

Project 513.0009

Ontwerpen van (multi)residumethoden voor de opsporing en identificatie van milieucontaminanten.

Projectleider: W.A. Traag

Rapport 94.32

augustus 1994

LITERATUURSTUDIE NAAR MULTI(RESIDU)METHODES VOOR DE BEPALING VAN
DIVERSE BESTRIJDINGSMIDDELEN EN OVERIGE ORGANISCHE STOFFEN
IN GROND

W.A. Traag, J. Harmsen*, A. Boekestein en P.v.d. Spreng

afdeling: Instrumentele Analyse

*

DLO-Staring Centrum, Instituut voor Onderzoek van het Landelijk Gebied (SC-DLO)

afdeling Milieuchemie

Marijkeweg 11, 6709 PE Wageningen

Postbus 125, 6700 AC Wageningen

Telefoon 08370-74200

Telefax 08370-24812

DLO-Rijks-Kwaliteitsinstituut voor land- en tuinbouwprodukten (RIKILT-DLO)

Bornsesteeg 45, 6708 PD Wageningen

Postbus 230, 6700 AE Wageningen

Telefoon 08370-75400

Telefax 08370-17717

Copyright 1994, DLO-Rijks-Kwaliteitsinstituut voor land- en tuinbouwprodukten (RIKILT-DLO)
Overname van de inhoud is toegestaan, mits met duidelijke bronvermelding.

VERZENDLIJST

INTERN:

directeur RIKILT-DLO

directeur SC-DLO

auteur(s)

programmaleiders (2x)

public relations en secretariaat (2x)

bibliotheek RIKILT-DLO (4x)

bibliotheek SC-DLO (1x)

Leesplanken (2x)

EXTERN:

Dienst Landbouwkundig Onderzoek

Directie Wetenschap en Kennisoverdracht

Novem BV, drs. R. Wismeijer

Ministerie van VROM, drs. E.P.Th. Ruwiel

Alcontrol, drs. H. Janssens

Intron, dhr. W. Klarenaar

NNI, ir. R. Welling

RIZA, drs. P.C.M. Frintrop

Pelt en Hooykaas BV, ir. M. van Kampen

RIVM, mw. drs. G. Rood, dhr. H. Wammes

SC-DLO, drs. J. Harmsen

II

ABSTRACT

Ontwerpen van (multi)residumethoden voor de opsporing en identificatie van milieucontaminanten.

Literature research of multi(residue)methods for the determination of several pesticides and remaining organic compounds in soil (in Dutch)

Report 93.32

August 1994

State Institute for Quality Control of Agricultural Products (RIKILT-DLO)

P.O. Box 230, 6700 AE Wageningen, the Netherlands

For the determination of methods for the analysis of several pesticides and organic compounds in soil in connection with the future Construction Materials Act a limited desk study is carried out. In general for the analysis of (semi)volatile pollutants gaschromatography-mass-spectrometry (GC-MS) is considered to be the most suitable method. Therefore GC-MS is chosen as a basis for the desk study. Further the desk study is mainly focussed on extraction methods of the compounds of interest. Finally regulations concerning the levels of the particular compounds are studied.

11 pages, 42 references

Keywords: Pesticides, organic contaminants, soil, gaschromatography-mass spectrometry

INHOUD	<u>blz</u>
SAMENVATTING	1
1 INLEIDING	3
2 REGELGEVING EN NORMSTELLING	4
2.1 Interventiewaarden	4
2.3 Streefwaarden	4
2.4 Standaardbodem	5
3 ANALYSE METHODIEK	5
3.1 Extractiemethoden	6
3.2 Opzuivering	9
3.3 Analyse vluchtige componenten	9
3.4 Meting	11
4 DISCUSSIE EN CONCLUSIES	12
LITERATUUR	...

↓

SAMENVATTING

Ten behoeve van het ontwikkelen van analysemethoden voor het bepalen van een aantal bestrijdingsmiddelen en een aantal organische contaminanten in grond, in verband met het toekomstige Bouwstoffenbesluit, is een beperkte literatuurstudie uitgevoerd.

Voor de analyse van residuen van (vluchtige) milieukritische componenten wordt gaschromatografie-massaspectrometrie (GC-MS) in het algemeen beschouwd als optimale "detectie-methode". Daarom is toepassing van GC-MS bij het uitvoeren van de studie als uitgangspunt genomen.

Deze literatuurstudie heeft zich gericht op de extractie en eventuele opzuivering van de te bepalen componenten. Voor specifieke gaschromatografische-massaspectrometrische meting voor de te ontwikkelen screeningsmethode zal worden uitgegaan van de expertise aanwezig bij RIKILT-DLO.

Gezien het grote aantal stoffen welke gemeten moeten worden is het van belang om multimethoden te ontwikkelen en te valideren. Van belang voor de te ontwikkelen methoden is het niveau waarop de metingen uitgevoerd dienen te worden. In verband hiermee is regelgeving en normstelling voor zover aanwezig eveneens bestudeerd.

1 INLEIDING

Ten gevolge van onder andere industriële processen en agrarische activiteiten zijn de bodem en het grondwater op talrijke plaatsen verontreinigd met giftige stoffen. In de agrarische sector betreft dit voornamelijk pesticiden, (waaronder herbiciden) en grondontsmettingsmiddelen. Bij de industriële processen is het aantal milieubelastende stoffen qua diversiteit vele malen groter en gaat het onder andere om dioxinen, polychloorbifenylen (alsmede vervangende stoffen), polycyclische aromaten (zowel met als zonder substituenten), oplosmiddelen etc. Van deze verschillende componenten zijn een redelijk groot aantal te bepalen, onder andere volgens bestaande NEN-normen.

In het kader van het toekomstig Bouwstoffenbesluit (1) dienen een groot aantal componenten bepaald te kunnen worden in verschillende grondsoorten. Hierbij gaat het om een aantal bestrijdingsmiddelen en een aantal organische contaminanten.

Voor een beperkt aantal componenten zijn binnen de laboratoria in dit veld analysemethoden voorhanden die ontwikkeld zijn voor één of een zeer beperkt aantal component(en).

Deze methodieken zijn zowel tijdrovend als beperkt in capaciteit. Met name methoden voor zeer vluchtige componenten ontbreken nog grotendeels of zijn zeer beperkt qua matrix en qua te onderzoeken componenten.

De lijst van stoffen in het Bouwstoffenbesluit is zodanig groot dat een groot aantal methoden nodig zou zijn voor de beoordeling van grond. De grond moet kunnen worden ingedeeld in de categorieën schoon, licht verontreinigd of zwaar verontreinigd. Uit effectiviteit en economische overwegingen is er behoefte aan een zo breed mogelijke techniek waarbij met zo min mogelijk analysegangen een uitspraak gedaan kan worden over de kwaliteit van de grond. Om inzicht te krijgen in de milieubelasting in het algemeen en de specifieke besmetting van grond in het bijzonder, is het van belang een effectief meetsysteem te ontwikkelen. Gezien het grote aantal stoffen dat gemeten moet kunnen worden, is het uit efficiency-overwegingen van belang om multimethoden te ontwikkelen en te valideren. Hierbij speelt met name de interactie component-matrix, die bepaald wordt door onder meer de fysisch/chemische eigenschappen van de component in relatie tot de eigenschappen van de matrix, een belangrijke rol. Bij de validatie zal dan ook het rendement van de extractie afhankelijk van de structuur van de te bepalen componenten bestudeerd dienen te worden, niet alleen voor het feitelijk vaststellen van het rendement maar ook om te komen tot een voorspelling voor soortgelijke matrix-component combinaties.

Wanneer er geen voorinformatie is betreffende de aard en hoeveelheid van componenten is het noodzakelijk om een universeel detectiesysteem te gebruiken. Voor de analyse van residuen van (vluchtige) milieu kritische componenten is gaschromatografie-massaspectrometrie (GC-MS) algemeen aanvaard als de meest geëigende "detectie-methode". Daarom zal dit gegeven bij de uitvoering van het beperkte literatuuronderzoek als uitgangspunt gelden. Regelgeving en normstelling voor zover aanwezig zullen hierbij worden samengevat.

2 REGELGEVING EN NORMSTELLING

Bij het bodembeleid t.a.v. milieukritische stoffen worden om de eigenschappen te beschrijven die de bodem heeft voor mens, dier en plant, interventie- en streefwaarden voor deze stoffen als criterium gehanteerd. De interventiewaarde geeft hierbij aan dat bij overschrijding van de norm de eigenschappen van de desbetreffende grond ernstig gevaar voor de volksgezondheid of het milieu kan opleveren.

De streefwaarden geven het niveau aan waarbij sprake is van duurzame bodemkwaliteit.

Deze waarden moeten bereikt worden om de functionele eigenschappen die de bodem voor mens, dier en plant heeft volledig te herstellen.

2.1 Interventiewaarden

De interventiewaarden geven het verontreinigingsniveau aan waarboven sprake is van ernstige bodemverontreiniging. Deze interventiewaarden zijn gebaseerd op een door het RIVM uitgevoerde studie (2,3,4,5,6,7,8,9) naar toxicologische effecten van bodemverontreinigende stoffen. Toxicologische effecten bij de mens kunnen optreden wanneer het maximaal toelaatbare humane risiconiveau overschreden wordt. Ecotoxicologische effecten treden op wanneer 50% van de in de grond aanwezige organismen schade ondervindt.

De door het RIVM gestelde interventiewaarden (9) zijn ondermeer gebaseerd op de resultaten van de RIVM studie en het advies van de Technische Commissie Bodembescherming, waarbij zowel de humane als de ecotoxologische effecten in beschouwing zijn genomen.

Voor een aantal stoffen is geen interventiewaarde gedefinieerd. Voor de beoordeling van deze stoffen wordt een vergelijking gemaakt met verwante verbindingen (8). Voor alifatische chloorkoolwaterstoffen geldt in ieder geval een bovengrens voor de interventiewaarde in grond/sediment van 50 mg/kg droge stof. Voor individuele organochloorbestrijdingsmiddelen geldt als bovengrens in grond/sediment 5 mg/kg droge stof. Voor individuele niet chloorhoudende bestrijdingsmiddelen geldt als bovengrens in grond/sediment 10 mg/kg droge stof.

2.3 Streefwaarden

Voor een groot aantal verontreinigende stoffen zijn streefwaarden vastgesteld voor zowel bodem als water (8). De streefwaarden geven het uiteindelijk te bereiken kwaliteitsniveau voor de bodem aan. Bij de opstelling van streefwaarden is rekening gehouden met een aantal reeds van kracht zijnde

eisen, zoals normen drink- en oppervlakte-water, (ontwerp)normen Warenwet en in het verleden beschreven normen ten aanzien van nitraat en fosfaat. Ook is bij het opstellen van streefwaarden rekening gehouden met achtergrondgehalten in relatief onbelaste gebieden. Voor zover mogelijk zijn de streefwaarden bodem afgestemd op de streefwaarden oppervlaktewater.

2.4 Standaardbodem

De streef- en interventiewaarden voor microverontreinigingen zijn gegeven voor een standaardbodem met 10% organische stof en 25% lutum. Bij een afwijkend bodemtype (afwijkende lutum- en/of organische-stofgehalte) moet er een omrekening gemaakt worden met behulp van de volgende correctieformule.

Bodemtypecorrectieformule voor organische verbindingen (8):

$$I_b = I_{st} * \frac{\% \text{org.stof}}{10}$$

waarin:

I_b = interventiewaarde geldend voor de te beoordelen bodem (mg/kg)

I_{st} = interventiewaarde standaardbodem (mg/kg)

% org.stof = gemeten percentage organische stof in de bodem.

Voor bodems met gemeten organische stofgehalten in de bodem van meer dan 30% respectievelijk minder dan 2% worden gehalten van respectievelijk 30% en 2% aangehouden.

Voor toepassing van de bodemtypecorrectie bij streefwaarden wordt in de formule de interventiewaarde (I_b en I_{st}) vervangen door de streefwaarde.

3 ANALYSEMETHODIEK

In het kader van deze studie is de gangbare literatuur bestudeerd waarbij niet alle denkbare varianten in ogenschouw genomen zijn. Enerzijds vanwege de beschikbare tijd en anderzijds vanwege de in het algemeen aanwezige faciliteiten.

Bij het analyseren van grondmonsters is het isoleren van de te bepalen verbindingen de eerste stap (10,11,41,12). Bij deze stap is het doel de te bepalen component of groep van componenten op kwantitatieve wijze te onttrekken aan de matrix. De fysisch-chemische eigenschappen van enerzijds

de matrix en anderzijds de component(en) bepalen welke methode het meest geschikt is. In het kader van het uit te voeren project is een aantal stoffen geselecteerd die gemeten dienen te worden. Op grond van polariteit, kookpunt, dampspanning etc kan op voorhand al een onderverdeling gemaakt worden. Componenten vluchtiger dan naftaleen kunnen het best in de gasfase bepaald worden. Voor de overige componenten dient als eerste stap een extractie met een organisch oplosmiddel te worden uitgevoerd. Na deze extractie zal voor sommige componenten een derivatisering uitgevoerd moeten worden waarna een gaschromatografische-massaspectrometrische meting uitgevoerd kan worden. Bij het uit te voeren onderzoek zullen, naast gegevens uit de algemene literatuur, de procedures zoals vastgelegd in een aantal NEN voorschriften (13,14,15,16) voor zover mogelijk gevolgd worden. Deze NEN voorschriften sluiten in zijn algemeenheid aan bij ontwikkelingen bij de ISO. Bij de ISO (TC-190 Soil Quality) wordt nog niet gewerkt aan een screeningsmethodiek. Er is niet gekeken naar screeningsmethodieken in andere matrices dan grond, gezien het specifieke van de extractie.

3.1 Extractiemethoden

Voor de extractie van vaste monsters werd in het verleden de soxhlet-extractiemethode (SE) veelvuldig toegepast. Tijdens het proces wordt de concentratie aan de te bepalen component in het oplosmiddel steeds hoger terwijl het monster uitgelooft wordt. Het rendement van de extractie wordt bepaald door de fysisch-chemische eigenschappen van zowel de component(en) als het oplosmiddel en de mate en wijze van binding van de component(en) aan de matrix. Van groot belang is derhalve de extractietijd, hetgeen kan leiden tot een lange extractieperiode. Minimaal is 8 tot 48 uur noodzakelijk. Ook de grote hoeveelheid benodigd oplosmiddel en de daarmee gepaard gaande concentratiestap maken deze methode minder gewenst. In bepaalde gevallen wordt de soxhletmethode nog wel gebruikt. Recent uitgevoerd onderzoek in sediment met soxhlet extractie door middel van hexaan/aceton leverde een 90% recovery voor gamma-HCH, heptachloor en endosulfan (17). Daarnaast is een ringtest uitgevoerd voor de soxhlet-extractie van PCB's uit sedimenten (18). De reden voor het toch nog veelvuldige gebruik van de soxhletmethode is vooral gelegen in de geringe kosten wat betreft apparatuurinvesteringen en de grote variatiemogelijkheden in de vloeistofsystemen. Bij een afwijkende soxhletmethode gebruik makende van methyleenchloride voor de extractie van PAK's, PCDD en PCDF uit sedimenten is een recovery van meer dan 70% in deze stap behaald (19). Andere onderzoekers zijn pessimistischer over de recoveries van de soxhletextractie.

Met name bestaan er twijfels over de bereikbaarheid van de verontreiniging voor het oplosmiddel in bodem-aggregaten. Bij een soxhletextractie bepaalt alleen het oplosmiddel de bereikbaarheid. Schudden en/of mechanisch verkleinen van de grond vergroot de bereikbaarheid (42).

Een snellere methode is het continu in contact brengen van de matrix en het oplosmiddel. Door het

te analyseren monster in contact te brengen met het oplosmiddel zal in de tijd een uitloging van het monster ontstaan en afhankelijk van de oplosbaarheid van de te bepalen component(en) in het gekozen oplosmiddel zal er een bepaald rendement behaald kunnen worden. In 1975 is door Luke (12) reeds een methode beschreven waarin een aantal apolaire en een aantal polaire componenten o.a. triazines konden worden geëxtraheerd met behulp van aceton gevolgd door dichloormethaan. Deze methode is verbeterd door Luke et al. (20).

In het algemeen kan het rendement verhoogd worden of in kortere tijd bereikt worden door het contact tussen monster en oplosmiddel te intensiveren. Dit kan plaats vinden door het geheel ultrasoon te trillen of krachtig te roeren door middel van een "Warring Blendor" of een "Ultra Turrax"

Bij de extractie met aceton van zowel polaire als apolaire componenten is de vervolgstap van groot belang (12, 21). Na de acetoneextractie kan een partitie plaats vinden met een mengsel van dichloormethaan en hexaan of petroleumether. De apolaire componenten gaan relatief gemakkelijk over naar de organische fase terwijl een gedeelte van de polaire verbindingen (onder andere sommige herbiciden en fenolen) in de waterige fase achterblijft.

De verdeling kan beïnvloed worden door het water met natriumchloride te verzadigen (21).

In het algemeen wordt gestreefd naar extractiemethoden die minder arbeid vereisen, minder chemische afvalstromen veroorzaken en ook geschikt te maken zijn voor de extractie van analyten uit sterk adsorberende bodems. Micro-stoomdestillatie is een techniek die voor bovenstaand doel zeer geschikt lijkt. Stoomdestillatie is de meest gebruikte methode voor het isoleren van de vluchtige oliën uit het plantaardig materiaal (22). De stoomdestillatie verloopt als volgt: Het plantaardig materiaal wordt in water gebracht, waarna dit tot kookpunt wordt verhit. De waterdamp met hierin de vluchtige oliën, condenseert op een koeler. Aangezien de apolaire oliën niet of nauwelijks met water mengen, worden deze automatisch gescheiden van de waterlaag. Vaak wordt aan de waterlaag een zout toegevoegd, zodat het vermogen van het water om de vluchtige verbindingen op te nemen nog meer afneemt. Oliën met grote hoeveelheden zuurstofbevattende verbindingen zijn gedeeltelijk wateroplosbaar en zijn dus moeilijk van de waterlaag te scheiden. Om deze oliën toch te extraheren wordt een extra destillatiestap toegevoegd. Seidel en Lindner (23) stellen dat de gewijzigde micro stoomdestillatie (SDE) methode die zij ontwikkeld hebben, goed te gebruiken is, waarbij o.a. getest is met bodems met een relatief hoog gehalte aan organische stof hetgeen een sterk adsorptieve bodem veronderstelt.

Voor het probleem van de polaire en hoogkokende verbindingen is door Curvers et al. (24) een modificatie van het micro-SDE-apparaat ontwikkeld, waarmee beter polaire en hoogkokende componenten geëxtraheerd moeten kunnen worden. Rijks et al. (25) toonden al aan dat de beperkende factor voor efficiënte extractie van polaire en hoogkokende componenten, de gas-vloeistofverhouding is of de destillatiestap. Polaire en hoogkokende componenten bereiken nauwelijks

het extractiegedeelte van het apparaat (koeler), zodat er lange extractietijden nodig zijn om redelijke recoveries te krijgen. Een oplossing voor dit probleem is het direct introduceren van het waterige monster op de bovenkant van de koeler. Als nu een extractiemiddel tegelijkertijd wordt gedestilleerd, vindt er extractie plaats. Hierdoor wordt de beperkende destillatiestap overgeslagen, zodat polaire en hoogkokende verbindingen gemakkelijker geëxtraheerd worden. Er is slechts een kleine verandering nodig van het oorspronkelijke micro-SDE-apparaat: een glazen helix om de condensor zorgt voor een langere contacttijd van het monster met het extractiemiddel.

Als testmix is gebruik gemaakt van mono- en dimethylgesubstitueerde fenolen met kookpunten van 180°C tot 225°C. Het bleek dat bij directe introductie van monster op de koeler, de efficiëntie van de condensor met de glazen helix ongeveer 20% hoger lag dan met de normale condensor zonder de glazen helix.

Uit onderzoek door Godefroot et al. (26) is gebleken dat de micro-SDE ook geschikt is voor het bepalen van organochloorpesticiden en PCB's. Een recoverytest van een modelsysteem met een aantal pesticiden (o.a. HCH, HCB, lindaan, DDT; in de concentratie van 0,4 tot 4 ppb) gaf het volgende resultaat: Een gemiddelde recovery van 99,7% bij een onafhankelijke duplo. Het bleek dat een langere extractietijd geen hogere recovery gaf. Een recoverytest met PCB's (10 ppb Arochlor 130) gaf een gemiddelde recovery van 94,9% bij een onafhankelijke duplo. De hele procedure, inclusief SDE en analyse, kon worden uitgevoerd in minder dan 4 uur. De analyse van pesticiden m.b.v. gaschromatografie-"electron capture detectie" (GC-ECD) is mogelijk in het sub-ppb gebied. In de praktijk kon lindaan worden bepaald tot 100 ppt uit 25 ml watermonsters. Ook kunnen matrices als bodem, groenten en vis, geëxtraheerd worden met SDE.

In hun onderzoek vergelijken Seidel en Lindner (23) de SDE met superkritische fase extractie (SFE) en simultane stoomdestillatie-extractie voor een aantal organochloorpesticiden in bodems. Hierbij zijn met SDE recoveries vastgesteld van 73-98%.

De belangrijkste trend die is waar te nemen in de extractie van organische componenten uit bodems is de ontwikkeling van superkritische fase extractie (SFE). Superkritische fase extractie is een techniek die de laatste jaren steeds meer wordt toegepast waarbij een superkritisch medium wordt gebruikt. Door de lage viscositeit van een superkritisch medium, vergelijkbaar met een gas, kan het medium het monster gemakkelijk binnendringen. Door de hoge diffusie-coëfficiënt vindt er een snelle massa-overdracht plaats in superkritische media. SFE is niet alleen toepasbaar voor vaste monsters maar ook is het mogelijk om pesticiden in water met een zeer lage detectiegrens te bepalen. Het monster water wordt gepreconcentreerd op een filtreerpapierje gecoat met een adsorbens. Na drogen wordt het filtreerpapierje geëxtraheerd met SFE. Lopez-Avila et al. (27) onderzochten, voor de bepaling in grond, de ontwikkeling van simultane SFE en derivatisering van een aantal herbiciden (fenoxycarbonzueren). SFE met superkritische CO₂ en derivatisering met tetrabutylammoniumhydroxide/methyljodide voldeed hierbij optimaal. Het betrof hierbij enkele goed

gedefinieerde bodems met organische stofgehalten van resp. 0,1% en 1,8%. Een andere interessante studie was die van Robertson en Lester (28) waarin de SFE benadering werd getest voor een aantal s-triazines en fenylurea herbiciden waaronder ook enkele meer polaire componenten. Hierbij bleek de methode goed te voldoen door toevoeging (aan CO₂) van aceton waarbij het effect vooral sterk was bij de fenylurea herbiciden. De SFE methode is goed beschreven in de literatuur waarbij verwezen wordt naar Hawthorne (1992) en Hawthorne et al. (1992). De ontwikkelingen binnen SFE bestaan dus uit het combineren met een derivatiseringsstap en het modificeren van de CO₂, door bijvoorbeeld het toevoegen van methanol, zodat een grotere range van analyt-polariteiten kan worden onderzocht. CO₂ is de meest gebruikte SFE 'vloeistof' wegens de lage toxiciteit, de lage kosten en vooral de lage kritische temperatuur en druk die nodig zijn voor de SFE (80°C en 400 atm).

3.2 Opzuivering

Afhankelijk van de matrix en het gewenste detectieniveau kan een opzuivering na extractie nodig zijn. In de literatuur zijn een groot aantal systemen beschreven (10,11,40) waarbij gebruik gemaakt wordt van vloeistof-vloeistof partitie en/of kolomchromatografie.

De door Luke beschreven methode (12) is sterk verbeterd door toepassing van petroleumether bij de extractie te gebruiken (29), waardoor de cleanup met florisil kon vervallen.

Alhoewel de beschreven methode ontwikkeld is voor de bepaling van pesticiden in groenten en fruit is het principe mogelijk ook toe te passen voor grond.

Een veel gebruikte methode bij de analyse van groenten, fruit en biologisch materiaal is gelpermeatie-chromatografie (21,30). Bij deze methode vindt een scheiding plaats op grond van molecuulgewicht. Relatief grote moleculen zoals vetten en kleurstoffen kunnen gemakkelijk verwijderd worden. Bij de door Luke beschreven methode (12) kan een opzuivering vrij gemakkelijk uitgevoerd worden door de organische fase (aceton/petroleumether/dichloormethaan) uit te schudden met water. Er ontstaan op deze wijze twee fracties namelijk een water/acetonfractie en een petroleumether/dichloormethaanfractie. Mogelijk storende polaire componenten uit het monster gaan naar de waterige fase terwijl de meer apolaire bestrijdingsmiddelen zich in de organische fase bevinden. Polaire componenten zoals een aantal herbiciden en fenolen kunnen dan niet of niet kwantitatief bepaald worden.

3.3 Analyse vluchtige componenten

Een aparte groep van verbindingen zijn de vluchtige componenten (31, 32). Met vluchtige verbindingen worden in het algemeen die componenten bedoeld die een oplosbaarheid in water hebben kleiner dan 2% en een kookpunt van maximaal 200°C (definitie USEPA = United States

Environmental Protection Agency) (32). Extractie met een organisch oplosmiddel is mogelijk. Echter om op voldoende laag niveau te kunnen meten is een concentreringsstap nodig. Aangezien de dampspanning van de te bepalen componenten in de orde van grootte ligt van het oplosmiddel, is indampen zonder verlies per definitie niet mogelijk.

De aangewezen methode voor het bepalen van dergelijke verbindingen is het analyseren van deze verbindingen in de gasfase (zgn. headspace). Bij deze techniek worden de componenten in vloeibare of vaste monsters bepaald door de analyse van een gasfase waarmee het monster gedurende een bepaald tijd in contact is geweest. Een "headspace" of topgasanalyse kan op twee manieren plaats vinden, namelijk statisch of dynamisch (33).

Bij statische headspace analyse ontstaat er in een gesloten, eventueel verwarmd, systeem na bepaalde tijd een evenwicht tussen de concentratie van de te meten componenten in de gasfase en de concentratie in het te analyseren monster. Een gedeelte van de gasfase (b.v. 1 ml) wordt vervolgens geanalyseerd met b.v. gaschromatografie-massaspectrometrie. Een nadeel van deze methode is dat het evenwicht niet voor alle componenten gelijk is. Ook wordt slechts een klein gedeelte van het monster uiteindelijk gemeten waardoor de vereiste detectiegrens niet voor alle componenten behaald kan worden. Bij dynamische headspaceanalyse vindt een extractie van het monster plaats door het "extractiegas", b.v. helium, over of door het monster te leiden (purge). Vervolgens vindt concentratie plaats door de geëxtraheerde componenten in te vangen in een koudeval of te adsorberen aan adsorptiemateriaal, b.v. tenax (trap).

Vervolgens wordt de koudeval of het adsorptiemateriaal verhit en vindt de analyse plaats (thermische desorptie). Een voordeel van deze "purge en trap" methode ten opzichte van de statische methode is dat, afhankelijk van de extractietijd, alle componenten gemeten kunnen worden. Dit impliceert dat er zeer lage detectiegrenzen kunnen worden bereikt.

Het gedrag van de componenten in het milieu wordt bepaald door de interactie van de componenten met grond en sediment (34). De wiskundige modellen die dit gedrag voorspellen zouden ook van toepassing kunnen zijn bij de analyse-methodiek. Het is van groot belang om te kunnen voorspellen in welke mate een component met purge en trap vrij gemaakt kan worden uit grond. Dit om beter inzicht te verkrijgen over enerzijds het voorkomen van deze componenten in de grond en anderzijds het vrijkomen, in het milieu, vanuit die grond.

Een probleem bij het toepassen van purge en trap is dan ook vaak de mate van binding van een bepaalde component aan de grond (34) waardoor er een onvoldoende extractie met het inerte gas helium plaats vindt. Een mogelijke oplossing voor dit probleem is een extractie in twee stappen (13). Na een extractie met een geschikt oplosmiddel, b.v. methanol, worden de te bepalen componenten met helium of stikstof uit de methanolfase gedreven en vervolgens ingevangen op tenax of door middel van een koudeval. Dit systeem levert voor de meeste verbindingen hoge recoveries op. Daar

de gebruikte methanol ook gedeeltelijk met de doorgeleide helium wordt meegenomen is het van belang dat de verdere bepaling niet gestoord wordt. De meekomende methanol kan ingevangen worden door een condensor, of de temperatuur van de tenax of de koudeval moet zodanig afgeregeld worden dat de methanolfractie niet of nauwelijks vastgehouden wordt.

3.4 Meting

In de afgelopen jaren is gaschromatografie/massaspectrometrie (GC/MS) één van de steunpilaren geworden voor de zgn. "multiresidu pesticide screenings-methoden" (35, 36). De GC/MS combinatie wordt hierbij primair gebruikt voor screening met de mogelijkheid van simultane detectie en confirmatie (37). Deze techniek wordt derhalve niet alleen gebruikt om met andere methoden gevonden "positieven" te bevestigen, maar ook om het initiële onderzoek in monsters uit te voeren. In een database worden per component criteria vastgelegd die betrekking hebben op o.a. de relatieve retentietijd, het massaspectrum, de signaal/ruis-verhouding en de ionen nodig voor kwantificering. Een automatische procedure zorgt voor een vergelijking van per component vastgestelde gaschromatografische en massa-spectrometrische criteria met de geregistreerde spectra van gevonden componenten (38). Een belangrijk criterium voor de kwaliteit van een analysesysteem is de mate waarin de door het systeem gegenereerde resultaten reproduceerbaar zijn (hoe betrouwbaar is een verkregen uitkomst). Een aantal grootheden die de validiteit van een methode beschrijven, zijn samengevat door Van de Wiel (35). Voor screeningsdoeleinden is het in de eerste plaats van belang dat de identificatie van de stoffen redelijk betrouwbaar is (d.w.z. geen vals negatieven), terwijl een beperkt aantal vals positieven acceptabel is. In de tweede plaats is het van belang een redelijke schatting te kunnen maken van het gehalte aan geïdentificeerde component. Globaal vindt de identificatie van onbekende componenten plaats op grond van de gemeten retentietijden en massaspectra. De reproduceerbaarheid van deze parameters is derhalve van wezenlijk belang voor een eenduidige identificatiemethode. De gehaltesbepaling van de verschillende componenten is gebaseerd op de bepaling van het piekoppervlakte van geselecteerde ionen in het "Reconstructed Ion Chromatogram" (RIC). Nadat een verbinding als zodanig is geïdentificeerd wordt de respons gemeten door de intensiteit van slechts een aantal (voor deze verbinding) geselecteerde ionen in de tijd te meten: het RIC wordt weergegeven voor een beperkt aantal ionen en het oppervlakte van de piek in dit RIC wordt bepaald. Deze bepaling wordt eerst uitgevoerd voor de interne standaard en vervolgens voor "positieven". Met de relatieve respons (piekoppervlakte component gedeeld door piekoppervlakte interne standaard) wordt op grond van een (op overeenkomstige wijze bepaalde) ijklijn het gehalte berekend.

4 DISCUSSIE EN CONCLUSIES

De te ontwikkelen methodiek dient een screeningsmethode te zijn voor een groot aantal contaminanten. Een screeningsmethode dient eenvoudig te zijn m.b.t de uit te voeren werkzaamheden en bovendien snel. Het grote aantal stoffen vraagt om een "brede" extractiemethode en sluit bij voorbaat een voor alle stoffen perfecte techniek uit. Deze overwegingen zijn bepalend geweest voor de selectie van de methodiek.

Voor de bepaling van bestrijdingsmiddelen en organische componenten in grond, met voor de te bepalen pesticiden gelijke fysisch-chemisch eigenschappen, zijn een aantal extractiemethoden geschikt. Op grond van tijdsduur en verbruik aan milieubelastende chemicaliën is toepassing van de Soxhletmethode voor het uitvoeren van screeningsonderzoek minder wenselijk.

Toepassing van SFE lijkt theoretisch goed mogelijk, echter een kostbare investering is noodzakelijk. De extractietijd bij SFE is per monster relatief kort. Bij het opwerken van meerdere monsters is, doordat SFE batchgewijs uitgevoerd wordt, de totale opwerkijd voor één serie aanzienlijk. Onder standaardconditie is SFE alleen geschikt voor de extractie van apolaire verbindingen. Wanneer polaire verbindingen geanalyseerd moeten worden zijn extreme omstandigheden zoals hoge druk, hoge temperatuur en toevoeging van een polaire modifier nodig. Het routinematig inzetten van SFE voor het screenen van grote series monsters is, met de huidige commercieel verkrijgbare apparatuur, kostbaar en tijdrovend en derhalve niet geschikt. Het gebruik van SFE sluit op dit moment ook niet aan bij de geldende NEN-normen.

Micro-stoomdestillatie heeft als grootste nadeel dat het proces tijdrovend is en beperkt in toepassingsgebied.

Het continu in contact brengen van de te extraheren monsters met een geschikt oplosmiddel is de optimale methode voor het gewenste screenings-onderzoek. Afhankelijk van de fysisch/chemische eigenschappen van de te bepalen componenten kan een oplosmiddel of een mengsel van oplosmiddelen geselecteerd worden om de extractie zo optimaal mogelijk uit te voeren.

In het algemeen kan het rendement verhoogd worden of in kortere tijd bereikt worden door het contact tussen monster en oplosmiddel te intensiveren. Dit kan plaats vinden door het geheel ultrasoon te trillen of krachtig te roeren door middel van een "Warring Blendor" of een "Ultra Turrax", waarbij het gebruik van de Ultra Turrax in zeer korte tijd voor de meeste componenten een hoog rendement oplevert.

Voor de bepaling van zeer vluchtige componenten is toepassen van de purge- en trap-techniek de

beste methode. Een mogelijke aanpak voor het vrijmaken van gebonden componenten is een extractie in twee stappen. Na een extractie met een geschikt oplosmiddel wordt het oplosmiddel onderworpen aan de purge en trap techniek zoals ook beschreven wordt in NEN 5732.

Zoals al is vermeld, wordt voor detectie gaschromatografie-massaspectrometrie als uitgangspunt genomen.

LITERATUUR

1. Bijlage 6, Behorend bij conceptcirculaire d.d. 28 april 1994, artnr. 2, Leidraad Bodembescherming 3e Nota Waterhuishouding en MilBoWa
2. C.A.J. Denneman, C.A.M. van Gestel; RIVM rapport no 72501001, 1990
3. P. Lagas, H. Snelling, R. van de Berg; RIVM rapport no 72501002, 1990
4. J.B.H.J. Linders; RIVM rapport no 72501003, 1990
5. J.J.C. Kliest; RIVM rapport no 725201004, 1991
6. T.G. Vermeire, M.E. van Apeldoorn, J.C. de Fouw, P.J.C.M. Janssen; RIVM rapport no 725201005, 1991
7. R. van de Berg; RIVM rapport no 725201006, 1994
8. R. van de Berg, J.M. Roels; RIVM rapport no 725201007, 1991
9. C.A.J. Denneman, C.A.M. van Gestel; RIVM rapport no 725201008, 1991
10. J. Sherma; Anal. Chem., 1989, vol 61, p. 153-165
11. J. Sherma; Anal. Chem., 1993, vol 65, p. 40-54
12. M.A. Luke, J.E. Froberg, H.T. Masumoto; J. Assoc. Off. Anal. Chem., 1975, vol 58, p. 1020-1026
13. BODEM: Gaschromatografische bepaling van het gehalte aan vluchtige aromatische koolwaterstoffen en vluchtige gehalogeneerde koolwaterstoffen met behulp van de "purge and trap" methode en thermische desorptie NVN 5732
14. BODEM: Monstervoorbehandeling voor de bepaling van organische parameters in grond. NVN 5730
15. BODEM: Bepaling van de gehalten aan organochloorbestrijdingsmiddelen, chloorbenzenen en polychloorbifenylen in waterbodem met behulp van gaschromatografie. NEN 5718
16. BODEM: Bepaling van de gehalten aan organochloorbestrijdingsmiddelen, chloorbenzenen en polychloorbifenylen in grond. NEN 5734
17. G.H. Tan, K. Vijayaletchumy; Pestic. Sci., 1994, vol 40, p. 121-126
18. A.L. Alford-Stevens, Environ. Sci. Technol 1987, 20, 1194-1199
19. Y.L. Tan, A. Kong, Y.O. Chiu; Estuaries, 1993, vol 16, p. 427-432
20. M.A. Luke, H.T. Masumoto, T. Cairns, H.K. Hundley; J. Assoc. Off. Anal. Chem., 1988, vol 71, p. 415-433
21. J.J. Blaha, P.J.J. Jackson; J. Assoc. Off. Anal. Chem, 1985, vol 68, p. 1095-1099
22. Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd edition (1978), volume 16, p. 307-329
23. V. Seidler, W. Lindner; Anal. Chem., 1993, vol 65, p. 3677-3683
24. J. Curvers, J.; Chromatographia, 1984, vol 19, p. 225-230

25. Rijks, J.; J. of Chromatography, 1983, vol 279, p. 395-407
26. M. Godefroot; Journal of HRC&CC, 1982, p. 75-79
27. V. Lopez-Avila, N.S. Dodhiwala; J. Agric. Food Chem., 1993, vol 41, p. 2038-2044
28. A.M. Robertson, J.N. Lester; Environ. Sci. Technol., 1994, vol 28, p.346-351
29. M.A. Luke, J.E. Froberg, G.M. Doose, H.T. Masumoto; J. Assoc. Off. Anal. Chem, 1981, p.1187-1195
30. R.A. Baumann, G.F. Ernst, J.T.A. Jansen, A. de Kok, L.G.M.Th. Tuinstra, W. Verwaal, P. van Zoonen, F. Hernandez; Fresenius J. Anal. Chem., 1991, vol 339, p. 357-364
31. B.M. Patterson, T.R. Power, C. Barber; Summer, 1993, GWMR, p. 118-123
32. J.J. Lichtenberg, T.A. Bellar, J.E. Longbottom; Spectra, 1986, vol 10,4, p. 10-15
33. A.D. Hewitt, P.M. Mlyares, D.C. Leggett, T.F. Jenk ins; Environ. Sci. Technol., 1992, vol 26, p. 1932-1938
34. S. M. Steinberg; Chemosphere, 1992, vol 24, no 9, p. 1301-1315
35. M. Monsour, D. Borcelo, J. Albouiges; The Science of Total Environment, 1992, vol 123/124, p. 4556.
36. G.C. Mattern, G.M. Singer, J. Louis, M. Robson, J.D. Rose; J. of Agricultural- and Food Chemistry, 1990, Vol 38(2), p. 402-407
37. L.G.M.Th Tuinstra, A.H. Roos, A.M. Matser, W.A. Traag, J.A. van Rhijn (1991); Fresenius J. Anal Chem., 1991, vol 339, p.384-386
38. W.A. Traag, W. Kulik; RIKILT-DLO rapport 93.04
39. Van de Wiel, M.A.F.P. van Rooij, H. Janssens; Prestatiekenmerken voor meetmethoden in het kader van actieprogramma normalisatie en validatie van milieumethoden
40. A. di Muccio, A. Ausili, I. Camoni, R. Dommarco, M. Rizzica, F. Vergori
Journal of Chromatography, 1988, vol 456, p. 149-153
41. D. Sawyer; Research in Pesticides, Appendix B, Pesticide Analytical Manual (1987) vol I, II, Food and Drug Administration, Washington DC
42. J. Harmsen, P.F.M. Frintrop, F. Lamé; (publikatie in voorbereiding)

