Vlaanderen
is milieu

Slim meten van pesticiden met automatische monsterneming

VLAAMSE
MILIEUMAATSCHAPPIJ

www.vmm.be

DOCUMENTBESCHRIJVING

Titel
Slim meten van pesticiden met automatische monsterneming

Samenstellers
Kern Monitoring Waterkwaliteit

Inhoud
Hoe werkt een tijd-geïntegreerde sampler zoals de pesticidesampler en welke stoffen kunnen gekwantificeerd worden? Welke meerwaarde heeft deze sampler ten opzichte van onze conventionele bemonstering en wat zijn de toekomstperspectieven?

Wijze van refereren
Vlaamse Milieumaatschappij (2024), Slim meten van pesticiden met automatische monsterneming

Verantwoordelijke uitgever
Bernard De Potter, Vlaamse Milieumaatschappij

Vragen in verband met dit rapport
Vlaamse Milieumaatschappij
Dokter De Moorstraat 24-28
9300 Aalst
Tel: 053 72 62 10
info@vmm.be

Depotnummer
D/2024/6871/012

SAMENVATTING

De aanwezigheid van pesticiden en hun afbraakproducten in oppervlaktewater zorgt voor een sterke belasting van het waterleven. Deze stoffen vertonen vaak kortstondige piekconcentraties in het water. Klassieke monsternamemethoden via schepstalen missen dergelijke pieken waardoor de bronnen vaak niet kunnen worden achterhaald. Hierdoor wordt de problematiek van pesticiden in het milieu vaak onderschat.

Om een beter beeld te krijgen over welke stoffen aanwezig zijn in het milieu is het belangrijk om slim te meten. De VMM meet sinds kort pesticiden met behulp van een speciaal hiervoor ontworpen monsternametoestel. Het toestel neemt actief watermonsters met een gekend volume over een vooraf ingestelde tijdsperiode. Het water wordt verdeeld over speciale disks, waarop de pesticiden worden gebonden. Deze disks zijn specifiek voor de stoffen die geanalyseerd worden.
Zo wordt een groot volume water gescreend op de mogelijke aanwezigheid van pesticiden, waardoor de kans om de verschillende stoffen terug te vinden, groter is. Een bijkomend voordeel is dat met deze techniek veel lagere concentraties kunnen gedetecteerd worden in vergelijking met de klassieke schepmonsters.

Het pesticidetoestel wordt vooral ingezet op plaatsen waar er gekende problemen zijn met deze stoffen. De meetresultaten geven een goed beeld van de in het milieu aanwezige pesticiden en hun mogelijke bronnen. Deze resultaten worden gebruikt om actief met de betrokken sectoren in dialoog te gaan. Door snelle communicatie van de meetgegevens worden gebruikers op de hoogte gebracht over hun mogelijke impact op het milieu, waardoor deze worden aangemoedigd om bewuster met pesticiden om te gaan. Zo worden slimme en gerichte metingen gebruikt om de emissies van pesticiden naar het oppervlaktewater te reduceren.

INHOUD

1 Inleiding en Doelstellingen 5
2 Materiaal en Methoden 6
2.1 Pesticidesampler 6
2.2 'Solid Phase Extraction' -disks 9
2.2.1 HLB-disk 9
2.2.2 Conditionering of voorbereiden van de disk 9
2.2.3 Monstername 10
2.2.4 Elutieprocedure 11
2.2.5 Voorbereiding tot analyse van het extract 12
3 Parametergroepen 13
3.1 Optimalisatie voor bemonstering met de sampler 13
3.2 OMP-LC pakket 14
3.3 Zure herbiciden 14
3.4 Andere parametergroepen 15
3.5 Screening 15
4 Besluit en toekomstperspectief 16

LIJST VAN TABELLEN

Tabel 1: conditioneringsmethode disks 10

LIJST VAN FIGUREN

Figuur 1: pesticidesampler 6
Figuur 2: actief monsternametoestel (links) en bemonsteringssonde (rechts) 7
Figuur 3: samenstelling van de teflonhouder 8
Figuur 4: GPS-module (12) en SMS-module (13) 8
Figuur 5: HLB-H disk 9
Figuur 6: opstelling elutiemethode 11
Figuur 7: voorbereiding extract 12
Figuur 8: kritische hotspots tijdens de staalname 13

1 INLEIDING EN DOELSTELLINGEN

De aanwezigheid van pesticiden en hun afbraakproducten in oppervlaktewater heeft een sterke fysicochemische impact op de waterkwaliteit. Bovendien hebben verhoogde concentraties van insecticiden en herbiciden een sterk negatief effect op het waterleven en op de biologische waterkwaliteit. Ze spelen dus een grote rol in het niet-behalen van de Europese waterkwaliteitsdoelstellingen. De VMM bemonstert maandelijks onze oppervlaktewateren via schepstalen. Pesticiden vertonen vaak kortstondige piekconcentraties in het water omdat ze vooral via afstroming in oppervlaktewater terechtkomen (bijvoorbeeld na intensief gebruik en hevige regenval). Klassieke monsternamemethoden via schepstalen missen dergelijke pieken waardoor de bronnen vaak niet kunnen worden achterhaald. Hierdoor wordt de problematiek van pesticiden in het milieu vaak onderschat.

Om de problematiek van pesticiden in het aquatische milieu in detail op te volgen zijn er dus alternatieve monitoringstechnieken nodig.

De pesticidesampler kan tegemoetkomen aan een meer tijd-geïntegreerde detectie aangezien deze werkt met een on-site extractiemodule. Via een systeem van deelmonsters wordt een hoeveelheid oppervlaktewater over een vooraf ingestelde tijdspanne doorheen een disk geëxtraheerd. Het water wordt verdeeld over speciale disks, waaraan de pesticiden worden gebonden. Deze disks zijn specifiek voor de stoffen die geanalyseerd worden (polaire en/of apolaire pesticiden). Zo wordt een groot volume water gescreend op de mogelijke aanwezigheid van pesticiden, waardoor er meer kans is om de verschillende stoffen terug te vinden. Door de sampler strategisch te plaatsen kunnen bronnen van de stoffen in kaart gebracht worden.

Dit rapport beschrijft de validatie van het gebruik van de pesticidesampler voor de tijdgeïntegreerde monitoring van pesticiden. Zo kan er een lijst van stoffen worden opgesteld die geschikt zijn om te bemonsteren met deze techniek.

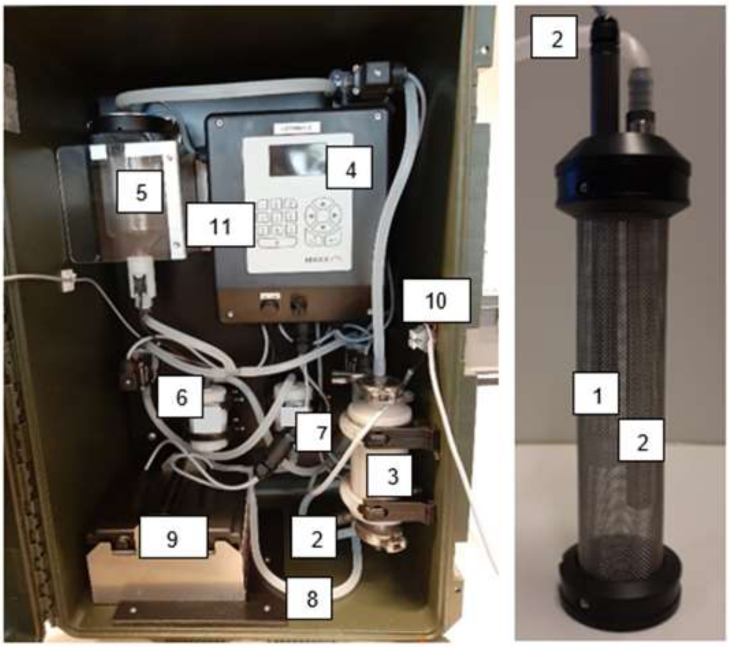
2 MATERIAAL EN METHODEN

2.1 Pesticidesampler

De pesticidesampler (figuur 1) is een actief monsternametoestel dat zorgt voor een meer tijdgeïntegreerde staalname ten opzichte van het nemen van schepstalen. De sampler kan meerdere deelmonsters bemonsteren over een langere periode, in tegenstelling tot de conventionele schepstalen. Het doel is om op meetlocaties met herhaaldelijke overschrijdingen van milieukwaliteitsnormen het monsternametoestel intensief in te zetten.

Figuur 1: pesticidesampler

Deze sampler is commercieel aangekocht bij het bedrijf C.R.A te Mechelen.



Figuur 2: actief monsternametoestel (links) en bemonsteringssonde (rechts)

Een bemonsteringssonde (1) die in het oppervlaktewater hangt, zuigt het staal aan met een aanzuigslang (2). Het metalen omhulsel rond de sonde zorgt ervoor dat grof vuil zoals takken en bladeren niet aangezogen worden. Op de foto is de sturing van de sonde nummer 10. Is het waterniveau te laag, dan geeft de ingebouwde vlotter dit aan. De monstername gebeurt automatisch door de centrale sturing van de installatie (Maxx, type sturing LVSPE 2) (4). Het aangezogen water mondt uit in de voorfilter (3). Op de foto is dit de Sartopure PP3 voorfilter (Sartorius, Stedim Biotech GmbH, Duitsland) met een maaswijdte van 0,65 µm. Die houdt eventuele deeltjes tegen zodat de cartridges (teflonhouders) niet verstoppen. Het water vervolgt zijn weg richting de aanzuigbeker (5).
Hierin kan het bemonsteringsvolume worden geregeld. Zodra het vloeistofoppervlak in de beker contact maakt met de twee sensoren in deze beker, wordt het aanzuigen gestopt. Het overtollige monster dat nog in de tubing aanwezig is, wordt weer in het oppervlaktewater geblazen. Het volume staat nu ingesteld op 0.4L.

Nadien wordt deze 0.4L water aan een maximale druk van 0.5 bar over een filter (disk) gestuwd. Dit vormt het volume van één deelmonster. De disk zit in de teflonhouder (6). Het volgende deelmonster gaat door een tweede disk in de rechtse teflonhouder (7) … Afwisselend worden beide disks beladen met nieuwe deelmonsters. In de pesticidesampler zijn 2 teflonhouders (“cartridges”) aanwezig. De opbouw van de teflonhouder staat in figuur 3.

Figuur 3: samenstelling van de teflonhouder

Na deze extractie door de cartridge wordt het oppervlaktewater met behulp van een uitlaatslag (8) weer naar de beek gestuurd. Het monsternametoestel is uitgerust met een batterij (Maxx, 10Ah, 12V) (9) en een automatische aan/uit functie (11).

Het tijdsgebonden programma heeft drie instellingen. Als eerste kan het tijdsinterval aangepast worden. Dit is het aantal minuten tussen 2 opeenvolgende monsternames. Ook de afvultijd kan ingesteld worden. Dit is de tijdsduur waarbij er water wordt aangezogen na een puls vanuit de sturing. Deze bedraagt minimaal 2 minuten en maximaal één week (168 uur). De sampler werkt deze vultijd altijd af, onafhankelijk van de stand van de vlotter. Om te vermijden dat het toestel lucht aanzuigt is het belangrijk rekening te houden met het waterniveau in het te bemonsteren oppervlaktewater. De derde aanpassing is de programmapauze. Dit is de duur dat de sampler wacht tussen twee opeenvolgende monstername-programma's.
Momenteel worden 6 deelmonsters per disk genomen, in een afvultijd van 5h. Dit resulteert in een totaal bemonsterd volume van 2.4L per disk.

Het toestel bevat een GPS- en SMS- module (zie figuur 4). Wordt het toestel verplaatsen, stuurt de GPS-module (12) een automatisch bericht naar de monsternemer, als beveiliging tegen diefstal of vandalisme. Aangezien de GPS-module veel energie verbruikt is het belangrijk om de GPS-module pas aan te schakelen nadat het toestel is opgesteld. Het toestel moet uitgeschakeld worden wanneer de monstername beëindigd is.
De SMS-module (13) stuurt een bericht naar de monsternemer wanneer de bemonsteringssonde geactiveerd wordt. Deze module wordt automatisch ingeschakeld als de monstername start, waardoor het dus niet handmatig aangezet moet worden zoals de GPS-module.

Figuur 4: GPS-module (12) en SMS-module (13)

2.2 'Solid Phase Extraction' -disks

De cartridges of teflonhouders kunnen gevuld worden met verschillende adsorbentia. Voor de monstername worden hoge capaciteit 'Solid Phase Extraction' (SPE) disks gebruikt (Horizon). In de routine wordt er in het VMM-laboratorium al SPE-DEX 4790 gebruikt voor het extraheren van schepstalen, waarvoor de VMM gekende methodieken ter beschikking heeft. De teflonhouder bevat een binnendiameter van 47 mm, wat overeenkomt met de diameter van de disks.

2.2.1 HLB-disk

'Hydrophilic-Lipophilic Balanced' of HLB-disks (Biotage, 47 mm) worden in een teflonhouder gebracht voor de bemonstering. Er zijn twee soorten HLB-disks, lage capaciteit HLB-L-disks en dikkere hoge capaciteit HLB-H-disks.

Figuur 5: HLB-H disk

2.2.2 Conditionering of voorbereiden van de disk

Vóór de disks in de teflonhouder van de pesticidesampler terechtkomen, moeten ze geconditioneerd worden.

Tabel 1: conditioneringsmethode disks

PreWet Cycle					
Step nr°	*Solvent*	*Soak Time*		*AirDry Time*	
		Minutes	Seconds	Minutes	Seconds
1	Methanol	2	0	0	0
2	Methanol	2	0	0	0
3	Methanol	2	0	0	0
4	Reagent Water	2	0	0	0
5	Reagent Water	2	0	0	0
6	Reagent Water	2	0	0	0

Sample Cycle
1 Fixed Step

AirDry Cycle	
Minutes	Seconds
1	0

Rinse Cycle
No Steps

Om een hydrofobe silicafase te activeren, wordt methanol toegevoegd in de 'prewet cycle'. Hierdoor wordt de lucht, die nog in de disk aanwezig is, verwijderd en worden de koolstofketens in oplossing gebracht. Zo wordt een groot oppervlak gevormd waardoor een efficiënte extractie kan plaatsvinden. Methanol dringt tot diep in de disk door en zorgt ervoor dat het water dat in de tweede stap wordt toegediend de disk kan bevochtigen. Het toedienen van water zorgt ervoor dat de overmaat aan methanol, die bij de activering is toegevoegd, wordt verwijderd en de disk watertoegankelijk wordt gemaakt. De disk wordt gedroogd, maar moet nog beperkt vochtig zijn. Is de disk te droog, dan zijn de polymeren niet meer ontvankelijk voor adsorptie van de te bepalen polluenten.

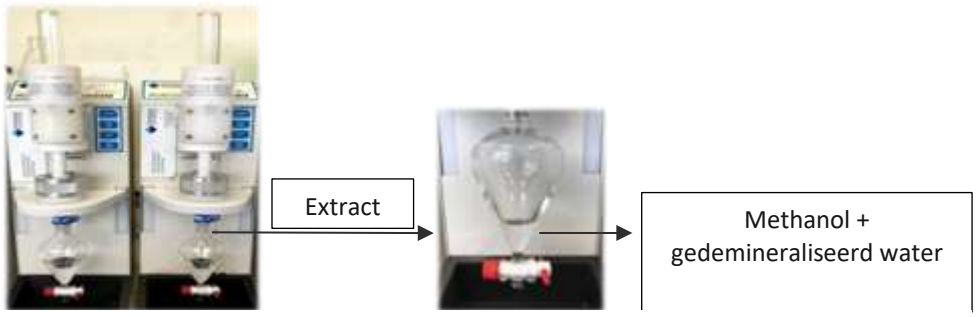
2.2.3 Monstername

Standaard worden 6 deelmonsters per disk genomen met een totaal staalvolume van 2,4 liter (6 x 0,4 liter). Er zijn natuurlijk variaties mogelijk afhankelijk van tijdsdruk of lokale omstandigheden. De disks moeten altijd op dezelfde manier gemonteerd zijn in de cartridge. Het exacte volume dat gefilterd wordt moet doorgegeven worden aan het labo aangezien er een concentratieberekening moet gedaan worden voor de hoeveelheid staal die in beschouwing wordt genomen.

Na elke campagne moet het toestel grondig gereinigd worden en wordt de voorfilter vervangen om contaminatie tussen verschillende locaties te vermijden.

2.2.4 Elutieprocedure

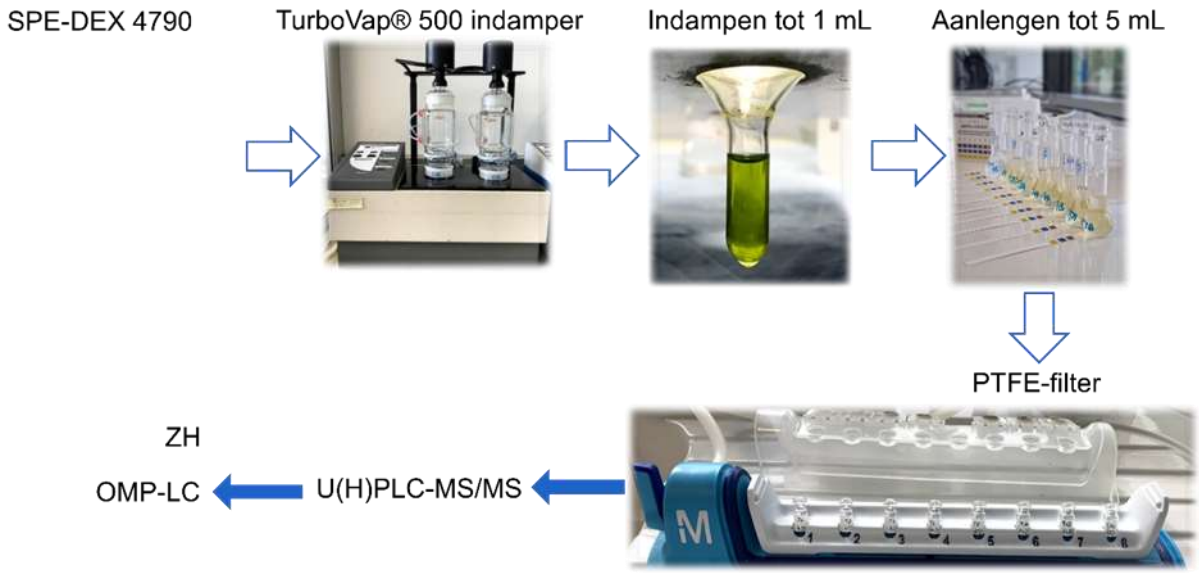
Na de monstername wordt de disk uit de pesticidesampler gehaald en overgebracht in de teflonhouder op de SPE-DEX. De elutie-opstelling zie je in figuur 6. De disk wordt meermaals gespoeld met respectievelijk water en methanol om de componenten weer los te maken van het adsorbens. Via een vacuümpomp worden alle vloeistoffracties geëlueerd en opgevangen in een scheitrechter.



Figuur 6: opstelling elutiemethode

2.2.5 Voorbereiding tot analyse van het extract

In onderstaande figuur 7 worden de verschillende stappen na elutie van de disk beschreven. Het extract wordt eerst ingedampt, zodat alleen water overblijft en de methanol uitdampt. Afhankelijk van de verdere toepassing moeten de extracten aangezuurd worden of blijven ze pH-neutraal. Eventuele onzuiverheden die voor verstopping kunnen zorgen in de analytische toestellen, worden verwijderd door een PFTE filter.



Figuur 7: voorbereiding extract

3 PARAMETERGROEPEN

3.1 Optimalisatie voor bemonstering met de sampler

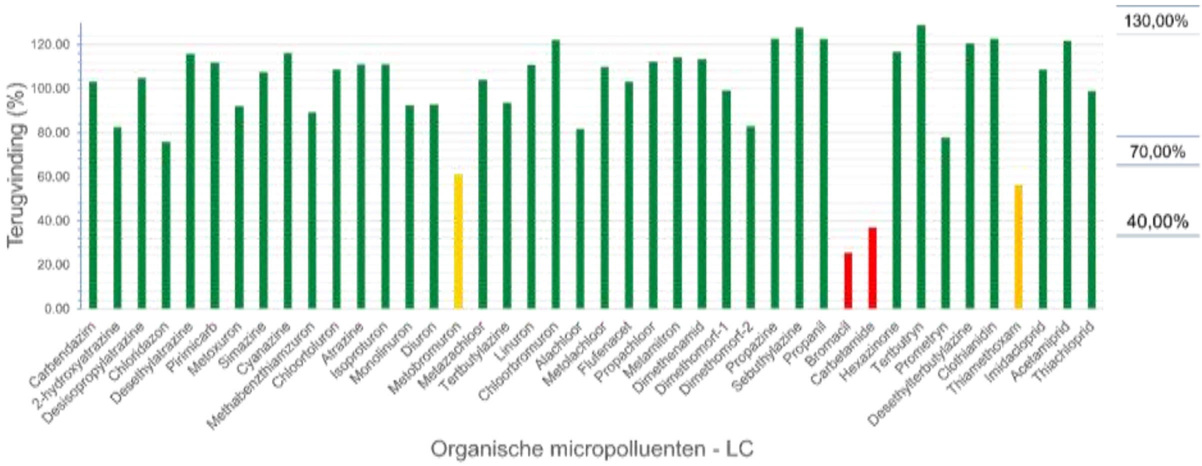
Niet alle meetbare stoffen van een schepstaal kunnen ook via deze sampler bemonsterd worden. In het labo werden een reeks experimenten opgezet waaruit blijkt dat er in het monsternametoestel toch enkele kritische hotspots (figuur 8) zijn die het rendement verminderen. Enerzijds is dit de Sartopure PP3 (rode pijl op figuur 8) voorfilter die sommige componenten weerhoudt. Anderzijds is de cartridge of teflonhouder (groene pijl op figuur 8) waarin de extractie plaatsvindt het tweede knelpunt. Niet alle componenten kunnen via een extractie bemonsterd worden of ze komen te gemakkelijk van de disk los. Doordat een groter volume oppervlaktewater door de disk wordt gestuwd en de vuilvracht vaak niet gekend is, kan de disk verstoppen of scheuren door de aanhoudende hoge druk.

Figuur 8: kritische hotspots tijdens de staalname

3.2 OMP-LC pakket

Dit is de groep organische micropolluenten met een polair karakter (OMP). De meeste organische micropolluenten in deze groep worden onderverdeeld in triazines, uronen, anilides en carbamaten.

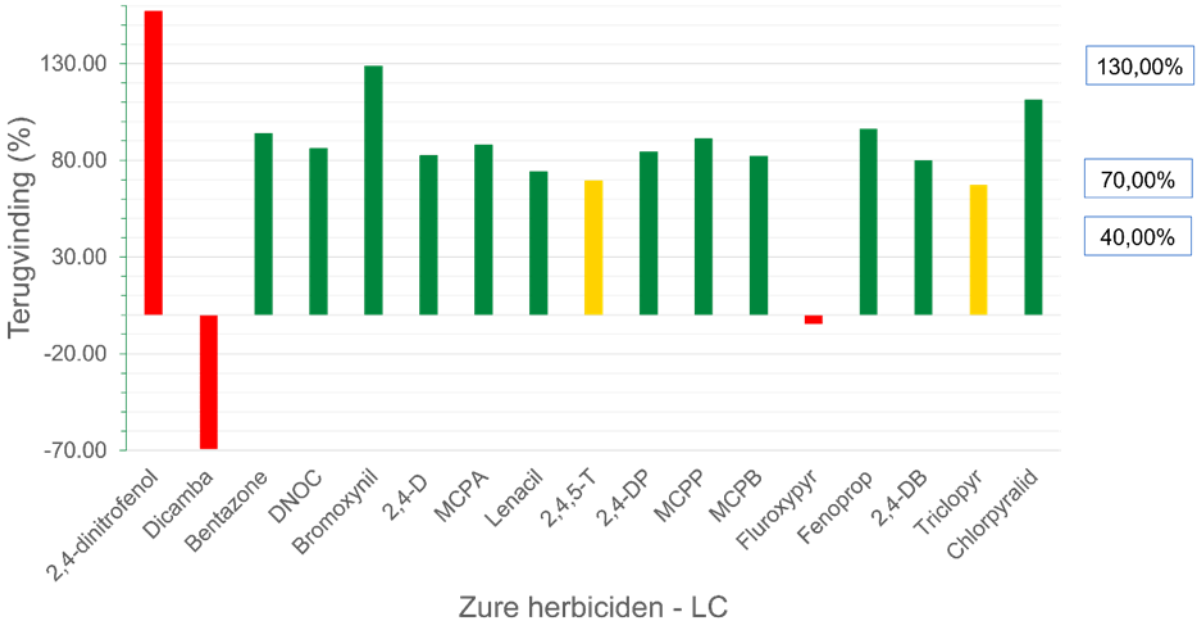
In onderstaande grafiek staan de resultaten van een experiment waarbij de terugvinding geëvalueerd wordt van een hoeveelheid stoffen die voorafgaand aan de monsternamecyclus worden aangebracht.



Sommige stoffen (hier afgebeeld als rode en gele balkjes) vertonen geen affiniteit met de HLB-H-disk, waardoor ze niet bemonsterd kunnen worden met de pesticidesampler. Verder zijn er ook stoffen met een lagere terugvinding en bijgevolg een grotere meetonzekerheid (MO) van (50 ± 10)%. Als uit validatie blijkt dat er een meetonzekerheid groter dan 50% is, wordt deze stof niet opgenomen in de lijst van de te bepalen organische micropolluenten (OMP) Een overzicht staat in bijlage 1.

3.3 Zure herbiciden

In onderstaande grafiek zie je de resultaten van een gelijkaardige test met de zure herbiciden (andere parametergroep).



Bij de zure herbiciden neemt de concentratie van dicamba, fluroxypyr en chlorpyralid niet toe wanneer de disk geaddeerd wordt met deze stoffen . Dit wijst erop dat deze componenten geen affiniteit voor de HLB-disk vertonen. Van de overige ZH wordt er telkens 30% à 40% weerhouden in de Sartopure PP3-voorfilter. Veiligheidshalve wordt als randvoorwaarde voor alle zure herbiciden een meetonzekerheid van ruim geschat maximaal 50% opgelegd.

3.4 Andere parametergroepen

In de toekomst kunnen nog andere stoffengroepen (zoals medicijnen) in combinatie met dezelfde of ander diskmateriaal onderzocht worden.

3.5 Screening

De extracten kunnen aangeboden worden voor non-target screening (NTS). Een interessante optie aangezien er een grotere hoeveelheid oppervlaktewater bemonsterd wordt op de disk dan de kleine hoeveelheid die conventioneel via een schepstaal wordt aangeboden. Er wordt ook een beter beeld geschetst van de stoffen die in een afstroomgebied aanwezig kunnen zijn door het tijd-geïntegreerde aspect van de staalname.

4 BESLUIT EN TOEKOMSTPERSPECTIEF

Het gebruik van de pesticidesampler in het veld is een mogelijk alternatief voor de bemonstering van pesticiden in oppervlaktewater. Het is een interessant gegeven om locaties te vergelijken via een tijd-geïntegreerde staalname. Dat gebeurt met 2 toestellen die af- en opwaarts van een potentiële bron opgesteld staan en telkens op dezelfde tijdstippen een deelmonster oppervlaktewater nemen.

Momenteel wordt alleen de HLB-H disk weerhouden. Deze disks zijn geschikt voor organische micropolluenten en zure herbiciden.

In de toekomst wordt de pesticiden sampler op projectmatige basis ingezet in de voor de VMM prioritaire gebieden (onder andere gebiedsgerichte werking, speerpunt- en aandachtsgebieden). De focus ligt in de eerste plaats op gebieden waar al een probleem met gewasbestrijdingsmiddelen werd vastgesteld en waar nader (bron)onderzoek nodig is. De resultaten worden gebruikt om actief met de betrokken sectoren in dialoog te gaan. Door snelle communicatie van de meetgegevens worden landbouwers en gebruikers op de hoogte gebracht over hun mogelijke impact op het milieu, waardoor deze worden aangemoedigd om bewuster met pesticiden om te gaan.
Om lokale milieuproblematieken of verontreinigende stoffen in kaart te brengen, voert de VMM meetcampagnes op maat uit. Externe doelgroepen (onder andere lokale besturen en overheidsinstellingen) kunnen hiervoor een aanvraag indienen. Meer info en de aanvraagprocedure vind je op de VMM-website.

Een overzicht van vaak voorkomende stoffen in een waterloop kunnen via het raadplegen van Phytoweb een indicatie geven over welke commerciële producten mogelijks gebruikt werden.

Individuele meetgegevens afkomstig van de sampler moeten anders benaderd worden dan resultaten van klassieke schepstalen. De concentratie verkregen via een schepstaal is doorgaans nauwkeuriger wat de analyse betreft maar is - een momentopname (tijdens de staalname). De concentratie verkregen via de sampler is meer indicatief gezien, voordeel is wel dat de staalname meer tijdsgeïntegreerd is. Beide technieken kunnen naast mekaar worden ingezet afhankelijk van het doel van monitoren.

Bijlage. Parameters sampler

sOMP (lcms)-opw

Parameter	*Omschrijving*
2hAtraz s	2-Hydroxy-atrazine
Acetamiprid s	Acetamiprid
Alachloor s	Alachloor
Atraz s	Atrazine
Carbdzim s	Carbendazim
Cbromuron s	Chloorbromuron
Cdazon s	Chloridazon
Clotidine s	Clothianidine
Ctoluron s	Chloortoluron
Cyanaz s	Cyanazine
Deyatraz s	Desethylatrazine
DEytByaz s	Desethylterbutylazine
DiMetamid s	Dimethenamid
DiMetmorf s	Dimethomorf
DiPyatraz s	Desisopropylatrazine
Diuron s	Diuron
Flucet s	Flufenacet
Hexazinon s	Hexazinon
Imcloprid s	Imidacloprid
Iproturon s	Isoproturon
Linuron s	Linuron
mBthiaz s	Metabenzthiazuron
Metaza s	Metazachloor
Metola s	Metolachloor
Metoxur s	Metoxuron
Mlinuron s	Monolinuron
Mmitron s	Metamitron
Picarb s	Pirimicarb
Prochloor s	Propachloor
Prometryn s	Prometryn
Propanil s	Propanil
Propaz s	Propazine
Sebutylaz s	Sebutylazine
Simaz s	Simazine
Terbutryn s	Terbutryn
Thiacloprid s	Thiacloprid
TrByaz s	Terbutylazine

sZHerb-opw

Parameter	*Omschrijving*
24-DB s	2,4-Dichloorfenoxybutaanzuur
Bentazone s	Bentazone
Bromoxyn s	Bromoxynil
DNOC s	4,6,-Dinitro-o-cresol
Fenoprop s	Fenoprop
MCPA s	(4-Chloor-2-methylfenoxy)azijnzuur
MCPB s	4-(4-Chloor-2-methylfenoxy)boterzuur
MCPP s	Mecoprop

Vlaamse Milieumaatschappij
Dokter De Moorstraat 24-26
9300 Aalst
www.vmm.be