

Nederlands Instituut voor Visserijonderzoek (RIVO) BV

Postbus 68
1970 AB IJmuiden
Tel.: 0255 564646
Fax.: 0255 564644
Internet:postkamer@rivo.dlo.nl

Postbus 77
4400 AB Yerseke
Tel.: 0113 572781
Fax.: 0113 573477

RIVO Rapport

Nummer: C053/03

Bepaling van potentiële bioaccumuleerbare stoffen met GC-FID/MS en screening van organische verbindingen in effluenten

Pim Leonards, Alwin Kruijt, Paul Wezenbeek

Opdrachtgever: RIZA
Postbus 17
8200 AA Lelystad

Contactpersoon: dr.E. Roex en dr. A. Gerritsen

Project nummer: 344 1228005

Contract nummer: 03.068

Akkoord: dr. J. de Boer
Afdelingshoofd Milieu en Voedselveiligheid

Handtekening: _____

Datum: 30 oktober 2003

Aantal exemplaren: 10
Aantal pagina's: 15
Aantal tabellen: 4
Aantal figuren: 2
Aantal bijlagen: 2

In verband met de
verzelfstandiging van de
Stichting DLO, waartoe tevens
RIVO behoort, maken wij sinds 1
juni 1999 geen deel meer uit van
het Ministerie van Landbouw,
Natuurbeheer en Visserij. Wij zijn
geregistreerd in het
Handelsregister Amsterdam
nr. 34135929
BTW nr. NL 808932184B09.

De Directie van het RIVO is niet aansprakelijk voor gevolgschade, alsmede voor schade welke voortvloeit uit toepassingen van de resultaten van werkzaamheden of andere gegevens verkregen van het RIVO; opdrachtgever vrijwaart het RIVO van aanspraken van derden in verband met deze toepassing.

Dit rapport is vervaardigd op verzoek van de opdrachtgever hierboven aangegeven en is zijn eigendom. Niets van dit rapport mag weergegeven en/of gepubliceerd worden, gefotokopieerd of op enige andere manier zonder schriftelijke toestemming van de opdrachtgever.

Inhoudsopgave:

Inhoudsopgave:	2
Samenvatting	3
1. Inleiding.....	4
2. Doelstelling.....	4
3. Materialen en methoden.....	4
3.1 PBS concentratie	5
3.2 Screening en identificatieprocedure	6
4. Resultaten en discussie	7
4.1 Vergelijking FID vs. MS	7
4.2 PBS concentraties	8
4.3. Screening	10
6. Aanbevelingen	14
7. Referenties.....	15

Bijlagen: 2

Samenvatting

Onderzoek werd uitgevoerd naar de bepaling van potentieel bioaccumuleerbare verbindingen (PBS) in effluenten die afkomstig waren van bedrijven uit Engeland, Ierland, Portugal, België en Nederland. Hierbij werd gebruik gemaakt van SPME-extractie gecombineerd met een GC-FID/MS detectie. Kwantificering met FID was betrouwbaarder (V.C. 7-41%) dan met MS (V.C. 15-130%) wat veroorzaakt werd door de stabielere basislijn van het FID-chromatogram. De aangetroffen PBS gehalten varieerden tussen de 1,2 en 21 mM voor GC-FID en liggen lager dan de acute narcotische toxiciteitswaarden voor watervlo, alg en vis. Een aantal effluenten bevatten echter gehalten die mogelijk chronische narcotische toxiciteit kunnen veroorzaken.

Naast het PBS onderzoek werd een screening naar de mogelijke identiteit van onbekende organische verbindingen in de effluenten uitgevoerd. De monsters werden geëxtraheerd met vloeistof-vloeistof extractie en gemeten met GC-MS in de electron impact mode. Mogelijke kandidaten voor onbekende pieken werden geïdentificeerd met behulp van het piek-deconvolutie programma AMDIS en de NIST98 massaspectra bibliotheek. Uit de lijst van kandidaten werden de meest betrouwbare verbindingen geselecteerd en gerapporteerd. De schatting van het totaal aantal aanwezige verbindingen varieerde van 70 tot 525 per monster. Het totaal aantal geïdentificeerde verbindingen varieerde van 7 tot 76 per monster.

1. Inleiding

In het kader van een OSPAR demonstratieprogramma wordt aandacht besteed aan de parameters Toxiciteit (T), Bioaccumulatie (B) en Persistentie (P) voor Whole Effluent Assessment (WEA). Voor bioaccumulatie is nog geen standaardprocedure voorhanden en heeft Nederland (RIZA) aangeboden alle effluentmonsters afkomstig uit Portugal, Ierland, Zweden, Engeland, Duitsland, België en Nederland door te meten op potentieel bioaccumulerende stoffen (PBS) met behulp van het SPME-protocol dat opgesteld is door het RIZA (de Maagd, 2000). Enkele effluentmonsters hadden een afbreekbaarheidsstap (persistentie) ondergaan. Na deze afbreekbaarheidsstap werden de effluenten doorgemeten op toxiciteit en bioaccumulatie. In het onderhavige onderzoek werd het PBS gehalte voor effluenten die afkomstig waren uit Engeland, Ierland, Portugal, België en Nederland bepaald, de overige monsters werden door het RIZA geanalyseerd. Het PBS gehalte werd met behulp van het SPME-protocol en GC-FID/MS geanalyseerd, waarbij in het protocol de GC-oventemperatuur en detectie werden aangepast om meer informatie te krijgen over de identiteit van stoffen in het chromatogram. Elk monster werd in triplo gemeten. Daarnaast werd een screening naar de aanwezigheid van organische verbindingen in dezelfde effluentmonsters met behulp van GC-MS uitgevoerd.

2. Doelstelling

Doel van het onderzoek is de bepaling van de PBS concentratie en de screening van de aanwezigheid van organische verbindingen in watermonsters.

3. Materialen en methoden

OSPAR monsters werden verdeeld tussen het RIZA en RIVO, waarbij beide instituten in het bezit waren van de monsters uit Ierland om een vergelijkende studie te kunnen uitvoeren. Het RIZA verzorgde de verzending van de monsters die bevroren werden aangeleverd in kunststof flessen, uitgezonderd het Nederlandse monster (GEP Effluent T-28) dat was opgeslagen in een glazen fles. Individuele monsters waren vaak verdeeld over meerdere potten die na ontdooien werden samengevoegd. Hierbij werden de afzonderlijke monsters van Ierland met codes 1, 2 en 3, in gelijke hoeveelheden, door een misverstand samengevoegd tot één monster wat in het onderhavige rapport aangeduid zal worden met "IRL gem".

Vervolgens werd elk monster verdeeld voor SPME extractie en GC-MS screening. Voor een tweetal monsters (UK X1130 25% en GEP Effl. T-28) was niet genoeg materiaal aanwezig om een SPME extractie in triplo en een GC-MS screening uit te voeren. Na overleg met het RIZA is besloten om voor deze monsters minder SPME extracties uit te voeren. Monsters werden geconserveerd door toevoeging van 1 ml zilvernitraat (1 mg/ml) per liter water en opgeslagen bij 4°C.

3.1 PBS concentratie

Extracties werden uitgevoerd volgens het SPME-protocol (de Maagd, 2000). Het protocol werd op verzoek van het RIZA op twee punten, i) temperatuur programma GC-oven en ii) detectiemethode aangepast. Aanpassing van het protocol had als doel om na te gaan of de SPME methode tevens gebruikt kan worden om onbekende stoffen te identificeren met massaspectrometrie (MS). De metingen werden daarom uitgevoerd met GC gekoppeld aan zowel een FID als een MS in plaats van alleen een FID. Hiervoor werd de kolom na injectie gesplitst met behulp van een zogenaamde two-hole ferule. Voor identificatie van de stoffen was het noodzakelijk om het GC-temperatuurprogramma aan te passen (minder snelle opwarming van GC-oven) om de pieken in het chromatogram beter van elkaar te scheiden. In het huidige SPME protocol wordt juist een zo snel mogelijke temperatuurstijging uitgevoerd. De monsters werden bij het RIZA ook geanalyseerd met een GC-FID/MS systeem. De volgende GC, FID, MS en SPME parameters werden gebruikt:

GC

Injectietemperatuur: 50°C

Temperatuurprogramma: 50°C, 2 min, gevolgd door 11°C/min naar 300°C

GC kolom: DB-1 (J&W) ID 0.25 mm en filmdikte 0.25 µm, 12 m naar FID en 10 m naar MSD

Splittijd: split gesloten gedurende gehele run

Liner: SPME liner voor SPME metingen en normale GC liner voor injectie standaard

Injectietemperatuur: 250°C

Injectievolume standaard: 1 µl

MS

Mode: EI

Scan range: m/z

Transfer line: 300°C

Brontemperatuur: 230°C

FID

Heater: 300°C

Flow N₂: 23 ml/min

Flow lucht: 400 ml/min

Flow H₂: 30 ml/min*SPME*

Type: PDMS, 100 µm

Injectietemperatuur: 250°C

Injectietijd: gedurende gehele runtijd

3.2 Screening en identificatieprocedure

Effluenten (n=11) werden door het RIZA aangeleverd. Circa 50 tot 500 ml van elk monster werd met dichloormethaan (DCM) driemaal geëxtraheerd (50, 20 en 20 ml). De extracten werden vervolgens gedroogd met natriumsulfaat en een interne standaard werd toegevoegd (CB-112). Het DCM-extract werd ingedampt tot circa 200 µl en gemeten met GC-MS onder full scan condities (m/z 45-800) in de EI mode. Eén µl van het extract werd pulsed splitless geïnjecteerd bij 250°C. De GC-oven had een begintemperatuur van 40°C voor 2 minuten, gevolgd door een temperatuurstijging van 10°C/min naar 140°C voor 5 minuten, vervolgens met 5°C/min naar 250°C met een hold time van 5 minuten, gevolgd door een temperatuurstijging van 10°C/min naar 300°C voor 40 minuten. Als GC-kolom werd gebruik gemaakt van een CP-Sil 8 capillaire kolom (50 m x 0.21 mm ID x 0.2 mm filmdikte) met helium als dragersgas.

Naast de effluenten werd als blanco monster 200 ml DCM opgewerkt volgens bovenstaande methode om na te gaan welke verbindingen afkomstig waren uit het oplosmiddel.

Mogelijke kandidaten voor onbekende verbindingen aanwezig in de chromatogrammen werden achterhaald door eerst het piek-deconvolutie programma AMDIS te gebruiken en vervolgens de massaspectra van de onbekende verbindingen te vergelijken met de NIST98 massaspectra-bibliotheek. Alle geïdentificeerde verbindingen werden overgebracht naar het spreadsheet programma Excel. De verbindingen met een reverse fit waarde kleiner dan 80% werden uit de spreadsheet verwijderd wegens het feit dat te veel verbindingen verkeerd waren geïdentificeerd en daardoor een handmatig controleren te tijdrovend zou worden. Van de overblijven verbindingen werden alleen de stoffen vanaf 8 minuten in het chromatogram en met reverse-fit

waarde tussen de 100% en 80% handmatig op de volgende wijze geëvalueerd:

- ?? Reverse fit waarde > 95%, alle verbindingen werden bekeken
- ?? Reverse fit waarde 80% t/m 95%, alleen verbindingen met een piekoppervlak van >50000 werden geëvalueerd; een piekoppervlakte groter dan 50000 komt overeen met een signaal dat enkele malen boven de ruis uitkomt.

Verbindingen voor de 8 minuten in de chromatogrammen van de monsters waren in veel gevallen ook aanwezig in het blanco monster (DCM). Deze verbindingen en alle overige verbindingen die in de blanco voorkwamen met een piekoppervlakte kleiner dan vijf maal het blanco signaal werden niet opgenomen in de geselecteerd kandidatenlijst.

Kwantificering van de onbekende verbindingen vond plaats door de respons (TIC of specifieke m/z) van de onbekende verbindingen te vergelijken met de TIC respons van 2,4,5-trichloortolueen en werden gecorrigeerd voor de interne standaard. De berekende gehalten geven een indicatie van het werkelijke gehalten en kunnen gemakkelijk een factor 2 hoger dan wel een factor 2 lager zijn.

4. Resultaten en discussie

4.1 Vergelijking FID vs. MS

In bijlage 1 worden de FID en total ion chromatogrammen (TIC) van elk monster weergegeven. De retentietijden van verbindingen in het FID chromatogram zijn circa 1 minuut eerder dan in het MS chromatogram. Het verschil zou kunnen worden teruggebracht door de GC kolomlengten aan te passen, maar dit is niet strikt noodzakelijk. Piekpatronen voor beide detectoren zijn voor de meeste monsters vergelijkbaar. Voor enkele afzonderlijke pieken in het chromatogram blijkt er een verschil in respons te zijn tussen FID en MS. Verder is opvallend dat de basislijn aan het eind van het MS-chromatogram een sterke stijging vertoont dan voor het FID-chromatogram. Deze bevinding komt overeen met de resultaten uit een eerdere studie (Leonards, 2001). Het probleem van de stijgende basislijn met toenemende retentietijd wordt veroorzaakt door kolombleeding tijdens de stijging van de GC-oventemperatuur die beter zichtbaar is met MS dan met FID. Een stijgende basislijn is vooral een probleem bij integratie van het chromatogram. Correctie van de basislijn voor het MS-chromatogram, oftewel het volgen van de basislijn, is noodzakelijk en daarom veel moeilijker uit te voeren dan bij het FID-chromatogram. Een overschatting van de totale piekoppervlakte voor MS kan een mogelijk gevolg zijn van de moeilijk te reconstrueren basislijn.

4.2 PBS concentraties

PBS concentraties uitgedrukt als SPME fiber gehalten (Cfiber) van de effluenten werden berekend met behulp van twee standaarden (2,4,5-trichloortolueen en 2,3-dimethylnaftaleen) voor zowel de FID en MS metingen. In tabel 1 worden de gemiddelden, standaard deviaties en variatie coëfficiënten weergegeven. De individuele gehalten zijn weergegeven in bijlage 2. Cfiber gehalten geanalyseerd met FID vertonen een kleinere variatie coëfficiënt (7-41%) dan met MS (15-130%). Een deel van de variatie kan verklaard worden met het eerder genoemde probleem van de oplopende basislijn bij MS.

De aangetroffen Cfiber gehalten in de effluenten varieerden van 1,2 tot 21 mM voor de FID bij kwantificering met 2,3-dimethylnaftaleen (Tabel 1). 2,3-dimethylnaftaleen werd in een eerdere studie geselecteerd omdat deze verbinding een gemiddelde molaire respons bleek te bezitten (Leonards, 2001). Cfiber gehalten voor de FID zijn bij kwantificering met 2,4,5-trichloortolueen hoger omdat deze verbinding een lagere FID respons heeft dan 2,3-dimethylnaftaleen.

De aangetroffen Cfiber gehalten met MS (0,04 tot 46mM) waren voor sommige monsters hoger en voor sommige monsters lager dan de gehalten die werden gevonden met FID bij gebruik van 2,3-dimethylnaftaleen. Het verschil in Cfiber gehalten tussen MS en FID wordt groter indien 2,4,5-trichloortolueen als externe standaard wordt gebruikt. Dit heeft te maken met het feit dat de responsen voor deze twee verbindingen tussen FID en MS verschillend zijn. Aanbevolen wordt om voor de kwantificering voor zowel MS als FID 2,3-dimethylnaftaleen te gebruiken.

De aanwezigheid van potentieel bioaccumuleerbare verbindingen in het effluentmonster UK X1130 (Cfiber 16 mM) was significant verminderd (factor 13) na de afbreekbaarheidsstap; X1130 25%, Cfiber 1.2 mM. Het UK X1122 monster heeft ook een afbreekbaarheidsstap ondergaan maar hier was een kleinere afname in de PBS concentratie waarneembaar; voor afbraak 4,4 en na afbraak 1,8 en UK X1122 1%.

De aangetroffen Cfiber gehalten kunnen worden vergeleken met acute narcotische waarden voor de watervlo (77mM), alg (57mM) en vis (42mM) (Parkerton et al., 2001), zie Tabel 2. Geen van de onderzochte effluenten lijkt boven de kritische grens voor narcotische toxiciteit van de meest gevoelige soort de watervlo te komen. Uitgaande van de geschatte ratio tussen acute en chronische toxiciteit (ACR) van 1/5 (di Torro et al., 2000), blijken de effluenten UK X1130, P-1 textile, BE-1, BE-2 en BE-3 boven de chronische narcotische toxiciteitswaarden voor zowel de vis, alg als watervlo te liggen. Het is daarom niet uitgesloten dat deze effluenten op lange termijn narcotische effecten kunnen veroorzaken.

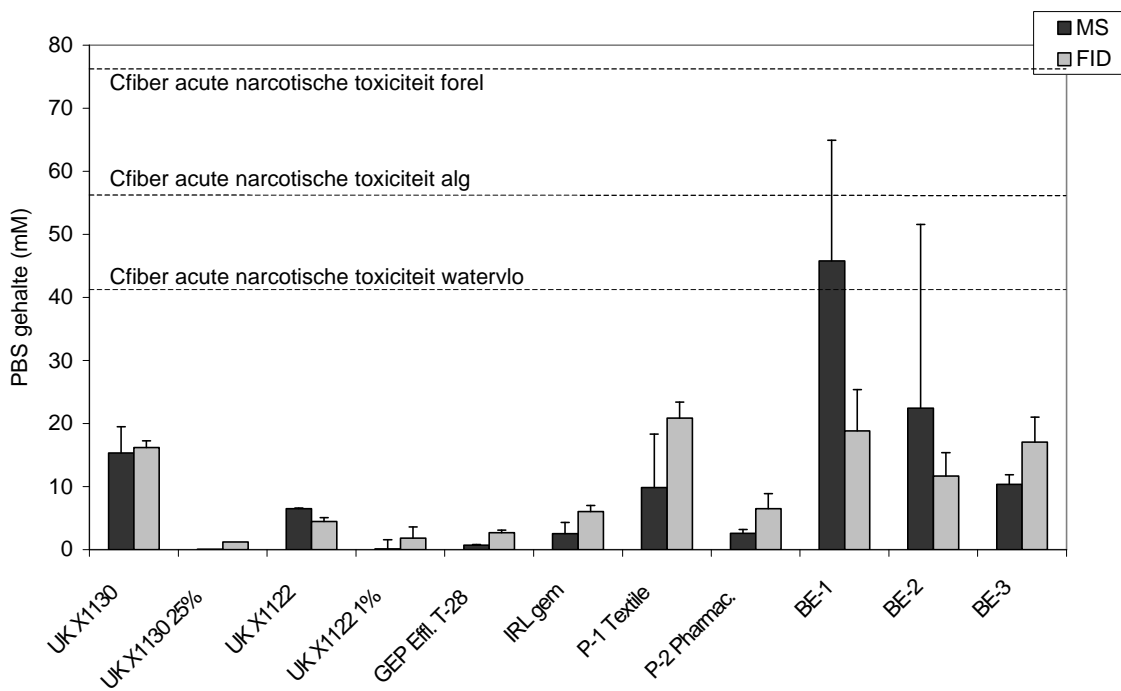
Tabel 1: Cfiber (mM) gehalten van de effluenten geanalyseerd met FID en MS. Weergegeven zijn de gemiddelde gehalten, standaard deviaties en variatie coëfficiënten. Kwantificering vond plaats met 2,3-dimethylnaftaleen of 2,4,5-trichlorotolueen.

Kwantificering met 2,3-dimethylnaftaleen

RIVO LIMS nr.	RIZA codes	Land	FID			MS		
			gemiddelde	SD	V.C. (%)	gemiddelde	SD	V.C. (%)
2003/1230	UK X1130	Engeland	16	1.1	7	15	4.2	27
2003/1231	UK X1130 25%	Engeland	1.2			0.04		
2003/1233	UK X1122	Engeland	4.4	1.8	41	6.5	1.5	23
2003/1232	UK X1122 1%	Engeland	1.8	0.6	35	0.1	0.1	51
2003/1234	GEP Effl. T-28	Nederland	2.7	0.4	16	0.7	0.1	18
2003/1235	IRL gem	Ierland	6.0	0.9	16	2.5	1.8	71
2003/1236	P-1 Textile	Portugal	21	2.5	12	10	8.4	86
2003/1237	P-2 Pharmac.	Portugal	6.5	2.4	36	3	0.6	23
2003/1238	BE-1	Belgie	19	6.5	35	46	19.2	42
2003/1239	BE-2	Belgie	12	3.7	32	22	29.1	130
2003/1240	BE-3	Belgie	17	3.9	23	10	1.5	15

Kwantificering met 2,4,5-trichlorotolueen

RIVO LIMS nr.	RIZA codes	Land	FID			MS		
			gemiddelde	SD	V.C. (%)	gemiddelde	SD	V.C. (%)
2003/1230	UK X1130	Engeland	24	1.6	7	8.1	2.2	27
2003/1231	UK X1130 25%	Engeland	1.9			0.04		
2003/1233	UK X1122	Engeland	6.7	2.7	41	4.7	1.1	23
2003/1232	UK X1122 1%	Engeland	2.8	1.0	37	0.1	0.1	51
2003/1234	GEP Effl. T-28	Nederland	4.2	0.7	16	0.7	0.1	18
2003/1235	IRL gem.	Ierland	9.1	1.4	16	1.8	1.3	71
2003/1236	P-1 Textile	Portugal	31	3.2	10	5.4	4.1	76
2003/1237	P-2 Pharmac.	Portugal	9.5	3.5	36	1	0.3	23
2003/1238	BE-1	Belgie	28	9.2	33	30	15.0	50
2003/1239	BE-2	Belgie	17	5.7	33	12	15.1	126
2003/1240	BE-3	Belgie	26	5.9	23	7.5	1.1	15



Figuur 1: Gemiddelde Cfiber gehalten (mM) in effluenten geanalyseerd met FID of MS. Tevens zijn de standaard deviaties weergegeven.

Tabel 2: Kritische waarden (acute en chronische) voor Cfiber van forel, alg en watervlo.

Chronische narcotische toxiciteit werd geschat aan de hand van de acute/chronisch ratio (ACR) van 1/5 (Di Toro et al., 2000*).

Eindpunt	Critical Cfiber (mM)	Referentie
Acute narcotische toxiciteit forel	77	Parkerton et al., 2001
Acute narcotische toxiciteit alg	57	Parkerton et al., 2001
Acute narcotische toxiciteit watervlo	42	Parkerton et al., 2001
Chronische narcotische toxiciteit forel	15	Estimated based on ACR of 1/5*
Chronische narcotische toxiciteit alg	11	Estimated based on ACR of 1/5*
Chronische narcotische toxiciteit watervlo	8	Estimated based on ACR of 1/5*

4.3. Screening

De geselecteerde/geëvalueerde kandidaat verbindingen voor de onbekende pieken in de GC-MS chromatogrammen van het screeningsonderzoek worden weergegeven in de Excel-sheet "Selectie_final", zie bijgevoegde CD-rom. Deze spreadsheet bevat de meest betrouwbare gegevens. Elk monster heeft een eigen werkblad dat aangegeven is met een RIZA monster code. In Tabel 3 worden de parameters weergegeven die zijn opgenomen in de spreadsheets.

Tabel 3: Parameters opgenomen in screeningstabel.

Afkorting	Volledige naam
CAS	CAS nummer
Name	Chemische naam van verbinding
Conc. µg/l	Ruwe schatting van concentratie in water (µg/l)
R.T.	Retentietijd (min)
Tot. Signal	Totaal geëxtraheerd signaal van verbindingen
Reverse	Reverse fit waarde
Weighted	Fit waarde waarbij een wegen en schaling is gebruikt
Model	Belangrijkste ionen (m/z) van verbinding
Width	Peak width
Purity	Purity van de piek
Scan	Scan nummer
S/N (total)	Signaal/ruis verhouding

Om een uitspraak te kunnen doen over hoeveel verbindingen geïdentificeerd konden worden en hoeveel piekoppervlakte deze verbindingen voor hun rekening nemen ten opzichte van het totale aantal aanwezige verbindingen werden

- i) het aantal geïdentificeerde verbindingen geteld,
- ii) het totaal aantal aanwezige verbindingen geteld,
- iii) de piekoppervlakte van de geïdentificeerde verbindingen berekend en
- iv) het totale piekoppervlakte van het chromatogram berekend.

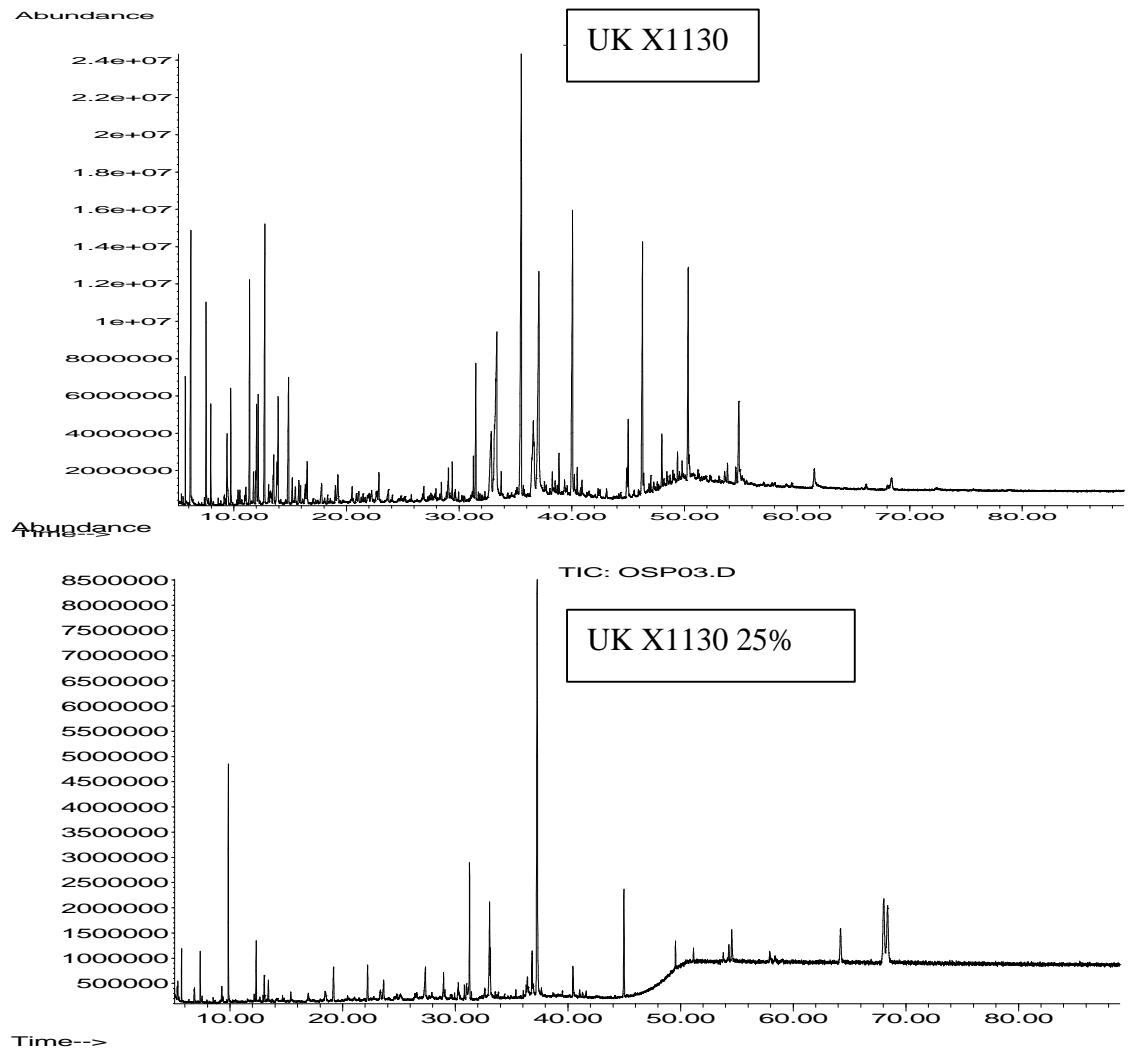
In Tabel 4 wordt een overzicht van de screeningsresultaten weergegeven. Voor de monsters (UK X1130 en UK X1122) die een afbreekbaarheidstap hadden ondergaan (UK X1130 25% en UK X1122 1%) werd een duidelijke afname van het totaal aantal aanwezige verbindingen in het chromatogram en het totaal aantal geïdentificeerde verbindingen waargenomen. Als illustratie wordt in figuur 2 het UK X1130 en UK X1130 25% TIC-chromatogram weergegeven.

Aan de hand van een schatting van het totaal aantal verbindingen in het chromatogram en het aantal verbindingen dat geïdentificeerd werd kon een schatting worden gemaakt van het percentage van de verbindingen dat geïdentificeerd werd. Het percentage varieerde tussen de 6 en 18 %. Het percentage van het totale piekoppervlak dat kon worden verklaard aan de hand van de geïdentificeerde verbindingen lag tussen de 9 tot 67%. Voor een tweetal monsters (UK X1130 25% en BE-2) kon een groot deel van het piekoppervlak worden toegekend aan geïdentificeerde verbindingen.

Tabel 4: Overzicht van de screeningsresultaten van de OSPAR monsters. Weergegeven is een schatting van het totaal aantal aanwezige verbindingen in het chromatogram, het totaal aantal geïdentificeerde verbindingen, het percentage verbindingen dat geïdentificeerd werd en het percentage van het piekoppervlak dat verklaard werd.

RIVO LIMS nr.	RIZA codes	Land	Schatting totaal aantal aanwezige verbindingen	Totaal aantal geïdentificeerde verbindingen	% geïdentificeerde verbindingen t.o.v. totaal aantal verbindingen	% piekoppervlak verklaard
2003/1230	UK X1130	Engeland	350	62	18	42
2003/1231	UK X1130 25%	Engeland	100	17	17	67
2003/1233	UK X1122	Engeland	70	37	11	15
2003/1232	UK X1122 1%	Engeland	350	7	10	4
2003/1234	GEP Effl. T-28	Nederland	200	14	7	18
2003/1235	IRL gem.	Ierland	400	24	6	9
2003/1236	P-1 Textile	Portugal	525	48	9	9
2003/1237	P-2 Pharmac.	Portugal	100	10	10	25
2003/1238	BE-1	Belgie	300	36	12	19
2003/1239	BE-2	Belgie	425	76	18	62
2003/1240	BE-3	Belgie	325	35	11	12

Figuur 2: GC-MS TIC-chromatogram van monster UK X1130 en UK X1130 25%.



5. Conclusies

De volgende conclusies worden getrokken:

- ?? FID detectie heeft minder last heeft van een stijgende basislijn in het chromatogram dan MS waardoor integratie gemakkelijker uitvoerbaar is.
- ?? Het aangepaste temperatuur programma maakt het mogelijk om stoffen makkelijker te identificeren. Het nadeel is dat verbindingen die in lage concentraties voorkomen niet meer worden meegenomen in het Cfiber gehalten.
- ?? De gecombineerde GC-FID/MS detectie methode heeft als nadeel dat de detectielimiet verhoogd wordt wat een probleem kan opleveren voor gehalten die op achtergrond-niveau liggen.
- ?? Kwantificering met FID is betrouwbaarder (V.C. 7-41%) dan met MS (V.C. 15-130%).
- ?? Het gebruik van 2,3-dimethyllnaftaleen als externe standaard geeft minder variatie in Cfiber gehalten tussen FID en MS dan bij gebruik van 2,4,5-trichloortolueen.
- ?? De aangetroffen Cfiber gehalten liggen lager dan de acute narcotische toxiciteitswaarden. Een aantal effluënten bevatten echter gehalten die mogelijk chronische narcotische toxiciteit kunnen veroorzaken.
- ?? Een groot aantal kandidaten voor onbekende stoffen kon worden gevonden.

6. Aanbevelingen

- ?? Indien de SPME methode ingezet moet worden om de PBS concentratie te bepalen is het oude protocol waarin GC-FID en een snel temperatuurprogramma wordt gebruikt de meest betrouwbare methode. Bij concentraties die hoger zijn dan kritische effectwaarden is een aanvullende enkelvoudige meting met GC-MS waarbij een langzamer temperatuurprogramma wordt gebruikt te overwegen.

7. Referenties

- Di Toro, D.M., McGrath, J., and Hansen, D. 2000. Technical Basis for Narcotic Chemicals and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Criteria. I. Water and Tissue. *Environmental Toxic. Chem.* 19, 1951-1970.
- Maagd, de G.J. 2000. Protocol analyse oppervlaktewater met PDMS fiber – solid phase micro extraction. RIZA.
- Leonards, P.E.G. 2001. Aanpassing van een SPME protocol voor de bepaling van potentieel bioaccumuleerbare verbindingen in effluentwater. RIVO rapport n. C067/01.
- Parkerton, T., D. Letinske, Febbi, C.Dzamba, M. Connely, D. Winkleman, D. Peterson. 2001. Biomimetic extraction as a cost-effective analytical tool for determining the aquatic toxicity hazard of complex petroleum products. Poster. Proceedings SETAC, Madrid, Spain, May 7-10.
- Verbruggen, E.M.J., Vaes W.H.J., Parkerton, T.F., Hermens, L.M. 2000. Polyacrylate coated SPME fibers as a tool to simulate body residues and target concentrations of complex organic mixtures for estimation of baseline toxicity. *Environ. Sci. Tech.*, 34, 324-331.
- Leonards, P.E.G. en E. van Barneveld. Methodeontwikkeling en praktijkonderzoek van een SPME-procedure voor de bepaling van Potentieel Bioaccumulerende Stoffen (PBS) in effluenten. RIVO rapport C054/02.

Bijlage 1: FID en MS chromatogrammen van de OSPAR effluenten.

Bijlage 2: Individuele Cfiber gehalten (mM). Kwantificering werd uitgevoerd met twee externe standaarden: 2,3-dimethylnaftaleen en 2,4,5-trichlorotolueen.

RIVO LIMS nr. 2003/	RIZA codes	Land	MS			FID		
			#1	#2	#3	#1	#2	#3
1230	UK X1130	Engeland	20.1	13.0	12.8	15.7	15.4	17.4
1231	UK X1130 25%	Engeland	0.04			1.2		
1232	UK X1122 1%	Engeland	0.2	0.1		2.5	1.5	1.4
1233	UK X1122	Engeland	7.7	4.9	7.0	3.7	3.1	6.5
1234	GEP Effl. T-28	Nederland	0.7	0.6		2.4	3.0	
1235	IRL gem.	Ierland	1.9	1.1	4.5	7.1	5.4	5.6
1236	P-1 Textile	Portugal	1.2	10.3	18.1	18.6	20.3	23.6
1237	P-2 Pharmac.	Portugal	3.3	2.1	2.5	5.3	9.2	5.0
1238	BE-1	Belgie	44.8	65.4	27.1	26.3	16.1	14.1
1239	BE-2	Belgie	1.2	10.4	55.7	13.8	13.9	7.4
1240	BE-3	Belgie	10.3	8.9	11.9	12.6	20.0	18.7

RIVO LIMS nr. 2003/	RIZA codes	Land	MS			FID		
			#1	#2	#3	#1	#2	#3
1230	UK X1130	Engeland	10.6	6.9	6.7	23.0	22.6	25.6
1231	UK X1130 25%	Engeland	0.04			1.9		
1232	UK X1122 1%	Engeland	0.2	0.1		3.9	2.4	2.0
1233	UK X1122	Engeland	5.6	3.5	5.0	5.7	4.7	9.8
1234	GEP Effl. T-28	Nederland	0.8	0.6		3.7	4.6	
1235	IRL gem.	Ierland	1.4	0.8	3.3	10.8	8.1	8.5
1236	P-1 Textile	Portugal	1.3	5.4	9.5	28.7	29.8	34.6
1237	P-2 Pharmac.	Portugal	1.7	1.1	1.3	7.7	13.5	7.4
1238	BE-1	Belgie	23.6	47.3	19.6	38.6	24.3	21.4
1239	BE-2	Belgie	1.3	5.5	29.3	21.2	20.4	10.9
1240	BE-3	Belgie	7.5	6.4	8.6	19.1	30.2	28.2