



Ron van der Oost, Waternet

Mai Thao Nguyen, Waterproef Laboratorium

Fred de Haan, Waternet

# Slim monitoren van de waterkwaliteit met passieve monsternamemethoden

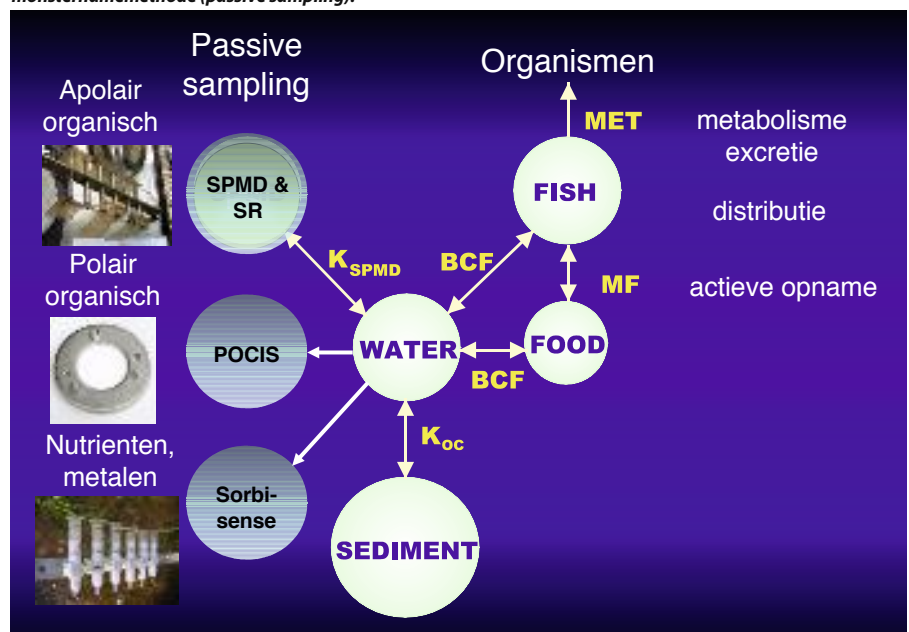
De microchemische waterkwaliteit wordt al jarenlang gemonitord door chemische analyse van zogenaamde steekmonsters. Het nadeel van die momentopname is dat bij een grote variatie in de concentraties van risicostoffen geen betrouwbaar beeld wordt gekregen. De laatste jaren zijn er echter steeds meer ontwikkelingen op het gebied van de passieve bemonstering. Het grote voordeel van deze methode is dat er een tijdsgeïntegreerd beeld ontstaat van de verontreiniging op een waterlocatie. De ecologische relevantie van deze methode is bovendien hoger omdat alleen de opgeloste fractie van milieuverontreinigde stoffen - de fractie die het meest biologisch beschikbaar is - zich concentreert in de monsters. Door de hoge concentratie in het veld is het mogelijk om veel lagere stofgehalten dan met traditionele bemonstering reproduceerbaar te detecteren (<0,01 ng/l). De passieve monsternamemethoden voor apolaire organische stoffen kunnen bovendien worden gebruikt om de ophoping van deze stoffen in waterdieren te voorspellen. Waterproef en Waternet hebben in 2010 met succes een proef uitgevoerd met passieve bemonstering in combinatie met chemische en toxicologische analyses, om de microchemische waterkwaliteit te analyseren. Deze nieuwe manier van bemonstering lijkt klaar voor toepassing bij de reguliere monitoring van de watercyclus.

Passieve monsternamemethode zijn materialen die een aantal weken in het water worden geplaatst zodat bepaalde typen stoffen zich erin ophopen. Stoffen in het water worden door een sorptiefase (soms omhuld met een membraan) opgenomen met een snelheid die evenredig is aan de concentratie van de vrij opgeloste stof<sup>1)</sup>. Er zijn verschillende typen passieve monsternames die alle een bepaald type stoffen ophopen. Door evenwichtsreacties (apolaire stoffen) of sterke adsorptie (polaire stoffen, metalen en nutriënten) zullen de gehalten in de passieve monsters hoger zijn dan in de waterfase, zodat in het veld een concentratie van opgeloste stoffen plaatsvindt. De verdelingsprocessen die hierbij een rol spelen, zijn weergegeven in afbeelding 1. De gehalten van stoffen kunnen worden omgerekend naar waterconcentraties.

## Verschillen tussen steekmonsters en passieve bemonstering

Op dit moment wordt de reguliere monitoring van de microchemische

Afb. 1: Schematische weergave van de verdeling tussen sediment, water, organismen en verschillende passieve monsternamemethode (passive sampling).



waterkwaliteit uitgevoerd met steekmonsters. Hoewel vaak wordt gedacht dat de chemische analyses van deze steekmonsters erg nauwkeurig zijn, kan zowel een overschatting (incomplete scheiding tussen oplossing en deeltjes) als een onderschatting (adsorptie aan filters en glaswerk) van de opgeloste fractie worden gemeten. Monitoring van stoffen in water via steekmonsters heeft als nadeel dat het een momentopname is, terwijl de waterconcentraties sterk tijdsafhankelijk kunnen zijn. Die problemen kunnen met behulp van passieve monsternamemethode deels omzeild worden. Als de concentraties tijdsafhankelijk zijn, zijn de stofhoeveelheden in de passieve monsters een maat voor de tijdgeïntegreerde concentratie in het water<sup>2)</sup>. Een ander belangrijk voordeel is dat de stoffen die zich in de passieve monsters ophopen, maatgevend zijn voor de biologisch beschikbare fractie. Er zijn veel ontwikkelingen om deze methode van monsternamemethode uit de wetenschappelijke sfeer te halen en meer toepassingsgericht te maken<sup>3)</sup>. Om de microchemische waterkwaliteit beter te kunnen monitoren, doen Waterproef en Waternet onderzoek naar passieve monsternamemethoden<sup>4)</sup>. Ook de overige ILOW-laboratoria experimenteren met de methode. Er is onderzoek uitgevoerd naar de waterkwaliteit op tien locaties in het beheergebied van Waternet, die zijn betrokken bij drie projecten (zie afbeelding 2):

- Waterkringloop Amstelveen: onderzoek naar het hergebruik van nagezuiverd afvalwater voor het doorspoelen van het stadswater van Amstelveen;
- Sanering Vecht: programma om de verontreinigde bodem van de Vecht te baggeren om de waterkwaliteit te verbeteren;
- KRW-spagaat: onderzoek naar de herkomst van probleemstoffen voor de drinkwaterbereiding met water uit de Bethunepolder.

### Veldwerk

In september 2010 werden tien locaties gedurende 28 dagen bemonsterd. Op elke locatie werden POCIS-samplers en siliconen rubbers geplaatst om respectievelijk de polaire en de apolaire organische stoffen in het water te concentreren. Zes siliconenrubbers (afbeelding 3a) en drie POCIS-samplers (afbeelding 3b) werden op houders vastgemaakt. De houders werden in een kooi bevestigd (afbeelding 3c) die met een touw in het water wordt gehangen, zodat het geheel zich onder water (niet op de bodem) bevond.

### Resultaten

De resultaten van de met de passieve monsternamemethoden berekende waterconcentraties van organische stoffen zijn weergegeven in afbeelding 4. De resultaten van de biologische tests die met de passieve monsternamemethoden werden uitgevoerd staan in de tabel op pagina 22.

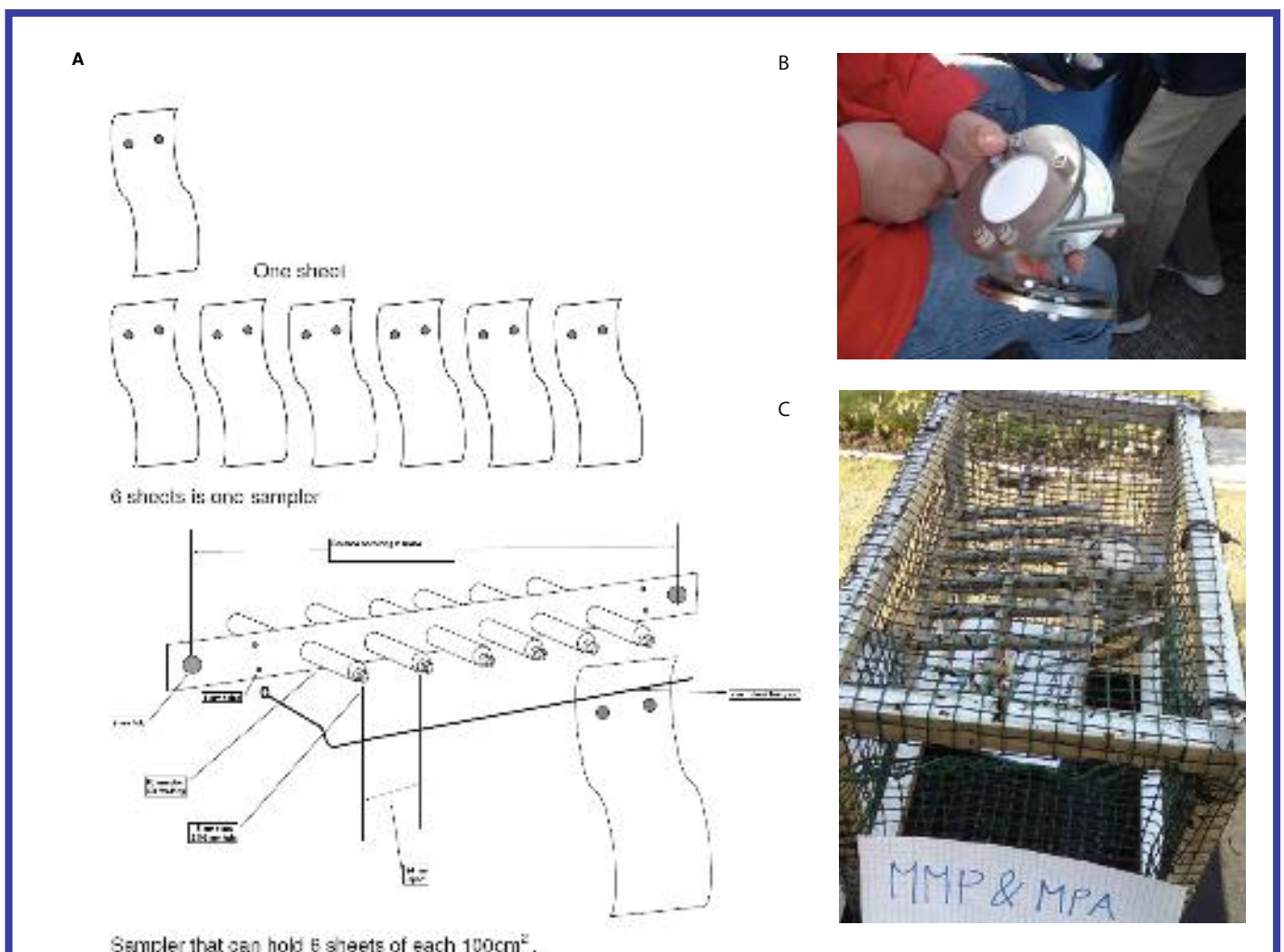


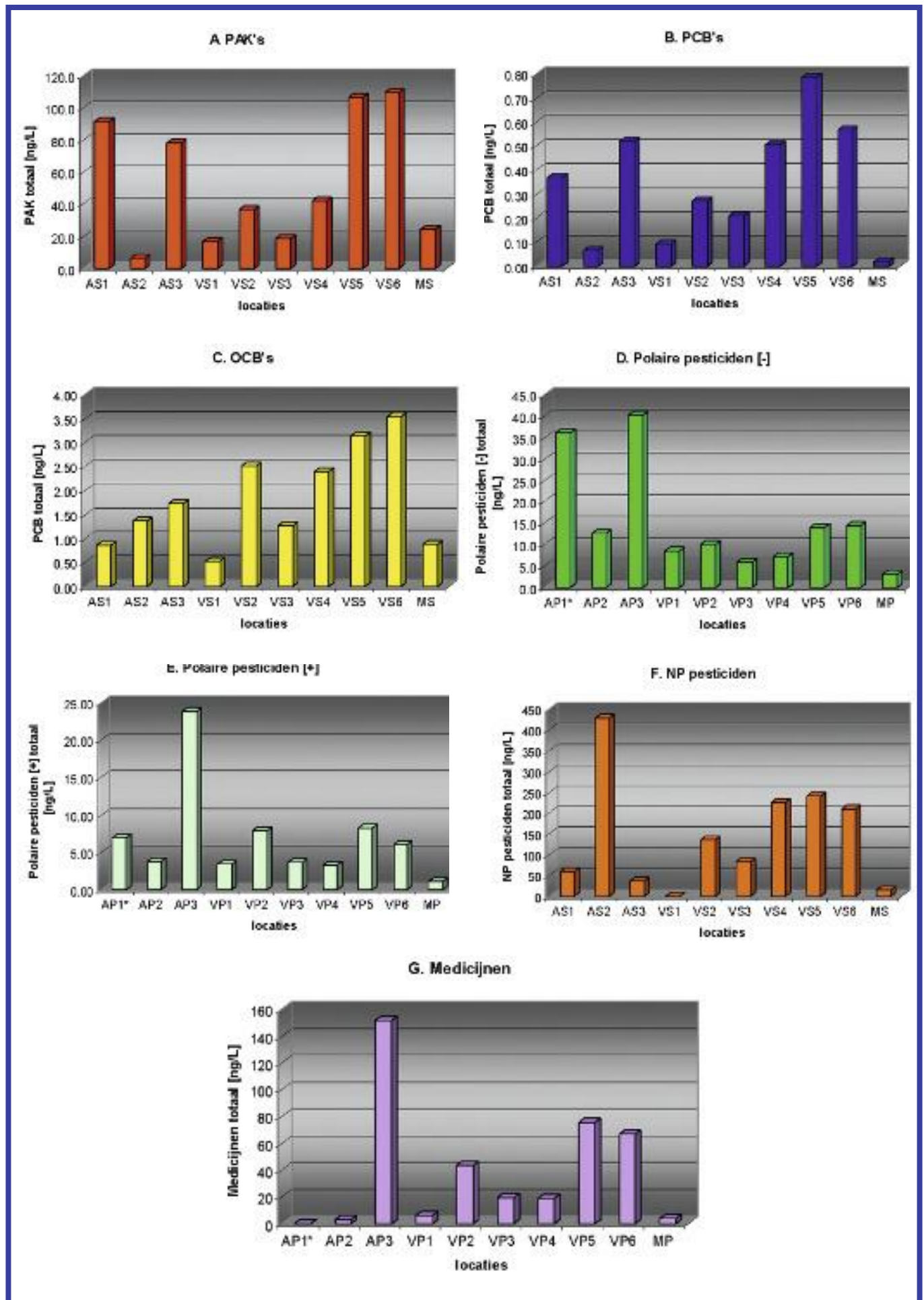
Afb. 2: De onderzoekslocaties.

### Amstelveen

In Amstelveen zijn op drie plaatsen monsters uitgehangen: A1, nabij het inlaatpunt van het stadswater vanuit de Poel, A2, nabij het uitlaatpunt van het stadswater naar de Amstel en A3, effluent van rwzi Amstelveen. De hoogste concentraties PAK's en PCB's werden gevonden in A1 en A3, terwijl de concentraties in het water lager waren. De hoogste concentraties aan organochloor bestrijdingsmiddelen, gedomineerd door hexachloorcyclohexanen (HCH's), werden

Afb. 3: Uitzetten van de passieve monsters in het veld. A: bevestiging siliconen rubbers, B: bevestiging POCIS en C: SR en POCIS in kooi.

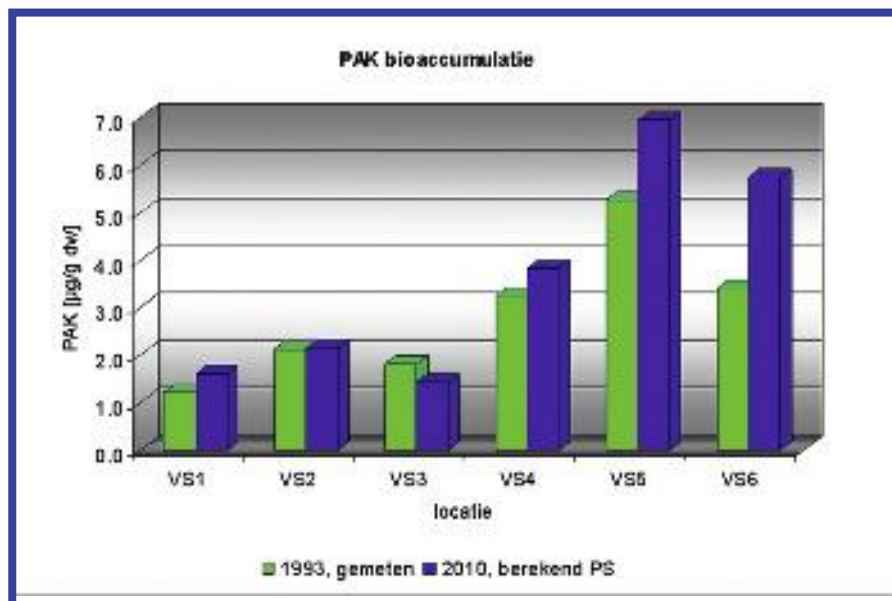




Afb. 4: Berekende waterconcentraties (ng/l) van A. PAK's (som van 16), B. PCB's (som van 7), C. OCB's (som van 33), D. negatieve polaire pesticiden (som van 18), E. positieve polaire pesticiden (som van 20), F. NP-pesticiden (som van 86) en G. medicijnen (som van 44).



gevonden in A3 (rwzi). Ook de gehalten aan polaire pesticiden (vooral onkruidbestrijdingsmiddel MCPP en insecticide imidacloprid) bleken het hoogst in A3. De concentraties stikstof- en fosforhoudende bestrijdingsmiddelen (onder andere het ongediertebestrijdingsmiddel diazinon, anti-muggenmiddel DEET en insecticide chloorpyrifos) bleken het hoogst te zijn op locatie A2. De concentraties diazinon en chloorpyrifos lagen boven de MTR-waarde. De hoogste concentraties geneesmiddelen (vooral bloeddrukverlager hydrochlorthiazide en beta-blokker sotalol) werden, zoals verwacht, gevonden in het rwzi-effluent A3. In dat water werd ook de hoogste antibiotica-activiteit waargenomen. In apolaire extracten van A1 en A2 was ook antibiotica-activiteit aantoonbaar. Met de chemische medicijnenanalyse werden geen antibiotica aangetoond in de Amstelveen-extracten, maar bij deze analyse zijn lang niet alle antibiotica bepaald. Omdat voor veel antibiotica geen betrouwbare analyse-methode bekend is, lijkt de bioassay zinvol om het risico van deze groep stoffen te bepalen. Op de extracten van Amstelveen zijn nog aanvullende bioassays uitgevoerd. Zoals verwacht werden met de ER-, AR- en GR-CALUX bioassays voor respectievelijk estrogene, androgene en glucocorticoïde activiteit ook de hoogste hormoonverstorende effecten in het polaire A3-extract



Afb. 5: Vergelijking tussen de gemeten (1993) en de met passieve bemonstering berekende (2010) bioaccumulatie van PAK's in mosselen.

waargenomen. De estrogene activiteit lag voor alle locaties onder de voorlopige richtlijn voor oppervlaktewater van 1 ng EEQ/L. In alle POCIS-extracten werd een sterk anti-estrogene effect waargenomen, waarvoor nog geen verklaring is gevonden. In de apolaire extracten van A1 en A2 werd

met de Ames II-test een genotoxisch effect aangetoond. De overige onderzochte organische verbindingen (vluchtige koolwaterstoffen, gebromeerde brandvertragers, organotinverbindingen, alkylfenolen en diverse aromaten) werden (vrijwel) niet aangetroffen.

**Resultaten bioassays op extracten POCIS en siliconenrubbers.**

locatiecode	B	A1	A2	A3	V1	V2	V3	V4	V5	V6	MP
<b>antibiotica polair</b>	<b>µg AEQ*</b>	<b>µg AEQ</b>	<b>µg AEQ</b>	<b>µg AEQ</b>	<b>µg AEQ</b>	<b>µg AEQ</b>	<b>µg AEQ</b>	<b>µg AEQ</b>	<b>µg AEQ</b>	<b>µg AEQ</b>	<b>µg AEQ</b>
Tetracycline	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Quinolonen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Macroliden/?-lactam	-	-	-	1,5	-	0,4	-	-	0,4	0,7	-
Sulphonamides	-	-	-	2,0	-	-	-	-	-	-	-
Aminoglycosiden	-	-	-	0,4	-	-	-	-	-	-	-
<b>antibiotica apolair</b>	<b>µg AEQ*</b>	<b>µg AEQ</b>	<b>µg AEQ</b>	<b>µg AEQ</b>	<b>µg AEQ</b>	<b>µg AEQ</b>	<b>µg AEQ</b>	<b>µg AEQ</b>	<b>µg AEQ</b>	<b>µg AEQ</b>	<b>µg AEQ</b>
Tetracycline	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Quinolonen	-	3,0	2,2	-	-	2,2	-	3,0	3,0	-	-
Macroliden/?-lactam	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sulphonamides	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Aminoglycosiden	-	-	0,7	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>estrogenen</b>	<b>ng EEQ**</b>	<b>ng EEQ</b>	<b>ng EEQ</b>	<b>ng EEQ</b>	<b>ng EEQ</b>	<b>ng EEQ</b>	<b>ng EEQ</b>	<b>ng EEQ</b>	<b>ng EEQ</b>	<b>ng EEQ</b>	<b>ng EEQ</b>
SR REA	-	-	2,6	-	-	-	0,8	1,4	1,2	1,7	1,0
PS REA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PS REA anti-E2	±	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

\*: AEQ = antibiotica-equivalenten ten opzichte van standaarden voor de verschillende groepen antibiotica: respectievelijk oxytetracycline, flumequine, erythromycin/peniciline, sulfamethoxazole en neomycine

\*\* : EEQ = estradiol-equivalenten ten opzichte van de E2 standaard; + = sterke remming; ± = lichte remming; - = geen effect

Als het rwzi-effluent zonder verdere zuivering zou worden gebruikt om het Amstelveense stadswater te doorspoelen, verhogen de gehalten aan polaire stoffen (pesticiden en medicijnen) licht, terwijl het effect op de gehalten aan apolaire stoffen (PAK's, PCB's, OCB's en NP-pesticiden) marginaal zou zijn. Dit beeld wordt bevestigd met de DR- en PAH-CALUX bioassays. De PCB's in het effluent hebben wel een relatief hoger bioaccumulatiepotentieel, waardoor de ophoping in waterorganismen iets toe zou kunnen nemen. De acute toxiciteit van alle polaire Amstelveen-extracten lag bij drie bioassays onder de detectiegrens. Omdat het water daarmee op alle locaties voldoet aan de voorlopige richtwaarde voor chronische toxiciteit in oppervlaktewater (geen acuut effect bij 20 x concentreren), lijken de risico's voor het ecosysteem niet hoog. Dit onderzoek is onlangs in een drogere periode herhaald.

### Vecht

Het onderzoek in de Vecht is uitgevoerd om de TO-situatie van de microchemische waterkwaliteit van de Vecht vóór de sanering te onderzoeken. Op zes plaatsen zijn passieve bemonsteraars uitgehangen: van noord naar zuid V1 bij Uitermeer, V2 bij Nigtevecht, V3 bij Overmeer, V4 bij Breukelen (gemeente Stichtse Vecht), V5 bij Oud Zuilen (gemeente Stichtse Vecht) en V6 in Utrecht.

De hoogste waterconcentraties aan PAK's, PCB's en organochloor bestrijdingsmiddelen (OCB's) werden gevonden bij locaties V5 en V6, dicht bij de stad Utrecht. De waterconcentraties op de noordelijke locaties waren duidelijk lager. De OCB-gehalten werden gedomineerd door hexachloorcyclohexanen (HCH's), vooral lindaan (g-HCH). Ook de gehalten aan polaire pesticiden (vooral het onkruidbestrijdingsmiddel MCPP en het fungicide carbendazim) bleken het hoogst bij V5 en V6. De gehalten aan stikstof- en fosforhoudende bestrijdingsmiddelen (onder andere het ongediertebestrijdingsmiddel diazinon, het anti-muggenmiddel DEET en het insecticide chloorpyrifos) bleken het hoogst te zijn op locaties V4, V5 en V6. Ook de hoogste concentraties geneesmiddelen (onder andere de bloeddrukverlager hydrochlorthiazide, het anti-epilepticum carbamazepine en de betablokker sotalol) werden gevonden op de locaties V5 en V6. In het polaire extract van het water op locatie V6 werd de hoogste antibiotica-activiteit waargenomen. De antibiotica-activiteit was ook in de extracten van locaties V2, V4 en V5 aanwezig. Met de chemische medicijnenanalyses werden ook in de Vecht-extracten geen antibiotica aangetoond. Met de REA-assay voor estrogene activiteit werd het hoogste hormoonverstorende effect in het apolaire extract van V6 waargenomen. In de extracten van V3, V4 en V5 werd ook estrogene activiteit waargenomen. Die lag voor alle locaties onder de waarde volgens de voorlopige RIZA-richtlijn voor oppervlaktewater van 1 ng EEQ/L.

Vrijwel zonder uitzondering werden de hoogste concentraties aan stoffen en effecten gevonden op de locaties dichtbij

Utrecht (V6 en V5); ook is er een afnemende gradiënt naar het noorden van de Vecht. Veel van de aangetroffen stoffen kunnen via het rwzi-effluent of riooloverstorten in het water komen (medicijnen, estrogenen, antibiotica), danwel via verhard oppervlak met regenwater uitspoelen (bestrijdingsmiddelen). De concentraties van PAK's, OCB's en polaire pesticiden liggen vaak boven de streefwaarden. Over enkele jaren wordt dit onderzoek herhaald om de sanerings-efficiëntie te bepalen.

### Maarsseveense plassen

In zijnsloot van de Kleine Maarsseveense plassen zijn passieve bemonsteraars uitgehangen. De berekende waterconcentraties op dit punt waren in het algemeen laag of niet aantoonbaar. De OCB's werden, zoals op de meeste locaties, gedomineerd door hexachloorcyclohexanen. Van de polaire pesticiden werden alleen lage concentraties van het onkruidbestrijdingsmiddel MCPP, het herbicide MCPA en het fungicide carbendazim aangetoond. Van de stikstof- en fosforhoudende bestrijdingsmiddelen kon alleen het anti-muggenmiddel DEET worden aangetoond. Ook de concentraties van de vier aangetroffen geneesmiddelen waren zeer laag. In het polaire extract werd geen antibiotica-activiteit waargenomen. Met de REA-assay voor estrogene activiteit werd een licht hormoonverstorende effect in het apolaire extract waargenomen. Deze estrogene activiteit lag ver onder de waarde volgens de voorlopige RIZA-richtlijn voor oppervlaktewater van 1 ng EEQ/L.

Het water uit de kleine Maarsseveense plassen kan via grondwaterstroming in de Bethunepolder terecht komen, waar het innamepunt voor drinkwater van Waternet voor de zuivering Weesperkarspel ligt. Alle berekende waterconcentraties van organische stoffen liggen onder de zogeheten *Threshold of Toxicological Concern* van 100 ng/L. Daarom lijkt dit water uitstekend geschikt voor de productie van drinkwater.

### Bioaccumulatie in mosselen

De in het water aanwezige microverontreinigingen kunnen aanleiding geven tot ophoping in de weefsels van waterorganismen. Op basis van de met siliconenrubber concentraties berekende waterconcentraties wordt ingeschat dat PAK's en PCB's, vooral op de Vechtlocaties V4, V5 en V6 en het rwzi-effluent A3, kunnen leiden tot verhoogde concentraties in waterorganismen. De virtuele bioaccumulatie van PAK's in mosselen kan worden berekend door de met data van de passieve monsternamenmethodes bepaalde waterconcentraties te vermenigvuldigen met de bioaccumulatiefactoren die werden bepaald door Smedes<sup>5)</sup>. De berekende gehalten in mosselen komen zeer goed overeen met de gehalten die in 1993 door RIVO zijn gemeten in driehoeksmosselen uit dezelfde Vechtlocaties met passieve bemonstering (afbeelding 5). Op de locaties V1-4 waren de gehalten vrijwel hetzelfde, terwijl op de meest vervuilde locaties dicht bij Utrecht (V5-6) de PAK-ophoping is toegenomen in vergelijking met 1993.

### Conclusies en aanbevelingen

In de extracten van de passieve monsternamenmethoden kon een veelheid aan organische stoffen en biologische effecten worden aangetoond, terwijl de blanco extracten redelijk schoon waren (met uitzondering van een ftalaat (DEHP)). De berekende waterconcentraties liggen in het 0,01-1.000 ng/l-gebied. Een bijkomend voordeel van bemonstering met passieve methoden is dat veel lagere concentraties (<1 ng/l) kunnen worden bepaald dan in steekmonsters. De berekende bioaccumulatie in mosselen uit de Vecht komt zeer goed overeen met gehalten die in 1993 werden gemeten in gekooide mosselen op dezelfde locaties. Passieve bemonstering is dus een effectieve techniek om accumulatie van milieuverontreinigingen uit water vast te stellen, als alternatief voor proeven met levende dieren. De goede overeenkomst tussen de gemeten en de met passieve bemonstering berekende bioaccumulatie is tevens een indicatie voor de betrouwbaarheid van de berekende waterconcentraties. Extracties van siliconenrubbers en POCIS zijn afgelopen jaar verder geoptimaliseerd bij Waterproef. Omdat het voor de waterbeheerders ook interessant lijkt om zware metalen en nutriënten op een tijdgeïntegreerde manier te bemonsteren, worden nu ook proeven verricht met passieve bemonsteraars die geschikt zijn om deze stoffen op te hopen.

### LITERATUUR

- 1) Vrana B, E. Vermeirssen, I. Allen, J. Kohoutek, K. Kennedy, G. Millsen R. Greenwood (2009). Passive sampling of emerging pollutants in the aquatic environment: state of the art and perspectives. Position paper. Norman Association rapport W604002510.
- 2) Smedes F. (2010). Passive sampling en biomonitoring. Deltares. Rapport 1202337-004-BGS-001.
- 3) Smedes F., D. Bakker en J. de Weert (2010). Het gebruik van passieve sampling in KRW-monitoring. De mogelijkheden van siliconenrubber als passieve sampler. Deltares. Rapport 1202337-004-BGS-027.
- 4) Van der Oost R. en M. Nguyen (2011). Passive sampling 2010: onderzoek naar de waterkwaliteit in het Waternet beheersgebied met passieve bemonstering. Waternet. Rapport 11.035464.
- 5) Smedes F. (2007). Monitoring of chlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons by passive sampling in concert with deployed mussels. In 'Comprehensive analytical chemistry' van R. Greenwood, G. Mills en B. Vrana, jaargang 48, pag. 407-448. Elsevier.