschrijft de uitkomsten van een pilot bemonstering met passieve sampling waarin zowel partitie- als adsorptie-samplers zijn toegepast om een groep fosforhoudende organische verbindingen in water te bepalen. Daarnaast is experimenteel onderzoek gedaan naar de werking van de samplers. Op basis van die werking zijn detectiegrenzen voor de verschillende samplers afgeleid. Deze waren het laagst voor de SR-sampler (0.05-1 ng/L). Bij de veldbemonsteringen bleek dat voor slechts twee van de 13 stoffen de concentraties (net) boven die detectiegrens gevonden werden (SR-sampler). De resultaten van de adsorptiesamplers stelden enigszins teleur, vooral omdat deze samplers relatief weinig water bemonsteren en het volume daarvan niet eenvoudig te achterhalen is. Het experimentele onderzoek heeft wel veel detailinformatie opgeleverd, die een basis heeft gelegd om adsorptiesamplers sterk te verbeteren of af te schrijven. De Speedisk lijkt vooralsnog de beste optie. Hoewel tijdens de veldstudie de doelstoffen niet in noemenswaardige hoeveelheden werden aangetroffen op deze sampler, bleek bij onderzoek naar de aanwezigheid van 170 andere bestrijdingsmiddelen hiervan zeker 30% frequent gedetecteerd te worden. Uit de resultaten voor stoffen die bij elke bemonstering werden gedetecteerd, kon afgeleid worden dat de herhaalbaarheid van sampling met SR beter dan 20% is.

Een uitgebreide samenvatting met conclusies en aanbevelingen gaat in dit rapport vooraf aan de gedetailleerde beschrijving van de uitvoering en resultaten

Versie	Datum	Auteur	Paraaf	Review	Paraaf	Goedkeuring	Paraaf
	feb. 2013	Foppe Smedes Deltares		Jasperien de Weert		Toon Segeren	
		Henry Beeltje TNO					
		Chiel Jonker IRAS					

Status

definitief

Inhoud

1 Samenvatting en conclusies	1
1.1 Uitvoering en resultaten	1
1.2 Conclusies	2
1.3 Aanbevelingen	3
2 Inleiding	5
2.1 Onderzoeksvraag	5
2.2 Aanpak	5
2.3 Soorten samplers in de Pilot	5
2.4 Sampling rate	7
3 Uitvoering	9
3.1 Bepaling verdelingscoëfficiënten	9
3.2 Meting van diffusiecoëfficiënten	9
3.3 Pilot sampling in het veld	9
4 Resultaten en discussie	11
4.1 Verdelingscoëfficiënten	11
4.2 Adsorptie van filters en membranen	13
4.3 Diffusiecoëfficiënten	13
4.4 Pilot sampling in het veld	14
4.4.1 Meting doelstoffen	14
4.4.2 Andere stoffen gedetecteerd op de samplers	16
4.4.3 Herhaalbaarheid passieve sampling met SR	17
5 Discussie	19
5.1 Samplers voor polaire stoffen	19
5.2 Siliconenrubber samplers	19
6 Referenties	21
Bijlage(n)	
A Door de Waterdienst geselecteerde stoffen	A-1
A.1 Stoffen waarvan onderzocht moet worden of deze met passieve sampling te meten zijn.	A-1
A.2 Structuren van de stoffen genoemd in A.1	A-2
B Bemonsterd volume en adsorptie samplers	B-1
C Andere stoffen op de samplers	C-1
D Somspreiding siliconenrubber passieve sampling	D-1

1 Samenvatting en conclusies

1.1 Uitvoering en resultaten

Met passive sampling is het mogelijk tot op zeer laag niveau opgeloste concentraties van stoffen te meten. Het resultaat is een tijdsgemiddelde over een bepaalde periode, omdat de opname langzaam plaats vindt gedurende de blootstellingsperiode. In dit rapport zijn mogelijkheden onderzocht om via passive sampling concentraties in water te bepalen van een groep van fosforhoudende organische bestrijdingsmiddelen. Er is laboratoriumonderzoek uitgevoerd naar karakteristieken van de verschillende toegepaste materialen in de samplers en de opnameprocessen. Parallel is in een pilot de werking in het veld onderzocht met een zestal verschillende samplers: siliconenrubber (SR) en diverse configuraties van adsorptiesamplers, waaronder ook de POCIS (internationaal het meest gebruikt).

In het laboratorium is de affiniteit van de stoffen voor SR en de in de adsorptiesamplers toegepaste adsorbentia gemeten. De affiniteit (uitgedrukt als sorbent-water verdelingscoëfficiënt: K_{sw}) bleek niet erg veel te verschillen tussen de verschillende materialen, met uitzondering van SR. Hiervoor lagen de K_{sw} 's rond de twee orden van grootte lager. De K_{sw} waarden verschilden wel veel tussen de stoffen onderling en behalve voor de RPS uitvoering van de Empore® disk, was er een duidelijk positieve relatie met de K_{ow} .

Als in samplers sorbentia zijn toegepast worden deze afgeschermd en vastgehouden door filters of membranen. Deze vertragen/reguleren de opname van stoffen. Experimenten toonden aan dat glasfiberfilters stoffen met redelijke snelheid doorlaten. De polyethersulfon membranen (PES) die in de POCIS worden gebruikt, adsorberen neutrale stoffen veelal erg sterk met een zeer traag diffusief transport tot gevolg. De POCIS heeft membranen aan beide zijden. Mogelijk draagt stroming van water door de sampler bij aan de waargenomen opname, waarbij het water door het membraan wordt gedrukt en het adsorptiemateriaal stoffen op kan nemen. Naast bovengenoemde soorten is ook een dialyse membraan van geregenereerde cellulose onderzocht (Spectrapor: SP8; 8000 Dalton). De sorptie hieraan was gering en de doorlatendheid heel redelijk. Als de Spectrapor membranen stabiel zijn in oppervlakte water, is het mogelijk een goed alternatief is voor PES.

Van de geselecteerde fosforhoudende stoffen werden in de veldpilot alleen dichloorvos (SR en speedisk) en ethyl-parathion (SR) meerdere malen gedetecteerd. Voor azinphos-methyl en fenitrothion werd af en toe een signaal van rond de detectiegrens waargenomen. Andere stoffen uit de selectie zijn in geen van de samplers gedetecteerd. Doordat de laboratoriumexperimenten hebben laten zien dat de stoffen wel sterk aan de sorbentia in de samplers adsorberen, kan geconcludeerd worden dat deze stoffen op de pilotlocaties niet - boven een bepaalde detectiegrens - voorkomen. Een dergelijke detectiegrens kan berekend worden door de meetgrens van de analysemethode te delen door het bemonsterd volume. Voor de SR-samplers wordt het bemonsterd volume bepaald met behulp van de afgifte van Performance Reference Compounds (PRC's) (Booij en Smedes, 2010). Een maat voor het bemonsterd volume voor de adsorptiesamplers wordt verkregen door van een stof die goed in SR-samplers en adsorptiesamplers opgenomen wordt, de hoeveelheid in de sampler te delen door de concentratie in de waterfase bepaald met de SR-samplers. Met name sommige PAKs en musks kunnen hier goed voor gebruikt worden. De schattingen voor het bemonsterd volume van de adsorptiesamplers die zijn uitgehangen in de pilot variëren tussen de 1 en 10 L, afhankelijk van het type sampler, de waterbeweging, en de stof.

Berekening van de detectiegrenzen voor de verschillende samplers liet zien dat voor 10 van de 13 stoffen deze het laagst uitkwamen voor de SR-samplers (0.05-1 ng/L). De hoge massa van de SR-sampler en de veel grotere sampling rate van de SR-samplers compenseren voor de lagere verdelingscoëfficiënt. Voor de adsorptiesamplers stuurt het beperkte bemonsterd volume de detectiegrens.

Deze trend was ook zichtbaar in de meting van andere groepen stoffen. Van 175 geanalyseerde bestrijdingsmiddelen kwamen 46 nagenoeg altijd voor op de SR-samplers, terwijl dat ± 25 was voor de adsorptiesamplers. Verder werden voor de SR-samplers 64 stoffen in meer dan de helft van de bemonsteringen waargenomen en was dat gemiddeld 35 voor de ander samplers. Van de stoffen die in het geheel niet in de SR sampler werden waargenomen, gold dat 16 stoffen tenminste tweemaal in een adsorptiesampler werden gedetecteerd. Hieronder vielen vooral de zuurherbiciden, die merendeels ionogeen zijn en daardoor niet door SR worden opgenomen. Al met al werden de meeste stoffen en de grootste hoeveelheden stof op de SR-sampler gevonden.

Een indruk van de herhaalbaarheid van SR passive sampling is een andere spin-off van deze pilot. Er is op elke locatie meerdere keren bemonsterd en de waargenomen variatie is dan de som van de temporele en de bemonstering/analyse spreiding. Van de 65 stoffen die bij alle 11 bemonsteringen voorkwamen, was deze "som spreiding" voor 21 stoffen lager of gelijk aan 20% en onafhankelijk van de concentratie. Voor een veldbemonstering mag een dergelijke spreiding als laag beschouwd worden.

1.2 Conclusies

- Voor het merendeel van de fosforhoudende bestrijdingsmiddelen liggen de detectiegrenzen via passive sampling in de range van 0.05-1 ng/L (SR-samplers).
- Bij bemonsteringen in de pilot kwamen alleen dichloorvos en ethyl-parathion (net) boven deze detectiegrenzen uit.
- Het bemonsterd volume van adsorptiesamplers (voor polaire stoffen) is niet eenduidig vast te stellen, waardoor omzetten naar een concentratie in de waterfase gepaard gaat met een onzekerheid die een factor 2 kan overschrijden.
- Dit onderzoek heeft bijgedragen aan het beter begrijpen van het opnameproces van adsorptie samplers voor polaire stoffen, waardoor de mogelijkheden om de constructie van de sampler te verbeteren zijn toegenomen en daarmee ook betrouwbare vrij opgeloste concentraties te kunnen meten voor deze stoffen.
- Op de SR samplers werden meer stoffen in grotere hoeveelheden aangetroffen dan op de ander samplers. Voor de SR sampling is de herhaalbaarheid van bemonstering en analyse $\leq 20\%$, ook op pg/L niveau.
- De lage detectiegrenzen van passive sampling geven gelegenheid de opkomst van (nieuwe) stoffen al te detecteren, voordat de stoffen een probleem vormen. Hierdoor kunnen tijdig maatregelen genomen worden. Met goede calibratieparameters zoals die al bestaan voor bijvoorbeeld PCBs en PAKs kan dit ook kwantitatief en semi-kwantitatief gedaan worden voor stoffen waarvan de calibratieparameters nu nog onzeker zijn.

1.3 Aanbevelingen

- De veelheid van stoffen die in de extracten van de SR-samplers zijn aangetroffen, biedt potentie om het aantal stoffen dat nu door de Waterdienst wordt geanalyseerd in het huidige passieve sampling programma, sterk uit te breiden.
- Voor polaire stoffen die slecht door SR samplers worden opgenomen is, totdat betere adsorptiesamplers beschikbaar komen, het gebruik van de speedisk momenteel de meest logische keus, zij het alleen voor screeningsdoeleinden met een indicatie van de concentratie. Deze screening kan wel inzicht geven in de trend van de verschillende stoffen.

2 Inleiding

2.1 Onderzoeksvraag

Voor dit onderzoek naar passieve sampling heeft de Waterdienst een lijst van stoffen (bijlage A.1, A.2) geselecteerd uit de stroomgebiedbeheersplannen, welke via klassieke waterbemonstering niet op normniveau gemeten kunnen worden. De vraag is te onderzoeken of dat met passieve sampling wel mogelijk is.

2.2 Aanpak

De passieve sampling met SR zoals die nu binnen Rijkswaterstaat wordt toegepast voor de bepaling van PCBs, PAKs en BDEs wordt maar ten dele geschikt geacht voor de geselecteerde stoffen, omdat deze merendeels polair zijn, goed in water oplossen, en daarom maar beperkt zullen worden opgenomen door SR. Daarom worden voor de beantwoording van de onderzoeksvraag metingen met verschillende soorten passieve samplers uitgevoerd, die op vier relevante locaties worden blootgesteld. De vier locaties zijn Lobith, Hagestein, Eijsden en de Westerschelde. Op deze locaties zijn zes verschillende passieve samplers gedurende drie opeenvolgende periodes uitgehangen. Het betrof SR-, POCIS-, Speedisk-, Empore disk (Anion en DVB-RPS versie)- en Hydrogel-samplers. De hydrogel samplers zijn alleen op Hagestein uitgehangen en op de andere locaties alleen in de eerste periode. Parallel aan deze pilot is laboratoriumonderzoek uitgevoerd naar sorptie van de materialen die in de samplers worden toegepast en naar de opnameprocessen voor de polaire stoffen door de daarvoor bedoelde samplers of onderdelen daarvan. Waar SR samplers zelfstandig in het water hangen, worden samplers voor polaire stoffen meestal beschermd door filtermateriaal. Dat is nodig omdat voor het adsorberen van deze stoffen poedervormige adsorptiematerialen worden gebruikt die met een filter of membraan van het water worden gescheiden. Om te bepalen welke stoffen opgenomen kunnen worden door de samplers is het nodig om de opname van stoffen onder laboratoriumomstandigheden aan te tonen. Indien een stof door een sampler kan worden opgenomen en na veldblootstelling niet wordt aangetoond, is duidelijk dat de stof niet aanwezig was.

Bij de uitvoering is samengewerkt met TNO, de Masaryk Universiteit (Brno, CZ) en IRAS.

2.3 Soorten samplers in de Pilot

Siliconen rubber samplers zijn vooral bedoeld voor het bemonsteren van hydrofobe stoffen, maar vooraf werd ingeschat dat mogelijk ook coumafos of fenthion voldoende op de sampler worden geaccumuleerd om op ng/L niveau te kunnen worden gedetecteerd. De samplers werden vooral als referentie meegenomen, omdat daarmee ook een maat voor de stroming/waterbeweging wordt verkregen. Omdat de opnamesnelheid vaak sterk samenhangt met de waterbeweging, kan informatie over de waterbeweging helpen bij de interpretatie.

De **POCIS** (Polar Organic Chemical Integrative Sampler, Figuur 2.1) is een sampler die veel en al lang wordt gebruikt (Alvarez et al. 2004). Toch is niet goed bekend welke factoren nu precies de opnamesnelheid bepalen. De sampler bestaat uit twee metalen ringen waartussen twee PES (polyethersulfon) membranen zijn geklemd. Tussen de membranen bevindt zich 200mg adsorptie materiaal (Waters, OASIS HLB of ander soortgelijke materialen). Veel onderzoekers hebben hun tanden stukgebeten op de calibratie. Een evaluatie van calibratieonderzoeken laat een grote variatie zien en er is voorgesteld de resultaten alleen maar voor screening te gebruiken (Harman et al 2011). Ook is aangetoond dat het gebruikte

PES-membraan sterke sorptie vertoont (Vermeirssen et al. 2012). Ondanks deze bedenkingen is de POCIS wel in dit onderzoek meegenomen omdat het voor polaire stoffen de meest bekende en gebruikte sampler is. De samplers zijn betrokken van Exposmeter SA (Tavelsjö, Sweden)

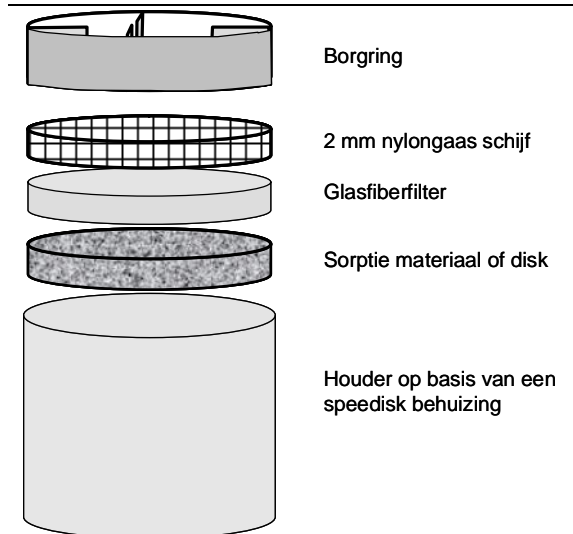
Speedisk. Een Speedisk (Baker) is niet gemaakt als passieve sampler, maar is ontworpen om water te filteren en de stoffen daaruit te concentreren. Toch heeft de Speedisk een constructie die wel geschikt is voor passieve sampling en in essentie qua configuratie niet afwijkt van een POCIS of een Chemcatcher: een ander bekende passieve sampler (Kingston, 2000). In beide samplers wordt een sorptiemateriaal achter een membraan geplaatst. Voor polaire stoffen zijn dat vaak verschillende variaties van divinylbenzeen copolymeer. De hoeveelheid sorptiemateriaal in de Speedisk is wel groter (3-10x) dan in ander samplers. De speedisk heeft een glasfiberfilter om de deeltjes op hun plaats te houden. Figuur 2.2 geeft de opbouw van de sampler weer.

Empore disk. De Empore disks zijn schijfjes van adsorptiemateriaal met daarin poriën en zijn net als de speedisk bedoeld om door een gewone filtratie stoffen uit water te isoleren. Empore disks worden veel in de Chemcatcher toegepast. In dit onderzoek zijn voor de blootstelling gebruikte Speediskhouders toegepast om de Empore disk in te plaatsen. In plaats van de gebruikelijke PES membranen zijn glasfiberfilters toegepast (Figuur 2.2). Twee soorten Empore disks zijn gebruikt: de neutrale versie “RPS” en de “Anion” versie die quaternaire ammonium groepen bevat en geschikt is voor stoffen die ionogeen (negatief) zijn bij neutrale pH.

Hydrogel samplers. Een nieuwe ontwikkeling, die eigenlijk al langer in de DGT (Diffusive Thin Gradient) films wordt toegepast (Zhang et al. 1995), is het inbedden van de adsorptie deeltjes in een hydrogel (Chen et al. 2012). Dit zorgt voor een goede verdeling van de deeltjes en voorkomt dat er lucht tussen de deeltjes komt waardoor de opnamesnelheid onvoorspelbaar wordt. De Universiteit van Brno heeft een aantal van deze samplers (met Waters, OASIS HLB, als adsorptiemateriaal) gemaakt om in de pilot toe te passen. Deze samplers zijn net als de Empore disks in een Speediskbehuizing geplaatst en beschermd met een glasfiber filter (Figuur 2.2).



Figuur 2.1 POCIS sampler

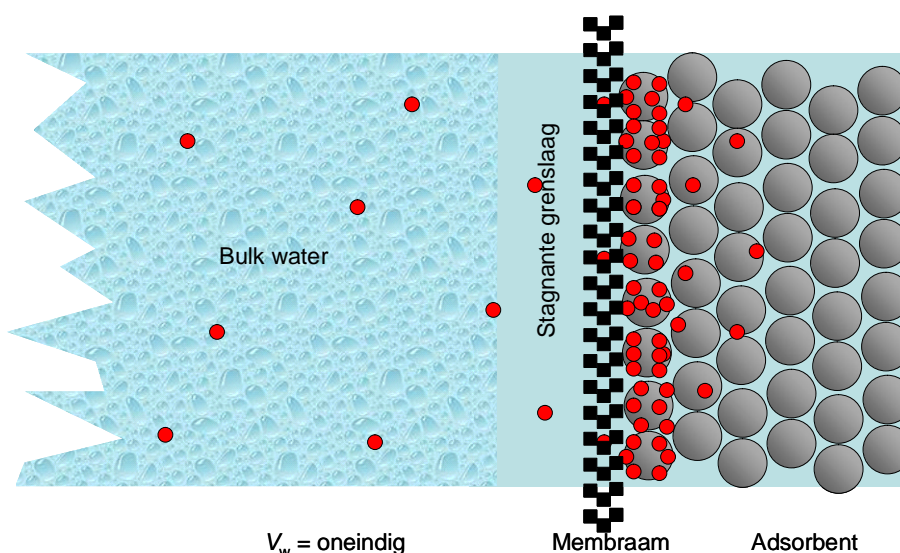


Figuur 2.2 Opbouw van de adsorptie samplers (Aniondisk, SDB-RPS, GEL-HLB, en Speedisk).

2.4 Sampling rate

De sampling rate die nodig is om de opname van SR-samplers om te rekenen naar een concentratie in de waterfase, wordt bepaald uit de afgifte van vooraf gedoseerde stoffen. Adsorptiesamplers binden stoffen heel sterk en geven daardoor in principe de gedoseerde stoffen nauwelijks af. Voor Speedisks wordt momenteel via de resultaten van SR-samplers het bemonsterde volume bepaald. Dit gebeurt door de opname van een stof door de Speedisk (bijvoorbeeld een PAK of musks) te delen door de concentratie in de waterfase berekend uit de opname van diezelfde stof door de SR sampler. Hoewel het verkregen bemonsterde volume redelijk gerelateerd is aan de sampling rate van de SR sampler (een lagere waterbeweging geeft een lagere opname), laten verschillende stoffen grote verschillen zien, waardoor de onzekerheid in de berekende data hoog is.

Opname van een stof in een adsorptiesampler voor polaire stoffen vindt plaats via een diffusieproces door verschillende barrières voordat de stof door het adsorbens wordt geadsorbeerd (Figuur 2.3).



Figuur 2.3 Schematische weergave van de barrières die een stof door moet voor dat deze door het adsorbens wordt geadsorbeerd.

Het **bulkwater**, geheel links in Figuur 2.3 heeft door turbulentie een homogene concentratie. Naar het sampleroppervlak toe neemt de waterbeweging af tot stilstaand aan het oppervlak. De diffusiesnelheid door deze **(stagnante) waterige grenslaag** is een eerste opnamebepalende factor. Daarna gaat de stof door het **membraan**. Hier kan de stof door de poriën diffunderen, maar ook door het membraanmateriaal. Bij alleen diffusie door de poriën, zal verstopping door fouling de opname beïnvloeden. Als stoffen goed oplossen in het membraan zal het er ook sneller doorheen gaan, maar dat betekent ook dat het membraan water bemonsterd, en er een soort “dode tijd” is voordat de stoffen het adsorbens bereiken (Vermeirssen et al. 2012). Ook adsorptie aan het membraan veroorzaakt een dode tijd, maar in dat geval blijft de diffusie door de poriën de snelheid bepalen. Na het passeren van het membraan adsorberen de stoffen op de dichtstbijzijnde deeltjes. Als de deeltjes vol raken, neemt de concentratie in de waterfase toe en moeten de stoffen uitwijken naar de achterliggende deeltjes om daar te adsorberen. Dat kost tijd en kan na een initiële periode ook de snelheidsbepalende factor worden. Duidelijk is dat de er verschillenden “trechters” zijn in het opnameproces en dat behalve de gekozen materialen voor de sampler ook de eigenschappen van de doelstoffen een rol spelen. Dit verklaart waarschijnlijk de grote variatie

van de in de literatuur gerapporteerde sampling rates (Harman et al 2011). In Tabel 2.1 zijn de factoren die uiteindelijk de opname bepalen nog eens op een rijtje gezet. De parameters in de grijze rijen worden binnen dit onderzoek onderzocht.

Tabel 2.1 Parameters die de opname kunnen beïnvloeden.

Parameter	Symbool	Relevant voor	Meting
Flowfactor	F	dimensies van de waterige grenslaag	Moet zo mogelijk met PRC's als opnameroutes begrepen worden
Diffusiecoëfficiënt van stof in water	D_w	de waterige grenslaag	Theoretisch schattingsmodel
Absorptie of adsorptie membraan	K_{mw}	permeatie en "dode tijd"	Metten door stoffen met het membraan te equilibreren
Diffusie door poriën membraan	D_m	transportsnelheid door membraan	Transportsnelheid door natte gestapelde membranen waarbij aan de bovenste stoffen zijn gedoseerd
Migratie in bed van adsorptie deeltjes	V_p	Transport weerstand van interstitiële ruimte tussen deeltjes	Laagjes van deeltjes afgescheiden door ideaal supersnel membraan?

3 Uitvoering

3.1 Bepaling verdelingscoëfficiënten

Om de watervolumecapaciteit van de samplers te kunnen schatten zijn de verdelingscoëfficiënten bepaald van de SR en de in de adsorptiesamplers toegepaste adsorbentia.

Onderzocht zijn:

1. Empore Anion
2. Empore SDB-RPS
3. Sorptie materiaal uit speedisk
4. OASIS HLB (POCIS),
5. Supelco Envirocarb.
6. XADTM18
7. SR

De verdelingscoëfficiënten zijn gemeten door de disks of 0.1-0.6 g adsorptiemateriaal te suspenderen in 750mL water gespiked met de doelstoffen (startconcentratie 50-100 ng/L). Voor SR is een sheet van 3 g gebruikt. Na een week equilibreren zijn de fasen gescheiden en zijn de concentraties van de stoffen gemeten in de waterfasen en in alle samplermaterialen. Adsorptie aan filters en membranen is op soortgelijke wijze bepaald.

3.2 Meting van diffusiecoëfficiënten

Voor de meting van de diffusie door de filters en membranen is de stackmethode toegepast (Rusina et al. 2007 en 2010). Hierbij is één filter of membraan, doordrenkt met standaard, voorzichtig gestapeld op vijf met water doordrenkte filters of membranen (5 cm diameter). Deze zijn afgedekt met een schijf van aluminiumfolie en bij 20°C in een omgeving met 100% vochtigheid geplaatst om uitdroging te voorkomen. Na 3, 8 en 16 uur of 3 en 20 dagen (afhankelijk van soort filter of membraan) zijn de lagen gescheiden en is de hoeveelheid doelstoffen in elke laag bepaald. Uit de verspreiding van de stoffen zijn met een numeriek model de diffusiecoëfficiënten bepaald.

3.3 Pilot sampling in het veld

Voorafgaande aan de pilot zijn de samplers verzameld, voorbereid, alle materialen gespoeld en de samplers gelabeld. De samplers zijn blootgesteld in de periode van begin mei tot eind augustus in periodes van 6 weken. De pilot is uitgevoerd op de locaties Eijsden, Wester Schelde, Lobith en Hagestein. Het uithangen en bemonsteren is door de meetdiensten van Rijkswaterstaat uitgevoerd, behalve op locatie Hagestein, waar door Deltares zelf is bemonsterd. Voor de uitvoering is een protocol gemaakt, waarbij aan de hand van foto's het uithangen en binnenhalen is beschreven. Foto 3.1 laat zien hoe de samplers aan de kooi zijn bevestigd. Na de eerste bemonstering bleek dat de membranen van de POCIS niet bestand waren tegen de stroming. Halfweg de tweede bemonstering is overgestapt op POCIS-samplers die waren beschermd met een rond-gaten staalplaatje om de stroming te verlagen. Ook dat hielp meestal niet en uiteindelijk zijn van de 16 POCIS-samplers maar 5 membranen onbeschadigd gebleven.

De monsters die na elke periode werden binnengehaald zijn bij de verschillende meetdiensten bevroren bewaard en aan het einde van het project naar Deltares verstuurd. Daarbij is één SR-sampler zoekgeraakt. Deze is later wel gevonden maar kon niet meer in de analysegang worden meegenomen.

Adsorptiesamplers zijn met methanol/MBTE/dichloormethaan geëxtraheerd. Voor de anion-sampler is ook zuur toegevoegd. Met niet blootgestelde samplers (behalve GEL-HLB) is ook de recovery en de blanco onderzocht. Naast analyse van de doelstoffen zijn ook PCBs, PAKs en musks in de adsorptiesamplers bepaald. De SR samplers zijn geëxtraheerd door middel van dialyse met acetonitril volgens Smedes en Boij (2012). In het extract zijn naast de doelstoffen ook PAKs, musks en een aantal pesticiden, herbiciden en fungiciden geanalyseerd. Alleen in de SR-samplers zijn daarbij ook nog de PRC's en PCBs bepaald.

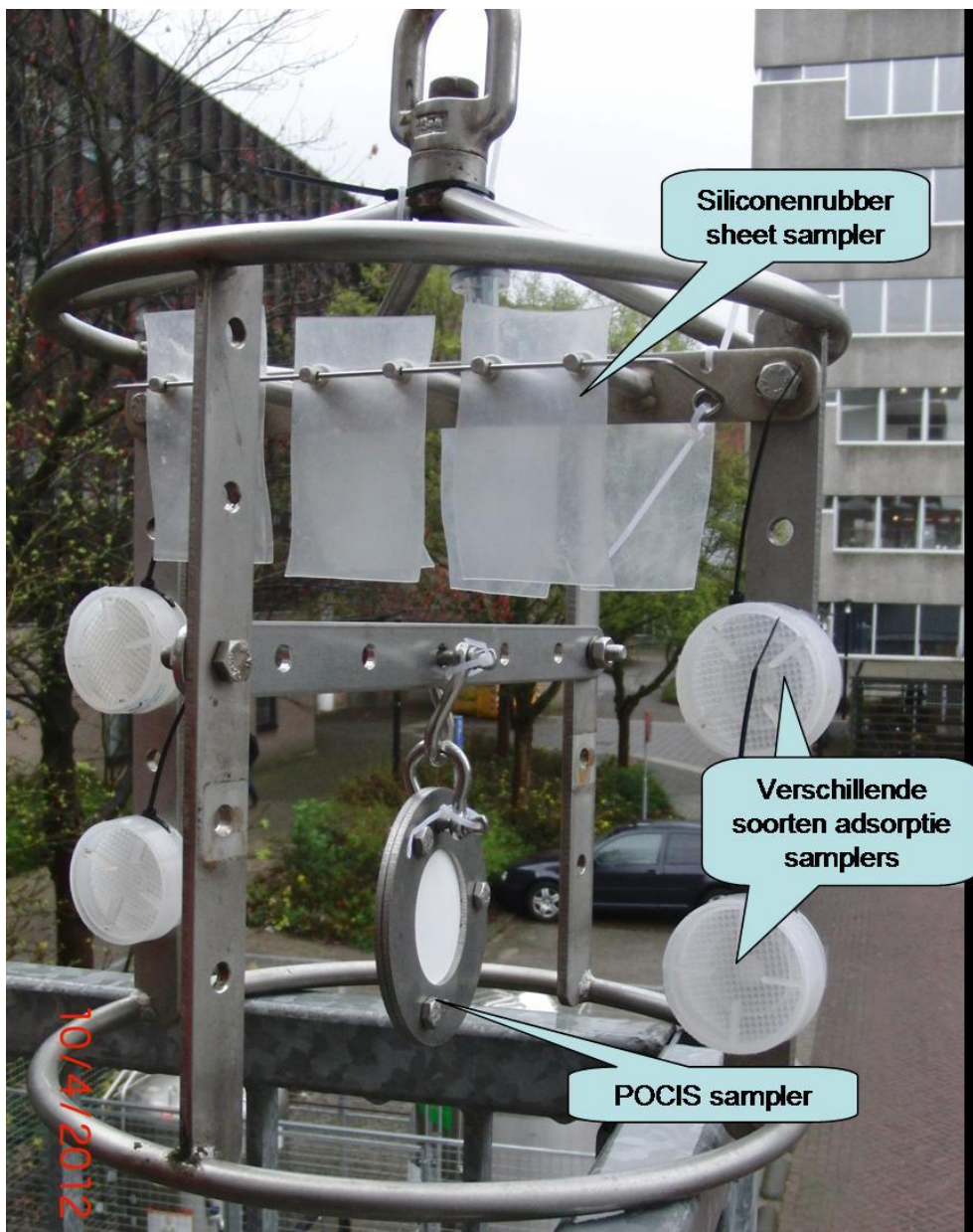


Foto 3.1 Wijze waarop de verschillende samplers in de kooi zijn bevestigd

4 Resultaten en discussie

4.1 Verdelingscoëfficiënten

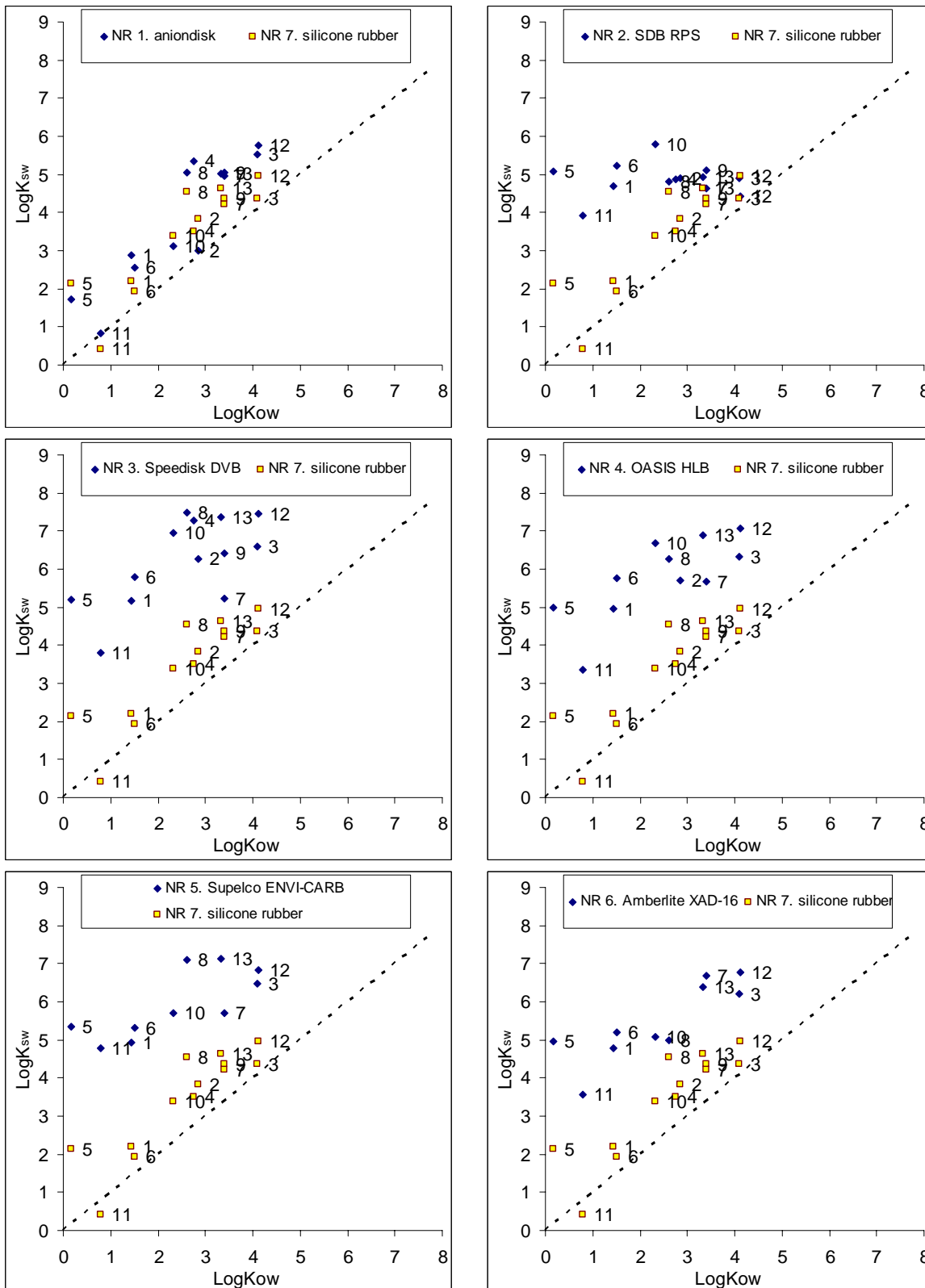
In Tabel 4.1 zijn de bepaalde verdelingscoëfficiënten (K_{sw}) weergegeven. De K_{sw} 's zijn het laagst voor SR (laatste kolom). Ook voor de Anion disk zijn de K_{sw} 's laag maar dat is deels te wijten aan onvoldoende recovery bij de analyse van de stoffen op deze disk. Waarschijnlijk is zuur nodig om stoffen voldoende van de aniondisk te extraheren. Ook voor de ENVI-CARB was het niet mogelijk om alle stoffen weer goed terug te winnen. Dit materiaal bevat actief kool wat stoffen extreem kan binden en waardoor ondanks de lage recoveries de K_{sw} 's toch nog hoge waarden geven. Van de geselecteerde stoffen heeft oxydemeton-methyl de laagste K_{OW} en ook de laagste K_{sw} .

Tabel 4.1 Verdelingscoëfficiënten (K_{sw} , L/kg) van de verschillende materialen. Voor data in grijze cellen was de recovery laag (< 50%, zie tekst). Bij waarden met een "<" teken viel het gehalte in water onder de detectiegrens.

Par	Empore Aniondisk	Empore SDB RPS	Speedisk DVB	OASIS HLB	Supelco ENVI-CARB	Amberlite XAD-16	SR
	NR 1	NR 2	NR 3	NR 4	NR 5	NR 6	NR 7
1 dichloorvos	2.88	4.71	5.17	4.97	4.93	4.78	2.21
2 parathion-methyl	2.99	4.89	6.26	5.69	<5	<5	3.84
3 fenthion	5.52	4.90	6.60	6.32	6.48	6.21	4.38
4 azinphos-methyl	5.34	4.87	7.27	<5	<5	<5	3.50
5 mevinphos	1.71	5.07	5.19	4.98	5.34	4.96	2.13
6 propoxur	2.56	5.24	5.79	5.75	5.31	5.19	1.93
7 fenitrothion	4.97	4.64	5.23	5.67	5.69	6.69	4.23
8 parathion-ethyl	5.05	4.82	7.48	6.28	7.09	4.99	4.55
9 azinphos-ethyl	5.05	5.12	6.42	<5	<5	<5	4.35
10 heptenophos	3.11	5.78	6.95	6.67	5.70	5.08	3.37
11 oxydemeton-methyl	0.83	3.93	3.81	3.37	4.78	3.56	0.40
12 coumaphos	5.76	4.43	7.46	7.07	6.85	6.78	4.96
13 triazophos	5.01	4.93	7.36	6.88	7.12	6.38	4.62

Figuur 4.1 laat zien hoe de K_{sw} 's van de adsorptiematerialen zich verhouden tot de K_{OW} 's en de K_{sw} 's van SR die zoals verwacht de K_{OW} volgen. De binding van de Anion disk komt sterk overeen met die van SR, mogelijk omdat geen van de stoffen ionogeen is en specifieke affiniteit dus ontbreekt. Alle andere materialen hebben een aanzienlijk hogere K_{sw} dan de K_{OW} maar lijken verder wel gerelateerd aan de K_{OW} , met uitzondering van de SDB-RPS. Naast specifieke interacties met het materiaal (adsorptie) spelen bij deze samplers mogelijk ook aspecifieke (hydrofobiciteit-gedreven) interacties (absorptie) een rol.

De K_{sw} 's geven een indruk van de watervolumecapaciteit (V_w) van de materialen. Deze V_w is gelijk aan het product $K_{sw} \times m_s$; het aantal liters dat een sampler met massa m_s aan sorberende fase kan concentreren. Met L/kg als eenheid voor de K_{sw} en kg voor m_s heeft V_w een eenheid in liters.



Figuur 4.1 Relatie tussen gemeten K_{sw} voor diverse adsorptie materialen met K_{ow} en de K_{sw} van SR.

Opgemerkt moet worden dat de K_{sw} 's voor adsorptiematerialen (Nrs 1-6) in principe afhangen van de belading, vanwege de niet-lineaire sorptie-isothermen (Bauerlein et al. 2011). Dat betekent dat ook V_w kan afnemen bij hogere concentraties. Om goed tijdsgēintegreerd te kunnen bemonsteren met adsorptiesamplers, moet het bemonsterd volume aanzienlijk kleiner blijven dan V_w .

4.2 Adsorptie van filters en membranen

Uit waarden gemeten voor de glasfiber-water verdelingscoëfficiënten (K_{mw}) blijkt dat dit materiaal weinig binding vertoont. Ook voor Spectrapor8000 (SP8) is de binding gering en net als voor GF is de K_{mw} gerelateerd aan de K_{OW} .

Het onderzoek naar de sorptie van de polysulfonethermembranen (PES) bevestigde de sterke sorptie die ook al eerder was waargenomen (Vermeirssen et al. 2012). De gemeten K_{mw} -waardes in dit membraan zijn erg hoog en meestal hoger dan de K_{OW} . Het is niet duidelijk of er sprake is van adsorptie of absorptie, waarbij de stof in het membraanmateriaal oplost. Hiertoe zouden isothermen moeten worden gemeten. Echter het feit dat de K_{mw} vaak hoger is dan de K_{OW} betekent dit dat ook adsorptie een rol speelt.

Tabel 4.2 Filter of membraan –water verdelingscoëfficiënten (K_{sm} , L/kg) voor glasfiberfilter (GF), Spectrapor8000 (SP8) en polysulfonethermembranen, met poriediameter 0.1 μ m (PES01) en 0.8 μ m (PES06)

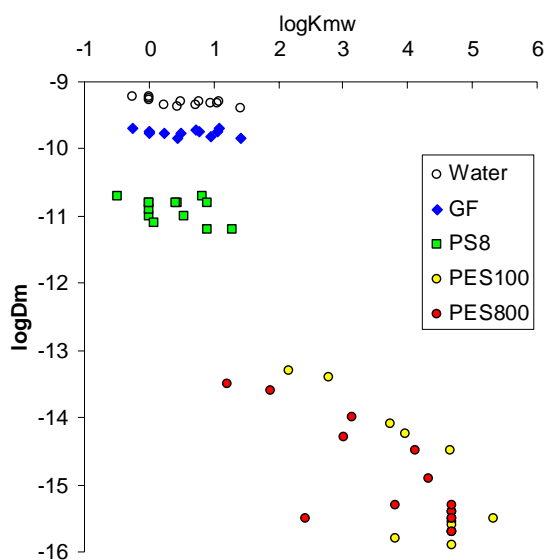
Par	$\log K_{ow}$	GF	SP8	PES01	PES08
1 dichloorvos	0.6	-0.2	-0.5	2.8	1.9
2 parathion-methyl	2.75	0.8	0.0	4.7	4.7
3 fenthion	4.08	1.1	1.3	4.7	4.7
4 azinphos-methyl	2.53	0.7	0.8	4.7	4.3
5 mevinphos	0.76	0.0	0.0	3.7	3.1
6 propoxur	1.9	0.0	0.0	4.0	3.0
7 fenitrothion	3.3	0.5	0.5	3.8	4.7
8 parathion-ethyl	2.61	0.9	0.1	4.7	4.7
9 azinphos-ethyl	3.51	0.4	0.4	4.7	4.7
10 heptenophos	1.41	0.0	0.0	4.7	4.1
11 oxydemeton-methyl	0.77	1.1	0.9	2.2	1.2
12 coumaphos	4.47	1.4	0.9	4.7	2.4
13 triazophos	3.37	0.2	0.4	5.3	3.8

4.3 Diffusiecoëfficiënten

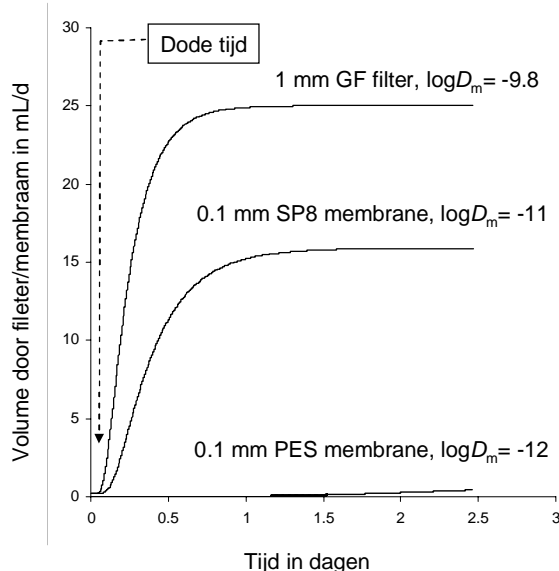
De stackmethode voor het meten van diffusiecoëfficiënten werkt goed voor polymere membranen. Voor water gevangen in een glasfiberfilter (GF) is de onzekerheid echter wat groter, omdat bij het stapelen van de natte filters stoffen zich ook door stroming kunnen verspreiden wat in de berekening als diffusie wordt gezien. Verder zal als sorptie optreedt de verspreiding vertraagd worden waardoor de diffusie “schijnbaar” afneemt. De metingen leiden voor de filters en membranen dan ook tot schijnbare diffusiecoëfficiënten (D_m). Deze zijn echter goed bruikbaar om het transport door een filter te schatten. In Figuur 4.2 zijn de gemeten waarden voor $\log D_m$ uitgezet tegen de $\log K_{mw}$. GF-filters hinderen de diffusie relatief weinig en D_m is slecht 0.45 log eenheden (factor 3) lager dan diffusie in water. Voor de PS8 membranen is D_m 1.6 log eenheden (factor 40) lager dan die in water. Omdat dit membraan 10-maal dunner is als een GF-filter is de uiteindelijke transportsnelheid toch maar weinig

kleiner, zoals de modelberekening aan geeft in Figuur 4.3. Merk op dat aan de stijging van de curve eerst een dode tijd vooraf gaat.

De D_m -waarden voor de PES-membranen zijn dermate laag dat er volgens deze meetresultaten nauwelijks diffusief transport plaatsvindt. De D_m -waarden liggen rond de -14 en in Figuur 4,3 is te zien dat bij een D_m van 12 er ten opzichte van GF en PS8 eigenlijk geen significant transport meer plaats zou kunnen vinden. Een POCIS neemt echter wel stoffen op, dus mogelijk is de hier uitgevoerde wijze van diffusiemeting niet representatief voor het transport door het membraan bij een POCIS. Een andere verklaring is dat opname plaatsvindt doordat de stroming water door de membranen duwt en er dus water door de sampler stroomt. Dit is goed mogelijk omdat de POCIS membranen heeft aan twee zijden. Hoe dan ook, door de sterke adsorptie van de PES membranen heeft de POCIS geen eenvoudig te begrijpen opnamemechanisme. Bij de samplers die zijn geplaatst in de speediskbehuizing (Figuur 2.1) kan geen doorstroming plaatsvinden. Toch kan water door een sterke stroming waarschijnlijk ook enigszins indringen in het filtermateriaal.



Figuur 4.2 Schijnbare diffusie coëfficiënten (D_m in m^2/s) in water en de filters en membranen uitgezet tegen de filter of membraan –water verdeling coëfficiënt (K_{mw}). De waarden voor water zijn berekend volgens Schwarzenbach (1983) en uitgezet tegen de K_{mw} van de GF filters.



Figuur 4.3 Modelberekening van doorbraak door GF-filter, SP8 en PES membraan geldend voor de in de figuur weergegeven D_m en een 0-concentratie achter het membraan.

4.4 Pilot sampling in het veld

4.4.1 Meting doelstoffen

Van de geselecteerde fosforhoudende bestrijdingsmiddelen werden in de samplers van de veldbemonstering maar enkele op de samplers gedetecteerd. Alleen dichloorvos en ethylparathion kwamen boven de detectiegrens van de analysemethode (DG_a) uit, waarbij dichloorvos ook op de speedisk werd aangetoond. Sporadisch werden ook andere stoffen rond de detectiegrens op de samplers gedetecteerd (zie tabel 4.3). Dit betekent dat de stoffen niet of nauwelijks voorkomen op de pilotlocaties en dat het belangrijk is te weten wat de detectiegrens van de samplingprocedure is, uitgedrukt in concentratie in water (DG_w). Deze kan berekend worden door de DG_a te delen door het bemonsterd volume (BV_w). Echter als

het BV_w groter is dan de watervolumecapaciteit, V_w , en dus de evenwichtssituatie benaderd of bereikt wordt, moet de V_w worden gebruikt voor de berekening.

$$DG_w = \frac{DG_a}{\text{Min}(BV_w, V_w)} \quad (4.1)$$

Het bemonsterd volume van de adsorptiesamplers kan geschat worden door de opgenomen hoeveelheid van een stof te delen door de concentratie in de waterfase. Galaxolide, een musks, is een stof die op alle locaties in voldoende hoge concentraties voorkomt. De stof kon dan ook in alle samplers op alle locaties worden gemeten. Voor de SR-samplers kan met behulp van PRC's (Booij en Smedes 2010) de concentraties van galaxolide nauwkeurig bepaald worden. De gevonden concentraties in water zijn weergegeven in Bijlage B. In deze bijlage zijn ook de daarmee berekende BV_w -waarden voor de adsorptiesamplers uitgezet tegen de BV_w -waarden van de SR-samplers die als maat voor de waterbeweging op de betreffende locatie fungeren. Voor alle adsorptiesamplers geldt dat de berekende BV_w -waarden gerelateerd zijn aan die van de SR-samplers, zij het niet exact. Met de laagste waargenomen waarden voor het BV_w is de detectiegrens berekend met vergelijking (4.1). Voor de SR-sampler is uitgegaan van een BV_w van 200 L. De verkregen waarden zijn weergegeven in Tabel 4.4, samen met de massa van de samplers, de gebruikte BV_w 's en de waarden voor DG_a . Voor de interpretatie is ook de $\log K_{ow}$ in de tabel opgenomen. Opvallend is dat de DG_w voor 10 van de 13 stoffen het laagst is voor de SR-samplers en alleen voor de oxydemeton-methyl echt veel hoger is dan voor de adsorptiesamplers, terwijl het verschil tussen mevinphos en propoxur maar marginaal is.

Tabel 4.3 Aantal malen dat de doelstoffen op de samplers zijn gedetecteerd

Parameter	Sampler type						
	SR	ANION	SDB-RPS	Speedisk	GEL-HLB	POCIS	POCIS-MEM
1 dichloorvos	7	Nd	1	11	-	-	-
2 parathion-methyl	-	-	-	-	-	-	-
3 fenthion	-	-	-	-	-	-	-
4 azinphos-methyl	2	-	-	-	-	-	-
5 mevinphos	-	-	-	-	-	-	-
6 propoxur	-	-	-	-	-	-	-
7 fenitrothion	-	-	-	3	-	-	1
8 parathion-ethyl	7	-	-	-	-	2	1
9 azinphos-ethyl	-	-	-	-	-	-	-
10 oxydemeton-methyl	-	-	-	-	-	-	-
11 heptenophos	-	-	-	-	-	-	-
12 coumaphos	1	-	-	-	-	-	-
13 triazophos	-	-	-	-	-	-	-
Aantal samplers	11	12	12	12	6	5	2

Het is enigszins teleurstellend dat de DG_w voor de adsorptiesamplers zo hoog zijn. Dit is voor een groot deel te wijten aan de lage BV_w , zeg maar de lage sampling rate. Toch komt die qua ordegrrootte redelijk overeen met de modelwaarde uit Figuur 4.3. Deze voorspelt 25 mL per dag, wat overeen komt met 1L in 40 dagen. Ervan uitgaande dat de waterbeweging in de glasfiber zal indringen, zijn de gevonden waarden voor BV_w heel waarschijnlijk.

Bij toepassing van passieve sampling met adsorptiesamplers is het een groot nadeel dat steeds een SR-sampler parallel aan de adsorptiesampler moet worden blootgesteld om het BV_w te schatten. Echter, berekening van het BV_w met verschillende stoffen die door beide soorten samplers worden opgenomen (PAKs of diverse bestrijdingsmiddelen), kunnen

verschillende waarden geven, welke soms verklaarbaar, soms niet verklaarbaar zijn. Bij de speedisk wordt momenteel het afdekkende GF-filter mee geanalyseerd en mogelijk vangt deze een hoeveelheid zwevend stof waardoor meer van stof op de sampler wordt gevonden dan door het passieve sampling proces wordt opgenomen. Dit leidt tot een te hoge uitkomst voor BV_w en een te lage vrij opgeloste waterconcentratie. Het is dus verstandig de glasfiberfilter te verwijderen voordat de extractie wordt uitgevoerd. De juistheid van het BV_w hangt natuurlijk ook af van die van de gebruikte concentratie in de waterfase, welke weer aan de juistheid van de SR-water verdelingscoëfficiënt is gerelateerd. Dit beïnvloedt allemaal de omrekening van de opname door een adsorptiesampler naar een betrouwbare waterconcentratie.

Verder kunnen de samplers ook evenwicht bereiken, vooral als ze maar weinig materiaal bevatten, zoals de GEL-HLB (0.06 g) en de SDB-RPS (0.3 g inclusief bindingsvezels). De opname van isoproturon illustreert dit probleem en is daarom in detail uitgewerkt in Bijlage B.

Door toepassing van meer adsorptiemateriaal kan de tijd voordat evenwicht bereikt wordt wel groter worden. De speedisk bevat meer adsorptiemateriaal en kan door de hogere capaciteit langere tijd stoffen opnemen zonder in evenwicht te raken. Hoewel de resultaten door de onzekerheid in het bemonsterd watervolume semi-kwantitatief zijn, blijft het een geschikte sampler voor screening van polaire stoffen. De sampler is eenvoudig in gebruik en commercieel verkrijgbaar.

Tabel 4.4 Geschatte detectie grenzen ($DG_w, ng/L$) in de waterfase voor de verschillende samplers.

			Anion-disk	SDB-RPS	Spee-disk	GEL-HLB	SR-sampler	
	Sampler massa in g		0.31	0.38	0.60	0.06	10	
	Bemonsterd volume - BV_w in L		1.0	1.5	2.0	1.0	200	
Parameter	$\log K_{ow}$	DG_a (ng)						
1	dichloorvos	0.6	1	5	1	0.5	1	0.5
2	parathion-methyl	2.75	5	20	10	3	5	0.1
3	fenthion	4.08	10	10	10	5	10	0.05
4	azinphos-methyl	2.53	10	10	10	5		0.5
5	mevinphos	0.76	5	300	3	3	5	5
6	propoxur	1.9	10	100	10	5	10	10
7	fenitrothion	3.3	5	5	2	3	5	0.05
8	parathion-ethyl	2.61	3	3	2	2	3	0.02
9	azinphos-ethyl	3.51	10	10	10	5		0.05
10	heptenophos	1.41	5	12	3	3	5	0.2
11	oxydemeton-methyl	0.77	30	15000	20	15	200	1000
12	coumaphos	4.47	5	5	3	3	5	0.05
13	triazophos	3.37	5	5	3	3	5	0.05

4.4.2 Andere stoffen gedetecteerd op de samplers

Hoewel de doelstoffen (Bijlage A) niet of nauwelijks werden gedetecteerd op de onderzochte samplers, werden wel heel veel ander stoffen op de samplers aangetroffen. Tabel 4.5 hieronder met aantallen gedetecteerde stoffen geldt voor een lijst van 174 gemeten stoffen. De stoffen die regulier met passieve sampling worden gemeten en aangetoond, zoals PCBs, PAKs en musks, zijn hierin niet meegenomen. De eerste rij in de tabel geeft het aantal samplers aan. De GEL-HLB was maar beperkt beschikbaar en is niet altijd uitgehangen. Veel POCIS samplers waren niet bestand tegen de stroming.

Het aantal positieven is met verschillende criteria geteld: is de stof in één of meer samplers gemeten?; in meer dan de helft van de samplers?; of in bijna alle samplers? Op de SR-sampler zijn de meeste stoffen aangetroffen, gevolgd door de speedisk. Als de stof over alle locaties en periodes bijna altijd in een samplertype werd aangetroffen waren dat vrijwel altijd ook goed meetbare concentraties. Vaak werden stoffen in de SR-samplers aangetroffen en niet of nauwelijks in ander samplers. Voor 16 stoffen werden deze wel tweemaal of vaker in adsorptiesamplers aangetroffen maar niet in de SR-samplers. Voor die 16 stoffen kwam het zelden voor dat deze bij een merendeel van de bemonsteringen werden gedetecteerd.

Een volledig overzicht van de stoffen en het aantal malen dat deze gedetecteerd zijn is te vinden in Bijlage C.

Tabel 4.5 Aantallen stoffen gedetecteerd in de verschillende samplers van totaal 174stoffen.

	Criterion	SR	ANION	SDB-RPS	GEL-HLB	Speedisk	POCIS	POCIS-MEM
Aantal samplers	n_{\max}	11	12	12	6	12	5	2
Stof is gedetecteerd	$n > 0$	88	33	64	43	75	53	41
Meer dan helft	$n > n_{\max}/2$	58	12	33	28	44	33	41
Elke sampler behalve 1	$n \geq n_{\max} - 1$	42	5	21	22	27	28	22

4.4.3 Herhaalbaarheid passieve sampling met SR

Omdat er op elke locatie drie maal is bemonsterd, kan daaruit een spreiding geschat worden. Dit is natuurlijk een maximale spreiding, omdat daarin ook de temporele variatie is opgenomen. Voor de berekening zijn alle individuele resultaten gedeeld door het tijdsgemiddelde dat voor die locatie geldt. Hierdoor groeperen alle waarden zich rond 1 en kunnen de data van de afzonderlijk locaties worden samengenomen voor de berekening van de spreiding. Dit is alleen uitgevoerd voor de 65 stoffen die alle keren op alle locaties een meetwaarde gaven. De spreiding is op twee manieren uitgerekend: (1) als variatie coëfficiënt (VC) van alle data en (2) als de helft van het verschil tussen het 84 en 16% percentiel, wat bij een Gaussische verdeling gelijk is aan tweemaal de standaardafwijking (VC-P). Deze aanpak is minder gevoelig voor een enkele uitschieter. De data zijn verzameld in Bijlage D waar ook het minimum, gemiddelde en maximum van de concentraties zijn weergegeven.

De verkregen "som spreiding", als VC, was voor 21 van de 65 stoffen lager of gelijk aan 20% en voor de VC-P gold dat voor 33 stoffen. De resultaten zijn slechts een indicatie voor de maximum spreiding van de passieve sampling methode. De variatie in de tijd draagt ook bij, maar die is onbekend en kan dus niet voor worden gecorrigeerd. De percentiel methode corrigeert een beetje omdat als op één enkel tijdstip de concentratie lager of hoger is deze waarde de VC-P niet beïnvloedt. In Bijlage D zijn deze gevallen grijs gemaakt. De VC-P waarden liggen daardoor in 10 gevallen zelfs onder de 15%, wat ook wel zo ongeveer het laagst haalbare is voor onafhankelijk uitgevoerde bemonsteringen met passieve sampling. Gelijktijdig blootgestelde duplo passieve sampling door het RIKZ in het verleden gaf wel een nog wat lagere VC van rond de 8-10%.

Bijlage D laat ook zien dat de VC niet afhangt van het concentratie niveau.

5 Discussie

5.1 Samplers voor polaire stoffen

Het is verbijsterend dat na zoveel publicaties over het gebruik van POCIS, beginnend in 2004 (Alvarez et al, 2004), en Chemcatcher, de werking van de individuele materialen pas nu op gang komt (Bauerlein et al, 2012, Vermeirssen et al, 2012). Op basis van de diffusieexperimenten zouden de stoffen nauwelijks het sorptiemateriaal in de POCIS kunnen bereiken in 3 weken blootstelling. Ze adsorberen wel aan het membraan. Als de lage diffusie het transport zo traag maakt, speelt de waterige grenslaag ook nauwelijks een rol als vertragende factor. Dat is wel altijd aangenomen (Harman et al, 2012), omdat een hogere turbulentie een hogere opname tot gevolg heeft. Dat er toch stoffen in de POCIS worden gevonden betekent dat de opname waarschijnlijk niet diffusie gestuurd is. Het is mogelijk dat de turbulentie een stroming door de sampler tot gevolg heeft die de stoffen naar binnen voert. Dat sommige stoffen een “lag time” (pas opname na bepaalde tijd) hebben kan dan verklaard worden door het membraan als een kolom te beschouwen en de stoffen tijd nodig hebben om er doorheen te “elueren”.

Duidelijk is dat de Spectrapor membranen of glasfiber (Speedisk) veel geschiktere materialen zijn om deeltjes op zijn plaats te houden. Verder biedt de hier toegepaste GEL sampler mogelijkheden om een beter begrepen sampler te maken. Deze kan gemaakt worden met een veel groter oppervlak, waardoor de sampling rate navenant toeneemt. Het huidige onderzoek heeft veel inzicht opgeleverd en is een goede voedingsbodem voor een nieuwe aanpak.

5.2 Siliconenrubber samplers

De doelstoffen zijn gekozen, omdat deze niet met steekmonsters waren te meten. Nu zijn die stoffen ook niet of nauwelijks op de samplers gevonden, maar het is wel de algemene trend dat op passieve samplers veel meer stoffen worden gevonden dan in steekmonsters. In twee onderzoeken naar de passieve sampling van gewasbestrijdingsmiddelen kwam dat prominent naar voren (de Weert 2012a en 2012b). Ook bleek dat SR vaak meer stof had opgenomen dan de Speedisk, die ook in dat onderzoek was meegenomen. Hoewel er wel stoffen zijn die door de speedisk worden opgenomen en niet door SR, is over het algemeen het aantal stoffen en de hoeveelheid stof op de SR hoger. De grotere hoeveelheid stof heeft te maken met de grotere massa van de SR samplers en het grotere oppervlak waardoor de sampling rate groter is. Ook kwam in sectie 4.4.2 duidelijk naar voren dat al heel veel stoffen, en meer dan vermoed, door SR worden opgenomen.

Alles bij elkaar genomen lijkt het dat passieve sampling met SR meer mogelijkheden biedt dan gedacht. De meest polaire stoffen zullen niet sorberen en gemiddeld polaire stoffen zullen snel in evenwicht zijn, waardoor het tijdsintegrerend vermogen gering is. De laatstgenoemde stoffen lijken ook een wat lagere diffusiecoëfficiënt in SR te hebben, waardoor er mogelijk altijd enkele dagen nodig zijn voor opname tot evenwicht, waardoor het tijdsgemiddelde karakter toch nog altijd groter is dan van een steekmonster. Om deze hypothese te onderbouwen is echter nog wel de nodige calibratie en validatie nodig.

6 Referenties

- 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*. 23, 1640-1648.
- Bauerlein, P.S., Mansell, J.E., ter Laak, T.L., de Voogt, P., 2012. Sorption Behavior of Charged and Neutral Polar Organic Compounds on Solid Phase Extraction Materials: Which Functional Group Governs Sorption? *Environ. Sci. Technol.* 46, 954-961.
- Booij, K., Smedes, F., 2010. An Improved Method for Estimating in Situ Sampling Rates of Nonpolar Passive Samplers. *Environ. Sci. Technol.* 44, 6789-6794.
- Chen, C., Zhang, H., Jones, K.C., 2012. A novel passive water sampler for in situ sampling of antibiotics. *J. Environ. Monit.* 14, 1523-1530.
- Harman, C., Allan, I.J., Bauerlein, P.S., 2011. The Challenge of Exposure Correction for Polar Passive Samplers". *The PRC and the POCIS. Environ. Sci. Technol.* 45, 9120-9121.
- Harman, C., Allan, I.J., Vermeirssen, E.L.M., 2012. Calibration and use of the polar organic chemical integrative sampler: a critical review. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 31, 2724-2738.
- Kingston, J.K., Greenwood, R., Mills, G.A., Morrison, G.M., Persson, L.B., 2000. Development of a novel passive sampling system for the time-averaged measurement of a range of organic pollutants in aquatic environments. *Journal of Environmental Monitoring*. 2, 487-495.
- Rusina, T.P., Smedes, F., Klanova, J., 2010. Diffusion coefficients of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in polydimethylsiloxane and low-density polyethylene polymers. *J Appl Polym Sci.* 116, 1803-1810.
- Rusina, T.P., Smedes, F., Klanova, J., Booij, K., Holoubek, I., 2007. Polymer selection for passive sampling: A comparison of critical properties. *Chemosphere*. 68, 1344-1351.
- Schwarzenbach, R.P., Imboden, D.M., 1983. Modeling concepts for hydrophobic organic pollutants in lakes. *Ecological Modelling*. 22, 171-212.
- Smedes, F., 2007. Monitoring of chlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons by passive sampling in concert with deployed mussels. In: *Comprehensive analytical chemistry Vol 48*. Eds: Greenwood, R., Mills, G.A., Vrana, B., Elsevier, Amsterdam, pp. 407-448.
- Smedes, F., and Booij, K. 2012. Guidelines for passive sampling of hydrophobic contaminants in water using silicone rubber samplers. *ICES Techniques in Marine Environmental Sciences No. 52*. 20 pp
- Vermeirssen, E.L.M., Dietschweiler, C., Escher, B.I., van, d.V., Hollender, J., 2012. Transfer Kinetics of Polar Organic Compounds over Polyethersulfone Membranes in the Passive Samplers POCIS and Chemcatcher. *Environ. Sci. Technol.* 46, 6759-6766.
- Weert, J.P.A. de, (2012a) Monitoring gewasbeschermingsmiddelen met passieve sampling. Deltares rapport: 1206111-000-BGS-0002
- Weert, J.P.A. de, (2012b) Monitoring gewasbeschermingsmiddelen met passieve sampling bij Hoogheemraadschap van Delfland, Deltares rapport: 1207267-000-BGS-0009
- Zhang, H., Davison, W., 1995. Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the in situ measurement of trace metals in aqueous solution. *Analytical Chemistry*. 67, 3391-3400.

A Door de Waterdienst geselecteerde stoffen

Bij het onderzoek naar de toepassing van passieve sampling voor nieuwe stoffen heeft de Waterdienst een lijst van stoffen opgesteld die bij voorkeur in het onderzoek moeten worden meegenomen. Deze staan in Tabel A.1 weergegeven, samen met een aantal stoffeigenschappen

A.1 Stoffen waarvan onderzocht moet worden of deze met passieve sampling te meten zijn.

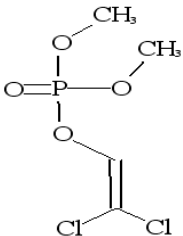
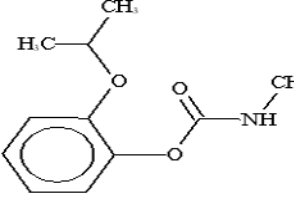
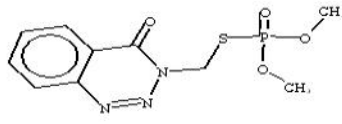
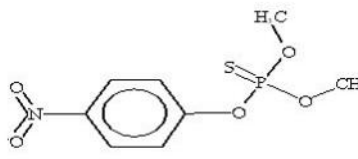
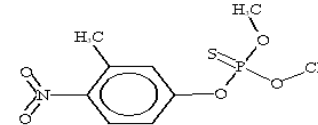
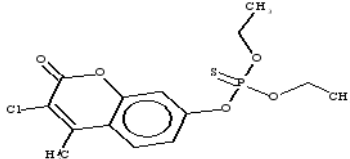
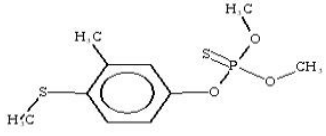
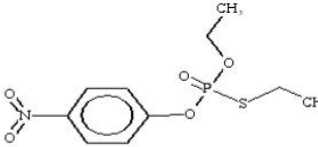
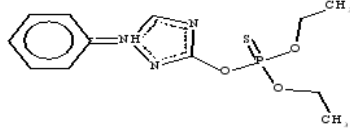
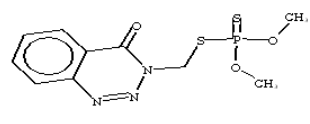
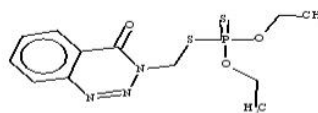
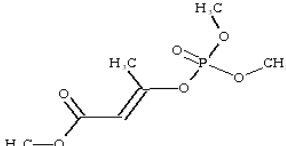
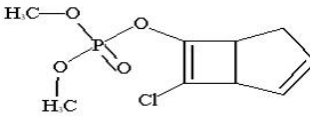
	Naam	Casnr	Naam (EpiS ^{a)})	Kowwin ^{b)}	Kow ^{c)}	MW
1	Dichloorvos	000062-73-7	Phosphoric acid, 2,2-dichloroethenyl dimethyl ester	0.6	1.43	220.98
2	Parathion-methyl	000298-00-0	Parathion methyl	2.75	2.86	263.21
3	Fenthion	000055-38-9	Fenthion	4.08	4.09	278.32
4	Methylazinfos	000086-50-0	Methylazinfos	2.53	2.75	317.32
5	Mevinfos	007786-34-7	Mevinfos	0.76	0.16	224.15
6	Propoxur	000114-26-1	Phenol, 2-(1-methylethoxy)-, methylcarbamate	1.9	1.52	209.25
7	Fenitrothion	000122-14-5	Fenitrothion	3.3	3.4	277.23
8	Ethylparathion	000597-88-6	S-Ethyl parathion	2.61	-	291.26
9	Ethylazinfos	002642-71-9	Azinphos ethyl	3.51	3.4	345.37
10	Heptenofos	023560-59-0	Heptenophos	1.41	2.32	250.62
11	Methyl-oxymeton	000961-22-8	Methyl azinphos O-analog	0.77	0.78	301.26
12	Coumafos	000056-72-4	Coumaphos	4.47	4.13	362.77
13	Triazofos	024017-47-8	Triazophos	3.37	3.34	313.31

^{a)} Naam zoals in EpiSuite gehanteerd

^{b)} Kowwin is Kow berekend in EpiSuite

^{c)} Experimentele Kow zoals in EpiSuite is vermeld.

A.2 Structuren van de stoffen genoemd in A.1

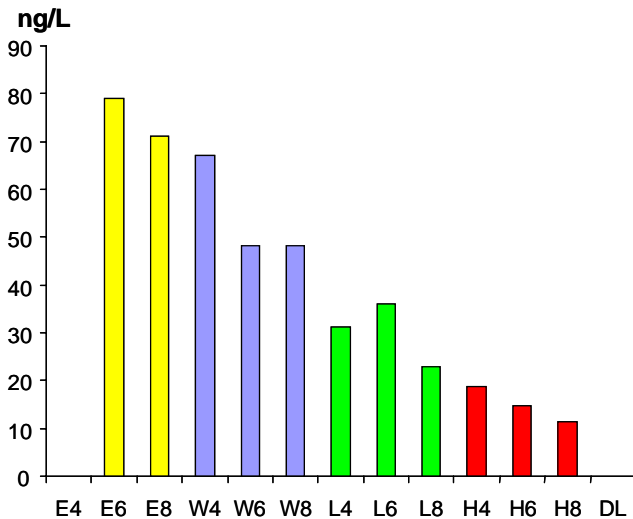
<p>1 Dichloorvos</p> 	<p>6 Propoxur</p> 	<p>11 Methyl-oxymeton</p> 
<p>2 Parathion methyl</p> 	<p>7 Fenitrothion</p> 	<p>12 Coumafos</p> 
<p>3 Fenthion</p> 	<p>8 Ethylparathion</p> 	<p>13 Triazofos</p> 
<p>4 Methylazinfos</p> 	<p>9 Ethylazinfos</p> 	
<p>5 Mevinfos</p> 	<p>10 Heptenofos</p> 	

B Bemonsterd volume en adsorptie samplers

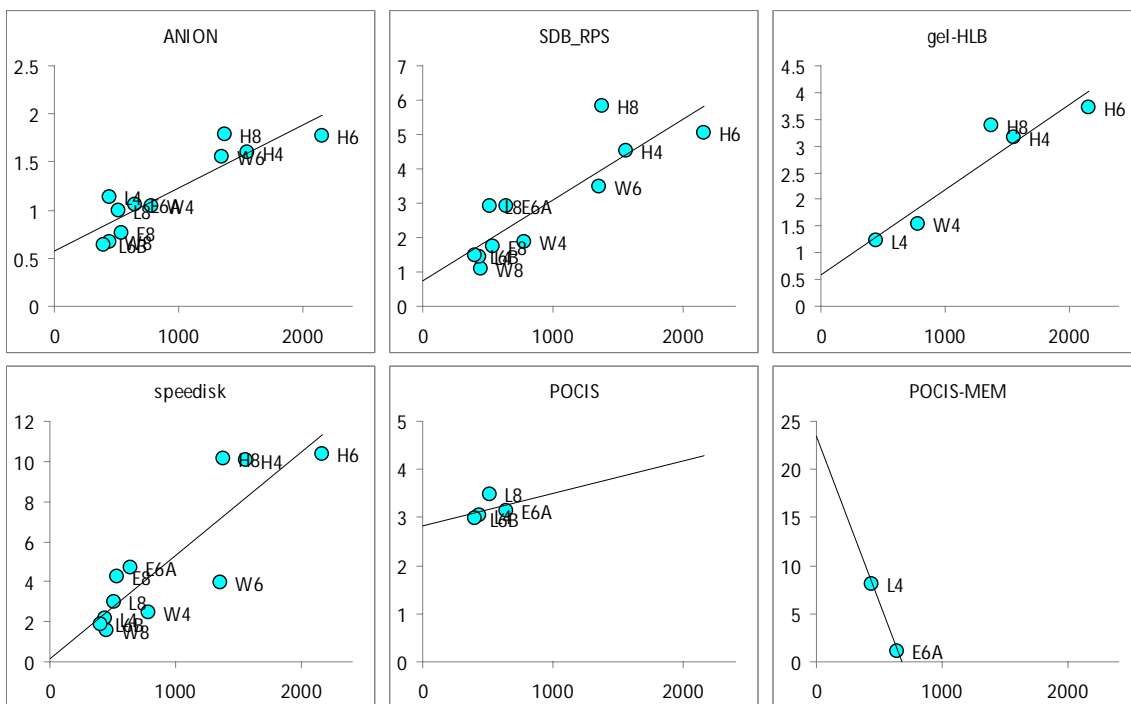
Deze bijlage laat de data zien waar de berekening van bemonsterd volume (BV_w) van adsorptie samplers via vrij opgeloste concentraties bepaald via SR-samplers, op is gebaseerd. Figuur B.1 geeft de tijdsgemiddelde concentraties van galaxolide in water op de verschillende locaties weer, berekend uit de opname door SR-samplers. Alleen voor Hagestein is de middelingsperiode iets korter dan de bemonsteringsperiode. Met deze concentraties zijn de BV_w waarden voor de verschillende adsorptiesamplers berekend die vervolgens in Figuur B.2 zijn uitgezet tegen BV_w waarden van de SR-samplers. Dit is de BV_w -waarde voor een stof (hier is benz(ghi)perylene gebruikt) die op de SR-samplers nog ver van evenwicht is. De BV_w -waarde van de SR-samplers vertegenwoordigt zowel de blootstellingstijd als de waterbeweging op een specifieke locatie. Zolang de BV_w -waarde van de adsorptiesampler veel lager is als de watervolumecapaciteit (V_w), dus ver voor evenwicht wordt bereikt, moeten de BV_w waarden van de SR- en adsorptiesamplers in principe lineair zijn aan elkaar. In de praktijk kan dat afwijken omdat de geometrie van een SR- en adsorptiesampler verschillen en ook de toevallige positie van de sampler t.o.v. de stromingsrichting verschillen kan veroorzaken.

Als het BV_w de V_w , gaat benaderen en de sampler dus bijna in evenwicht is met de waterfase zal de lijn horizontaal afbuigen. De data voor isoproturon in Figuur B.3 laten zien dat het BV_w voor de SDB-RPS niet meer toeneemt bij heel hoge waterbeweging (hoge BV_w voor SR-sampler). Voor de GEL-HLB sampler treedt dat nog eerder op terwijl de speedisk geen plateau laat zien. Dit is in overeenstemming met de massa van het sorptiemateriaal in de samplers. De SDB-RPS, GEL-HLB en de speedisk bevatten respectievelijk: 0.3, 0.06 en 0.6 gram sorptiemateriaal, waarbij de 0.3 g voor de SDB-RPS voor een deel uit bindvezels bestaat (daarmee wordt er een schijf van gemaakt). Als een sampler evenwicht bereikt moet de opgenomen hoeveelheid gerelateerd zijn aan de concentratie in de waterfase. Figuur B.4 laat zien dat de opname voor de GEL-HLB inderdaad proportioneel is met de concentratie in de waterfase. Alleen L4 wijkt af maar die was ook nog niet in evenwicht zoals te zien is in Figuur B.3. De relatie voor SDB-RPS is minder goed doordat meer punten zich nog in de opnamefase bevinden. Voor de speedisk met een veel grotere capaciteit is nog geen sprake van evenwicht. Het BV_w voor de speedisk is ook veel hoger wat in overeenstemming is met de hogere massa sorptiemateriaal. Het valt op dat voor de GEL-HLB vaker goede relaties worden gevonden. Mogelijk draagt de hydrogel bij aan het reguleren van het opnameproces.

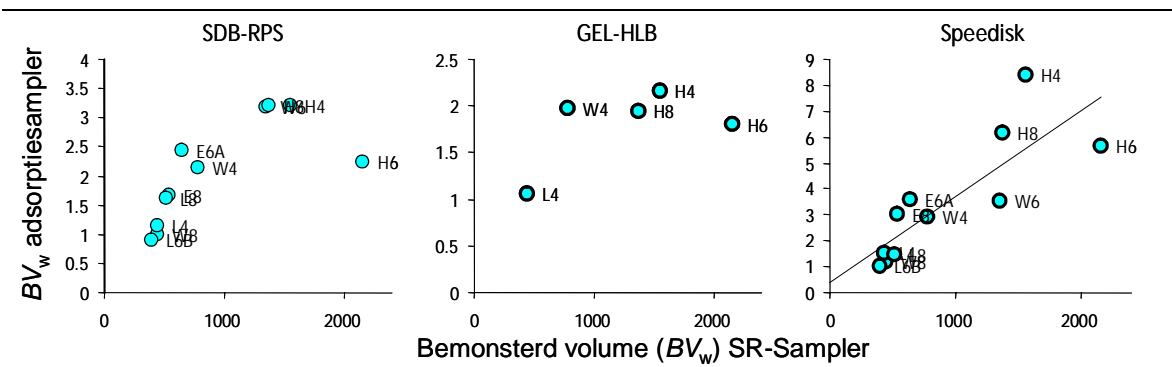
Galaxolide, HHCB, Musk



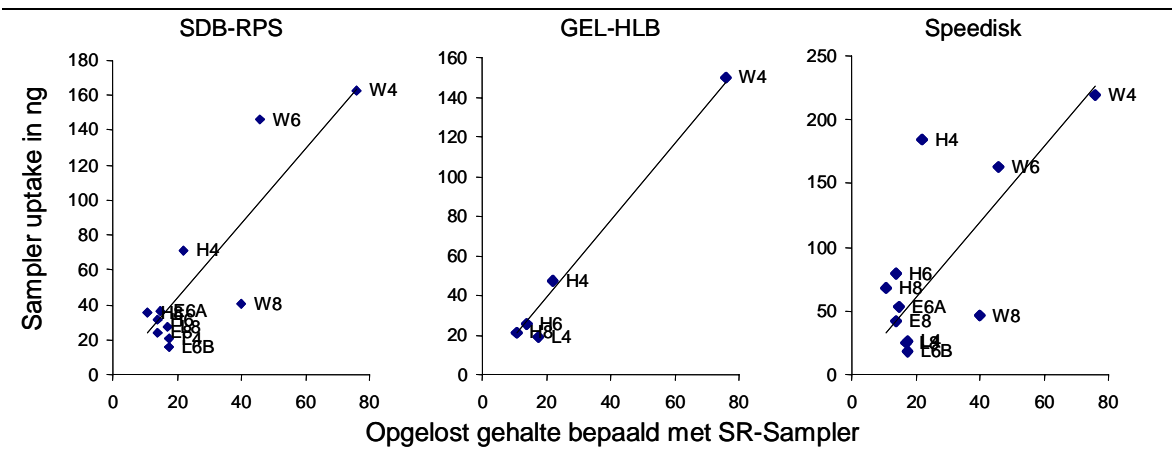
Figuur B.1 Vrij opgeloste concentraties van **galaxolide** (musk) op de diverse locaties gemeten met SR passieve samplers. E=Eijsden; W=Wester Schelde; L=Lobith en H=Hagestein. Nummer geeft de centrale maand aan dat de bemonstering heeft plaats gevonden. Alleen voor "4" is dat mei i.p.v. april.



Figuur B.2 BV_w waarden voor adsorptiesamplers (y-as in L) uitgezet tegen de BV_w (x-as in L) van de SR-samplers. De BV_w waarden op de y-as zijn berekend met de concentratie van **galaxolide** in de waterfase bepaald met SR-passieve sampling.



Figuur B.3 Als Figuur B.2 maar de BV_w waarden (L) zijn hier berekend met de concentratie van isoproturon.



Figuur B.4 Opgenomen hoeveelheid isoproturon door de adsorptie samplers uitgezet tegen de opgeloste concentratie in de waterfase (ng/L) bepaald via SR passieve sampling.

C Andere stoffen op de samplers

Lijst met gemeten stoffen en het aantal malen dat een stof is gedetecteerd in de blootgestelde samplers. Aantal samplers dat elke keer is blootgesteld is weergegeven in de tabelkop.

Parameter	Aantal samplers	SR	ANION	SDB_RPS	Speedisk	GEL-HLB	POCIS
2,4-d		11	12	12	12	6	5
2,4-dinitrophenol			9	3	7		3
2,4-dp			11		12		
2-aminoacetophenon		5	5		5		
Abamectine		1	2				
Acetamiprid		1					
Aclonifen		6	7	1		1	
Alachlor							
Aldicarb							
Aldrin		5					
Anthraquinone		11	12	12	12	6	5
Atrazine		11		12	12	6	5
Atrazine-desethyl		10		8	12	1	4
Atrazine-desisopropyl							
Azaconazool		3					
Azinphos-ethyl							
Azinphos-methyl		2					
Azoxystrobin		11		10	12	5	4
Bam		6		4	10		4
Bentazon			4		11		2
Bifenox		1					
Bifenthrin							
Bitertanol							
Boscalid							
Bromacil				2	4		
Bromoxynil							
Broompropylaate		11			1		
Bupirimaat							
Carbaryl		10		6	5	3	3
Carbendazim		11		12	12	6	5
Carbofuran		6					
Chloorfenvinfos		1					
Chloorprofam		4	2	2	2	1	
Chloorpyrifos-ethyl		11		2	4		1
Chloortoluron		4	1	7	9	2	2
Chloridazon		1	3	11	10	5	4
Cinidon-ethyl		1					
Clomazon		7	1	2	3		1
Clopyralid		7					3
Coumaphos		1					
Cyazofamid							
Cycloxdim							

Parameter	Aantal samplers	SR	ANION	SDB_RPS	Speedisk	GEL-HLB	POCIS
Cyfluthrin		6	1		3		
Cyhalothrin-lambda		1					
Cymoxanil							
Cypermethrin		2					
Cyproconazool A		9		5	7	3	4
Cyprodinil		11			1		
Deet		11		12	12	6	5
Deltamethrin		1			2		
Desmedifam/fenmedipham							
Desmetryn		11					
Diazinon		11			1		
Dicamba			1				
Dichlobenil		3		1	3		
Dichlofluanide		7	1	4	7		
Dichloorvos		7		1	11		
Difenoconazool A		11					
Diflubenzuron							
Diflufenican		11	5	6	6	1	
Dimethenamid		11	1	11	11	6	4
Dimethoaat				3	5		5
Dinoterb							
Diuron		11		12	12	6	5
Dodemorf (som)							
Dodemorf-cis							
Dodemorf-trans							
Dodine							
Endosulfan-alfa		3					1
Esfenvaleraat							
Ethofumesaat		10		6	9	3	2
Ethoprofos		3					
Etridiazool							
Famoxadone							
Fenamifos				2	1		
Fenantreen		11		12	12	6	5
Fenarimol		11	2	12	12	6	5
Fenbutatinoxide			1				
Fenhexamid		1					
Fenitrothion					3		
Fenoxycarb		3		1			
Fenthion							
Fenvaleraat							
Fluazifop-butyl							
Fluroxypyr			1	6	3		4
Flutolanil		5	2	5	6	2	1
Haloxypop-P-methyl							
Hcbd							
Heptenophos							
Hexachloorbenzeen							
Hexythiazox							

Parameter	Aantal samplers	SR	ANION	SDB_RPS	Speedisk	GEL-HLB	POCIS
Imazalil	11			3	2		
Imidacloprid				3	7		
loxynil							
Iprodion		2		2	2		
Isoproturon		11	2	12	12	6	5
Isoxaflutool							
Kresoxim-methyl							
Lenacil							
Lindaan		11			1		
Linuron		11	4	12	12	6	5
Malathion		1					
Mcpa			11	7	11		5
Mcpp			12	12	12	1	5
Metabenzthiazuron		3					
Metaxyl		7		7	7	3	3
Metamitron				3	5	2	1
Metazachloor		10		9	10	5	3
Methiocarb		5					
Methomyl							
Methoxyfenozide				1	3		1
Metobromuron							
Metolachloor		11	6	12	12	6	5
Metoxuron							
Metribuzin				4	4	1	1
Metsulfuron-methyl							
Mevinphos							
Monolinuron							
Monuron				1	2		
Nicosulfuron							
Oxamyl							
Oxydemeton-methyl							
Parathion-ethyl		7					2
Parathion-methyl							
Penconazool		9					
Pencycuron		9			3		
Pendimethalin		11					
Pentachloorbenzeen							
Permethrin							
Permethrin-cis							
Permethrin-trans							
Phantolide (AHMI)		11					
Pirimicarb		10		4	8	1	2
Pirimifos-methyl		3					
Prochloraz		9					
Procimidon		11	6	12	12	6	5
Propachlor			1		1		1
Propiconazool		11		9	10	4	4
Propoxur							
Propyzamide		10		12	12	6	5

Parameter	SR	ANION	SDB_RPS	Speedisk	GEL-HLB	POCIS
Aantal samplers	11	12	12	12	6	5
Prosulfocarb	11	2	4	6	1	1
Prosulfuron						
Pymetrozine						
Pyrazophos						
Pyreen	11		12	12	6	1
Pyridaat						
Pyrimethanil	11		3	8	1	2
Rimsulfuron						
Simazine	10		12	12	5	5
Sulfotep						
Tebuconazool	11	3	11	12	5	4
Tebufenpyrad	7					
Teflubenzuron						
Terbutryn	11		12	12	5	3
Terbutylazine	11		12	12	6	5
Tetrachlorvinphos						
Tetramethrin						
Tetramethrin-cis						
Tetramethrin-trans						
Thiabendazol	7		6	9	2	1
Thiacloprid			2	3	1	
Tolclofos-methyl	3					2
Tolyfluanide	10		5	5	4	
Tonalide (AHTN)	11		12	12	6	5
Traseolide (ATTI)	11					
Triadimenol	5		2	5		
Tri-allaat	11		3	3		
Triasulfuron						
Triazamaat						
Triazophos						
Tribenuron-methyl						
Triclopyr		6	5	6		1
Trifloxystrobin	2			3		
Triflusulfuron-methyl						
Vinclozolin						

D Somspreiding siliconenrubber passive sampling

In de tabel is voor de 65 stoffen die elke op alle locaties een meetwaarde gaven de VC (%) weergegeven als som spreiding van bemonstering/analyse en de variatie in tijd. De VC-P staat een enkele uitschieter toe en is in een aantal gevallen (grijs) duidelijk lager. Naast de VCs zijn ook de minimum, gemiddelde en maximum concentratie (ng/L) in de tabel opgenomen.

Casnr	naam	VC	VC-P	Min	Gemiddelde	Max
60207901	propiconazool (som)	9	10	1.6	3	5
84651	anthraquinone	12	9	3	5	8
1912249	atrazine	13	12	13	21	33
15323350	phantolide (AHMI)	14	11	0.05	0.2	0.7
107534963	tebuconazool	14	15	1	2	4
330541	diuron	16	17	20	41	83
7012375	PCB-28	16	17	0.03	0.06	0.14
83164334	diflufenican	16	17	1.3	11	28
1014693	desmetryn	17	17	0.7	4	8
58899	lindaan	17	17	0.3	0.5	0.7
118741	hexachloorbenzeen	17	17	0.1	0.2	0.3
218019	chryseen	17	12	0.7	1.6	4
1222055	galaxolide (HHCB)	18	18	11	41	79
188425856	boscalid	18	13	0.5	0.8	1.4
120127	antraceen	19	14	0.3	0.6	1.1
35693993	PCB-52	19	19	0.07	0.2	0.4
330552	linuron	19	14	8	19	51
1506021	tonalide (AHTN)	19	12	1.5	6	12
119446683	difenoconazool (som)	20	19	0.03	0.08	0.19
60168889	fenarimol	20	18	2	4	6
205992	benzo(b)fluoranteen	20	19	0.2	0.5	1.6
121552612	cyprodinil	20	22	1	4	13
193395	indeno(123-cd)pyreen	20	19	0.02	0.06	0.19
35554440	imazalil	20	17	0.4	3	14
31508006	PCB-118	21	17	0.017	0.04	0.06
333415	diazinon	21	19	0.6	1.3	2
56553	benzo(a)antraceen	21	20	0.2	0.7	1.9
50328	benzo(a)pyreen	21	15	0.05	0.17	0.5
37680732	PCB-101	21	20	0.05	0.14	0.2
35065293	PCB-180	21	18	0.006	0.02	0.03
131860338	azoxystrobin	22	20	1.5	5	9
68140487	traseolide (ATTI)	22	14	0.03	0.2	0.7
208968	acenaftyleen	22	23	1.4	3	6

Casnr	naam	VC	VC-P	Min	Gemiddelde	Max
35065271	PCB-153	22	21	0.03	0.08	0.15
34123596	isoproturon	23	16	11	26	76
190863	benzo(ghi)peryleen	23	21	0.03	0.1	0.3
35065282	PCB-138	23	21	0.03	0.08	0.14
207089	benzo(k)fluoranteen	24	21	0.12	0.3	0.9
129000	pyreen	24	21	1.3	5	11
608935	pentachloorbenzeen	25	23	0.02	0.09	0.3
206440	fluoranteen	28	26	1.8	4	9
85018	fenantreen	28	19	0.7	4	7
53703	dibenzo(ah)antraceen	28	26	0.009	0.03	0.09
18181801	broompropylaat	29	27	0.04	0.19	0.4
134623	DEET	29	27	31	51	93
7287196	prometryn	30	19	0.3	0.8	2
886500	terbutryn	31	17	7	17	56
53112280	pyrimethanil	31	30	2	7	22
10605217	carbendazim	34	30	16	52	103
86737	fluoreen	36	33	0.3	3	8
67564914	fenpropimorf	41	44	0.5	3	10
2921882	chloorpyrifos-ethyl	41	39	0.09	0.8	5
87683	hexachloorbutadieen	41	40	0.014	0.4	1.1
40487421	pendimethalin	42	43	0.4	1.2	3
13171001	celestolide (ADBI)	42	41	0.05	0.19	0.4
83329	acenafteen	45	45	0.4	5	25
2303175	tri-allaat	52	43	0.06	1.1	4
5915413	terbutylazine	53	53	18	99	390
139402	propazine	53	54	0.5	2	9
33704619	cashmeron (DPMI)	61	52	0.9	4	8
91203	naftaleen	64	47	0.3	9	22
32809168	procimidon	65	67	13	34	83
87674688	dimethenamid (-P)	72	70	2	25	94
52888809	prosulfocarb	74	63	0.3	10	34
51218452	metolachloor (-S)	84	79	5	53	197