



Ministerie van Infrastructuur
en Waterstaat

Op weg naar microplastics monitoring in rivieren

Deel 2: Analyse van microplastics

Samenvatting

Microplastics zijn plastic en rubber deeltjes met een lengte tussen 0,001 mm (1 µm) en 5 mm. Ze komen overal in het milieu voor. Dit deelrapport beschrijft het onderzoek dat Rijkswaterstaat heeft uitgevoerd naar de geschiktheid van een analysemethode voor monitoring van microplastics van 1 µm tot 5 mm in zwevend stof, waterbodems en oevers.

Voor de microplastics analyse gebruikt RWS pyrolyse in combinatie met gaschromatografie en massaspectrometrie (TED GC-MS). Een belangrijk voordeel van deze methode is de relatief eenvoudige monstervoorbehandeling (drogen, malen en homogeniseren). Door geen filters en chemicaliën te gebruiken in de monstervoorbehandeling, wordt de spreiding in de analyseresultaten zo klein mogelijk gehouden. Het analysepakket bestaat uit 8 microplastics, die veel in Europa worden gebruikt en waarvan emissie naar oppervlaktewater aannemelijk is. Op basis van productiecijfers van plastics in Europa, vormt de som van de 8 microplastics in het analysepakket van RWS naar verwachting meer dan 75% van de vracht aan microplastics, die in oppervlaktewater, waterbodems of rivieroeveren terechtkomen. Naast zes plastics - polyethyleen (PE), polypropyleen (PP), polyamide (PA), polyethyleentereftalaat (PET), polystyreen (PS) en polymethylmethacrylaat (PMMA), is het analysepakket van RWS samengesteld uit twee autobanden rubbers - natuurlijk rubber (NR) en styreenbutadien rubber (SBR). De belangrijkste kandidaten - op basis van toepassing en geproduceerde hoeveelheden - om het analysepakket verder uit te breiden, zijn polyvinylchloride (PVC) en polyurethaan (PUR).

Voor de **identificatie van microplastics** wordt gebruik gemaakt van GC-MS. De retentietijden en massaspectra van ontledingsproducten uit het monster worden vergeleken met door RWS gemeten retentietijden en massaspectra van de ontledingsproducten van 8 microplastic standaarden. Waar mogelijk worden voor ieder type plastic fragment-ionen van meerdere ontledingsproducten gebruikt ter identificatie. Onderzocht is op welke wijze de kans op vals positieven (een lab rapporteert ten onrechte dat een plastic in een monster aanwezig is) en de kans op vals negatieven (een lab rapporteert ten onrechte dat een plastic afwezig is in een monster) zo laag mogelijk zijn.

Voor de **kwantificering van microplastics** is standaard additie aan ieder afzonderlijk monster de beste methode om matrixinvloeden (waardoor het signaal van een plastic zowel versterkt als verzwakt kan worden) op kwantificering met TED GC-MS te minimaliseren. Er zijn concentraties van deze 8 plastics en rubbers gemeten met een:

- Herhaalbaarheid: RSD < 20%
- Reproduceerbaarheid: RSD < 30%
- Indicatieve terugvinding: tussen 80% en 120%

De detectiegrenzen zijn, mogelijk met uitzondering van PET, voldoende laag om de meeste plastics in zwevend stof, waterbodems en oevers aan te tonen. Homogeniseren van deelmonsters door cryogeen malen is een optie om de herhaalbaarheid te verbeteren.

In 2023 wordt de methode gevalideerd, waarbij zoveel mogelijk wordt voldaan aan de validatieinstructie I.71.01 van het RWS laboratorium (gebaseerd op NEN 7777- Milieu en voedingsmiddelen - Prestatiekenmerken van meetmethoden). (NEN 2012) Tijdens dit validatieonderzoek worden de prestatiekenmerken van de methode vastgesteld. Microplastics analyseresultaten verkregen met TED GC-MS zijn onder voorbehoud bruikbaar voor trendmonitoring, internationale rapportages en voor het regulier monitoringsprogramma water van RWS (Monitoring Waterstaatkundige Toestand des Lands, MWTL). Het voorbehoud is dat de analyse in 2023 gevalideerd wordt.

Inhoud

	Samenvatting	2
1	Inleiding	4
2	Vraagstelling	5
3	Keuze van de analysemethode	6
3.1	Keuze van de matrix	6
3.2	Keuze van de plastics en rubbers die geanalyseerd gaan worden	6
3.3	Analyse van doelstoffen versus identificatie van onbekenden	7
3.4	Geschikt voor de hele microplastics range	8
3.5	Wijze waarop microplastics hoeveelheden worden gerapporteerd	8
3.6	Internationale afstemming	9
3.7	Effecten van monstervoorbehandeling	9
3.8	Gevoeligheid voor verontreiniging	9
4	Vast te stellen prestatiekenmerken	10
4.1	De identificatie van microplastics	10
4.2	De kwantificering van microplastics	10
4.3	Overige prestatiekenmerken	11
5	Vooronderzoek naar de prestatiekenmerken van TED GC-MS	12
5.1	Beginsel van TED GC-MS	12
5.2	De pyrolyse van plastics	12
5.3	Identificatie van ontledingsproducten van plastics	14
5.4	Kwantificering door middel van standaard additie	14
5.5	Effect van de clean-up	15
5.6	SIM vs. Full scan modus	17
5.7	Keuze van de interne standaard	18
5.8	Robuustheid	19
5.10	Mogelijke overschatting van polyethyleen	23
5.11	Homogeniteit van het monstermateriaal	23
5.12	Kwaliteitscontrole	24
5.13	Verwachtingswaardes voor microplastics	25
6	Conclusie	26
	Bijlagen	
	Bijlage 1: Experimentele details	27
	Bijlage 1: Meetresultaten	28
	Verwijzingen	34

1 Inleiding

Voor het standaard regulier monitoringsprogramma water van RWS (Monitoring Waterstaatkundige Toestand des Lands, MWTL (Rijkswaterstaat n.d.)), zijn in de zoete en zoute Nederlandse Rijkswateren een morfologisch, waterkwantiteit-, chemisch, biologisch (inclusief zwemwater) en een afval- meetnet ingericht. Aanvullend beraadt RWS zich op de ontwikkeling van een meetnet voor zwerfafval, inclusief microplastics.

De data van het MWTL-monitoringprogramma worden gebruikt voor:

- operationeel waterbeheer
- trendbepaling
- toetsing aan normen
- leveren van nationale en internationale rapportages, waaronder vrachtberekeningen.

Op 4 juni 2018 is de Tweede Kamer geïnformeerd over een beleidsprogramma voor microplastics, met als doel verdere vervuiling van rivieren, zeeën en oceanen door bronnen van microplastics te voorkomen. Microplastics worden gedefinieerd als alle plastic en rubber deeltjes van 1 µm tot 5 mm. Het beleidsprogramma voor microplastics omvat meerdere actielijnen, van plastic afvalpreventie tot microplastic monitoring in de zoete wateren.

RWS voert in het kader van Europese Kaderrichtlijn Marien (KRM) en Milieuconventie voor Noord-Atlantisch gebied en Noordzee (OSPAR) ook monitoring uit naar microplastics in de Nederlandse zoute wateren. Vraagstelling, strategie, bemonstering en analyse van microplastics in deze zoute wateren vallen buiten het bereik van dit rapport.

Microplastics worden in MWTL nog niet gemonitord. Voor microplastics monitoring in de zoete wateren is het doel om een concrete microplastics monitoringopzet (inclusief bemonstering, analyse en modelstudies) te maken voor microplastics in de rivieren waarmee:

1. microplastics in oppervlaktewater rivieren (in zwevend stof) geïdentificeerd worden
2. microplastics concentraties in dit zwevend stof (g/kg) gekwantificeerd worden
3. op basis van deze resultaten te schatten welke vracht microplastics via de rivieren Nederland inkomt en vanuit de rivieren naar zee gaat
4. met behulp van modellering met de verkregen monitoringsresultaten een beeld gegeven kan worden van hoe de trend van vracht aan microplastics zich in het Rijn – en Maas-stroomgebied ontwikkelt

Het microplastics onderzoek dat RWS in 2020 tot en met 2022 voor het beleidsprogramma heeft gedaan, wordt beschreven in 4 deelrapporten:

1. Monsternamen van zwevend stof voor microplastics analyses
2. Analyse van microplastics met TED GC-MS
3. Resultaten pilotmetingen microplastics in oppervlaktewater, waterbodembodem en oevers
4. Advies Microplastics monitoring

Dit deelrapport beschrijft het onderzoek voorafgaand aan de validatie van de analysemethode. Om de vraag te beantwoorden hoeveel microplastics via de rivieren Nederland inkomen of weer verlaten, ligt het voor de hand om te kiezen voor de bemonstering van zwevend stof, in plaats van sediment of rivieroever. Daarom ligt het zwaartepunt bij de analyse van microplastics in zwevend stof.

2 Vraagstelling

Een belangrijke vraag in het onderzoek dat RWS voor het beleidsprogramma heeft uitgevoerd, is hoe microplastic monitoring een betrouwbaar antwoord kan geven op de vragen:

- Hoeveel kg microplastics (welke hoeveelheid (“vracht per jaar”) en welke plastics) komt er per jaar vanuit het buitenland via de Rijn en Maas in Nederland?
- Hoeveel kg microplastics gaat er via deze rivieren naar de Noordzee?

Voor het berekenen van een vracht microplastics van een rivier over een periode, zijn nauwkeurig gemeten microplastics concentraties en debieten van het oppervlaktewater over die periode nodig. Voor waterbeheerders, waaronder RWS, zijn niet alleen microplastics concentraties in oppervlaktewater belangrijk, maar ook de microplastics concentraties in waterbodem en op rivieroever.

Bovenstaande vragen sluiten aan bij de vrachtberekeningen voor diverse contaminanten, die RWS op basis van MWTL gegevens uitvoert voor internationale rapportages aan de EU, diverse riviercommissies en OSPAR. Om de gestelde vragen te beantwoorden, is het proces van microplastics monitoring opgedeeld in een keten van opeenvolgende stappen, die onderdeel zijn van de monitoringcyclus:

- Bemonstering
- Analyse
- Data-evaluatie
- Modelleren en vrachtberekening

De zwakste schakel van deze keten bepaalt de bruikbaarheid van monitoringsdata voor beleid en beheer. Nauwkeurigheid en herleidbaarheid van de gegevens over de hele keten, bepalen uiteindelijk of het mogelijk is om met experimentele gegevens antwoord te geven op beleidsvragen (“de informatiebehoefte”).

Dit deelrapport richt zich op de vraag of het mogelijk is om microplastics te analyseren in oppervlaktewater (= zwevend stof), waterbodem en oevers met:

- betrouwbare identificatie
- herhaalbaarheid: RSD < 20%
- reproduceerbaarheid: RSD < 30%.
- terugvinding: 80-120%

Na uitvoering van een beknopt vooronderzoek zijn voorlopige prestatiekenmerken vastgesteld, op basis waarvan is besloten om in 2023 te starten met het validatie onderzoek.

3 Keuze van de analysemethode

Voor het identificeren en kwantificeren van microplastics zijn op dit moment – wat de analysemethode betreft – 2 stromingen:

- Analyse van aantallen microplastics, met behulp van microscopische, spectrometrische methodes (microscopie met fluorescente kleuring, FT-IR, Raman)
- Analyse van microplastics concentraties, met behulp van massaspectrometrie (diverse vormen van pyrolyse GC-MS)

Beide stromingen hebben hun sterke en zwakte punten. De keuze voor een analysemethode hangt af van de doelstelling. Zo is pyrolyse GC-MS geschikt voor het betrouwbaar meten van microplastics massa's, terwijl microscopische spectrometrische methoden bijvoorbeeld geschikter zijn voor het rapporteren van aantallen microplastics deeltjes. (Sebastian Primpke 2020)

De doelstelling van RWS is om nauwkeurig microplastics concentraties in zwevend stof uit oppervlaktewater te analyseren, ten behoeve van een monitoringprogramma. In dit hoofdstuk zullen de verschillende aspecten die een rol hebben gespeeld bij de keuze voor een analysemethode worden besproken. Voor elk van deze punten is, op basis van de expertise van het RWS lab, bekeken welke analyse techniek het meest geschikt is om de doelstelling van RWS te behalen. Op basis van deze overwegingen is gekozen voor een specifieke vorm van pyrolyse GC-MS, namelijk thermische extractie desorptie GC-MS (TED GC-MS) (Dumichen 2017) (E. Duemichen 2019).

3.1 Keuze van de matrix

Om de vraag naar de hoeveelheid microplastics die via rivieren Nederland binnenkomt te kunnen beantwoorden, heeft RWS voor de monitoring van microplastics gekozen voor de bemonstering van het zwevende materiaal in een rivier, zwevend stof, in plaats van sediment of rivieroevers. Bij de bemonstering van zwevend stof is er een minder groot risico dat materiaal wordt bemonsterd dat al in de afgelopen tientallen jaren in het milieu terecht is gekomen, dan bij het bemonsteren van oevers of waterbodembodem. Hierdoor is een eventuele af- of toename van microplastics in de tijd makkelijker vast te stellen.

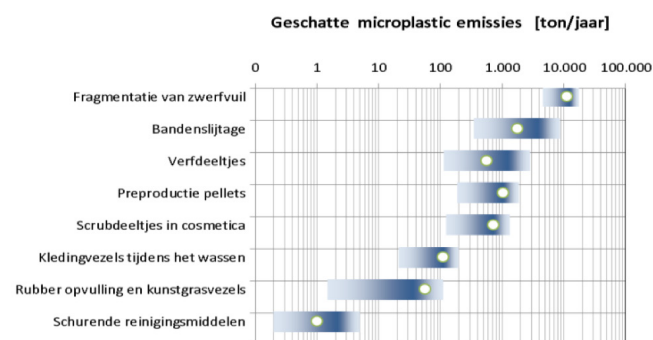
Een aanvullend voordeel voor RWS bij de keuze voor een analyse methode, is dat die geschikt is voor de analyse van gedroogd en gemalen zwevend stof uit het archief zwevend stof monsters van RWS. Deze zwevend stof monsters zijn in de afgelopen tientallen jaren genomen voor MWTL met een doorstroomcentrifuge. Als deze bemonsteringsmethode geschikt blijkt voor het bemonsteren van microplastics, kunnen met behulp van deze archief monsters voor diverse locaties eventuele trends in de tijd in microplastics

concentraties worden vastgesteld. RWS heeft geen soortgelijk archief van sedimenten of oevers.

3.2 Keuze van de plastics en rubbers die geanalyseerd gaan worden

Microplastics komen voornamelijk in het oppervlaktewater terecht door afbraak van plastic afval en door slijtage van autobanden (RIVM 2019). Het door RWS uitgevoerde onderzoek is daarom toegespitst op autobanden rubbers en plastics die in grote hoeveelheden worden geproduceerd. Hierbij is de microplastics lijst uit het RIVM rapport met de belangrijkste bronnen voor microplastics emissies naar oppervlaktewater (Figuur 1) gebruikt als uitgangspunt. (RIVM 2019)

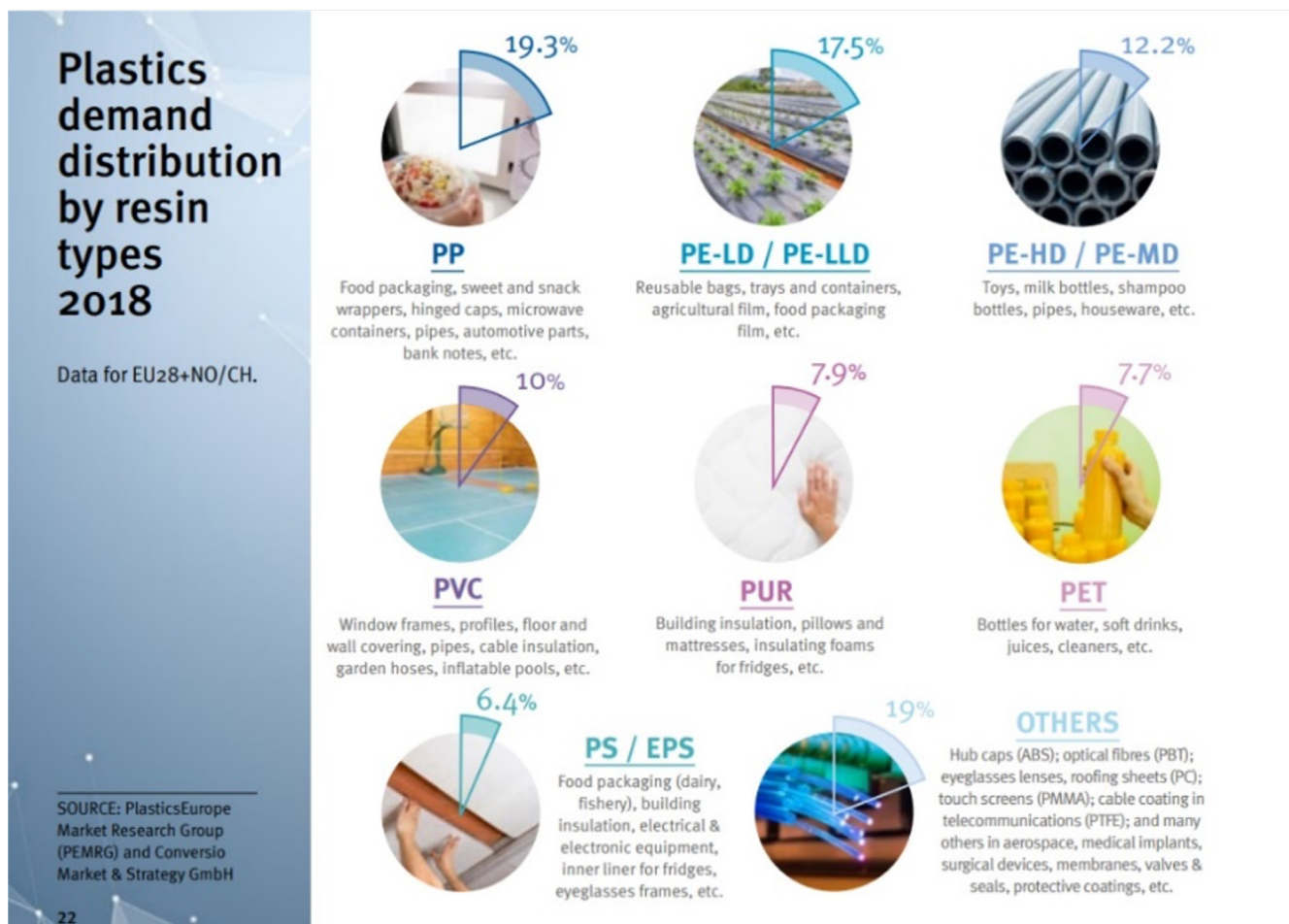
Figuur 1 Geschatte Microplastics emissies in het stroomgebied van Nederland (overgenomen van (RIVM 2019) (RIVM fact sheet)



De TED GC-MS analyse van RWS is gebaseerd op de methode van Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM) in Berlijn, waarmee 8 microplastics worden geanalyseerd. (E. Duemichen 2019) (Eisentraut 2018) (Dumichen 2017) Naast twee autobanden rubbers (natuurlijk rubber (NR) en styreenbutadien rubber (SBR)), is het analysepakket van RWS samengesteld uit 6 plastics (polyethyleen (PE), polypropyleen (PP), polyamide (PA), polyethyleentereftalaat (PET), polystyreen (PS) en polymethylmethacrylaat (PMMA)).

Figuur 2, overgenomen van PlasticsEurope (Plastics Europe 2019), laat zien dat met het analysepakket van RWS de voornaamste plastics – in relatie tot hoeveelheden die in het milieu terecht kunnen komen – worden onderzocht. In dit overzicht ontbreken (autobanden) rubbers. Polyvinyl chloride (PVC) en polyurethaan (PUR) worden veel toegepast, maar zijn niet meegenomen in dit onderzoek, omdat de door RWS toegepaste analysemethode (nog) niet geschikt is voor

Figuur 2 Gebruik (toepassing en % van de totale hoeveelheid) van plastics (zonder rubbers) in Europa (2018)



PVC en PUR. Er is onderzocht om PVC toe te voegen aan het analysepakket, maar er zijn voor PVC geen geschikte pyrolyseproducten gevonden om PVC betrouwbaar te kunnen identificeren. Daarmee is PUR met een bijdrage van 7,9% de belangrijkste kandidaat om eventueel toe te voegen aan het analysepakket.

3.3 Analyse van doelstoffen versus identificatie van onbekenden

Voor de identificatie van een microplastic zijn er verschillende opties, waarvan ook een combinatie toegepast kan worden:

1. Op basis van een literatuuronderzoek worden een aantal doelstoffen geselecteerd: microplastics die het meest gebruikt worden in Nederland, of die regelmatig zijn aangetoond in de Rijn of Maas. Tijdens de analyse wordt dan gericht gezocht naar deze stoffen. Deze plastics worden als standaard geanalyseerd, en vervolgens wordt het massaspectrum en de chromatografie vergeleken met die van een stof uit het rivierwater. Omdat de stof als referentiemateriaal met dezelfde apparatuur en methode is gemeten, kun je met deze aanpak strenge criteria voor identificatie gebruiken. Hierdoor wordt de kans op een vals positief verkleind. De kans op een vals positief wordt niet alleen verkleind

door de analysemethode, maar ook doordat de analyse is toegespitst op plastics waarvan de kans groot is, dat ze in het milieu voorkomen. Bijkomend voordeel van deze identificatiemethode, is dat er een nauwkeuriger concentratie berekend kan worden, dan met de volgende optie:

2. Voor het herkennen van een type plastic wordt een database met spectra die door andere organisaties over de hele wereld zijn opgenomen gebruikt. Als je een plastic niet zelf meet, worden minder strenge identificatie criteria toegepast, dan wanneer je het spectrum van een stof uit het rivierwater rechtstreeks vergelijkt met een spectrum van een zuivere plastic dat je op dezelfde dag en op hetzelfde apparaat hebt gemeten. Daarmee neemt de kans op een vals positief toe. Mogelijk is het correcter om bij het gebruik van een database zonder doelstoffen analyse alleen te spreken over screening en "indicatie voor de aanwezigheid van" een polymeer. Het voordeel van de database aanpak, is dat je ook onverwachte polymeren kan aantreffen, die je over het hoofd ziet als je je concentreert op een beperkt aantal doelstoffen. Dat levert een indicatie op over de aanwezigheid van een type plastic.

Bij de TED GC-MS analyse wordt gericht gezocht naar de ontledingsproducten van acht doelstoffen, namelijk de acht bovengenoemde rubbers en plastics (NR, SBR, PE, PP, PS, PET, PA, PMMA). Andere

soorten plastics en rubbers worden met deze methode niet geanalyseerd. Om de kans op een blinde vlek bij de keuze van doelstoffen te verkleinen, kan aanvullend (literatuur) onderzoek uitgevoerd worden. Een screeningsonderzoek van zwevend stof dat door RWS is bemonsterd, is mogelijk met behulp van FT-IR, Raman en/of TED GC-MS (eventueel aangevuld met een monstervoorbewerking ter verlaging van de detectiegrens), waarbij gebruik gemaakt kan worden van databases met referentiespectra die door andere organisaties over de hele wereld zijn opgenomen. Dat levert een indicatie op over de aanwezigheid van een type plastic, en kan een lijst van plastics opleveren, die mogelijk als doelstof aan de analysemethode en monitoring toegevoegd zou kunnen worden.

3.4 Geschikt voor de hele microplastics range

Microplastics hebben onderling sterk verschillende chemische en fysische eigenschappen, zoals bijvoorbeeld dichtheid en grootte. Per definitie is de grootste microplastic (5 mm), minimaal in een enkele dimensie, 5000 keer zo groot als de kleinste microplastic (1 μm). Het streven van RWS is om zowel een bemonsteringsmethode als een analysemethode toe te passen, die geschikt is voor microplastics van 1 μm tot 5 mm.

De pyrolyse GC-MS methode is - na een monstervoorbehandeling (drogen, malen en homogeniseren) - toepasbaar voor microplastics van groot (5000 μm) tot klein (1 μm). Bij microscopische methodes is het, afhankelijk van de methode, onmogelijk of zeer bewerkelijk om microplastics kleiner dan 20 μm mee te nemen in de analyse.

3.5 Wijze waarop microplastics hoeveelheden worden gerapporteerd

Er zijn verschillende manieren om de hoeveelheden microplastics in rivierwater te rapporteren.

- Bij optische methodes worden microplastics als aantallen deeltjes gerapporteerd, als in: 5 microplastic deeltjes per kg zwevend stof of per m^3 rivierwater.
- Bij pyrolyse GC-MS analyses worden microplastics concentraties gerapporteerd op basis van gewicht, bijvoorbeeld in μg microplastic per mg zwevend stof of μg microplastic per m^3 water.

Vrachtberekeningen die RWS uitvoert voor contaminanten in de rivieren, zijn gebaseerd op massa concentraties, niet op aantallen deeltjes. Voor de doelstelling van dit onderzoek is een microplastics concentratie op basis van gewicht (en dus pyrolyse GC-MS) daarom het meest geschikt. Met TED GC-MS gemeten microplastics concentraties in zwevend stof leveren in combinatie met de in MWTL gemeten zwevend stof gehalten en debieten op de MWTL locaties rechtstreeks een microplastics vracht.

Omrekening van aantallen deeltjes gemeten met FT-IR naar massa concentraties is in theorie mogelijk, maar brengt een significante vergroting van de meetonzekerheid en aanvullend validatie onderzoek met zich mee. (Sebastian Primpke 2020)

Bij TED GC-MS worden tientallen tot honderden milligrammen monster geanalyseerd en worden de resultaten in wetenschappelijk publicaties in $\mu\text{g}/\text{mg}$ zwevend stof gerapporteerd. RWS rapporteert microplastics concentraties in g/kg , in plaats van in $\mu\text{g}/\text{mg}$. Zowel boven als onder de streep is er dan met 1000 vermenigvuldigd. Veel gebruikers van de data van RWS zijn meer vertrouwd met grammen en kilogrammen, dan met microgram en milligram.

3.5.1 Microplastics per liter water, of per kg zwevend stof?

Zwevend stof – waaronder microplastics – in rivierwater wordt (vanaf het moment dat het niet meer zweeft) deel van de bovenste laag van een waterbodem. Hoe langzamer een rivier stroomt, des te meer sediment (en dus microplastics) er op de waterbodem terecht komt. Voor beleid en beheer van waterbodems wil je weten:

- Waar en hoe veel zwevend stof op de waterbodem terecht komt
- In welke mate concentraties van een verontreiniging in de waterbodem veranderen door sedimentatie (en erosie)

Het lijkt voor de hand te liggen om microplastics te kwantificeren per liter water. Maar microplastics in waterbodem worden gekwantificeerd per kg gedroogd sediment. Een vergelijking van microplastics per kg gedroogd sediment met microplastics per liter water is een vergelijking van euro's (per kg droog sediment) met Zweedse kronen (per liter water). Bij een zwevend stof gehalte van 100 mg per liter is de "wisselkoers" van microplastics per liter water naar microplastics per kg droog sediment een factor 10000. Maar zwevend stof gehalten variëren per dag: in juli 2021 varieerde de hoeveelheid zwevend stof in Lobith tussen 7 en 240 mg per liter. Gemiddeld was de hoeveelheid zwevend stof in Lobith 43 mg/l , met een enorme variatie (RSD van 100%). Alleen als zwevend stof en sediment op dezelfde wijze zijn gekwantificeerd (per kg droog materiaal), kan er een uitspraak gedaan worden of en in welke mate concentraties in waterbodem toe zullen nemen door sedimentatie van zwevend stof.

Voor het berekenen van de hoeveelheid microplastics die via de rivieren Nederland binnenkomen of naar zee stromen, heb je de hoeveelheid microplastics per liter water en het debiet van de rivier nodig. Op de meetpontons in Lobith en Eijsden worden de hoeveelheid zwevend stof per liter water en de debieten van Rijn en Maas dagelijks gemeten. Door deze data te combineren met de gemeten microplastics concentraties in het zwevend stof (g/kg) dat op deze locaties in dezelfde periode is verzameld, zijn ook de hoeveelheid microplastics per liter water en microplastics vrachten te bepalen.

3.6 Internationale afstemming

Internationale afstemming om te voorkomen dat eventuele verschillen tussen internationale en Nederlandse monitoringsresultaten worden veroorzaakt door verschillen in bemonstering- of analysemethode, is essentieel voor beleid. Daarom is afstemming van de analysemethode, met name met Duitsland (voor Rijn) en België (voor Maas), van groot belang. De Rijn is de grootste rivier in Nederland en daarom is in eerste instantie gekeken naar een aantal Duitse overheidsorganisatie met expertise op het gebied van microplastics, namelijk Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM), Umweltbundesamt (UBA) en Bundesanstalt für Gewässerkunde (BFG). Deze instanties maken gebruik van pyrolyse GC-MS, waarbij twee van de drie instituten de specifieke vorm TED GC-MS gebruiken. [De meetnauwkeurigheid die de instituten voor deze methode rapporteren](#) was bovendien beter (en beter onderbouwd) dan voor microscopische spectrometrische methoden. (Dumichen 2017)

Dankzij royale kennisoverdracht van Duitse partners (UBA, BAM en BFG), kon RWS met de analyse van microplastics een vliegende start maken. Zonder de Duitse kennisoverdracht zou RWS een paar jaar extra nodig hebben gehad om de analytische prestatiekenmerken te realiseren.

3.7 Effecten van monstervoorbehandeling

Monstervoorbehandeling en clean-ups kunnen de identificatie, juistheid, herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid van een analyse verbeteren. Maar, afhankelijk van de gekozen voorbewerking, kosten deze methodes extra tijd en moeite, en kunnen ze de prestatiekenmerken van een analyse ook verslechteren. Ook kan een monstervoorbehandeling ongewenste verontreinigingen (bijdragen aan de “blanco”) introduceren in het analyseproces. Omdat microplastics enorm verschillen in chemische en fysische eigenschappen (denk aan: deeltjesgrootterange van 1 tot 5000 micrometer; verschillende dichtheden, maar ook verschillende chemische eigenschappen) is het vrijwel niet te doen om voor alle types plastic over het hele deeltjesgroottebereik de terugvinding te valideren door bijvoorbeeld experimenteel vast te stellen welk deel van de microplastics tijdens de monstervoorbewerking aan een glaswand blijft kleven, of tijdens de monstervoorbehandeling wordt weggespoeld.

RWS heeft daarom gekozen voor een analysemethode met minimale monstervoorbehandelingen. De voorbehandeling voor een TED GC-MS analyse bestaat uit vriesdrogen, homogeniseren en malen van het monster.

3.8 Gevoeligheid voor verontreiniging

Omdat plastics en rubbers veelvuldig aanwezig zijn in het milieu is er gedurende het hele bemonsterings- en analyse proces kans op verontreiniging van monsters met (micro)plastics uit de omgeving. Pyrolyse GC-MS methoden zijn minder gevoelig voor deze microplastic verontreinigingen uit de omgeving dan microscopische methoden. Bij een microscopische methode worden de microplastics door middel van uitgebreide monstervoorbehandelingsmethoden gescheiden van de matrix en op een filter aangebracht. Een enkele verontreiniging uit de lucht die neer dwarrelt op zo'n filter wordt direct mee geteld in de analyse. Bij een thermo analytische methode wordt het gedroogde monster in zijn geheel in de pyrolyse oven gebracht, en worden de plastics pas in deze (afgesloten) oven gescheiden van de matrix. Bovendien worden microplastics bij deze methoden gekwantificeerd als gewichtsconcentratie (gram microplastics per kg zwevend stof). Een enkel (klein) deeltje dat neer dwarrelt in een monster heeft hierop minder effect, omdat het gewicht hiervan maar weinig bijdraagt aan de totale massa. Desalniettemin moet er tijdens het gehele bemonsterings- en analyseproces aandacht worden besteed aan het minimaliseren van verontreinigingen uit de omgeving en zijn er verschillende maatregelen te nemen.

4 Vast te stellen prestatiekenmerken

4.1 De identificatie van microplastics

Om er zeker van te zijn dat je bij een analyse niet een andere, misschien wel natuurlijk voorkomende, stof aanziet voor een microplastic (“vals positief”) wordt er door RWS veel aandacht besteed aan de identificatie van microplastics in zwevend stof. Voor pyrolyse GC-MS is hieraan belangrijk pionierswerk verricht door o.a. BFG (G. Dierkes 2019). Voor de meeste plastics werden geen of weinig natuurlijk voorkomende stoffen gevonden, die de pyrolyse GC-MS analyse storen. Bij PE bestaat die mogelijkheid wel, omdat er in de natuur verbindingen voorkomen met soortgelijke chemische structuren als PE (zie 5.10). (G. Dierkes 2019) (Kittner 2022)

Omdat de identificatiecriteria die gebruikt worden bij reguliere GC-MS vaak niet voldoen voor pyrolyse GC-MS, heeft RWS gekozen voor elke plastic of rubber vijf identificatie criteria op te stellen. Deze criteria worden gekozen uit verschillende pyrolyse producten (pieken bij verschillende retentietijd), verschillende fragment-ionen van eenzelfde pyrolyse product of intensiteitsratio's van verschillende fragment-ionen van eenzelfde pyrolyse product.

Als de gekozen identificatie criteria zo streng zijn dat je nooit meer ten onrechte meldt dat je een plastic geïdentificeerd hebt, dan wordt de kans steeds groter dat je ten onrechte rapporteert dat een plastic niet aanwezig is in een monster, terwijl die plastic wel in het monster zit (“vals negatief”). Omdat vals positieven en vals negatieven corresponderende vaten zijn, kun je niet tegelijkertijd vals positieven als vals negatieven uitsluiten, en moet er een evenwicht worden gezocht waar beiden zo klein mogelijk zijn. De gekozen identificatiecriteria worden beschreven in het validatierapport van de analyse (validatie vindt plaats in 2023).

Een belangrijk prestatiekenmerk met betrekking tot de identificatie van een microplastic is de laagste concentratie waarbij een aanwezig plastic betrouwbaar geïdentificeerd kan worden (“**Identificatie limiet**” of “Limit of Identification”). Dit is de laagste concentratie waarbij nog voldaan kan worden aan alle vooraf gedefinieerde identificatiecriteria.

4.2 De kwantificering van microplastics

Pas nadat is vastgesteld dat een type plastic in een monster aanwezig is, wordt er een concentratie berekend. Omdat er voor microplastics op dit moment nog geen gecertificeerde standaard (CRM) bestaat, is het bepalen van de juistheid van de analyse nog niet mogelijk. Om toch een indicatie te krijgen voor de juistheid van de methode kan de **terugvinding** worden bepaald. Aan de hand

van monsters waaraan alle plastics in een kleine, bekende hoeveelheid zijn toegevoegd, is onderzocht welke kwantificeringsmethode de beste terugvinding van de toegevoegde hoeveelheid plastic oplevert. Voor de start van het vooronderzoek heeft RWS als doelstelling een terugvinding tussen de 80 en 120% als doel gesteld.

Daarnaast is het belangrijk hoe nauwkeurig een concentratie gemeten kan worden:

Als je eenzelfde monster meerdere keren vlak achter elkaar analyseert, komt er nooit exact dezelfde concentratie uit. De spreiding in de analyseresultaten binnen één meetserie wordt aangeduid als “**herhaalbaarheid**”. Dit prestatiekenmerk is bijvoorbeeld belangrijk voor een eenmalig onderzoek, waar op hetzelfde moment op verschillende locaties microplastics zijn bemonsterd en daarna zo kort mogelijk achter elkaar geanalyseerd. Aan de start van het vooronderzoek was de doelstelling van RWS om een herhaalbaarheid (spreiding) van minder dan 20% te realiseren.

Voor trendmonitoring in de tijd is het met name van belang dat de spreiding in de analyseresultaten op de lange termijn (“**reproduceerbaarheid**”) zo klein mogelijk is. Wil je bijvoorbeeld een afname van 30% in de microplastics vrachten over een periode van 5 jaar kunnen waarnemen, dan moet de reproduceerbaarheidsbijdrage van de analysemethode ten minste kleiner zijn dan 30%. Aan de start van het vooronderzoek was de doelstelling van RWS om een reproduceerbaarheid van minder dan 30% te realiseren (dit komt overeen met de QA/QC eis van de KaderRichtlijn Water). Geaccrediteerde laboratoria bewaken de reproduceerbaarheid en eventuele **drift ten opzichte van de juistheid** door middel van controlekaarten, waar de uitkomsten van de analyse van een monster met bekende samenstelling over de tijd statistisch worden bijgehouden. Via een dergelijke borging kunnen toevallige en systematische fouten opgespoord worden, welke betrekking hebben op de algehele analysemethode.

Prestatiekenmerken welke ook vastgesteld moeten worden zijn de **aantoonbaarheidsgrens** (AG of: Limit of Detection / LOD) en de **rapportagegrens** (RG of Limit of Quantification / LOQ). De aantoonbaarheidsgrens geeft de laagste concentratie waarbij een aanwezige stof gedetecteerd kan worden. Bij deze concentratie kan de stof echter nog niet betrouwbaar worden gekwantificeerd. De rapportagegrens geeft de laagste concentratie waarbij een aanwezige stof betrouwbaar (binnen een bepaalde onzekerheidsmarge) gekwantificeerd kan worden. De rapportagegrens ligt daarom altijd boven de aantoonbaarheidsgrens. Omdat de bepaling van lage concentraties microplastics in zwevend stof met pyrolyse GC-MS sterk wordt beïnvloed door matrix, geeft het schatten van de

rapportagegrens op basis van blanco's geen goed beeld. Daarom moet de invloed van de matrix worden meegenomen bij de bepaling van een rapportagegrens.

4.3 Overige prestatiekenmerken

Behalve identificatie (LOI), juistheid, herhaalbaarheid, reproduceerbaarheid, aantoonbaarheidsgrens (LOD) en rapportagegrens (LOQ) moeten onderstaande methode-onderdelen ook onderzocht worden:

- **Meetonzekerheid:** De meetonzekerheid geeft aan in hoeverre de verkregen meetwaarde afwijkt van de ware waarde. De meetonzekerheid zal tijdens het validatie onderzoek bepaald worden door terugvindingsexperimenten aan minimaal 8 verschillende praktijkmonsters, gemeten onder reproduceerbaarheidscondities.
- **Blanco gehaltenes / geheugeneffect:** eventuele verontreiniging met plastics van een monster, tijdens monsternamen, transport, opslag, monstervoorbehandeling of analyse.
- **Robuustheid:** een analyse moet zo min mogelijk gevoelig zijn voor storingen. Of er veel zand, lutum, algen in een monster zitten, de analysemethode moet geschikt zijn voor alle locaties die gemonitord worden.
- **Houdbaarheid:** De samenstelling van een monster mag niet veranderen, tijdens opslag (houdbaarheid? Biologische afbraak?), monstervoorbehandeling (adsorptie aan glaswerk, reacties van plastics met reagentia die worden toegevoegd tijdens de monstervoorbewerking) of analyse (maskering van plastics door andere stoffen).
- **Representativiteit:** Als je de waterkwaliteit van een rivier wil bepalen, is het evident dat dit alleen maar kan als je een monster gebruikt, dat representatief is voor de samenstelling van de rivier. Bij microplastics is discriminatie op deeltjesgrootte een belangrijk aandachtspunt. Bij veel analyses wordt een deel van de microplastics range (meestal de kleinste, soms ook de grootste microplastics) buiten beschouwing gelaten. Dit is van grote invloed op de vergelijkbaarheid van data en op de representativiteit. Ook het nemen van een deelmonster kan effect hebben op de representativiteit: Het op een later moment opsplitsen van een genomen monster en eventuele analyse van een deelmonster mag niet leiden tot andere uitkomsten van de microplastics meting.

In hoofdstuk 5 van dit rapport worden indicatieve prestatiekenmerken gegeven

5 Vooronderzoek naar de prestatiekenmerken van TED GC-MS

Na een training bij BAM in Berlijn eind 2020 en de levering van het TED GC-MS systeem op het RWS laboratorium in Lelystad (Figuur 3), is RWS in het 1e kwartaal van 2021 gestart met het meten van microplastics. Hierbij is [de methode van BAM](#) gebruikt als uitgangspunt. (Dumichen 2017) (E. Duemichen 2019) (Eisentraut 2018) In dit hoofdstuk worden de resultaten van het vooronderzoek naar de mogelijke (prestatie-)kenmerken van de TED GC-MS analyse beschreven en bediscussieerd.

Figuur 3 TED GC-MS systeem op het RWS laboratorium in Lelystad.

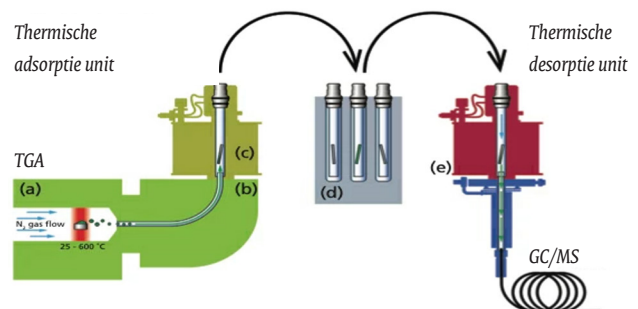


5.1 Beginsel van TED GC-MS

Nadat zwevend stof ter conservering is ge(vries-)droogd en gehomogeniseerd, wordt een deelmonster van circa 10 gram droog zwevend stof gemalen en gehomogeniseerd. Afhankelijk van de samenstelling van het monster, wordt tussen 10 en 200 mg monster in een sample cup gebracht en in de autosampler van de TED GC-MS geplaatst. TED GC-MS begint met een pyrolyse stap, waarin een monster, in de afwezigheid van zuurstof, van 25 tot 510 °C wordt verwarmd in een TGA systeem. Vanaf ongeveer 290 graden ontleden microplastics in karakteristieke ontledingsproducten (pyrolyseproducten). Deze ontledingsproducten worden opgevangen op een adsorptiemedium (PDMS fiber) en door een autosampler overgebracht naar de GC-MS. Door middel van thermische desorptie worden de ontledingsproducten in de GC-MS gebracht, waar ze van elkaar worden gescheiden door middel van gaschromatografie (GC), en worden geïdentificeerd en gekwantificeerd door middel van

massaspectrometrie (MS). Figuur 4 geeft een schematische weergave van het TED GC-MS instrument. Experimentele details zijn vermeld in Bijlage 1.

Figuur 4 Schematische weergave van het TED GC-MS systeem. Monsters worden in een TGA systeem gepyrolyseerd. De ontstane ontledingsproducten worden via een fiber overgebracht naar de GC-MS, waar ze door middel van thermische desorptie in de GC-MS worden gebracht. Met behulp van GC-MS worden de ontledingsproducten van elkaar gescheiden en geïdentificeerd. (Yosri Wiesner 2021)

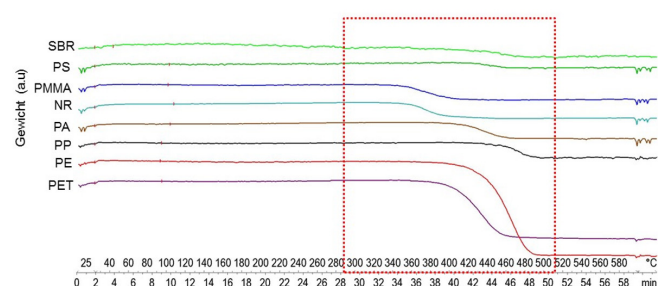


5.2 De pyrolyse van plastics

5.2.1 Vaststelling temperatuurtraject

Door verhitting in afwezigheid van zuurstof (pyrolyse) ontleden plastics en rubbers (en de aanwezige matrix) in pyrolyseproducten, die daarna geanalyseerd worden met GC-MS. De pyrolyse stap vindt plaats in een thermogravimetrisch analyse (TGA) systeem, waardoor de gewichtsafname tijdens de verwarmingsstap kan worden gevolgd. Dit geeft informatie over de temperatuur waarbij ontleding plaatsvindt. In eerste instantie is gestart met een methode

Figuur 5 Gewichtsverlies als gevolg van pyrolyse van plastics: in het traject tussen 290 en 510 graden Celsius ontleden de plastics die door RWS geanalyseerd worden.



waarbij monsters werden verwarmd van 25 °C tot 600 °C met een verwarmingsnelheid van 10 °C/min. Aan de hand van de gewichtsafname curves is voor elk van de 8 polymeren vastgesteld in welk temperatuurgebied de polymeer ontleed (Figuur 5). Voor alle 8 plastics en rubbers in de methode vindt de ontleding plaats in een temperatuurgebied tussen de 300 en 500 °C.

5.2.2 Ontledingsproducten

Per plastic ontstaan meestal meerdere ontledingsproducten. Zo ontleedt polyethyleen bijvoorbeeld in verschillende verzadigde en onverzadigde koolwaterstof ketens. (S. Tsuge 2011) Deze ontledingsproducten worden door middel van gaschromatografie van elkaar gescheiden. In de massaspectrometer wordt elk ontledingsproduct vervolgens gefragmenteerd tot verschillende fragment-ionen. Voor polyethyleen vormen de pyrolyseproducten van PE fragment-ionen met dezelfde samenstelling of m/z verhouding, omdat de pyrolyseproducten alleen verschillen in de lengte van de koolwaterstof ketens.

Om een individuele plastic te identificeren en kwantificeren kunnen meerdere pyrolyseproducten en fragment-ionen gekozen worden als 'markers'. Om de detectiegrens zo laag mogelijk te houden, meet je bij voorkeur het fragment-ion van een doelstof met de hoogste signaal/ruis verhouding.

Maar in aanwezigheid van matrix is dat niet altijd de beste keuze: veel (fragment-ionen van) pyrolyseproducten van plastics en rubbers kunnen ook gevormd worden uit andere stoffen die in de matrix van milieumonsters aanwezig zijn. Daarom is het belangrijk dat een (fragment-ion van een) pyrolyseproduct dat gebruikt wordt voor kwantificering zo uniek mogelijk is voor de ontleding van een specifieke plastic en tegelijkertijd niet – of zo min mogelijk – voorkomt in de matrix. Anders wordt de kans groot dat een microplastic ten onrechte wordt gerapporteerd in een concentratie boven de detectiegrens (vals positief), of in een te hoge concentratie. Een voorbeeld hiervan is styreen. Styreen is een ontledingsproduct dat ontstaat bij pyrolyse van polystyreen, maar ook bij de pyrolyse van styreen butadieenrubber. (S. Tsuge 2011) Daarnaast wordt styreen ook gevormd bij pyrolyse van andere stoffen die in het milieu voorkomen, zoals bijvoorbeeld lignine. Door polystyreen te kwantificeren op basis van het pyrolyseproduct styreen kunnen,

Tabel 1 Pyrolyseproducten en fragment-ionen van de polymeren, die mogelijk gebruikt gaan worden voor identificatie en kwantificering

Polymeer:	Markers voor identificatie en kwantificering:
Polyethyleen	<ul style="list-style-type: none"> • PE3: 1.12-tridecadiene (m/z=81) • PE3: 1.12-tridecane (m/z = 55) • PE4: 1.13-tetradecadiene (m/z=81) • PE4: 1.13-tetradecane (m/z = 55) • PE5: 1.14 pentadecadiene (m/z=81) • PE5: 1.14 pentadecadiene (m/z=55) • PE6: 1.15 hexadecadiene (m/z=81) • PE6: 1.15 hexadecadiene (m/z=55)
Polypropyleen	<ul style="list-style-type: none"> • PP2: 2,4,6-trimethylnon-1-ene (m/z = 69, 111) • PP2*: 2,4,6-trimethylnon-1-ene (m/z = 69, 111) • PP3: 2,4,6,8-tetramethylundec-10-ene (m/z=69, 111) • PP3*: 2,4,6,8-tetramethylundec-10-ene (m/z=69, 111) • PP3**: 2,4,6,8-tetramethylundec-10-ene (m/z=69, 111)
Polyethyleentereftalaat	<ul style="list-style-type: none"> • PET1: Vinylbenzoate (m/z=51, 77, 105) • PET2: Ethylbenzoate (m/z=77, 105, 150) • PET3: Benzoic acid (m/z 105) • PET4: Biphenyl (m/z=154)
Polyamide	<ul style="list-style-type: none"> • PA: caprolactam (m/z=55, 67, 85, 113)
Polystyreen	<ul style="list-style-type: none"> • PS1 styreen (m/z= 51, 78, 104) • PS2 2,4-diphenyl-1-buteen (m/z=91, 104, 208) • PS3 2,4,6-triphenyl-1-hexeen (m/z=91)
Polymethylmethacrylaat	<ul style="list-style-type: none"> • PMMA1: methylmethacrylaat (m/z=41, 59, 69, 100)
Natuurlijk rubber	<ul style="list-style-type: none"> • NR1: Limoneen (m/z=68, 93, 121, 136) • NR2: onbekend pyrolyseproduct (m/z=121) • NR2*: onbekend pyrolyseproduct (m/z=119) • NR2**: onbekend pyrolyseproduct (m/z=119)
Styreen butadieenrubber	<ul style="list-style-type: none"> • SBR2: Cyclohexenylbenzeen (m/z=104) • SBR3: Cyclopentylbenzeen (m/z=91, 104, 117, 146)

afhankelijk van de matrix, te hoge polystyreen concentraties gerapporteerd worden.

Als uitgangspunt voor identificatie en kwantificering is RWS uitgegaan van [de pyrolyseproducten die door BAM in Berlijn](#) worden gebruikt. (Dumichen 2017) In het validatie onderzoek wordt in 2023 onderzocht welke doelstoffen het minst gestoord worden door de matrix en dus het best geschikt zijn voor identificatie en kwantificering in zwevend stof, waterbodembodem en oevers. In het validatierapport zullen de uiteindelijk gekozen quantifiers (markers voor kwantificering) en qualifiers (markers voor identificatie) voor de analyse van microplastics in zwevend stof, sediment en oevers worden beschreven.

5.3 Identificatie van ontledingsproducten van plastics

Zoals beschreven in NEN-EN-ISO 21253-1:2019 wordt de identificatie van een verbinding bij een traditionele GC-MS analyse gebaseerd op meerdere (bijvoorbeeld: 3) fragment-ionen met (binnen een marge) een vaste intensiteitsverhouding binnen een retentietijdvenster. Bij pyrolyse GC-MS worden in het monster aanwezige verbindingen ontleed in kleinere afbraakproducten. Daarom kan er bij pyrolyse GC-MS voor de meeste doelstoffen gekeken worden naar meerdere ontledingsproducten, die elk eluieren bij een andere retentietijd. Een deel van deze afbraakproducten is niet uniek voor een plastic, maar kan ook door andere plastics en stoffen in de matrix gevormd worden. Ten opzichte van een traditionele GC-MS analyse is hierdoor de kans aanzienlijk groter dat een of meerdere fragment-ionen die worden gebruikt voor de identificatie van een plastic, worden gestoord door afbraakproducten van de matrix met dezelfde retentietijd en intensiteitsverhouding van de fragment-ionen. Handhaving van criteria voor identificatie gebaseerd op de verhoudingen van fragment-ionen van pyrolyseproducten kan dan door aanwezigheid van de matrix – met name bij concentraties vlak boven de detectiegrens – leiden tot een vals negatief. Voor een betrouwbare identificatie zijn voor pyrolyse GC-MS daarom andere identificatie criteria nodig dan bij reguliere GC-MS metingen.

Voor een betrouwbare identificatie heeft RWS er voor gekozen om, per plastic, gebruik te maken van vijf identificatie criteria (“qualifiers”). Deze criteria zijn gebaseerd op:

- De aanwezigheid van verschillende pyrolyseproducten (chromatografisch gescheiden pieken)
- De aanwezigheid van verschillende fragmentionen afkomstig van een pyrolyse product (pieken met dezelfde retentietijd, maar met verschillende m/z waarden)
- De intensiteitsratio van fragmentionen, zoals beschreven in NEN-EN-ISO 21253-1:2019

Het gebruik van (fragment-ionen van) vijf verschillende pyrolyseproducten, die elk bij een andere retentietijd elueren, als identificatiecriteria geeft de meest betrouwbare identificatie, maar is voor de meeste plastics niet mogelijk. Daarom zal ook gekeken worden naar

de aanwezigheid van verschillende fragment-ionen van eenzelfde pyrolyse product, en zo nodig de intensiteitsratio tussen deze verschillende fragmentionen. De gekozen criteria per plastic zullen worden beschreven in het validatierapport van de analyse.

Een belangrijke prestatiekenmerk voor de identificatie van een microplastic, is de laagste concentratie waarbij nog voldaan kan worden aan alle gedefinieerde identificatie criteria (“**Identificatie limiet**” of “Limit of Identification”). Door de keuze voor minimaal 5 identificatiecriteria ligt de identificatie limiet (LOI) voor sommige plastics (zoals polypropyleen) duidelijk hoger dan de aantoonbaarheidsgrens en rapportagegrens, omdat niet alle plastics vijf qualifiers hebben met een gelijkwaardige signaal/ruisverhouding. Door het hanteren van deze identificatie limiet ontstaat er dus een gebied boven de rapportage grens, maar onder de identificatie limiet, waarbij een indicatie van een plastic concentratie kan worden gegeven met een beperkte betrouwbaarheid, en een tweede gebied boven de rapportage grens en boven de identificatie limiet, waar met grotere betrouwbaarheid een plastic concentratie gerapporteerd kan worden.

Bij sommige plastics (NR, PA, PET, PMMA) is identificatie door RWS vooralsnog gebaseerd op minder dan vijf identificatiecriteria, omdat er onvoldoende fragment-ionen van pyrolyseproducten worden gevormd met een meetbare intensiteit. De kans op een vals positief is bij deze plastics dus groter dan voor de overige plastics. Als automatische identificatie van deze plastics plaatsvindt, zal de analist op basis van locatie, concentratieniveau, historische overzichten moeten vaststellen of er sprake is van identificatie of niet. In dit geval wordt de plastic daarom gerapporteerd met een lager identificatieniveau.

Uit het vooronderzoek blijkt dat de bijdrage van de plastics met een minder betrouwbare identificatie aan de totale concentratie van de acht geanalyseerde microplastics voor sediment, schorren en slikken minder dan 3% is. In deze matrices bestaat tenminste 97% van de gesommeerde microplastics concentratie uit PE, SBR en PP.

5.4 Kwantificering door middel van standaard additie

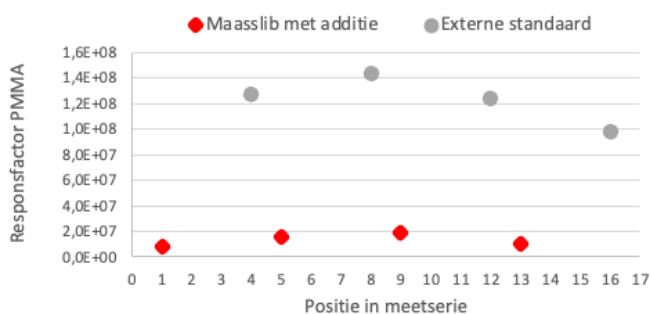
Voor kwantificering kan gebruik worden gemaakt van verschillende methodes, bijvoorbeeld door gebruik van een externe kalibratiestandaard zonder matrix, of door middel van standaard additie, waarbij voor elke plastic een responsfactor wordt bepaald in aanwezigheid van matrix. In eerste instantie is RWS gestart met het gebruik van een externe kalibratiestandaard. De responsfactor van de standaarden en de monsters waaraan dezelfde hoeveelheid microplastics was toegevoegd, bleek echter erg te verschillen, wat leidde tot een grote afwijking in de kwantificering.

Een voorbeeld hiervan is te zien in Figuur 6, waar de responsfactor (het signaal per toegevoegde mg polymeer) voor PMMA is uitgezet voor de plasticstandaard en een sediment (Maasslib) monster met

daaraan dezelfde hoeveelheid PMMA geaddieerd. De monsters zijn gemeten in dezelfde meetserie. Dit laat zien dat de matrix een groot effect heeft op de respons. De verschillen tussen de respons van de plasticstandaarden en de monsters met matrix bleken te grillig, waardoor het niet is gelukt om een voldoende nauwkeurige correctiefactor te vinden.

Daarom is gekozen om gebruik te maken van een standaard additie methode. Dit betekent dat elk monster in tweevoud wordt gemeten: eerst zonder additie en daarna met additie van alle 8 polymeren. De responsfactor wordt berekend in aanwezigheid van dezelfde matrix. Gedurende een meetserie is er soms een significant verloop van de responsfactor in de tijd. Om hier zo min mogelijk last van te hebben, wordt het monster direct voor het monster met standaard additie geplaatst in een meetserie.

Figuur 6 Verskil in responsfactor voor PMMA gemeten na additie aan sediment (Maasslib) en in afwezigheid van matrix. De monsters zijn gedurende 1 meetserie gemeten (17 opeenvolgende runs)



5.5 Effect van de clean-up

Een voordeel van microplastic analyse met TED GC-MS is dat er geen bewerkelijke voorbehandeling met zeven, een dichtheidsscheiding of chemische clean-ups hoeft worden toegepast. Een nadeel van het weglaten van een traditionele monstervoorbehandeling of clean-up, is dat er mogelijk nog storende componenten uit de matrix aanwezig zijn. Dat stelt hoge eisen aan een goede chromatografische scheiding en de identificatie en kwantificering met GC-MS. Hoe schoner een monster, des te makkelijker de identificatie, des te nauwkeuriger de kwantificering en des te lager de detectiegrens kan worden. Daarom is tijdens het vooronderzoek naar mogelijkheden gezocht om toch meer storende componenten kwijt te kunnen raken:

5.5.1 TED clean-up

Uit onderzoek van BAM blijkt dat TED gebruikt kan worden als een clean-up bij het analyseren van microplastics. (E. Duemichen 2019) Organisch materiaal pyrolyseert deels onder de 290 graden en de 8 bestudeerde polymeren tussen 300 en 500 graden. Door bij de TED GC-MS analyse alleen de stoffen op te vangen, die tussen 290 en 510 graden worden gevormd, komt een belangrijk deel van de organi-

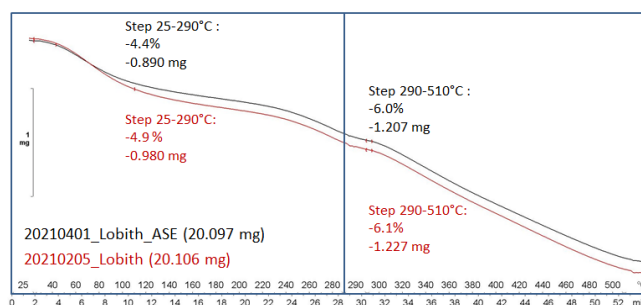
sche stoffen uit het sediment of zwevend stof die de analyse van microplastics kunnen storen, niet in de GC-MS terecht.

Op de achterkant van een bierviltje is het aandeel van de microplastics in het temperatuurgebied van 290-510 graden te bepalen. Bij een zwevend stof analyse wordt 20 mg monster ingewogen, waarbij tussen 290 en 510 graden een gewichtsverlies optreedt van ongeveer 1 mg. De som van de concentraties van de acht geanalyseerde plastics en rubbers in zwevend stof in Lobith, Eijsden en Rotterdam is gemiddeld 1,5 µg per mg zwevend stof. Een monster van 20 mg bevat dan zo'n 30 µg van de gemeten microplastics. Dat betekent dat 3% van het gewichtsafname tijdens de pyrolyse tussen 290 en 510 graden wordt veroorzaakt door de som van de 8 gemeten microplastics. Ook bij traditionele chemische clean-ups zoals zuivering over aluminium oxide of silica is de clean up niet volledig. Zo lang de andere verbindingen die pyrolyseren tussen 290 en 510 graden (97% van de gewichtsafname) niet samenvallen qua retentietijd en massaspectrum, is dit geen probleem voor de analyse.

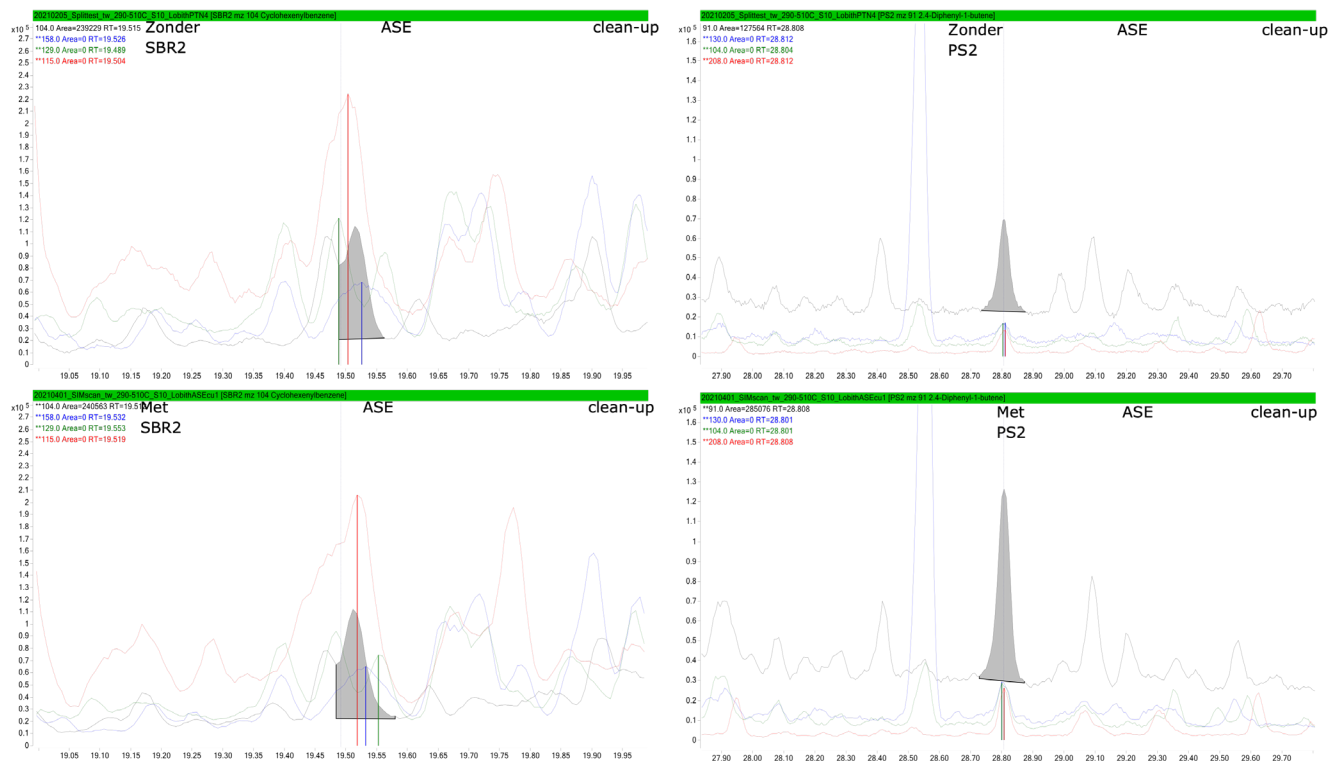
5.5.2 ASE clean-up vs TED clean-up

BFG heeft een gebruiksvriendelijke clean-up met behulp van methanol in een Accelerated Solvent Extraction (ASE) gepubliceerd, die toepasbaar is voor PE, PP, PS. (G. Dierkes 2019) Deze clean-up is door RWS toegepast op 1 gram zwevend stof uit Lobith en sediment uit Eijsden (Maasslib). De hoeveelheid materiaal die door de clean-up wordt verwijderd, bleek voor deze matrices beperkt. Van 1.05 gram Maasslib bleef er na clean-up 1.02 gram over. Vervolgens zijn het Maasslib en het zwevend stof uit Lobith met en zonder ASE clean-up gemeten met TED GC-MS. De gewichtsafname data (Figuur 7) laten zien dat de methanol clean-up een aantal stoffen verwijdert, die bij verwarmen tot 290 graden ontstaan: het gewichtsverlies voor het zwevend stof uit Lobith zonder clean-up (4.9%) is iets groter dan het gewichtsverlies voor het zwevend stof na clean-up (4.4%). Boven 290 graden is het gewichtsverlies van het Lobith zwevend stof monster met of zonder ASE clean-up vrijwel gelijk (6.0 vs. 6.1%). Bij een TED GC-MS analyse verwijdert de ASE clean-up kennelijk net zo veel storende componenten als de TED clean-up, waardoor de GC-MS chromatogrammen van beide methodes vergelijkbaar zijn (zie Figuur 8). Omdat de TED clean-up toepasbaar is voor een breder

Figuur 7 Gewichtsverlies van een zwevend stof uit Lobith met (zwart) en zonder (rood) voorafgaande ASE clean-up met methanol.



Figuur 8 Twee voorbeelden van extracted ion chromatogrammen (EICs) van een zwevend stof monster uit Lobith, met en zonder voorgaande ASE clean-up.



scala aan plastics en ook eenvoudig is uit te voeren tijdens de TED GC-MS analyse, zal deze methode worden geïmplementeerd.

5.5.3 Clean-ups die worden toegepast bij FT-IR analyses

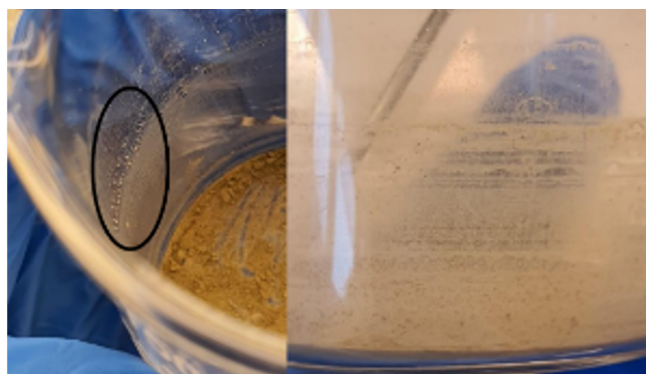
KWR voert in opdracht van RWS een onderzoek uit naar de mogelijkheden van diverse off-line clean-ups, die toegepast worden bij de microplastics analyse met behulp van FT-IR. Het doel van deze experimenten is om te onderzoeken of een eenvoudig uit te voeren off-line clean-up zonder gravimetrische scheiding gebruikt zou kunnen worden voorafgaand aan een TED GC-MS analyse. Op deze manier zou mogelijk het aandeel van de microplastics in de fractie van pyrolyseproducten die tussen 290 en 510 graden worden gevormd, vergroot kunnen worden. Daardoor kunnen mogelijk lagere detectiegrenzen en eenduidigere identificatie gerealiseerd kunnen worden.

In een [onderzoek van de Universiteit van Hamburg](#) zijn effectiviteit en recoveries van een groot aantal clean-ups getest voor meerdere plastics. (F. Pfeiffer 2020) Bij gebruik van hypochloriet werd organisch materiaal efficiënt verwijderd, zonder dat de recoveries van de afzonderlijke plastics (in alle gevallen meer dan 99%) negatief werd beïnvloed. Daarom wordt door KWR onderzocht of een off-line clean-up met hypochloriet geschikt is voorafgaand aan de analyse van zwevend stof met TED GC-MS.

In sediment en zwevend stof zitten voornamelijk kleine microplastics (kleiner dan 0,1 mm). KWR heeft een grote inspanning gepleegd

om recovery experimenten te doen met zo klein mogelijke microplastics. Uit de experimenten die KWR heeft uitgevoerd blijkt dat juist deze kleinste microplastics tijdens de clean-up voor een groot deel achterblijven op de glaswand (Figuur 9). Hierdoor werden lagere recoveries van geadderde plastics gevonden dan in de literatuur gepubliceerde recovery experimenten, waarin relatief grote microplastics (~1 mm) zijn geadderd. (F. Pfeiffer 2020) De mate waarin verliezen optreden tijdens de monstervoorbehandeling, verschilt per plastic. Met name voor natuurlijk rubber waren de verliezen groot. Deze waas op het glaswerk en de lagere recoveries werden ook gevonden na een monstervoorbehandeling

Figuur 9 Maasslib en geadderde polymeren (herkenbaar als witte puntjes in zwarte ovaal) dat na een monstervoorbehandeling en drogen op glaswerk achterblijft. Als gevolg van de film die op het glas achterblijft, is de terugvinding van de aan Maasslib geadderde microplastics met monstervoorbehandeling lager dan de terugvinding in Maasslib zonder monstervoorbehandeling. Onderzoek in opdracht van RWS uitgevoerd door KWR.



met water zonder reagentia (H₂O₂, hypochloriet). De noodzaak van clean-up en de mogelijke beïnvloeding van dezelfde clean-up op de metingen vraagt ook om extra aandacht bij het interpreteren van o.a. FT-IR analyses voor het bepalen van aantallen microplastics in monsters met diverse organische bestanddelen. Ook bleef er in de experimenten met hypochloriet na de clean-up – zelfs na meerdere keren spoelen met water – zo veel hypochloriet achter in het monster, dat de TED-GC-MS meting zo veel verstoord werd, dat de plastics eigenlijk niet meer te meten waren.

5.6 SIM vs. Full scan modus

Een bekende methode om de detectiegrenzen van GC-MS metingen te verlagen, is om in plaats van de full scan modus, Single Ion Monitoring (SIM) modus te gebruiken. Bij een full scan meting wordt een breed massa gebied (hier: m/z 35 tot 350) gemeten, waardoor alle fragmenten van een stof met een m/z waarde binnen

dit bereik worden gemeten. Bij een SIM meting worden alleen geselecteerde m/z waardes gemeten, en worden dus alleen enkele specifieke fragmenten van een stof gemeten. SIM metingen leveren over het algemeen een betere gevoeligheid, omdat er maar enkele smalle m/z gebieden worden gemeten op specifieke retentietijden, in plaats van een breed m/z gebied over het gehele chromatogram zoals in full scan. De gevoeligheidsverschillen tussen deze twee MS methoden waren echter verassend klein:

In Figuur 10 zijn 3 chromatogrammen weergegeven van een Maasslib monster gemeten met drie verschillende MS methodes: full scan, een gecombineerde SIM + scan modus, en een SIM modus. In het chromatogram opgenomen in full scan is iets meer ruis te zien dan in de chromatogrammen gemeten met de SIM en SIM+scan methodes, qua signaal is er weinig verschil. Vervolgens is voor de SIM en SIM+scan methodes voor verschillende quantifier pieken de signaal ruis verhouding bepaald, waaruit blijkt dat het gebruik van alleen een SIM methode ten opzichte van de gecombi-

Figuur 10 Chromatogrammen van een Maasslib monster, gemeten als full scan, SIM+scan of SIM. Door bij GC-MS te kiezen voor de Scan + SIM, worden tegelijkertijd GC-MS data verzameld van andere dan doelstoffen (SCAN), zonder verlies aan gevoeligheid ten opzichte van Selected Ion Monitoring (SIM)



neerde SIM+scan methode voor de meeste componenten hooguit een factor 2 verbetering geeft. Deze verbetering in signaal ruis verhouding weegt niet op tegen de extra informatie die SIM+scan meting biedt. Daarom is gekozen voor het gebruik van de SIM+scan methode. Deze methode geeft maximale informatie over alle fragmenten die van een stof gevormd worden en een detectiegrens die bijna net zo laag is als in de SIM methode, waar je veel minder informatie verzamelt over de stoffen in een monster.

5.7 Keuze van de interne standaard

Het gebruik van een interne standaard kan de prestatiekenmerken van een analysemethode verbeteren door voor kleine verschillen in de meetresultaten, bijvoorbeeld veroorzaakt door kleine variaties in de gevoeligheid van het meetinstrument of responsverloop gedurende een meetserie, te compenseren. Bij de keuze voor een interne standaard is het van belang dat de interne standaard lijkt op de te analyseren stof, en zich tijdens het analyse proces net zo gedraagt.

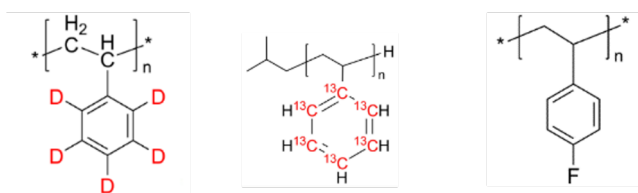
RWS heeft voor de keuze van een interne standaard gekeken naar de methode van BAM, waar gedeutereerd polystyreen (D5-PS) of ¹³C-gelabeld polystyreen (¹³C-PS) worden gebruikt (P. Eisentraut 2021), en naar de methode van BfG, waar polyfluorostyreen wordt gebruikt (T. Lauschke 2021) (zie Figuur 11).

Bij gebruik van gedeutereerde interne standaarden als D5-PS bestaat de kans op waterstof-deuterium (H/D) uitwisseling met matrixcomponenten (P. Eisentraut 2021) (T. Lauschke 2021). Omdat voor kwantificering van de interne standaard naar een bepaalde m/z waarde wordt gekeken, en deze waarde door H/D-uitwisseling verandert, kan kwantificering van de IS onnauwkeurig zijn als H/D uitwisseling zou optreden. RWS kiest er uit voorzorg voor om verder onderzoek te doen naar de twee alternatieven PFS en ¹³C-PS. Hierbij is gekeken naar de markers van de monomeer en dimeer van PFS en ¹³C-PS.

Om het effect van de interne standaarden te beoordelen is voor elke marker bekeken wat het effect van de correctie met de verschillende interne standaarden was op de herhaalbaarheid.

5.7.1 Herhaalbaarheid

Figuur 11 3 mogelijke interne standaarden: gedeutereerd, ¹³C-gelabeld of gefluoreerd polystyreen



- Allereerst is gekeken naar de herhaalbaarheid van de respons van de interne standaarden in analyse van 4 gespikete sediment (Maasslib) monsters:

	Retentietijd (min):	RSD (n=4)
1. PFS1: 4-fluorostyreen (m/z = 122)	7,2	9%
2. PFS2: 2,4-Di(4-fluorophenyl)1-butene (m/z=109)	28,8	25%
3. PFS2: 2,4-Di(4-fluorophenyl)1-butene (m/z=244)	28,8	21%
4. ¹³ C-PS1: ¹³ C styreen (m/z = 110)	7,0	6%
5. ¹³ C -PS2: 2,4-Diphenyl-1-butene (m/z=97)	28,8	25%
6. ¹³ C -PS2: 2,4-Diphenyl-1-butene (m/z=220)	28,8	20%

- Vervolgens is de herhaalbaarheid van de belangrijkste markers van de 8 microplastics bepaald, met en zonder gebruik van IS correctie, door de RSD te berekenen van de responsfactoren bepaald uit de gespiket sediment (Maasslib) metingen uit een meetserie (n=4).
- **Voor quantifiers met een korte retentietijd** (bij de RWS methode: korter dan 15,5 minuten), levert toepassing van een interne standaard geen verbetering van de herhaalbaarheid (Tabel 2). Meten van PMMA heeft zowel met en zonder IS correctie een slechte herhaalbaarheid (>40%).
- **Voor componenten met een langere retentietijd** (bij de RWS methode langer dan 15,5 minuten) verbetert de herhaalbaarheid bij gebruik van elk van de dimeer interne standaarden met ongeveer een derde (Tabel 3). Deze dimeer ontledingsproducten van de interne standaarden elueren bij een retentietijd van ~28 minuten. Bij gebruik van de interne standaard IS3 PFS2 m/z 244 en IS5 ¹³C PS2 m/z 97 is de verbetering het grootst en is de gemiddelde RSD voor componenten met een RT > 15,5 respectievelijk 14% en 12%.
- Gemiddeld gezien maakt de keuze voor PFS2 m/z 244 of ¹³C PS2 m/z 97 weinig verschil:
 - Gebruik van de regel: RT<15,5 gebruik geen IS, RT>15,5 gebruik IS3 PFS2 m/z 244 geeft een gemiddelde herhaalbaarheid van 19%.
 - Gebruik van de regel: RT<15,5 gebruik geen IS, RT>15,5 gebruik IS5 ¹³C PS2 m/z 97 geeft een gemiddelde herhaalbaarheid van 18%.

PFS is makkelijker verkrijgbaar en goedkoper en is daarom door RWS gekozen om te gebruiken in het validatie onderzoek in 2023.

Tabel 2 Pyrolyseproducten met een korte retentietijd: Gebruik van een IS levert geen verbetering van de herhaalbaarheid

RSD: <15% = groen 15-25% = geel >25% = rood	No IS							
			1. PFS1: 4-fluorostyreen (m/z = 122)	2. PFS2: 2,4-Di(4-fluorophenyl)-1-butene (m/z=109)	3. PFS2: 2,4-Di(4-fluorophenyl)-1-butene (m/z=244)	4. ¹³ C-PS1: ¹³ C styreen (m/z = 110)	5. ¹³ C -PS2: 2,4-Diphenyl-1-butene (m/z=97)	6. ¹³ C -PS2: 2,4-Diphenyl-1-butene (m/z=220)
Name	RF	RF	RF	RF	RF	RF	RF	RF
PMMA1 m/z 69 Methylmethacrylate	3,5	46%	46%	42%	43%	45%	47%	50%
NR1 m/z 93 Limonen	10,9	18%	19%	20%	20%	18%	23%	24%
PET2 m/z 150 Ethylbenzoate	15,1	21%	27%	32%	29%	23%	28%	25%
Gemiddelde		28%	31%	31%	31%	29%	33%	33%

Tabel 3 Pyrolyseproducten met een relatief lange retentietijd: herhaalbaarheid van de kwantificering verbetert door gebruik van een IS

RSD: <15% = groen 15-25% = geel >25% = rood	No IS							
			1. PFS1: 4-fluorostyreen (m/z = 122)	2. PFS2: 2,4-Di(4-fluorophenyl)-1-butene (m/z=109)	3. PFS2: 2,4-Di(4-fluorophenyl)-1-butene (m/z=244)	4. ¹³ C-PS1: ¹³ C styreen (m/z = 110)	5. ¹³ C -PS2: 2,4-Diphenyl-1-butene (m/z=97)	6. ¹³ C -PS2: 2,4-Diphenyl-1-butene (m/z=220)
Name	RF	RF	RF	RF	RF	RF	RF	RF
PA6/66 m/z 85 caprolactam	18,0	36%	41%	21%	22%	42%	17%	20%
PP3 m/z 111 2,4,6,8-Tetramethylundec-10-ene	18,8	13%	18%	13%	11%	17%	11%	11%
SBR2 m/z 104 Cyclohexenylbenzene	19,5	15%	24%	16%	13%	29%	8%	12%
PE4 m/z 81 1,13-Tetradecadiene	20,8	14%	19%	11%	11%	22%	14%	16%
PS2 m/z 208 2,4-Diphenyl-1-butene	28,8	25%	28%	7%	11%	29%	10%	17%
Gemiddelde		21%	26%	14%	14%	28%	12%	15%

5.8 Robuustheid

Ondanks dat er in twee jaar veel data is verzameld, hebben de metingen ook stil gelegen door instrumentele problemen. De TED GC-MS is een relatief nieuw en complex systeem, waar verschillende storingen op kunnen optreden, waar niet altijd direct een oplossing voor handen is.

5.8.1 Geheugen effect

Er is bij de TED GC-MS analyse een significant geheugeneffect (carry-over) van een meting naar de volgende waargenomen. Dit effect lijkt te komen uit de koppeling tussen de TGA en de TAU, maar de precieze oorzaak en locatie zijn nog onduidelijk. Het geheugen-effect is bij de leveranciers aangekaart, maar er wordt op korte termijn geen oplossing voor verwacht. Daarom houdt RWS in het inrichten van een meetserie rekening met dit effect door het meten

In Tabel 4 Respons van een aantal belangrijke markers in een monster met additie, vergeleken met de respons van een praktijk monster (Zwevend stof uit Lobith). wordt de respons van de belangrijkste markers in een monster met additie vergeleken met de respons van een praktijk monster (zwevend stof uit Lobith).

	Zwevend stof Lobith met spike	Zwevend stof Lobith zonder spike	sample t.o.v. spike
Marker:	Resp. (area)	Resp. (area)	
NR1 Limonen (m/z=68)	5,60E+06	9,79E+04	1,7%
PA6/66 caprolactam (m/z=85)	8,56E+06	1,11E+05	1,3%
PE4 1.13-Tetradecadiene (m/z=81)	2,32E+05	5,14E+04	22,1%
PET3 Benzoic acid (m/z=105)	1,67E+07	0,00E+00	-
PMMA1 Methylmethacrylate (m/z=69)	1,34E+05	1,13E+04	8,4%
PP3 2.4.6.8-Tetramethylundec-10-ene (m/z=111)	8,73E+05	8,50E+04	9,7%
PS2 2.4-Diphenyl-1-butene (m/z=208)	4,16E+05	2,60E+04	6,3%
SBR2 Cyclohexenylbenzene (m/z=104)	2,94E+05	9,98E+04	34,0%

Tabel 5 Respons van een aantal belangrijke markers in een drie blanco metingen, gemeten na een monster met additie. De respons wordt vergeleken met de respons van het monster met additie (spike), en met een monster zonder additie (sample).

Marker:	Respons 1 ^e blanco na monster met additie		2 ^e blanco na monster met additie		3 ^e blanco na monster met additie	
	T.o.v. spike	T.o.v. sample	T.o.v. spike	T.o.v. sample	T.o.v. spike	T.o.v. sample
NR1 Limonen (m/z=68)	0,1%	7,1%	0,0%	2,5%	0,0%	1,4%
PA6/66 caprolactam (m/z=85)	0,9%	71,3%	0,6%	42,5%	0,4%	34,6%
PE4 1.13-Tetradecadiene (m/z=81)	0,2%	0,9%	0,1%	0,4%	0,1%	0,3%
PET3 Benzoic acid (m/z=105)	0,0%		0,0%		0,0%	
PMMA1 Methylmethacrylate (m/z=69)					0,0%	0,0%
PP3 2.4.6.8-Tetramethylundec-10-ene (m/z=111)	0,2%	1,9%	0,1%	1,2%	0,1%	0,8%
PS2 2.4-Diphenyl-1-butene (m/z=208)	2,0%	32,2%	0,3%	5,0%	0,3%	5,0%
SBR2 Cyclohexenylbenzene (m/z=104)	0,7%	2,1%	0,1%	0,3%	0,1%	0,3%

van extra blanco's na monsters met additie, en worden de berekende concentraties in de monsters vergeleken met de blanco waardes. Als gevolg van de carry-over kunnen er minder monsters geanalyseerd worden en wordt de detectiegrens voor sommige plastics hoger.

In Tabel 4 Respons van een aantal belangrijke markers in een monster met additie, vergeleken met de respons van een praktijk monster (Zwevend stof uit Lobith). wordt de respons van de belangrijkste markers in een monster met additie vergeleken met de respons van een praktijk monster (zwevend stof uit Lobith).

Om uit te zoeken hoe groot en langdurig het geheugeneffect is, zijn na een monster met additie van plastics drie blanco's gemeten (Tabel 5). De respons in deze blanco is vergeleken met de respons van het monster met additie. Daarnaast is de respons van de blanco's vergeleken met de respons van een praktijk monster zonder additie. Hieruit blijkt dat zelfs twee blanco metingen niet voldoende is om alle carry-over uit het systeem te krijgen.

Hoe groter het verschil in concentratie tussen een monster zonder en met additie, hoe eerder er een zichtbaar effect van eventuele carry-over verwacht kan worden. Het verschil in plastic concentratie tussen praktijkmonsters en de monsters met additie is groot (vaak een factor 10-100), waardoor een carry-over effect van 5% van een additie monster al concentraties hoger dan in de praktijk monsters kan geven, en dus kan leiden tot rapportage van een onterecht hoge concentratie.

Het geheugen effect geeft extra overlast bij gebruik van standaard additie, omdat voor elk monster ook een monster met additie wordt gemeten, en er per serie dus veel monsters met een afwisselend hoge en lage plastic concentratie worden gemeten. De twee metingen van een standaard additie (monster en monster met additie) worden het liefst direct na elkaar gemeten, om variatie in de respons gedurende een meetserie zo veel mogelijk uit te sluiten. Een meetserie zou er bij voorkeur zo uit zien:

- Blanco 1
- Monster 1
- Monster 1 met additie
- Monster 2
- Monster 2 met additie
- Etc.

Om het effect van de carry-over te minimaliseren, worden er na elk monster met een hoge plastic concentratie (elk monster met een additie) twee blanco's gemeten. Eerst een blanco meting zonder toevoeging van de interne standaard ("spoelblanco"), en vervolgens een blanco met toevoeging van de interne standaard ("blanco #"). Een meetserie is dan als volgt opgebouwd:

- Blanco 1 (met IS)
- Monster 1
- Monster 1 met additie
- Spoelblanco (zonder IS)
- Blanco 2 (met IS)
- Monster 2
- Monster 2 met additie
- Spoelblanco (zonder IS)
- Etc.

Omdat er zelfs na deze twee blanco's nog carry-over te zien is vanuit de metingen met additie, wordt bij het berekenen van de microplastics concentratie gekeken naar de blanco gemeten voor het monster. Als de respons van het monster minder dan 3 keer zo groot is als de blanco wordt het gehalte gerapporteerd als <gehalte in blanco. Dit komt regelmatig voor bij polyamide (PA6/66), natuurlijk rubber (NR1) en polystyreen (PS2). Op dit moment wordt de rapportage grens (LOQ) voor deze stoffen daarom bepaald door het geheugeneffect.

Het geheugeneffect is ook onderzocht voor de interne standaarden PFS en 13C-PS, zie Tabel 6. Het geheugeneffect is significant voor de dimeer markers en is ongeveer even groot voor PFS, 13C-PS en PS. Idealiter zou na het meten van een monster waaraan een interne standaard is toegevoegd (dus ook blanco's met IS) ook een blanco zonder IS moeten worden gemeten. Omdat deze extra metingen ook weer veel extra meettijd geven, en omdat de voorlopige prestatiekenmerken (herhaalbaarheid, reproduceerbaarheid, terugvinding) die zijn bepaald zonder deze extra blanco's, voldoen aan de vooraf gestelde eisen, wordt er voor gekozen om deze extra blanco's zonder IS niet toe te passen.

5.9 Indicatieve prestatiekenmerken

Microplastics is een relatief nieuw onderzoeksgebied, waardoor het stellen van kwantitatieve eisen aan de analysemethode lastig is. Er is gekeken naar herhaalbaarheid, reproduceerbaarheid, terugvinding en detectiegrenzen:

5.9.1 Herhaalbaarheid, reproduceerbaarheid en terugvinding

De herhaalbaarheid geeft de spreiding tussen meetwaarden van identieke monsters bepaald met dezelfde meetmethode binnen één serie onder dezelfde omstandigheden binnen het laboratorium. Dit prestatiekenmerk is bijvoorbeeld belangrijk voor een eenmalig onderzoek, waar op hetzelfde moment op verschillende locaties microplastics zijn bemonsterd en daarna zo kort mogelijk achter elkaar geanalyseerd. Het streven was een gemiddelde herhaalbaarheid onder de 20%. De indicatieve herhaalbaarheid is vast gesteld door de relatieve standaard deviatie van een meting in viervoud te bepalen. Dit is gedaan voor een praktijkmonster waaraan plastic referentiemateriaal is toegevoegd.

Tabel 6 Carry-over effect voor de voor de dimeer markers van de interne standaarden PFS en 13C-PS

Name	1e blanco vs. additie monster (n=5)		2e blanco vs. additie monster (n=1)	3e blanco vs. additie monster (n=1)
	Gemiddelde	RSD		
1-PFS ₂ m/z 109 2,4-Di(4-fluorophenyl)-1-butene	24%	12%	5%	3%
2-PFS ₂ m/z 244 2,4-Di(4-fluorophenyl)-1-butene	25%	10%	6%	4%
3-C13-PS ₂ m/z 97 2,4-Diphenyl-1-butene	21%	10%	3%	2%
4-C13-PS ₂ m/z 220 2,4-Diphenyl-1-butene	23%	9%	6%	4%
PS ₂ m/z 91 2,4-Diphenyl-1-butene	20%	13%	3%	2%
PS ₂ m/z 104 2,4-Diphenyl-1-butene	20%	13%	3%	2%
PS ₂ m/z 208 2,4-Diphenyl-1-butene	19%	13%	3%	2%

De reproduceerbaarheid geeft de spreiding tussen meetwaarden van identieke monsters, bepaald met dezelfde meetmethode in verschillende meetseries onder wisselende omstandigheden op het laboratorium. Een goede reproduceerbaarheid is belangrijk voor trendmonitoring. Wil je bijvoorbeeld een afname van 30% in de microplastics vrachten over een periode van 5 jaar waarnemen, dan moet de bijdrage van de analysemethode aan de spreiding zo klein mogelijk zijn over de lange periode waarover de metingen verspreid zijn. Het streven was een reproduceerbaarheid onder de 30% voor het gehalte aan individuele microplastics in een matrix. De juistheid geeft aan in hoeverre de gemeten waarde overeenkomt met de werkelijke waarde in een monster, en is daarom erg belangrijk in een goede analysemethode voor monitoring. De juistheid van een analysemethode kan worden vastgesteld door het analyseren van een gecertificeerd referentiemateriaal (CRM). Voor microplastics bestaat er nog geen CRM, daarom kan alleen een indicatieve terugvinding bepaald worden via additie aan een praktijkmonster. Het streven is een gemiddelde terugvinding tussen de 80 en 120%.

Bij voorkeur vindt deze additie met een concentratie die te verwachten is in praktijkmonsters. Tot dusver is het nog niet gelukt om op een laag niveau te adderen, omdat de additie gelimiteerd wordt door de ondergrens van de microbalans (-10 µg) en de minimale hoeveelheid materiaal die praktisch in te wegen is. Daarom is tot nu toe alleen een ‘indicatieve terugvinding’ bepaald uit vier monsters met een additie op hoog niveau: Hiervoor zijn vier monsters met plastic additie gemeten in dezelfde meetserie. Vervolgens is uit een van deze vier monsters een responsfactor bepaald, waarmee voor de overige drie monsters een ‘terugvinding’

is bepaald. De term terugvinding is hierbij niet volledig correct, omdat deze bepaling meer zegt over de spreiding van de methode dan over de terugvinding van een component. Momenteel wordt gewerkt aan het maken van monsters met een lage additie, bijvoorbeeld door plastics te verdunnen in een inerte matrix. We hopen op deze manier tijdens het validatieonderzoek een representatieve terugvinding te kunnen bepalen.

Tabel 7 geeft de indicatieve prestatiekenmerken per plastic, bepaald met de huidige TED GC-MS methode. De indicatieve terugvinding en herhaalbaarheid zijn vastgesteld met behulp van addities aan sediment en zwevend stof. De reproduceerbaarheid is vastgesteld in een sediment (Maasslib) zonder additie, waardoor de reproduceerbaarheid alleen bepaald kon worden voor de plastics die in dit praktijk monster aanwezig zijn. De reproduceerbaarheid van PE en SBR zijn het belangrijkste, omdat deze twee plastics ten opzichte van de andere plastics in hogere concentraties voorkomen in dit monster. Bij concentraties vlak boven de detectiegrens is de reproduceerbaarheid per definitie hoog.

Er is gemeten na toepassing van de TED clean-up zoals besproken in paragraaf 5.5.1, en in de methode worden componenten met een retentietijd groter dan 15,5 minuten gecorrigeerd met de interne standaard polyfluorostyreen, op de marker PFS2 m/z 244. Op basis van deze indicatieve prestatiekenmerken en de diverse guerrilla onderzoeken die we in 2021 en 2022 hebben uitgevoerd, verwachten we dat vooraf beoogde prestatiekenmerken niet voor alle plastics (PMMA, PA6/66 en PET blijken lastig te kwantificeren), maar wel voor de veelvoorkomende microplastics PE, PP, PS en SBR gehaald zullen worden.

Tabel 7 Indicatieve prestatiekenmerken van de TED GC-MS methode.

Microplastic	RT (min)	Herhaalbaarheid (n=4) Gespiket	Herhaalbaarheid (n=4) Maasslib zonder spike (laag niveau)	Reproduceerbaarheid (n=23) Maasslib Zonder spike (laag niveau)	“Terugvinding” Gespiket (n=6, repro. condities)	
					Gemiddelde	RSD
PMMA	3,5	46%	<DL	<DL	152%	83%
NR	10,9	18%	<DL	<DL	99%	27%
PET	15,1	21%	<DL	<DL	114%	44%
PA6/66	18,0	22%	<DL	<DL	105%	13%
PP	18,8	11%	<DL	<DL	104%	17%
SBR	19,5	13%	15%	29%*	111%	16%
PE	20,8	11%	26%	20%*	107%	26%
PS	28,8	11%	14%	27%*	111%	26%
Gemiddeld:		19% (15% zonder PMMA)			115% (110% zonder PMMA)	

* 2 van de 23 analysesresultaten van PE en SBR, en 1 van de 23 analysesresultaten van PS, zijn beschouwd als een uitbijter bij het berekenen van de reproduceerbaarheid, omdat deze -mogelijk door homogeniteitsproblemen – meer dan 3 standaard deviaties hoger waren dan het gemiddelde van de overige analysesresultaten (zie 5.11)

Tabel 8 Indicatieve detectiegrenzen microplastics in sediment / zwevend stof (g/kg) op basis van 20 mg monster.

Polymeer:	Voorlopige DG (g/kg)	Polymeer:	Voorlopige DG (g/kg)
Natuurlijk rubber	0,05	Polymethylmethacrylaat	0,05
Polyamide	0,05	Polypropyleen	0,02
Polyethyleen	0,5	Polystyreen	0,01
Polyethyleentereftalaat	0,05	Styreenbutadieenrubber	0,05

5.9.2 Detectiegrenzen

Bij een ideale analysemethode ligt de detectiegrens van een methode voldoende laag om gehalten in praktijkmonsters nauwkeurig te kunnen bepalen. Voor de huidige microplastics analysemethodes is dat nog niet zo. Sommige plastics komen afhankelijk van seizoen en locatie voor in lagere concentraties dan we kunnen meten.

Voor een eerste indicatie van de detectiegrenzen van de TED GC-MS is gebruik gemaakt van een methode waarbij er wordt gekeken naar de polymeer concentratie die een signaal ruis verhouding van 5 oplevert. Dit is gedaan voor plastics in de aanwezigheid van matrix door referentieplastics aan een Maasslib monster toe te voegen. Tabel 8 geeft de ordegrootte van de voorlopige detectiegrenzen. De ordegrootte van deze voorlopige detectiegrenzen komt overeen met de detectiegrenzen gerapporteerd door BAM (Eisentraut 2018) (U. Braun 2020).

Tijdens het vooronderzoek is gebleken dat de detectiegrens niet bepaald lijkt te worden door de signaal ruis verhouding, maar eerder door het grote aantal pieken van storende componenten uit de matrix. Daarom zal de detectiegrens tijdens het validatie onderzoek bepaald worden door middel van het meten van praktijkmonsters met een lage additie. De verwachting is dat de detectiegrenzen daardoor voor sommige plastics hoger zullen uitvallen.

5.10 Mogelijke overschatting van polyethyleen

Polyethyleen heeft in alle geanalyseerde monsters de grootste bijdrage aan de som van alle acht microplastics concentraties. Dit komt overeen met andere studies, bijvoorbeeld van zwevend stof monsters uit de Donau (Kittner 2022) en zwevend stof uit de Rijn (G. Dierkes 2019).

Bij de detectie van microplastics bestaat altijd de mogelijkheid dat het signaal gestoord wordt door andere stoffen die in het milieu voorkomen. Bij de analyse van polyethyleen kan de detectie gestoord worden door verbindingen die grote structurele overeenkomst vertonen met de bouwstenen van polyethyleen. Uit de literatuur is bekend dat dit het geval kan zijn bij bijvoorbeeld eikenbladeren en dennennaalden (Kittner 2022) (G. Dierkes 2019).

RWS gaat daarom nog verder onderzoeken of en in welke mate dit probleem optreedt bij microplastics analyses van polyethyleen in milieumonsters.

5.11 Homogeniteit van het monstermateriaal

Voor een TED GC-MS analyse van zwevend stof wordt per meting maar een klein deelmonster van ongeveer 20 mg gebruikt. Door een deel van het bemonsterde materiaal (~10 gram) na het drogen te malen en homogeniseren, wordt er geprobeerd om dat kleine deelmonster van 20 mg representatief te maken voor groter deelmonster. Als het gevriesdroogde en gehomogeniseerde monstermateriaal niet homogeen is, dan zal de spreiding van de analyseresultaten toenemen.

Om te bepalen of het malen en homogeniseren een homogeen monster geeft is in 23 meetseries hetzelfde Maasslib monster gemeten. Tabel 9 geeft de gemiddelde concentratie van de in het monster aanwezige plastics, en de bijbehorende relatieve standaard deviatie. Deze resultaten zijn van een monster zonder additie van microplastics, waardoor alleen plastics gerapporteerd worden die op die locatie in de betreffende matrix voorkomen.

Tabel 9 Homogeniteitstest van microplastics concentraties in een Maasslib monster, gemeten onder reproduceerbaarheid condities. van 20 mg monster.

	Sediment 1980 Maasslib	N=23
Microplastic	g/kg	RSD
PE	1,2	20%*
SBR	0,14	29%*
PS	0,03	27%*
PP	<0,06	-
NR	<0,01	-
Som 8 plastics	1,2	21%*

*2 van de 23 analyseresultaten van PE en SBR, en 1 van de 23 analyseresultaten van PS, zijn beschouwd als een uitbijter bij het berekenen van de reproduceerbaarheid, omdat deze -mogelijk door homogeniteitsproblemen – meer dan 3 standaard deviaties hoger waren dan het gemiddelde van de overige analyseresultaten

Meestal wordt een homogeniteitstest onder herhaalbaarheidsomstandigheden uitgevoerd, om de bijdrage van de analyse aan de spreiding van de resultaten zo klein mogelijk te houden. De homogeniteitstest van het Maasslib is gedurende een half jaar gemeten, waardoor de spreiding van 20 tot 29% niet alleen wordt veroorzaakt door eventuele inhomogeniteit van het monster, maar ook door de reproduceerbaarheid van de analyse. De spreiding ligt in dezelfde orde grootte als de spreiding van de 6 monsters gemeten met een plastic additie onder reproduceerbaarheidsomstandigheden (zie de laatste kolom van Tabel 7).

Bij de analyse van microplastics concentraties in gevriesdroogd, gemalen en gehomogeniseerd materiaal, komt het incidenteel voor dat er een veel hogere (meer dan 3 standaard deviaties) concentratie van een individueel plastic wordt gemeten, die niet door een heranalyse bevestigd wordt. Mogelijk wordt dit veroorzaakt door relatief grote microplastics deeltjes ($> 100 \mu\text{m}$), die door de kogelmolen onvoldoende gemalen zijn. Daarom test RWS voorafgaand aan het validatieonderzoek een monstervoorbewerking op basis van cryogeen malen. Aanvullend is het bij een monitoringsprogramma mogelijk om op basis van verwachtingswaardes afwijkende waarnemingen te identificeren, waarvoor een heranalyse nodig is.

5.12 Kwaliteitscontrole

Om de kwaliteit van de uitgevoerde metingen te waarborgen wordt de data op verschillende punten gecontroleerd, zoals hieronder beschreven. De definitieve controles en grenzen zullen in het validatierapport worden beschreven.

5.12.1 Belading van de PDMS fiber

Tijdens de pyrolyse stap in de TGA wordt het monster verwarmd in de afwezigheid van zuurstof. Tijdens deze verhitting ontstaan ontledingsproducten die op een PDMS fiber worden opgevangen. Deze fiber heeft een bepaalde capaciteit, en daarom wordt aan de hand van het gewichtsverlies van het monster tijdens de pyrolyse stap bekeken of de fiber niet overbeladen wordt. Bij een gewichtsafname groter dan 2 mg in het temperatuurgebied van 290 tot 510 °C wordt een meting afgekeurd. Dit geldt voor de monsters zonder en met additie.

5.12.2 Blanco controle

Voor elk monster wordt een blanco gemeten. In deze blanco wordt een TGA cupje met daarin alleen de interne standaard gemeten. Voor elke component wordt de respons van de blanco vergeleken met de respons van het monster. Als de respons van het monster kleiner is dan drie keer het gehalte in de blanco, dan wordt het gehalte in het monster gerapporteerd als $< 3 \times$ concentratie van de blanco. Door het geheugeneffect (zie 5.8.1) komt het voor NR,

PMMA, PS en PA regelmatig voor dat een stof op deze wijze gerapporteerd wordt.

5.12.3 Additie niveau

Bij hoge concentraties kan de respons van het monster zonder additie bijna net zo hoog (of hoger) zijn als in het monster met additie. Dat levert een negatieve responsfactor en concentratie op, of een grote meetfout. Om negatieve responsfactoren of een grote onnauwkeurigheid te voorkomen wordt er alleen een responsfactor (en dus concentratie) uitgerekend als het signaal van het geaddeerde monster voldoende hoog is ten opzichte van het monster zonder additie. Bij voorkeur is het additie niveau minstens 2 x groter dan het gehalte in het praktijk monster.

5.12.4 Retentietijd

De chromatografische scheiding wordt beoordeeld op basis van de retentietijd. De retentietijd van elke component in het monster wordt vergeleken met de retentietijd van de componenten in het monster met additie. Omdat het monster wordt gekwantificeerd op hetzelfde monster met additie (en dus met dezelfde matrix) kan de absolute retentietijd worden vergeleken. De retentietijd van het monster moet overeenkomen met de retentietijd van het monster met additie met een tolerantie van 0,5%, zoals beschreven in ISO (21253-1:2019 2019).

5.12.5 Terugvinding van de interne standaard

Als de variatie in het signaal van de interne standaard tussen het monster en het bijhorende monster met additie te groot is, levert een IS correctie mogelijk een grote onnauwkeurigheid op. Daarom wordt het signaal van de interne standaard in het monster vergeleken met het signaal in het monster met additie. Dit wordt gedaan door het bepalen van de terugvinding van de interne standaard. De grenzen waaraan de terugvinding moet voldoen, worden in het validatie onderzoek vastgesteld.

5.12.6 Identificatie criteria

Om een plastic betrouwbaar te kunnen identificeren, met een zo klein mogelijke kans op vals positieven en vals negatieven, worden voor elke plastic minimaal 5 identificatiecriteria vastgesteld. Voor rapportage van een plastic wordt gecontroleerd of aan alle identificatiecriteria wordt voldaan.

5.12.7 Gehalte groter dan rapportage grens?

Het bepaalde microplastics gehalte wordt vergeleken met de rapportage grens. Als het gehalte kleiner is dan de rapportage grens wordt deze gerapporteerd als <RG.

5.12.8 Verwachtingswaarde

Tijdens het vooronderzoek zijn verwachtingswaardes voor microplastic gehaltes in zwevend stof, sediment en oevers (schorren en slikken) vastgesteld. Op basis van deze verwachtingswaarde is het mogelijk afwijkende waarnemingen te identificeren. Afwijkende waardes zullen door middel van een heranalyse worden bevestigd.

5.13 Verwachtingswaardes voor microplastics

RWS beschouwt de microplastics concentraties in dit rapport als indicatief, omdat de validatie van de analysemethode nog niet door CIV is afgerond.

5.13.1 Zwevend stof

Er zijn 30 zwevend stof monsters met een sedimentkist bemonsterd en geanalyseerd op microplastics:

- 23 monsters op verschillende dieptes in Rotterdam
- 5 monsters op 10 cm diep in Lobith
- 2 monsters op 10 cm diep in Eijsden

Ondanks de grote afstand tussen deze locatie en de lange periode waarin de monster zijn verzameld onder soms sterk verschillende omstandigheden (hoog water, laag water, zomer, winter, bemonsteringsdiepte) liggen de gemeten microplastics concentraties dicht bij elkaar (Tabel 10).

De dominante aanwezigheid van PE en SBR past bij de verwachting op basis van gebruik door consumenten (verbruik verpakkingen en slijtage autobanden door huishoudens) en geschatte emissies naar milieu in de openbare ruimte van deze veelgebruikte kunststoffen.

5.13.2 Rivieroeveren en waterbodems

Er zijn 11 monsters genomen van rivieroeveren (schorren en slikken), voornamelijk in de Westerschelde. Slikken komen elk etmaal bij vloed onder water te staan. Schorren zijn meer vergelijkbaar met de uiterwaarden stroomopwaarts en komen incidenteel bij extreem hoog water onder water te staan. Ook zijn er 16 waterbodems, voornamelijk bemonsterd in de rivieren Delta, geanalyseerd op microplastics. Tabel 11 geeft een overzicht van de gevonden microplastics concentraties in deze monsters.

In vergelijking met de variatie in de tijd en ruimte van microplastics concentraties in zwevend stof van Lobith en Rotterdam, is de ruimtelijke variatie van microplastics in sediment veel groter. Lagere concentraties microplastics in enkele sediment en oever monsters in vergelijking met zwevend stof, zijn de oorzaak van de grotere variatie. De concentratie van PE in sediment varieerde tussen de locaties van 0,03 tot 3,8 g/kg. De concentratie van SBR in sediment varieerde tussen de locaties van 0,001 tot 0,18 met 1 uitschieter van 1,6 g/kg.

Tijdens de TED GC-MS analyse worden monsters verwarmd, waardoor stoffen ontleed. Tijdens deze verwarmingsstap wordt in de TGA de gewichtsafname van een monster gemeten. Bij (met name: sediment) monsters met een hoge anorganische fractie is het gewichtsverlies per mg monster tot wel 10 keer kleiner dan de andere monsters. Bij zwevend stof ligt het gewichtsverlies van alle monsters dicht bij elkaar.

Opvallend is de correlatie tussen de gewichtsafname per mg monster en de plastic concentratie:

- Klein gewichtsverlies: Lage plastics concentraties (<0,4 g/kg)
- Groot gewichtsverlies: Hoge plastics concentraties (>1,5 g/kg)

Mogelijk is deze correlatie er ook voor rivieroeveren. Daar zijn de verschillen in inweeg echter veel kleiner dan bij waterbodems, waardoor een eventuele correlatie minder snel opvalt.

Tabel 10 Indicatieve microplastic concentraties in g/kg in zwevend stof, bemonsterd met een sedimentkist in Lobith, Eijsden en Rotterdam.

g/kg	Σ 8 plastics		PE		SBR		PP		PS	
	Gemiddelde (g/kg)	RSD	Gem. (g/kg)	RSD	Gem. (g/kg)	RSD	Gem. (g/kg)	RSD	Gem. (g/kg)	RSD
Lobith (n=5)	2,0	12%	1,6	12%	0,16	24%	0,06	17%	0,06	82%
Eijsden (n=2)	1,7	2%	1,5	5%	0,20	42%	0,04	20%	0,03	-
R'dam (n=23)	1,5	30%	1,1	35%	0,16	38%	0,11	58%	0,08	75%

Tabel 11 Indicatieve microplastic concentraties in g/kg in zwevend stof, sediment en oever monsters.

Σ 8 plastics	g/kg	RSD	Min	Max	PE	SBR	N	Locaties
Zwevend stof	1,6	28%	1,0	2,4	76%	11%	30	3
Sediment	1,0	103%	0,03	3,8	78%	12%	16	15
Oevers	1,3	71%	0,15	2,5	86%	7%	11	11

6 Conclusies

RWS heeft voor de analyse van microplastics gekozen voor een pyrolyse GC-MS methode, namelijk TED GC-MS. Deze methode is geschikt om de gehele microplastics range van 1 µm tot 5 mm te analyseren, geeft resultaten als gewichtsconcentraties (en is daarom geschikt voor vrachtberekeningen), en wordt ook door verschillende Duitse instituten gebruikt. Met de TED GC-MS methode kunnen 8 microplastics (NR, SBR, PE, PP, PS, PET, PMMA, PA) geïdentificeerd en gekwantificeerd worden. De som van deze acht microplastics omvat naar verwachting meer dan 75% van de vracht aan microplastics die in oppervlaktewater terechtkomen. Op basis van productiecijfers van plastics zijn PVC en PUR de belangrijkste kandidaten om het analysepakket verder uit te breiden.

Voor de **identificatie van microplastics** wordt gebruik gemaakt van GC-MS, waarbij retentietijden en massaspectra van het monster vergeleken worden met door RWS gemeten retentietijden en massaspectra van de ontledingsproducten monsters met additie van de 8 microplastics. Tijdens de pyrolyse kan de matrix ontledingsproducten vormen, waarvan de retentietijd en een of meerdere fragment-ionen zouden kunnen samenvallen met de retentietijd en de fragment ionen van sommige plastics. Om vals positieven en vals negatieven zoveel mogelijk te voorkomen moet voor een betrouwbare identificatie voor elke plastic voldaan worden aan minimaal vijf identificatiecriteria. Deze criteria kunnen bestaan uit verschillende pyrolyseproducten, verschillende fragmentionen van een pyrolyse product en/of intensiteitsverhoudingen van fragmentionen van een plastic.

Voor de **kwantificering van microplastics** blijkt standaard additie aan ieder afzonderlijk monster de beste methode om matrixinvloeden (waardoor het signaal van een plastic zowel versterkt als verzwakt kan worden) op kwantificering met TED GC-MS te minimaliseren. Er zijn concentraties van deze 8 plastics en rubbers gemeten met een:

- herhaalbaarheid: RSD < 20%
- reproduceerbaarheid: RSD < 30%
- Indicatieve terugvinding: tussen 80% en 120%

De detectiegrenzen zijn, mogelijk met uitzondering van PET, voldoende laag om de meeste plastics in zwevend stof, waterbodembodem en oevers aan te tonen.

Op basis van de indicatieve prestatiekenmerken en de diverse guerrilla onderzoeken die we in 2021 en 2022 hebben uitgevoerd, verwachten we dat vooraf beoogde prestatiekenmerken niet voor alle plastics (PMMA, PA6/66 en PET blijken lastig te kwantificeren), maar wel voor de veelvoorkomende microplastics PE, PP, PS en SBR gehaald zullen worden. De herhaalbaarheid kan mogelijk nog worden verbeterd door de homogeniteit van deelmonsters te verbeteren door middel van cryogeen malen.

Microplastics analyseresultaten verkregen met TED GC-MS zijn onder voorbehoud bruikbaar voor trendmonitoring, internationale rapportages en voor Monitoring Waterstaatkundige Toestand des Lands (MWTL). Het voorbehoud is dat de analyse in 2023 nog gevalideerd moet worden.

Bijlage 1: Experimentele details

TED GC-MS metingen zijn uitgevoerd met een thermografische analyse TGA 2 met autosampler (Mettler Toledo GmbH). Voor een meting werd ~ 20 mg gedroogd en gemalen zweven stof monster ingewogen in een 150 uL aluminium oxide pan, en vervolgens verwarmd van 25 °C naar 510 °C (10 °C/min) onder een N₂ flow (30 mL/min). Om de gevormde pyrolyse producten op te vangen werd een PDMS fiber (Gerstel Twister, film dikte: 0.5 mm, lengte: 20 mm) in een thermische desorptie glazen buis (Gerstel TDU tube) geplaatst. Deze buis wordt vervolgens op een thermische adsorption unit (TAU, Gerstel) geplaatst, die via een TED koppeling verbonden is met de uitlaat van de TGA. De TED koppeling en TAU zijn verbonden via een glazen liner (Gerstel TAU liner). De transferlijn van deze TED koppeling werd verwarmd tot 240 °C. De TAU transfer temperatuur en TAU temperatuur werden beide ingesteld op 40 °C. Door de glazen buis met fiber pas bij een temperatuur van 290 °C in de TDU koppeling te plaatsen, en bij een temperatuur van 510 °C weer te verwijderen, werden alleen pyrolyse producten gevormd in dit temperatuurgebied opgevangen. Het (ver)plaatsen en verwijderen van de buizen werd gedaan met behulp van een MultiPurposeSampler met Gripper tool (Gerstel).

Voor GC-MS analyse van de opgevangen pyrolyse producten werd gebruik gemaakt van een 8890 GC (Agilent) met een 5977B MSD (Agilent). De GC was uitgerust met een thermische desorptie unit (TDU 2, Gerstel) en een gekoeld injectie systeem (CIS 4 PTV inlet, Gerstel). De thermische desorptie werd uitgevoerd in een 'solvent vent' mode met een temperatuurprogramma van 50 tot 200 °C met een verwarmingsnelheid van 40 °C/min. Vrijgekomen componenten werden opgevangen in het gekoelde injectie systeem (CIS) bij een temperatuur van -100 °C (gekoeld met vloeibaar stikstof). Een HP-5MS kolom (lengte: 30 m, buitendiameter: 250 µm, film dikte: 0.25 µm) met een kolom flow van 1 mL/min helium en een temperatuur programma van 40 tot 300 °C (5 °C/min) werd gebruikt voor de chromatische scheiding. De transferlijn van de GC naar de MS had een temperatuur van 280 °C. De MS bron was ingesteld op een temperatuur van 230 °C, en de MS quadrupole op een temperatuur van 150 °C. De MS werd gebruikt een gecombineerde SIM en scan mode.

Bijlage 2: Meetresultaten

Tabel 12 Microplastics in zwevend stof (g/kg drooggewicht)

Sample	Locatie	lab	Start	Duur (dagen)	Diepte (cm)	PE	PP	PET	SBR	NR	PS	PA	PMMA	Som	%PE	%PE SBR	%PE SBR PP	%PE SBR PP PS
kist winter 20/21 LW 1165 m ³ /s	Lobith	RWS	18-nov-20	28	10	1,9	0,06	ND	0,19	0,06	0,12	0,01	0,09	2,4	78%	86%	88%	93%
kist winter 20/21 HW 1850 m ³ /s	Lobith	RWS	16-dec-20	28	10	1,6	0,05	ND	0,19	0,03	0,09	ND	0,09	2,1	78%	87%	90%	94%
Eijs100221 950 m ³ /s	Eijsden	RWS	13-1-2021	28	10	1,5	0,03	ND	0,14	0,05	ND	ND	ND	1,7	87%	95%	97%	97%
K1.1 10_4 Gemiddeld	R'dam	RWS/BAM	23-feb-21	14	10	1,0	0,06	ND	0,15	0,03	0,07	0,02	ND	1,3	76%	87%	91%	96%
K2A.1 10_8	R'dam	BAM	23-feb-21	14	10	1,0	ND	ND	0,14	0,02	0,01	0,01	0,04	1,2	82%	93%	93%	94%
K3.1 10_4 Gemiddeld	R'dam	RWS/BAM	23-feb-21	14	10	0,9	0,05	ND	0,15	0,02	0,05	ND	0,11	1,3	70%	82%	86%	90%
K4.1 10_4	R'dam	BAM	23-feb-21	14	10	1,3	ND	ND	0,16	0,02	0,04	ND	0,03	1,5	84%	94%	94%	97%
K.1a.2 10_4	R'dam	BAM	9-mrt-21	14	10	1,6	0,20	ND	0,26	0,03	0,21	0,05	0,07	2,4	66%	77%	85%	94%
K.2a.2 10_2 Gemiddeld	R'dam	RWS/BAM	9-mrt-21	14	10	1,8	0,25	ND	0,22	0,02	0,12	ND	0,05	2,4	73%	82%	92%	97%
K.4.2 Gemiddeld	R'dam	RWS/BAM	9-mrt-21	14	50	0,9	0,09	ND	0,13	0,02	0,01	ND	ND	1,2	78%	89%	97%	98%
Eijs070421 530 m ³ /s	Eijsden	RWS	10-3-2021	28	10	1,4	0,04	ND	0,26	0,08	0,03	ND	ND	1,8	77%	92%	94%	96%
K.1a.3 10-4	R'dam	BAM	23-mrt-21	14	10	0,7	ND	ND	0,12	0,01	0,21	ND	0,04	1,0	63%	75%	75%	95%
K.2a.3 80-1 Gemiddeld	R'dam	RWS/BAM	23-mrt-21	14	80	0,6	0,03	ND	0,09	0,01	0,13	ND	0,11	1,0	62%	71%	74%	87%
K.3.3 80-4	R'dam	BAM	23-mrt-21	14	80	0,8	ND	ND	0,17	0,01	0,14	ND	0,05	1,2	69%	83%	83%	95%
K.4.3 80-2 Gemiddeld	R'dam	RWS/BAM	23-mrt-21	14	80	0,7	0,07	ND	0,14	0,03	0,11	ND	ND	1,0	65%	79%	86%	97%
K.1a.4 10-4 Gemiddeld	R'dam	RWS/BAM	6-apr-21	14	10	0,8	0,07	ND	0,12	0,02	0,06	ND	0,07	1,1	70%	81%	87%	92%
K.2a.4 80-4	'dam	BAM	6-apr-21	14	80	0,8	ND	ND	0,14	0,02	0,05	ND	0,05	1,1	76%	89%	89%	94%
K.3.4 10-1	R'dam	BAM	6-apr-21	14	10	1,0	ND	ND	0,14	0,02	0,06	ND	ND	1,2	82%	93%	93%	98%
K.4.4 10-2	R'dam	BAM	6-apr-21	14	10	0,9	ND	ND	0,18	0,02	0,06	ND	0,07	1,3	74%	88%	88%	93%
Lobo30521 1684m ³ /s	Lobith	RWS	7-4-2021	26	10	1,6	0,05	ND	0,10	0,04	0,02	ND	ND	1,8	88%	94%	97%	98%
K.1a.5 10-4	R'dam	BAM	20-apr-21	14	10	0,9	ND	ND	0,19	0,02	0,20	ND	0,07	1,4	65%	79%	79%	93%
K.2a.5 10-1 Gemiddeld	R'dam	RWS/BAM	20-apr-21	14	10	1,1	0,13	ND	0,19	0,02	0,09	ND	ND	1,6	73%	85%	93%	99%
K.4.5	R'dam	RWS	20-apr-21	14	80	1,2	0,10	ND	0,19	0,02	0,03	ND	ND	1,5	78%	90%	97%	99%
K.4.6	R'dam	RWS	18-5-2021	14	10	1,7	0,5	ND	0,37	0,04	ND	ND	ND	2,1	81%	98%	98%	98%
kist zomer 21 LW 2220m ³ /s	Lobith	RWS	2-jun-21	27	10	1,5	0,07	ND	0,15	0,04	0,02	0,01	0,14	1,9	78%	85%	89%	90%
kist zomer 21 HW 3800m ³ /s	Lobith	RWS	29-jun-21	29	10	1,4	0,06	ND	0,19	0,02	0,03	0,01	0,11	1,8	77%	87%	91%	92%
k.1a.1 290-4 Remi	R'dam	RWS	7-sep-21	14	290	1,8	0,09	ND	0,14	0,02	0,04	ND	ND	2,1	86%	93%	97%	99%
k.2a.1 10-4 Remi	R'dam	RWS	7-sep-21	14	10	1,5	0,15	ND	0,14	0,06	0,05	ND	ND	1,9	79%	86%	94%	97%
k.1a.2 290-4 Remi	R'dam	RWS	21-sep-21	14	290	1,4	ND	ND	0,09	0,03	0,01	ND	ND	1,5	92%	97%	97%	98%
k.2a.2 10-4 Remi	R'dam	RWS	21-sep-21	14	10	1,8	0,09	ND	0,11	0,03	0,06	ND	12,01	2,1	86%	91%	96%	99%

Microplastics concentraties in zwevend stof (g/kg drooggewicht) bemonsterd in

- Rotterdam na 14 dagen bemonsteren met een sedimentkist op het RDM dok (51.898162, 4.423301)
- Lobith
- Eijsden

Analyses uitgevoerd door BAM, Berlijn en RWS.

ND: Mogelijke aanwezigheid van microplastic niet bevestigd met GC-MS, of beneden de detectielimiet

Tabel 13 Microplastic concentratie rivieroevers in g/kg (schorren en slikken, zie deel 3: Pilotmetingen microplastics in oppervlaktewater, waterbodem en rivieroevers figuur 6)

Sample code	Locatie	x coördinaat	y coördinaat	Monstername datum	PE	PP	PET	SBR	NR	PS	PA	PMMA	Som	% PE	% PE SBR	%PE PP SBR
ZD1	Appelzak Slik	75313	377800	24-sep-22	1,4	0,12	ND	0,21	0,008	0,02	ND	ND	1,8	80%	92%	98%
ZD2	Bath Slik	72205	379846	24-sep-22	2,1	0,13	ND	0,22	0,009	0,02	ND	ND	2,5	85%	94%	99%
ZD3	Bath Schor	72291	380480	24-sep-22	2,0	0,11	ND	0,18	0,026	ND	0,01	ND	2,4	86%	94%	99%
ZD4	Waarde Schor	64877	380657	24-sep-22	1,3	0,03	ND	0,02	0,020	ND	ND	ND	1,4	95%	96%	99%
ZD5	Waarde Slik	65242	380131	24-sep-22	0,3	0,03	ND	0,06	0,006	ND	ND	ND	0,4	76%	91%	98%
ZD6	Baarland Schor	49683	379576	22-sep-22	1,4	0,11	ND	0,09	0,003	ND	0,01	ND	1,6	87%	93%	99%
ZD7	Baarland Slik	49622	379714	22-sep-22	1,0	0,06	ND	0,07	0,007	ND	0,01	ND	1,1	88%	94%	99%
ZD8	Hooge platen	33344	380580	14-sep-22	0,2	0,02	ND	0,01	0,003	ND	ND	ND	0,2	85%	91%	99%
ZD9	Rammekens Slik	34949	386559	22-okt-22	0,1	0,01	ND	0,01	ND	ND	ND	ND	0,2	91%	95%	100%
ZD10	Terneuzen Slik	48988	373178	23-sep-22	0,2	0,02	ND	0,02	0,003	ND	ND	ND	0,3	85%	91%	99%
2021007444 KORNWDZB	Kornwerderzand	-	-	23-feb-21	2,1	ND	ND	0,14	ND	0,03	ND	ND	2,3	93%	99%	99%

ND: Mogelijke aanwezigheid van microplastic niet bevestigd met GC-MS, of beneden de detectielimiet

Tabel 14 Microplastics concentraties in waterbodem in g/kg droog gewicht.

Locatie:	X coördinaat	Y coördinaat	Monsternamen datum	NR	PA6/66	PE	PET	PMMA	PP	PS	SBR	Som	%PE	% PE SBR	%PE SBR PP
10, Buiten delta haringvliet eb geul noord	-	-	22-9-2021	ND	0,007	1,0	ND	ND	0,08	ND	0,18	1,3	79%	93%	99%
HARVTW20 Gemiddeld	65192	426075	29-9-2021	0,009	ND	2,9	ND	ND	0,55	0,07	0,28	3,8	76%	83%	90%
HOOGVT1001 Gemiddeld	83901	429157	26-4-2021	0,009	0,006	1,8	ND	ND	0,09	ND	0,04	1,9	92%	95%	97%
Gemiddelde HOLLMDN	97558	412835	12-4-2021	0,007	ND	1,3	ND	ND	0,46	0,09	0,28	2,1	60%	73%	82%
5, Buiten delta haringvliet kwade hoek	77963	436026	21-9-2021	ND	ND	0,2	ND	ND	0,01	ND	0,02	0,2	82%	93%	100%
OEVBWT1017-C	-	-	30-9-2021	0,001	ND	0,3	ND	ND	0,04	0,01	0,09	0,4	69%	89%	97%
ZWIJNDT983	99700	424492	26-4-2021	0,003	0,006	0,5	ND	ND	0,03	ND	0,02	0,5	89%	93%	98%
GATVVKPNOT	113720	418634	29-4-2021	0,003	ND	0,6	ND	ND	0,09	0,01	0,13	0,9	73%	88%	98%
OPPDT982	109072	434293	28-4-2021	0,003	0,002	0,3	ND	ND	0,017	ND	0,019	0,31	87%	93%	98%
Gemiddelde HOEKVHLD1028C	69461	442288	30-9-2021	ND	ND	0,04	ND	ND	0,005	ND	0,006	0,05	78%	89%	100%
MOORDNNVGL	106432	445129	28-4-2021	0,0003	ND	0,07	ND	ND	0,011	0,002	0,013	0,10	73%	86%	98%
HARVTW04	73547	423813	22-9-2021	ND	ND	0,02	ND	ND	0,003	ND	0,001	0,03	85%	89%	100%
20220124_RDM1	51.898162	4.423301	6-12-2021	ND	0,013	1,6	ND	ND	0,13	0,02	0,20	1,9	82%	92%	98%
20220124_RDM2	51.898162	4.423301	6-12-2021	0,01	ND	1,4	ND	ND	0,13	0,03	0,27	1,8	76%	91%	98%
20220124_ Botlekaven	80679	434148	6-12-2021	ND	0,011	0,8	ND	ND	0,09	0,01	0,17	1,1	74%	89%	98%
Noordwijk	88271	475138	29-3-2021	ND	ND	0,02	ND	ND	ND	ND	0,008	0,03	74%	100%	100%

ND: Mogelijke aanwezigheid van microplastic niet bevestigd met GC-MS, of beneden de detectielimiet

Verwijzingen

21253-1:2019, NEN-EN-ISO. „Water - Multi-component-groepen methoden - Deel 1: Criteria voor de identificatie van doelstoffen door gas- en vloeistofchromatografie en massaspectrometrie.” ISO, 2019: 1-21.

Erik Dümichen, Fast identification of microplastics in complex environmental samples by a thermal degradation method.” (Chemosphere), nr. 174 (2017).

Erik Dümichen. „Automated thermal extraction-desorption gas chromatography mass spectrometry: A multifunctional tool for comprehensive characterization of polymers and their degradation products.” Journal of Chromatography A, 2019: 133-142.

Felix Pfeiffer. „Various digestion protocols within microplastics sample processing - evaluating the resistance of different synthetic polymers and the efficiency of biogenix organic matter destruction.” Front. Environ. Sci. , 2020.

Georg Dierkes. „Quantification of microplastics in environmental samples via pressurized liquid extraction and pyrolysis-gas chromatography.” Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2019: 6959-6968.

Maria Kittner. „Microplastics in the Danube River Basin: A first comprehensive screening with a harmonized analytical approach.” ACs EST Water, 2022: 1174-1181.

NEN. „Milieu en voedingsmiddelen - Prestatiekenmerken en meetmethoden.” 2012: 1-54.

Paul Eisentraut. „Microplastic analysis using TED-GC/MS: H/D-exchange of decomposition products of D-marked polystyrene as an internal standard.” Poster, Wassertagung, 2021.

Paul Eisentraut. Two birds with one stone - Fast and simultaneous analysis of microplastics: Microparticles derived from thermoplastics and tire wear.” Environ. Sci. Technol. Lett., 2018: 608-613.

Plastics Europe. 2019. <https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2021/10/2019-Plastics-the-facts.pdf> (geopend 11 10, 2022). Rijkswaterstaat. Waterinfo extra - Monitoring. sd. <https://waterinfo-extra.rws.nl/monitoring/> (geopend 04 11, 2023).

RIVM. „Factsheet microplastics in Nederlandse wateren.” 2019. Takuya Tsuge, H. Ohtani, C. Watanabe. Pyrolysis-GC/MS data book of synthetic polymers. Elsevier, 2011.

Sebastian Primpke. „Comparison of pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry and hyperspectral FTIR imaging spectroscopy for the analysis of microplastics.” Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2020: 8283-8298.

Tim Lauschke. „Evaluation of poly(styrene-d5) and poly(4-fluorostyrene) as internal standards for microplastics quantification by thermoanalytical methods.” Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2021.

Ulrike Braun. „Accelerated determination of microplastics in environmental samples using thermal extraction desorption-gas chromatography/mass spectrometry (TED-GC/MS).” Agilent Application Note - Environmental , 2020.

Yosri Wiesner. „Determination of Microplastic Mass Content by Thermal Extraction Desorption Gas Chromatography - Mass Spectrometry.” Column, 2021: 2-7.

Dit is een uitgave van

RWS CIV, in opdracht van het Ministerie van Infrastructuur en Waterstaat

Auteurs Ivo Freriks, Christa van Oversteeg en Henk Zemmeling

Juni 2023