

Evaluatie van monitoring met passive sampling

Relaties met mosselen, zwevend stof en totaal water

Foppe Smedes

1202990-000

Titel

Evaluatie van monitoring met passive sampling

Opdrachtgever

Rijkswaterstaat Waterdienst

Project

1202990-000

Kenmerk

1202990-000-BGS-0004

Trefwoorden

Water, monitoring, passive sampling, vrij opgelost, mosselen, zwevend stof

Samenvatting

De waterdienst gebruikt al sinds 2002 passive samplers om de concentraties van hydrofobe stoffen (PCBs en PAKs) in het marine milieu te meten. Hiervoor worden passive samplers van siliconenrubber gebruikt die op de 8 mariene locaties van het Actief Biologisch Meetnet in de winter en de herfst parallel aan de mosselen 6 weken worden blootgesteld. In 2009 zijn ook samplers blootgesteld op een aantal zoete locaties. Uit de passive sampling resultaten zijn met de meest up-to-date methode de vrij opgeloste concentratie in de waterfase berekend. Bij een analyse van de data kwam naar voren dat voor de berekening van een “juiste” concentratie in principe rekening moet worden gehouden met temperatuur en saliniteit. Dit is omdat de gebruikte sampler-water verdelingscoëfficiënten bij 20°C zijn bepaald en bij een lagere temperatuur hoger zullen zijn. Hierdoor zijn de berekende concentraties hoger naarmate de temperatuur lager is. Echter bij interpretatie van concentraties naar risico (chemische activiteit) is de invloed van de temperatuur en saliniteit omgekeerd en mogelijk is correctie naar de heersende temperatuur en saliniteit niet nodig.

De ruimtelijk verschillen in berekende vrij opgeloste concentraties volgen de verwachting, met hogere concentraties op zoet water locaties die afnemen richting zee. Een paar specifieke PAKs vormen hierop een uitzondering met extreem lage concentraties in de Westerschelde en heel hoge in de Oosterschelde en het Grevelingenmeer. Op de locaties waar meerdere jaren is gemeten overheerst de seizoensvariatie, meer voor PCBs dan voor PAKs. Voor zowel de herfst als de winter bemonsteringen zijn geen duidelijke trends zichtbaar in de concentraties.

Bij een vergelijking van de gehalten in mosselen van de verschillende locaties en de vrij opgeloste concentraties afkomstig van passive sampling, blijken deze binnen een bemonsteringsronde sterk te correleren, waarbij het weinig uitmaakt of de gehalten in mosselen zijn uitgedrukt op droge stof basis of op vet basis. Een vergelijking van gehalten in mosselen en vrij opgeloste concentraties in de tijd laat een seizoensvariatie zien voor beide parameters die tegengesteld is voor PCBs maar parallel loopt voor (lichtere) PAKs. Dit werkt door in de berekende bioaccumulatiefactoren die daardoor voor PCBs een relatie met de temperatuur hebben. Correctie voor de temperatuursinvloed op het passive sampling proces vermindert de temperatuurafhankelijkheid van de bioaccumulatiefactoren voor PCBs maar vergroot die voor PAKs. De bioaccumulatiefactoren laten wel een uitstekende relatie zien met de octanol-water verdelingscoëfficiënt. Ook is het goed mogelijk om uit de vrij opgeloste concentraties de gehalten in mosselen te voorspellen.

Naast een vergelijking met mosselen zijn ook de relaties onderzocht van de vrij opgeloste concentraties met de gehalten in zwevend stof (centrifuge) en totaal oppervlaktewater van monsters die gedurende de blootstelling van de passive samplers waren genomen. Het doel hiervan was om te onderzoeken of gehalten in zwevend stof (centrifuge) en totaal oppervlaktewater deze uit de vrij opgeloste concentraties kunnen worden berekend.

Zo'n voorspelling van gehalten in zwevend stof door berekening uit de vrij opgeloste concentratie op basis van generieke organisch koolstof-water verdelingscoëfficiënten blijkt niet mogelijk omdat daarbij de fractie van de stoffen in zwevend stof die aan harde koolstof

Titel

Evaluatie van monitoring met passive sampling

Opdrachtgever

Rijkswaterstaat Waterdienst

Project

1202990-000

Pagina's

125

soorten zijn gebonden, (en niet of minder beschikbaar zijn) niet wordt meegenomen. Experimentele verdelingscoëfficiënten berekend uit de data zelf zijn ook veel hoger dan de octanol-water verdelingscoëfficiënten wat een verminderde beschikbaarheid bevestigt.

Omdat het gehalte in zwevend stof niet kan worden geschat is het ook niet mogelijk de concentratie in totaal water uit de vrij opgeloste concentratie te berekenen. Bovendien is de onzekerheid over de binding van stoffen aan opgelost organisch materiaal erg groot. Verder was een echte toetsing niet mogelijk omdat vrijwel alle metingen in totaal water beneden de detectie grens vielen.

In termen van risico schatting is omrekening van passive sampling resultaten naar andere compartimenten eigenlijk niet erg zinvol. Het risico van stoffen voor organismen is meer gerelateerd aan de chemische activiteit van een stof dan aan de concentratie. Als alle compartimenten met elkaar in evenwicht zijn heerst daarin ook dezelfde chemische activiteit. Opname van een passive sampler is volledig gedreven door de chemische activiteit daarom is de daaruit berekende vrij opgeloste concentratie een goede reflectie van het risico ook voor de ander compartimenten in het milieu.

Versie	Datum	Auteur	Paraaf	Review	Paraaf	Goedkeuring	Paraaf
	nov. 2010	Foppe Smedes		Dick Bakker		Robert Trouwborst	

Definitief

Inhoud

1 Inleiding	3
1.1 Hydrofobe stoffen en de verschillende milieu compartimenten	3
1.2 Vrij opgeloste gehalte reflecteert “chemische activiteit”	3
1.3 Passive sampling meet de vrij opgeloste concentratie	4
1.4 Monitoring in verschillende compartimenten	4
1.5 Monitoring met passive sampling	5
1.6 De onderzoeksvragen	5
1.7 Leeswijzer	5
2 Conclusies	7
2.1 Evaluatie van passive sampling resultaten	7
2.2 De relatie tussen gehalten in mosselen en de vrij opgeloste concentratie in water	8
2.3 De relatie tussen gehalten in zwevend stof en de vrij opgeloste concentratie in water	8
2.4 Vrij opgeloste concentraties in relatie tot concentraties in totaal water	9
3 Beschikbare data	11
3.1 ABM Mosselen	12
3.2 Passive sampling	13
3.3 Zwevend stof en oppervlaktewater	13
3.4 Keuzes	14
4 Uitwerking resultaten passive sampling	15
4.1 Berekeningsmodel voor de sampling rate	15
4.2 Bepaling van de flowfactor uit de afgifte door de sampler.	16
4.3 Sampling rates, onzekerheden en temperatuur	17
4.4 Berekening van de concentraties in de waterfase.	18
4.5 Omgang met contaminatie; foutenpropagatie	19
5 Evaluatie monitoring met passive sampling	21
5.1 Ruimtelijke verschillen tussen concentraties	21
5.2 Temporele verschillen tussen concentraties	23
5.3 Seizoensinvloed op de concentraties	23
5.4 Effect van temperatuur en saliniteit op passive sampling	24
5.5 Impact van correcties voor temperatuur en saliniteit	25
5.6 Passive sampling meet eigenlijk de chemische activiteit	26
5.7 Passive samplers meten niet alleen de chemische activiteit van water	27
5.8 Wel of niet corrigeren voor temperatuur en saliniteit	27
6 Mosselen en passive sampling	29
6.1 Mosselen voor en na blootstelling	29
6.2 Ruimtelijke vergelijking gehalten in mosselen en passive sampling	31
6.3 Temporele vergelijking gehalten in mosselen en passive sampling	32
6.4 Bioaccumulatie	33
6.5 De relatie tussen BAF, temperatuur en K_{ow} ; een discussie	37
6.6 Omrekening van passive sampling resultaten naar gehalten in mosselen	39

7 Gehaltes in zwevend stof en passive sampling	41
7.1 Berekeningsmethode	41
7.2 Berekende versus actuele gehalten in zwevend stof	42
7.2.1 Berekening via generieke K_{oc}	42
7.2.2 Gebruik van K_{ow} in plaats van de K_{oc}	42
7.2.3 Gebruik van $ExpK_{oc}$	42
7.3 Experimentele K_{ocs}	43
7.4 Discussie	44
8 Concentraties in totaal water en passive sampling	45
8.1 Berekening van de concentratie in totaal water uit de vrij opgeloste concentratie	45
8.2 Berekende- versus actuele concentraties in totaal water	45
8.3 Discussie	46
9 Aanbevelingen	47
9.1 Temperatuur en saliniteit	47
9.2 Datalogger mee voor temperatuurmeting	47
9.3 Begroeiing	47
9.4 Zijn mosselen in evenwicht?	47
9.5 ABM	47
9.6 Zwevend stof	48
10 Referenties	49

Bijlagen

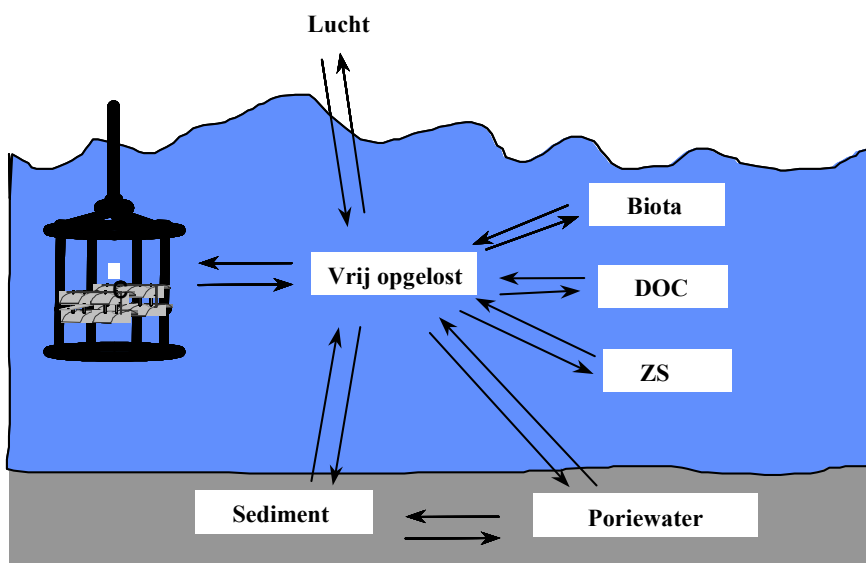
- A Beschikbaarheid van data
- B Meer over passive sampling en onzekerheden daarin
- C Verdelingscoëfficiënten en sampling rates
- D Ruimtelijke en temporele trends in vrij opgeloste concentraties
- E Biotische- en abiotische-factoren
- F Toe of afname contaminanten in mossel
- G Gehaltes in mosselen en concentraties in water.
- H LogBAF en logBAFV en statistische gegevens
- I Passive sampling in relatie tot zwevend stof
- J Passive sampling en totaal water

1 Inleiding

1.1 Hydrofobe stoffen en de verschillende milieu compartimenten

Stoffen die het milieu verontreinigen, verdelen zich over de verschillende milieucompartimenten, zoals water, biota, sediment, maar ook lucht (zie Figuur 1.1). In water zijn ook weer meerdere compartimenten te onderscheiden, namelijk: water, zwevend stof (ZS) en opgelost organisch materiaal (DOC). Doordat hydrofobe stoffen, zoals PCBs en PAKs, een lage oplosbaarheid hebben in water, is de vrij opgeloste concentratie daarin erg laag en zijn deze stoffen in water voornamelijk gebonden aan zwevend stof en DOC. Daarnaast concentreren hydrofobe stoffen zich in sediment, met name in het organische materiaal dat in sediment aanwezig is.

De slechte oplosbaarheid van hydrofobe stoffen maakt dat ze zich ook sterk ophopen in organismen en op die wijze het ecosysteem aantasten. Deze stofgroepen zijn vaak ook erg persistent en om die reden staan ze bekend onder de verzamelnaam “Persistent Organic Pollutants”, afgekort POPs, een term die we verder zullen gebruiken als we het over deze stoffen in het algemeen hebben.



Figuur 1.1 Schematische weergave van hoe de verschillende milieu compartimenten en passieve sampling aan elkaar zijn gerelateerd

1.2 Vrij opgeloste gehalte reflecteert “chemische activiteit”

Als een evenwichtssituatie wordt bereikt door uitwisseling tussen compartimenten (Figuur 1.1), lopen de concentraties van POPs in de verschillende milieucompartimenten sterk uiteen vanwege de grote verschillen in opnamecapaciteit. Ondanks deze verschillende concentraties vertegenwoordigen ze hetzelfde risico voor organismen. Evenwicht betekent dat de chemische activiteit van een stof in de verschillende compartimenten gelijk is het het is deze chemische activiteit van een stof die bepalend is voor het risico (Ferguson, 1939). Hoewel thermodynamisch een iets andere definitie geldt, is chemische activiteit min of meer gelijk aan de ratio tussen de concentratie en de opnamecapaciteit van een stof in een compartiment. Voor water is dat de vrij opgeloste concentratie (C_w) gedeeld door de

oplosbaarheid (Reichenberg en Mayer, 2006). Voor de andere compartimenten is de opnamecapaciteit vaak slecht te definiëren. Bij sediment, zwevend stof en DOC hangt deze bijvoorbeeld sterk af van de aard van het aanwezige organische materiaal. Hoewel het gehalte van een stof in sediment vaak hoog en dus goed te meten is, is de vertaling naar de chemische activiteit (lees: het risico voor organismen), behept met een grote onzekerheid door de onduidelijke opnamecapaciteit. Voor de vrij opgeloste concentratie is dat juist andersom. De oplosbaarheid is een goed gedefinieerde waarde, maar de bepaling van de vrij opgeloste concentratie in oppervlaktewater is voor POPs op klassieke wijze meestal niet mogelijk. Dit komt doordat (1) de concentraties heel laag zijn en (2) isolatie van de vrij opgeloste concentratie fractie onmogelijk is door adsorptie aan filtermateriaal en absorptie aan opgelost organisch materiaal, dat, afhankelijk van de verstoppingsgraad, in wisselende hoeveelheden door het filter loopt (Hermans et al., 1992). Toch speelt de vrij opgeloste concentratie een centrale rol in het ecosysteem omdat uitwisseling tussen compartimenten meestal via de opgeloste fase gaat (Figuur 1.1). Verder is uit de literatuur bekend dat de vrij opgeloste concentratie sterk gerelateerd is aan het gehalte in organismen en dus goed het eigenlijke risico voor organismen weergeeft. Dit is niet omdat alle opname door organismen alleen uit de waterfase plaatsvindt maar omdat de vrij opgeloste concentratie heel goed de heersende chemische activiteit reflecteert. De oplossing om de vrij opgeloste concentratie te bepalen lijkt gevonden door deze metingen met passieve sampling uit te voeren. Passieve sampling voegt als het ware een compartiment toe aan het milieu met een bekende, of tenminste constante, opnamecapaciteit. Bij evenwicht hebben stoffen in een passieve sampler dezelfde chemische activiteit als het milieu waarin ze zijn blootgesteld. In de praktijk leidt men uit de opname van de passieve sampler de vrij opgeloste concentratie af.

1.3 Passieve sampling meet de vrij opgeloste concentratie

Een passieve sampler bestaat uit een materiaal (bv. siliconenrubber of polyethyleen), dat voor een bepaalde tijd aan water wordt blootgesteld. Een passieve sampler heeft net als sediment of biota, een veel grotere opnamecapaciteit voor POPs dan water en zal POPs opnemen uit het milieu tot dezelfde chemische activiteit is bereikt als in de andere compartimenten. De opname door een passieve sampler vindt voornamelijk plaats door diffusie van vrij opgeloste moleculen naar de sampler, en zowel de opnamesnelheid als de evenwichtsconcentratie zijn proportioneel aan de vrij opgeloste concentratie. Calibratie van het passieve sampling proces maakt het mogelijk de vrij opgeloste concentratie te bepalen op een wijze die lijkt op hoe organismen de verontreiniging "ervaren".

1.4 Monitoring in verschillende compartimenten

De vrij opgeloste concentratie van POPs is met klassieke methoden nagenoeg niet te meten. Dit is binnen OSPAR (www.ospar.org) onderkend en monitoring van POPs voor OSPAR-doeleinden vindt daarom vooral plaats in biota en sediment. Binnen de Kaderrichtlijn Water (KRW) zijn normen voor "totaal water" (incl. zwevend stof) opgesteld hoewel het ook is toegestaan de toestand van het milieu via monitoring van biota en/of sediment vast te stellen. In vergelijking met de analyse van totaal water lijkt de analyse van de vrij opgeloste concentratie echter beter, omdat tussen twee watermonsters een groot verschil in totaalconcentratie kan bestaan als het ene monster meer zwevend stof bevat dan het andere, terwijl de vrij opgeloste concentratie daardoor niet wordt beïnvloed (gelijk is).

Het niet kunnen meten van vrij opgeloste hydrofobe stoffen was mede een reden voor het opzetten van een programma (ABM) met actief blootgestelde mosselen. In Nederland loopt zo'n programma in zoete en zoute wateren. Met actief blootgestelde mosselen worden dezelfde mosselen uit een min of meer schoon gebied op alle locaties blootgesteld. Voor de echte biota-monitoring worden in de zoute wateren op twee locaties wilde mosselen en op

een aantal locaties in de Noordzee bot bemonsterd. Programma's waarbij schar (zout) en paling (zoet) werden bemonsterd, zijn inmiddels beëindigd.

1.5 Monitoring met passive sampling

Rond 1996 is door het RIKZ het eerste verkennend onderzoek geïnitieerd naar het gebruik van passive sampling voor de monitoring van vrij opgeloste concentraties. Dit onderzoek is in samenwerking met het NIOZ uitgevoerd met Semi Permeable Membrane Devices (SPMD) (Booij et al., 1998). Bij een SPMD is een beetje vet opgesloten in een polyethyleen membraan, waarmee beoogd werd een organisme na te bootsen. De opname van POPs vond echter niet alleen plaats door het vet maar ook het polyethyleen absorbeerde deze stoffen. Vrijwel alle polymeren absorberen POPs, maar omdat van siliconenrubber bekend was dat stoffen daarin een lage diffusiecoëfficiënt hebben, is dat gebruikt voor verdere sampling. Een andere reden om over te gaan op siliconenrubber, was dat de scheiding van POPs en vet bij de analyse van SPMDs vaak tot problemen leidde. Voor samplers met een enkelvoudige fase is analyse vaak eenvoudiger. Verder is opname van POPs voor siliconenrubber eenvoudiger te modelleren dan voor SPMDs omdat het rubber membraan de opname niet vertraagt. Siliconenrubber wordt nu ook internationaal steeds breder toegepast.

In 2002 is bij RIKZ als proef een reguliere monitoring gestart door het uithangen van siliconenrubber samplers, samen met de mosselen in het ABM. In een viertal jaren is deze monitoring dat geoptimaliseerd en geoperationaliseerd. Een evaluatie van de eerste vier jaar liet zien dat er een heel goede relatie bestaat tussen de uit passive sampling berekende vrij opgeloste concentraties en de gehalten in de mosselen (Smedes, 2007). Passive sampling liet ook goede relaties zien met andere biotamonitoring (Smedes, 2010)

1.6 De onderzoeksvragen

In dit rapport vindt u de resultaten van een evaluatie van 6 jaar passive sampling door de Waterdienst. Hiervoor zijn de passive sampling meetresultaten eerst omgerekend tot vrij opgeloste concentraties in de waterfase (C_w) volgens de meest up-to-date methode. Verder heeft de Waterdienst gevraagd de uitkomsten daarvan te evalueren en vervolgens te gebruiken om relaties te onderzoeken met **gehalten** in:

- parallel blootgestelde mosselen;
- zwevend stof dat incidenteel tijdens de blootstelling van de passive samplers met de centrifuge is verzameld;
- steekmonsters van totaal water.

Deze relaties zijn geëvalueerd om in schatten of je met de vrij opgeloste concentraties de gehalten in de andere compartimenten kunt voorspellen, met als uiteindelijk doel te onderzoeken in hoeverre ze elkaar kunnen vervangen.

1.7 Leeswijzer

Meteen in hoofdstuk 2 zijn de uitkomsten van dit onderzoek in de vorm van conclusies. samengevat. Daarna volgen de informatie en verhandelingen die de basis van deze conclusies vormen. Hierbij zijn de beschikbare data beschreven (hoofdstuk 3) en is beschreven hoe de passive sampling resultaten verwerkt zijn (hoofdstuk 4). De evaluatie van de verkregen passive sampling data vindt u in hoofdstuk 5 waar door de extreem goede kwaliteit van de data een zeer gedetailleerde interpretatie mogelijk is. Alles over de vergelijking tussen passive sampling en monitoring met actief blootgestelde mosselen leest u in hoofdstuk 6. Daarna volgt een beschrijving van het onderzoek naar relaties tussen passive sampling en zwevend stof (hoofdstuk 7) en passive sampling en totaal oppervlakte water

(hoofdstuk 8). Uiteindelijk volgt nog een aantal aanbevelingen in hoofdstuk 9. Het hoofdrapport wordt afgesloten met een lijst van literatuurverwijzingen.

De grote hoeveelheid data en de vele dimensies daarbinnen, geven aanleiding tot een groot aantal bijlagen. Om verwijzingen naar onderdelen binnen de bijlage snel te vinden, is binnen de bijlagen hetzelfde niveau subnummers gebruikt voor tabellen, figuren en toelichtende tekst.

2 Conclusies

Deze rapportage beschrijft heel gedetailleerd de evaluatie van de resultaten van 6 jaar passive sampling. Voor veel lezers zullen echter alleen de conclusies van belang zijn. Daarom worden de conclusies meteen in dit hoofdstuk gepresenteerd.

In de hoofdstukken hierna wordt de onderbouwing van deze conclusies gedetailleerd behandeld.

2.1 Evaluatie van passive sampling resultaten

Ruimtelijke en temporele variatie

De uit passive sampling berekende vrij opgeloste concentraties waren consistent met de verwachte verschillen tussen locaties en lieten een duidelijke dalende trend zien van zoet naar zout. Tegengesteld aan de verwachtingen waren de concentraties van enkele specifieke lichte PAKs die erg hoog waren in het Grevelingenmeer en het laagst in de Westerschelde, bij Hansweert.

In de beschouwde 6 jaar monitoren was geen temporele trend waarneembaar.

Seizoensvariatie door temperatuurverschillen

De passive sampling data gegenereerd door de Waterdienst, zijn van hoge kwaliteit, waardoor seizoensvariatie duidelijk te onderscheiden was. Uit de evaluatie kwam een relatie van de temperatuur met de sampling rate naar voren die voornamelijk wordt veroorzaakt door de afnemende oplosbaarheid in water bij dalende temperatuur. Daardoor hebben de water-siliconenrubber verdelingscoëfficiënten, waar de berekening van de vrij opgeloste concentratie op is gebaseerd, bij een lage temperatuur in het veld een hogere waarde dan de waarde die in het laboratorium bij 20°C is bepaald. Ook de saliniteit vermindert de oplosbaarheid in water en ook dit zal leiden tot een verhoging van de water-siliconenrubber verdelingscoëfficiënten. Dit betekent de berekende vrij opgeloste concentraties zullen afwijken van de werkelijkheid en deze afwijking groter is naarmate de heersende temperatuur in het veld meer verschilt van 20°C. Om de "juiste" vrij opgeloste concentratie te bepalen moet de afhankelijkheid van de temperatuur en saliniteit van de verdelingscoëfficiënten worden vastgesteld. Het is mogelijk het effect van de temperatuur op verdelingscoëfficiënten te schatten op basis van de relatie van de temperatuur met de oplosbaarheid of de sampling rate. Dit zou wel de seizoensvariatie nivelleren voor PCB-concentraties maar leiden tot verhoging van de seizoensverschillen voor de PAKs.

Chemische activiteit

De chemische activiteit van een stof geeft een betere indicatie van het risico voor organismen dan de concentratie. De opname van stoffen door een passive sampler wordt gedreven door de chemische activiteit in het milieu waaraan hij is blootgesteld. Daardoor reflecteert de opname dus de chemische activiteit. In het geval dat de vrij opgeloste concentratie wordt berekend met gebruik van verdelingscoëfficiënten geldend bij de heersende temperatuur en saliniteit is voor omzetting naar de chemische activiteit ook de oplosbaarheid nodig bij de heersende temperatuur en saliniteit. Deze zijn vaak niet beschikbaar. Wanneer de vrij opgeloste concentratie wordt berekend met verdelingscoëfficiënten die gelden bij 20°C voor zuiver water, betekent dit dat de berekende concentraties ook gelden bij 20°C en zuiver water. In principe de reflecteert deze uitkomst dus direct de chemische activiteit zonder dat correctie nodig is voor temperatuur en saliniteit. Voor omzetting naar chemische activiteit is dan alleen de oplosbaarheid bij 20°C nodig. Correctie voor de invloed van temperatuur en

saliniteit op de verdelingscoëfficiënten lijkt dus niet een verbetering als passieve sampling wordt gezien als een instrument om de chemische activiteit van een stof in het milieu te reflecteren.

2.2 De relatie tussen gehalten in mosselen en de vrij opgeloste concentratie in water

Het groeigedrag van mosselen en de opname/afgifte van stoffen

Mosselen groeiden meer in de winter dan in de herfst, wanneer de groei gemiddeld nagenoeg stilstond. Bij groei was de factor waarmee de massa vet toenam altijd groter dan de groeifactor. Als in een jaar de gehalten voor blootstelling lager zijn dan ander jaren blijken de gehalten na blootstelling ook lager dan andere jaren.

Vergelijking van gehalten in mosselen met de vrij opgeloste concentratie

Binnen één bemonsteringsronde volgen gehalten in mosselen en de vrij opgeloste concentraties in water elkaar op de voet voor alle locaties.

Voor trends in de tijd is er de al genoemde seizoensvariatie voor vrij opgeloste concentraties in de waterfase. Opvallend is dat PCB gehalten in mosselen een tegengestelde seizoensvariatie laten zien terwijl gehalten van (vooral de lichtere) PAKs in mosselen de concentraties in de waterfase wel volgen. Het maakt dan niet uit of gehalten in mosselen op droge stof basis worden uitgedrukt of op vetbasis.

Bioaccumulatiefactoren

Bioaccumulatiefactoren (BAF op droge stof basis of BAFV op vetbasis) van PCBs zijn in de winter lager dan in de herfst. Voor PAKs is er geen relatie met het seizoen. Verder is de variatie van bioaccumulatiefactoren in de winter aanmerkelijk hoger dan in de herfst. De spreiding in de herfst is nagenoeg gelijk aan de meetonzekerheid..

De verschillen tussen herfst en winter voor BAFs van PCBs zijn het gevolg van verschil in watertemperatuur die de berekening van de concentratie in de waterfase beïnvloed. De BAFs voor PCBs zijn daardoor omgekeerd gerelateerd aan de watertemperatuur met nagenoeg dezelfde afhankelijkheid voor alle congenen. Door correctie van de siliconenrubber-water verdelingscoëfficiënten voor de temperatuur, zal deze afhankelijkheid afnemen. Echter voor PAKs, die zonder temperatuurcorrectie geen relatie met de watertemperatuur laten zien, zal een correctie leiden tot een afhankelijkheid waarbij BAF's hoger zijn bij lagere temperatuur.

Mossel monitoring voortzetten of vervangen door passieve sampling?

Een vergelijking van de logBAFV-waarden bij 20°C met de log K_{ow} –waarden laat een heel goede relatie zien. Deze logBAFV-waarden zijn goed bruikbaar om gehalten in mosselen te voorspellen uit de vrij opgeloste concentraties in water. Echter, monitoring met mosselen is ooit gestart om metingen in de waterfase te vervangen en het ligt daarom meer voor de hand om passieve sampling te gebruiken om de waterkwaliteit te beoordelen. Voor de hier onderzochte stoffen zou monitoring van de waterkwaliteit met mosselen kunnen worden stopgezet. Voor de huidige vorm van passieve sampling is het niet mogelijk deze conclusie te extrapoleren naar stoffen met zeer hoge log K_{ow} , zoals dioxines. Of blootgestelde mosselen voor stoffen met zeer hoge log K_{ow} wel zinvolle resultaten geven is niet bekend.

2.3 De relatie tussen gehalten in zwevend stof en de vrij opgeloste concentratie in water

Berekende en actuele gehalten in zwevend stof komen niet overeen

Het voorspellen van POP-gehalten in zwevend stof faalt als deze worden berekend uit vrij opgeloste gehalten met generieke organisch koolstof-water verdelingscoëfficiënten (K_{oc}). Bij gebruik van de K_{ow} komen de resultaten dichter bij elkaar. Voor de hogere PCBs benaderen

de berekende gehalten de actuele, maar meestal zijn de berekende gehalten veel lager dan de actuele waarden. Dit komt waarschijnlijk omdat (1) de generieke K_{OC} -waarden aan de lage kant zijn en (2) de generieke K_{OC} -waarden en de uit de K_{ow} geschatte K_{OC} -waarden voor amorf koolstof gelden en geen rekening houden met de binding aan hard koolstof.

Berekening van gehalten in zwevend stof met experimentele K_{OC} -waarden niet mogelijk

Relaties tussen experimenteel bepaalde K_{OC} -waarden (bepaald uit de data zelf) en K_{ow} -waarden laten zien dat de sorptie aan zwevend stof groter is voor juist die stoffen waarvan bekend is dat ze aan harde koolstofsoorten binden.

Het is daarom niet mogelijk experimentele K_{OC} -waarden te gebruiken om actuele gehalten in zwevend stof voorspellen omdat deze K_{OC} -waarden afhangen van de fractie hard koolstof in het zwevend stof en van de sorptie eigenschappen van dit harde koolstof. De variatie in deze factoren uit zich in een spreiding in de experimentele K_{OC} -waarden van circa een factor 1,6. Een verminderde beschikbaarheid van vooral PAKs en lichtere PCBs blijkt duidelijk uit het feit dat de experimentele K_{OC} -waarden van deze stoffen veel hoger zijn dan hun K_{ow} -waarden.

Actuele gehalten in zwevend stof geen goede maat voor het risico voor organismen?

Hierboven is gesteld dat actuele gehalten in zwevend stof niet uit passieve sampling resultaten te voorspellen zijn vanwege de aanwezigheid van variabele hoeveelheden hard koolstof die de beschikbaarheid van stoffen vermindert. Als gehalten in zwevend stof niet de verwachte relatie met de waterfase hebben, zijn deze daardoor ook geen goede maat voor de waterkwaliteit in termen van risico's voor waterorganismen. Het is dan ook niet erg zinvol passieve sampling resultaten om te rekenen naar actuele gehalten in zwevend stof.

Zoals eerder gesteld reflecteert passieve sampling de chemische activiteit van een stof in het milieu. Als alle compartimenten (1.1) in het water met elkaar in evenwicht zijn geldt de chemische activiteit in de waterfase ook voor het zwevend stof. Als laboratorium experimenten bevestigen dat zwevend stof dezelfde vrij opgeloste concentratie afgeeft aan water als in het veld is gemeten kan passieve sampling zwevend stof als monitor van de waterkwaliteit vervangen.

2.4 Vrij opgeloste concentraties in relatie tot concentraties in totaal water

Het berekenen van concentraties in totaal water uit de vrij opgeloste concentratie

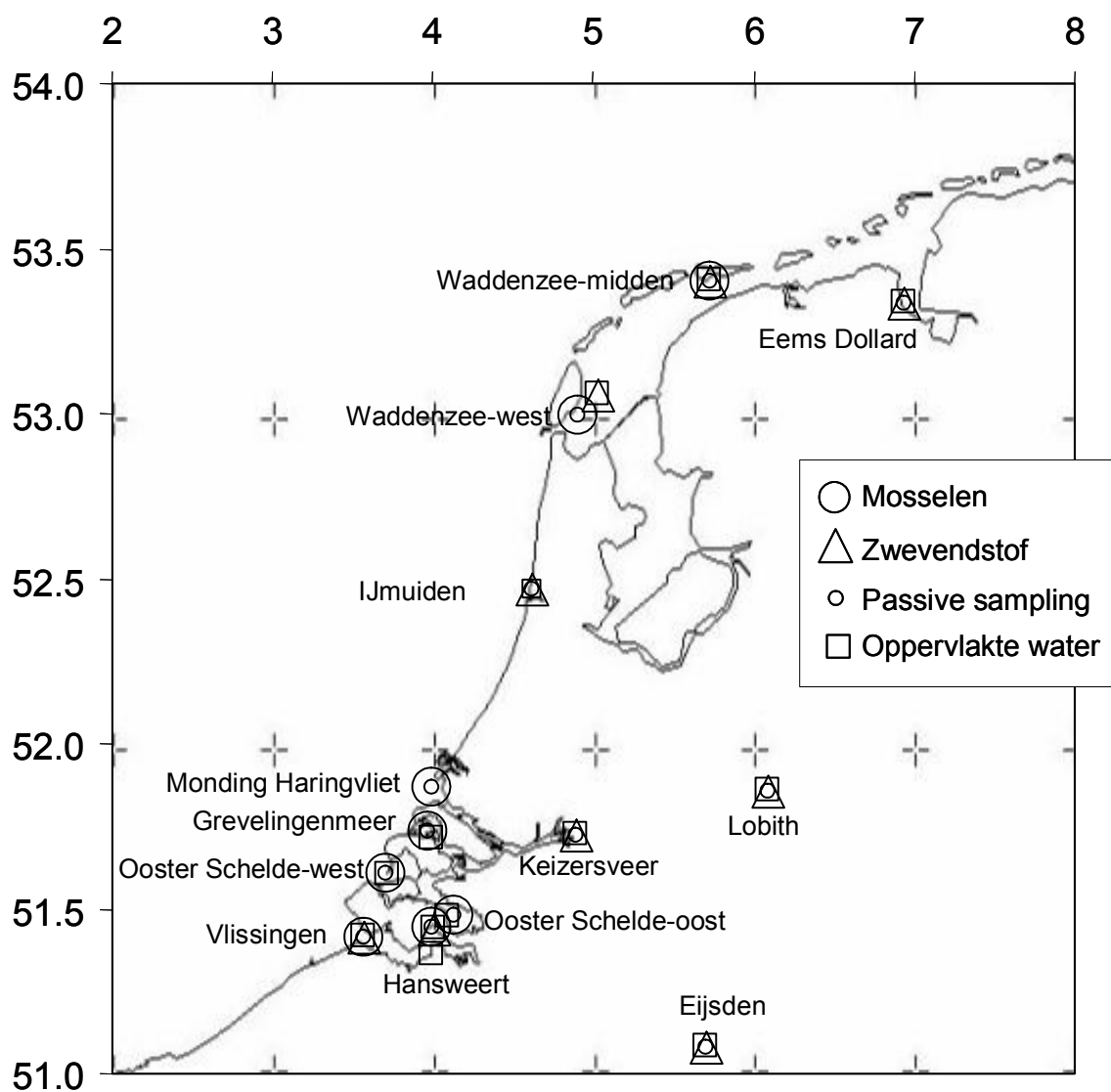
Concentraties in totaal water zijn in principe te berekenen uit de vrij opgeloste concentratie zoals verkregen via passieve sampling. Hiervoor is nodig (1) het DOC gehalte en (2) het gehalte particulier organisch koolstof in water (POC). POC is in essentie het organisch koolstof in het zwevend stof dat het water bevat en in 2.3 is al gesteld dat berekening van het gehalte daarin uit de vrij opgeloste concentratie met een grote onzekerheid omgeven is. Voor DOC is ook niet goed bekend wat de samenstelling is en hoe de DOC-water verdelingscoëfficiënten daarmee samenhangen. Het wordt daarom afgeraden om deze omrekening te doen met generieke, noch met experimentele K_{OC} -waarden.

Een goede maat voor risico niet omrekenen naar een slechte

Omrekening van vrij opgeloste concentraties naar totaal waterconcentraties is uit het oogpunt van risico schatting niet voordehandliggend. Concentraties voortkomend uit passieve sampling reflecteren de chemische activiteit van een stof en zijn om die reden een goede maat voor de risico's voor in het water levende organismen. Het voordeel van deze rechtstreekse relatie wordt grotendeels teniet gedaan door een omrekening naar totaal water, waarvan de concentraties afhangen van de op dat moment aanwezige DOC en zwevend stofgehalten.

3 Beschikbare data

Voor dit onderzoek zijn data van verschillende monitoringprogrammas gebruikt: van het zoute Actief Biologisch Meetnet (ABM) en de daaraan parallel lopende passieve sampling; van passieve sampling data uit 2009 op een aantal zoetwater locaties waar zwevend stof wordt gemeten; van zwevend stof- en oppervlaktewater-data uit de nabijheid van passieve sampling locaties. De locaties staan in Tabel 3.1 en Figuur 3.1 laat de positei van de locaties zien en geeft aan om welke locaties het gaat en van welk programma op die locaties meetgegevens beschikbaar waren.



Figuur 3.1 Monitoringslocaties waar passieve samplers zijn blootgesteld met daarbij aangegeven welke andere monitoring (zie legenda) op die locaties of in de nabijheid werd uitgevoerd. Voor meetperiodes en frequentie zie tekst.

Loc nr	Locatie naam	Donar code	Longitude	Latitude
0	Uitgangs mosselen	JACBHVN	3.6868	51.5999
1	Waddenzee midden	DANTZGT	5.7270	53.4011
2	Waddenzee west	DOOVBT	5.0323	53.0529
2	Waddenzee west	MALZN	4.9009	52.9931
3	Monding Haringvliet	SLIJKGBISG14	3.9900	51.8667
4	Vlissingen	VLISGBISSVH	3.5656	51.4120
5	Hansweert	HANSWBIOHMG	3.9907	51.4400
5	Hansweert	HANSWGL	4.0092	51.4354
6	Grevelingen meer	BOMMNDBIGB2	3.9762	51.7339
6	Grevelingen meer	DREISR	4.0004	51.7092
7	Ooster Schelde west	WISSKKB17	3.7070	51.6075
7	Ooster Schelde west	WISSKKE	3.7197	51.6014
8	Ooster Schelde oost	YERSKBIPK3	4.1323	51.4765
8	Ooster Schelde oost	YERSKVVTPS	4.1013	51.4757
10	Eems Dollard	BOCHTWTM	6.9439	53.3349
11	IJmuiden	IJMDN1	4.6206	52.4667
12	Lobith	LOBPTN	6.0887	51.8529
13	Keizersveer	KEIZVR	4.8934	51.7202
14	Eijsden	EIJSPTN	5.6991	51.0791

Tabel 3.1 Locatienamen, nummering, Donar codes en coördinaten (decimaal). ABM locaties en zwevend stof of oppervlaktewater locaties in de nabijheid hebben dezelfde nummers en locatienamen maar andere Donar codes.

3.1 ABM Mosselen

In het Actief Biologisch Meetnet (ABM) worden mosselen van gelijke grootte (± 50 mm schelpenlengte) op een schone locatie (bij Jacobahaven Oosterschelde) verzameld en random verdeeld over porties van 100 mosselen. Deze worden blootgesteld in kunststof mandjes (50 per mandje), die zijn gemonteerd in een roestvrijstalen frame. Van de mosselen worden twee porties van elk 100 stuks apart gehouden om de startgehalten in te bepalen. De gekozen locaties zijn meestal verkeersboeien, waaraan de frames met de mosselen worden bevestigd. De bemonsteringsdiepte is ongeveer anderhalve meter. Eerst werden 3 metingen per jaar uit gevoerd, maar na verschillende evaluaties is zowel het aantal locaties teruggebracht alsook de frequentie. De laatste 10 jaar zijn er in het ABM programma in de zoute wateren twee bemonsteringen per jaar uitgevoerd; één in de herfst en één in de winter.

Data

Naast contaminanten zoals PCBs, PAKs en zware metalen, zijn ook algemene parameters bepaald zoals gemiddeld gewicht, schelpenlengte drogestofgehalte, vetgehalte en asvrij drooggewicht. De analyse van PAKs in mosselen is overigens met ingang van 2007 gestopt. De meetresultaten zijn door de Waterdienst in Excel sheets aangeleverd. Bijlage A.1 geeft een overzicht van de beschikbare data. Met uitzondering van HCB, anthraceen, dibenz(ah)anthraceen, de lichtere PCBs en PCB170 waren de concentraties vrijwel altijd goed te meten. In het Grevelingenmeer waren de concentraties van deze stoffen het laagst en ontbraken ook waarden voor andere stoffen

Onzekerheid

Om de significantie van verschillen tussen meetdata in te schatten, is informatie nodig over de onzekerheid in de meting van de POP-gehalten in mosselen. Deze onzekerheid is het gevolg van de analysefout en de bemonsteringsspreiding. Deze laatste is uit de data te berekenen.

De detectiegrens is uit de toegeleverde data gehaald. Als stoffen onder de detectiegrens vielen, was deze detectiegrens in de data opgegeven. Voor stoffen die nooit onder de detectiegrens vielen, zijn de waardes van soortgelijke stoffen overgenomen.

Alle uitgangsmoesters waren in duplo bemonsterd en geanalyseerd en uit de verschillen tussen de duplo's is de relatieve standaardafwijking berekend. Deze bleek erg laag (3-8%), wat vooral betekent dat de bemonsteringsspreiding een geringe rol speelt en 100 mosselen voldoende representatief zijn. De duplo-monsters werden echter altijd in dezelfde serie geanalyseerd (binnen serie spreiding) en tussen series zal de relatieve standaardafwijking groter zijn. Hiervoor is een correctie toegepast en wel door de binnen serie standaardafwijking met een factor 2 te verhogen om een enigszins realistische waarde voor de onzekerheid te verkrijgen. De verkregen detectiegrenzen en standaardafwijkingen staan vermeld in Bijlage A.5

3.2 Passive sampling

Parallel aan de blootstelling van mosselen zijn in het ABM ook passieve samplers van siliconenrubber uitgehangen. Dit is in 2002 gestart en de methode is in de loop der jaren verbeterd tot de huidige methode. Deze verbetering betrof de bevestiging van de siliconenrubber sheets tot een robuust "vlag"-systeem en het samenstellen van een goede groep stoffen (performance reference compounds) waarmee de sampling rate kan worden vastgesteld.

Voor de vergelijking met mosselen zijn data gebruikt vanaf herfst 2004 omdat (1) vanaf dat moment de passieve samplers met GCMS werden geanalyseerd en (2) omdat dan ook gegevens van PAKs in het onderzoek betrokken konden worden. Voor de jaren 2008 en 2009 waren alleen PCB data in mosselen beschikbaar

Naast de passieve sampling binnen het ABM programma, heeft de WD in 2009 op een aantal geselecteerde (voornamelijk zoet water) locaties in het voorjaar en najaar metingen uitgevoerd met passieve samplers. Hierin werden, behalve PCBs en PAKs, ook brandvertragers (BDEs) en hexachloorbutadieen (HCBd) geanalyseerd. Op de betreffende locaties - Eems Dollard, IJmuiden, Lobith, Keizersveer en Eijsden - wordt ook frequent oppervlaktewater (OW) en zwevend stof (ZS) bemonsterd, zodat een vergelijking van deze compartimenten met passieve sampling mogelijk is. Alle ruwe passieve sampling data zijn door de Waterdienst in Excel sheets aangeleverd. De beschikbaarheid van data is weergegeven in Bijlage A.2. Het bleek dat alleen in het Grevelingenmeer data geregeld onder de detectiegrens vallen, door de combinatie van lage concentraties en een lage sampling rate. Verder blijken gehalten van BDEs regelmatig te laag om goed te meten. De onzekerheid in de data is uitgewerkt in bijlage B.2

3.3 Zwevend stof en oppervlaktewater

De resultaten van de zwevend stof- en oppervlaktewater-bemonsteringen zijn uit DONAR afkomstig. Om de vergelijking tussen passieve sampling en zwevend stof en oppervlaktewater te verbreden, zijn ook voor 4 ABM/PS locaties (Dantziggat, Malzwin, Vlissingen en Hansweert) de resultaten vanaf 2004 uit DONAR gehaald en, waar mogelijk, in de evaluatie betrokken. Dit zijn heel veel data en de set bevat ook veel gegevens die niet samen vallen met de blootstellingsperiodes van de passieve samplers. Daarom is besloten om voor de vergelijking met passieve samplers, alle metingen te selecteren die tijdens de blootstellingsperiode, of in de 2 weken daarna, hebben plaatsgevonden. Bijlage A.3 laat voor zwevend stof zien hoeveel meetresultaten dat opleverde voor de verschillende locaties. Voor de locaties in de Waddenzee en bij Vlissingen is dat voor meerdere jaren vanaf 2004. Voor

Hansweert zijn er alleen data van 2008 en alleen voor PAKs. Voor de locaties in Eems-Dollard, IJmuiden, Lobith, Keizersveer en Eijsden zijn alle gegevens uit 2009.

Met uitzondering van de lichtere PAKs en de BDEs, vallen de gehalten in zwevend stof slechts enkele keren onder de detectiegrens. Bij de PCBs komt dat ook voor, maar niet voor de 7 indicator PCBs.

Op dezelfde wijze als voor zwevend stof zijn alleen de resultaten voor oppervlaktewater geselecteerd uit de periode van uithangen en de 2 weken daarna. Alle metingen zijn van 2008 en/of 2009. In Bijlage A.4 staan de aantallen voor de verschillende locaties. Deze zijn uitgesplitst in resultaten boven de detectiegrens en beneden de detectiegrens. Wat direct opvalt, is dat vrijwel alle resultaten beneden de detectiegrens vallen. Alleen voor een aantal PAKs worden nog wel gehalten boven de detectiegrens gerapporteerd. Bij Vlissingen is één meting die wel voor veel stoffen, ook BDEs, concentraties boven de detectiegrens oplevert.

Voor de gehalten in zwevend stof en concentraties in oppervlakte water is geen inschatting gemaakt van de onzekerheden.

3.4 Keuzes

Het is onmogelijk om alle resultaten in alle dimensies zoals locatie, tijd, seizoen, matrix en alle relaties tussen matrices te laten zien. De gegevens zijn daarom zoveel mogelijk geaggregeerd. Verder is de samenstelling van de geanalyseerde stofgroepen verschillend in tijd en per matrix. Een doorsnede door de data laat zien dat de 7 indicator PCBs en de 6 PAKs van Bornef in vrijwel alle matrices gemeten zijn en de beste basis voor een vergelijking geven. Als voorbeeldstoffen zijn PCB 52, PCB153, fluorantheen en benz(ghi)peryleen gekozen. Daarmee is van beide groepen een minder en een meer hydrofobe representant gekozen. PCB153 is gekozen omdat deze zelden analytisch gestoord wordt. Om dezelfde reden is PCB 52 gekozen boven PCB 28, die vaak, afhankelijk van de matrix, analytische problemen geeft. Fluorantheen is de lichtste PAK in de Bornef set. Benz(ghi)peryleen is gekozen in plaats van benz(a)pyreen of de som van benz(b en k)fluorantheen, omdat de benz(a)pyreen nog wel eens aanleiding tot verlies in de analyse geeft en omdat bij benz(b)fluorantheen en Benz(k)fluorantheen vaak één van beide stoffen in de metingen van zwevend stof ontbreekt. Kiezen voor alleen benz(k)fluorantheen is geen optie omdat voor in alle passieve sampling resultaten alleen de som van beide wordt gerapporteerd. De voorbeelden die in dit rapport worden getoond, zullen zoveel mogelijk gebaseerd zijn op de vier genoemde stoffen.

4 Uitwerking resultaten passive sampling

Dit hoofdstuk beschrijft hoe uit de opname van stoffen door een passive sampler te berekenen is wat de bijbehorende vrij opgeloste concentratie in de waterfase is. Daarvoor wordt eerst de sampling rate berekend uit de afgifte van stoffen die vooraf op de sampler zijn gedoseerd. Omdat het afgifte- en opnameproces elkaars spiegelbeeld (isotroop) zijn, kan de afgifte van stoffen die vooraf op de sampler zijn gedoseerd worden gebruikt om de sampling rate te bepalen. Met deze sampling rate kan de opname van stoffen worden herleid tot de vrij opgeloste concentraties in de waterfase. De onzekerheden wordt kort besproken met verwijzing naar bijlagen.

4.1 Berekeningsmodel voor de sampling rate

Om uit de door een passive sampler opgenomen hoeveelheid stof de concentratie in de waterfase te berekenen, is het nodig de sampling rate (opnamesnelheid) van de passive sampler onder de lokale condities te kennen. Deze sampling rate kan worden bepaald uit de afgifte van de performance reference compounds (PRCs) (Booij et al., 1998; Huckins et al., 2002) PRCs worden vooraf op de sampler gedoseerd (Booij et al., 2002) en worden tijdens de blootstelling deels door de sampler afgegeven aan de waterfase volgens:

$$N_t = N_0 e^{-k_e t} \quad 4.1$$

Hierin is N_0 de gedoseerde hoeveelheid, zoals gemeten in referentie sheets. N_t is de achtergebleven hoeveelheid van de PRC in de blootgestelde sampler en k_e (d^{-1}) is de eerste orde snelheidsconstante voor de afgifte.

De sampling rate (R_s in $L d^{-1}$) is gerelateerd aan k_e volgens:

$$R_s = k_e K_{pw} m \quad 4.2$$

waarin m de massa (kg) van de sampler is en K_{pw} ($L kg^{-1}$) de siliconenrubber sampler-water verdelingscoëfficiënt (voor de PRCs zijn deze te vinden in Bijlage C-1). Theoretisch wordt de sampling rate gecontroleerd door de transportweerstand die bepaald wordt door:

1. de snelheid waarmee stoffen door een stagnante waterige grenslaag op het sampler oppervlak van bulkwater naar de sampler diffunderen;
2. de snelheid waarmee de stoffen binnen in de sampler weg diffunderen van het sampler-oppervlak.

Door meting van diffusiecoëfficiënten in siliconenrubber (Rusina et al., 2010a), is aangetoond dat voor PCBs en PAKs de diffusie in siliconenrubber zo hoog is dat de weerstand voor transport in het sampler materiaal te verwaarlozen is ten opzichte van die in de waterige grenslaag (Rusina et al., 2007).

De transportsnelheid door de waterige grenslaag hangt van een aantal factoren af:

1. de dikte van de stagnante waterige grenslaag die op zijn beurt weer afhangt van de lokale stroming of turbulentie;
2. de diffusiecoëfficiënt in water, die licht afneemt met toenemende de molecuulgrootte.

Bij de berekening van de sampling rate wordt de afgifte van de PRCs tijdens de blootstelling gebruikt voor om de variatie in de dikte van de grenslaag te verdisconteren. Voor de afname van de diffusie wordt gecorrigeerd met het recent gepubliceerde model van Rusina et al. (2010b). In dit model wordt de stromingsafhankelijkheid gevat in de flowfactor (F) en de stofafhankelijkheid in de diffusie met de formule $M^{0.47}$, waarbij M het molgewicht van de stof

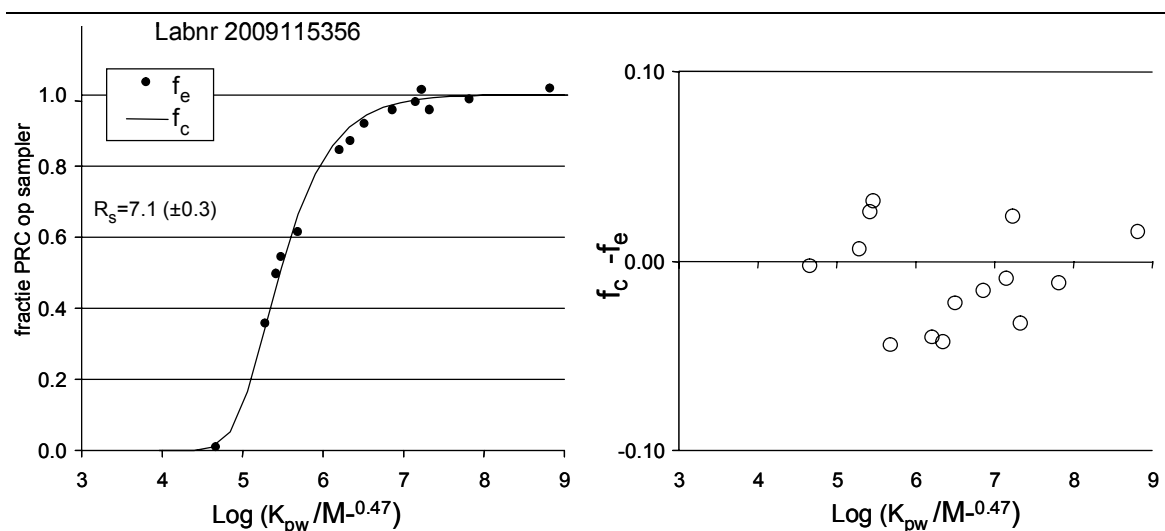
is. Naast deze factoren is uiteraard ook het oppervlak A (m^2) van de sampler bepalend voor de sampling rate.:

$$R_s = F A M^{-0.47} \quad 4.3$$

Door combineren van de vergelijkingen 4.1, 4.2 en 4.3 kan de fractie van PRCs die na blootstelling op de sampler achterblijft, worden berekend met:

$$f_c = \frac{N_t}{N_0} = e^{-\frac{F A M^{-0.47} t}{K_{pw} m}} \quad 4.4$$

Het oppervlak A is voor de individuele samplers vaak niet exact bekend maar wel gelijk voor zowel de berekening van de sampling rate als voor de uiteindelijke berekening van de concentratie in de waterfase en kan dus worden samengenomen met de flowfactor F als FA . Uitsplitsing van F en A is alleen van belang als de R_s van de ene sampler wordt gebruikt voor een parallel blootgestelde sampler (zonder PRCs) van een ander oppervlak. In principe is het mogelijk om ook t in de constante op te nemen maar daar is niet voor gekozen omdat dit een vergelijking van FA tussen locaties en opeenvolgende bemonsteringen vertroebelt. Overigens is dat ook zo als A sterk varieert.



Figuur 4.1 Afgifte van PRC's uitgezet tegen $\log(K_{pw}/M^{0.47})$ (links). De lijn geeft de model waarden na fitting met FA als variabele. De R_s is weergegeven voor een stof met molgewicht van 300. De figuur rechts geeft de residuale verschillen tussen gemeten en gemodelleerde f -waarden weer.

4.2 Bepaling van de flowfactor uit de afgifte door de sampler.

Met de flowfactor FA als aanpasbare parameter kunnen de berekende achtergebleven PRC fracties (f_c) gefit worden met de gemeten fracties (f_e) door minimalisering van de kwadratenom van de verschillen tussen f_e en f_c (Booij en Smedes, 2010). In essentie wordt non-lineaire regressie (NLS) uitgevoerd. De methode is redelijk ongevoelig voor een enkele uitbijter. Voor NLS kunnen statistische programma's worden gebruikt maar het proces kan ook eenvoudig binnen Microsoft-Excel met de solver optie worden uitgevoerd. Hiervoor is een spreadsheet beschikbaar die tevens een schatting geeft van de standaardafwijking van de FA en dus van de R_s (Booij en Smedes, 2010). Voor vergelijking van de condities op de verschillende locaties, kunnen met FA en vergelijking 4.3 de waarden voor R_s worden berekend voor een stof met $M=300$ (R_s^{300}). Figuur 4.1 laat een voorbeeld zien (2009 data)

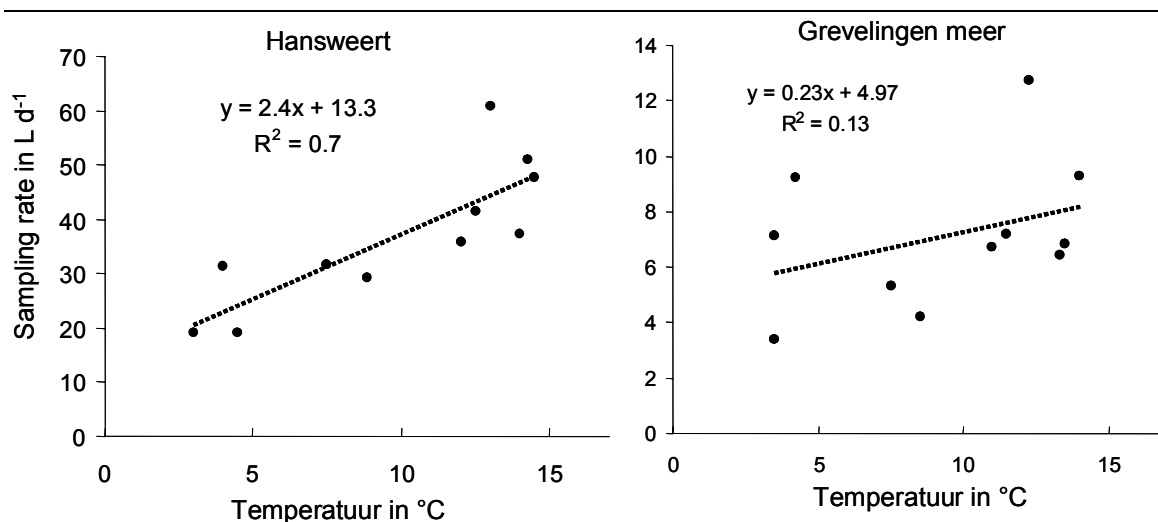
hoe de gefitte data zich verhouden tot gemeten waarden. Als check worden ook de residuale verschillen uitgezet. Deze mogen niet afhangen van de K_{pw} .

In de praktische uitvoering worden uit de gemeten N_t -waarden in blootgestelde samplers en de N_0 -waarden van referentie samplers voor alle PRCs de experimentele f_e -waarden uitgerekend. Als N_t beneden de detectiegrens valt, kan de detectiegrens worden gebruikt. Bij de berekening van f_e -waarden moet wel rekening worden gehouden met de massa van de samplers.

$$f_e = \frac{N_t / m_s}{N_0 / m_{ref}} \quad 4.5$$

Voor de vaststelling van referentiewaarde voor de uitgangskonzentraties wordt vaak meer dan één sampler gebruikt en worden de resultaten gemiddeld.

Een kwaliteitscontrole is dat N_t gelijk moet zijn aan N_0 voor stoffen die op basis van hun hoge hydrofobiciteit helemaal niet naar de waterfase gaan tijdens de blootstelling. In de praktijk verschillen N_t en N_0 dan nog wel eens. Meestal is de afwijking klein en voor een enkele stof niet significant (valt binnen de analysespreiding), maar als het voor meerdere stoffen optreedt, kan een correctie wenselijk zijn. Oorzaken van de verschillen kunnen liggen in een klein verschil in sorptiecapaciteit van de sampler of in matrixinvloeden op het signaal. Correctie kan worden uitgevoerd door de f_e -waarden te delen door de f_e (of het gemiddelde van meerdere) van sterk hydrofobe stoffen. De K_{pw} -waarden van die sterk hydrofobe stoffen moeten dan wel ongeveer 1,5 logeenheid hoger zijn dan de K_{pw} -waardewaarbij de curve het $f_c=0.5$ doorsnijdt. De sterk hydrofobe stoffen worden zo, net als interne standaarden in een analytisch proces, als ankerpunt gebruikt.



Figuur 4.2 Sampling rates bij Hansweert en Grevelingenmeer uitgezet tegen de temperatuur.

4.3 Sampling rates, onzekerheden en temperatuur

Bijlage B.4 gaat uitgebreid in op welke parameters de onzekerheden in de sampling rate bepalen. Voor de berekening van de sampling rate of eigenlijk van de flowfactor FA en de meetspreiding daarin, uitgedrukt als standaardafwijking, is een spreadsheet beschikbaar (Booi en Smedes, 2010). Alle FA 's en relevante andere parameters zijn te vinden in Bijlage C.3. Voor alle bemonsteringsrondes en locaties zijn in Bijlage C.4 de sampling rates

weergegeven voor een stof met $M=300$ en genormaliseerd naar een sampler massa van 20g (600 cm^2). Dit maakt een vergelijk mogelijk van sampling rates in tijd en plaats. Bij Hansweert is de sampling rate altijd het hoogst en in het Grevelingenmeer altijd het laagst. Deze verschillen en ook die tussen andere locaties zijn gemakkelijk te verklaren aan de hand van de verwachte stromingscondities. Bij Hansweert zal de stroming veel groter zijn dan in het Grevelingenmeer. Vergelijking laat zien dat de sampling rate in de winterperiode tot een factor 2.5 lager kan zijn dan in de herfst. Echter, de oorzaak van deze factor 2.5 verschil in sampling rate kan niet door een verschil in stroming bepaald zijn omdat op een locatie als Hansweert het getij de stromingscondities bepaalt en wat weinig zal verschillen tussen de herfst en de winter. De verklaring voor een afnemende sampling rate ligt mogelijk in het temperatuursverschil tussen herfst en winter. In Figuur 4.2 (rechtse figuur) is duidelijk te zien dat de berekende sampling rate voor Hansweert afneemt als de temperatuur afneemt. In het Grevelingenmeer heerst geen getij en is de waterbeweging geheel van de wind afhankelijk. De sampling rate is dan ook veel lager en de variatie veel groter, maar ook in het Grevelingenmeer is sprake van een afname met de temperatuur. De afname van de sampling rate met de temperatuur is deels te verklaren omdat de diffusiecoëfficiënt afneemt met de temperatuur. Echter, dat kan maar 1/3 van de afname verklaren (zie Bijlage B-4). Een afname van de verdelingscoëfficiënt K_{pw} met de temperatuur kan mogelijk het andere deel van de afname van de sampling rate verklaren. De mate van afname is waarschijnlijk gerelateerd aan afname van de oplosbaarheid in water (zie Bijlage B-5), maar ook de opnamecapaciteit van de sampler kan wijzigen met de temperatuur.

4.4 Berekening van de concentraties in de waterfase.

Analoog aan vergelijking 4.1 geldt voor de opgenomen hoeveelheid van de target stoffen:

$$N_t = N_\infty (1 - e^{-k_e t}) \quad 4.6$$

waarin N_∞ de opgenomen hoeveelheid is als evenwicht is bereikt. In evenwicht is de concentratie op de sampler $C_w \cdot K_{pw}$ en dus is N_∞ gelijk aan $C_w \cdot K_{pw} \cdot m_s$.

Als dit in 4.6 wordt ingevuld, geeft dat na combineren met vergelijking 4.2 de onderstaande vergelijking voor C_w :

$$C_w = \frac{N_t}{K_{pw} m \left(1 - e^{-\frac{R_s t}{K_{pw} m_s}} \right)} \quad 4.7$$

Met invulling van vergelijking 4.3 is ook de afhankelijkheid die R_s heeft met de waterbeweging opgenomen:

$$C_w = \frac{N_t}{K_{pw} m \left(1 - e^{-\frac{A M^{-0.47} F t}{K_{pw} m_s}} \right)} \quad 4.8$$

Hierin is N_t de opgenomen hoeveel van de target stoffen. De eenheid van K_{pw} is L kg^{-1} en van m_s is die kg. Daardoor wordt de eenheid van C_w altijd gelijk aan de eenheid waarin N wordt bepaald en daarna uitgedrukt per liter. Als N_t bijvoorbeeld het aantal ng per sampler is wordt C_w in ng L^{-1} verkregen. Gebruikte K_{pw} ($\log K_{pw}$) en M waarden staan vermeld in Bijlage C-2.

4.5 Omgang met contaminatie; foutenpropagatie

Bijlage B.1 gaat in op hoe te corrigeren voor concentraties van doelstoffen waarmee de sampler was gecontamineerd voor het blootstellen en/of voor contaminatie tijdens bemonsteringen door adsorptie uit de lucht. Omdat stoffen waarmee de sampler voor de blootstelling is gecontamineerd ook kunnen worden afgegeven tijdens de blootstelling is een correctie erg complex. Het loont daarom om alles in het werk te stellen om contaminatie te voorkomen in plaats van er voor te moeten corrigeren. In de beschikbare data was de blanco voldoende laag om correcties achterwege te laten.

Bijlage B.3 beschrijft hoe de spreiding in de analyse en de spreiding in andere parameters doorwerken in de berekening van de vrij opgeloste concentratie C_w . De uitkomsten zijn gebruikt om te beoordelen in hoeverre de actuele variatie groter is dan de spreiding veroorzaakt door de analyse en de gebruikte parameters.

5 Evaluatie monitoring met passive sampling

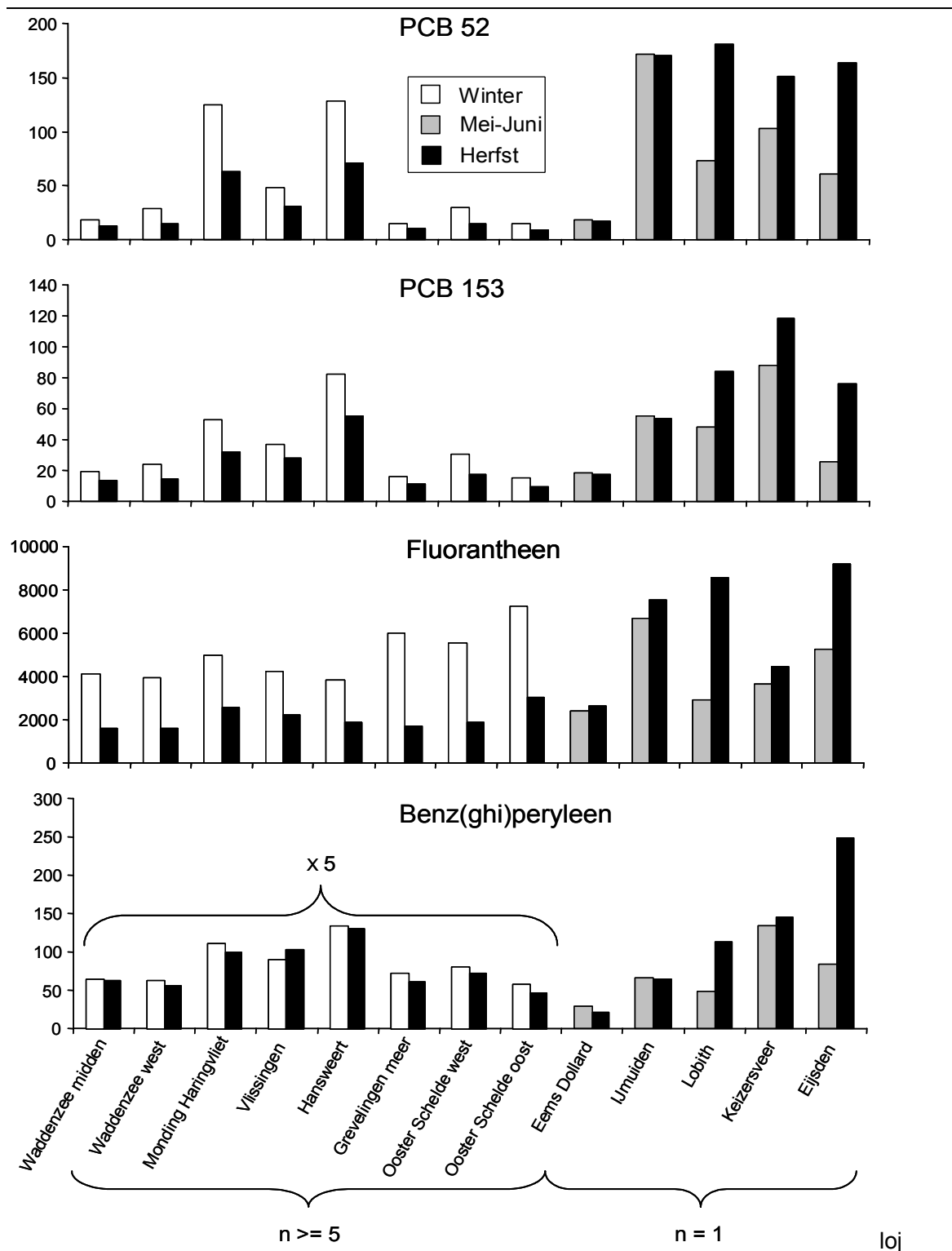
Monitoring met passive sampling over meerdere jaren en seizoenen is nog nergens anders dan in Nederland uitgevoerd. De huidige dataset van de monitoring met passive sampling leent zich goed om ruimtelijke en temporele trends te onderzoeken, alsmede het effect van seizoensinvloed op de procesparameters bij passive sampling.

5.1 Ruimtelijke verschillen tussen concentraties

Bij het vergelijken van resultaten in de tijd kwam bij vooral de PCBs een seizoensinvloed naar voren. Om die reden zijn voor de vergelijking tussen locaties de seizoenen apart geplot in Figuur 5.1. De 8 locaties aan de linkerzijde geven de gemiddelde concentraties weer voor het **zoute ABM programma**. Van deze locaties komen de hoogste concentraties voor op locatie Hansweert gevolgd door locatie Monding Haringvliet. In de Waddenzee, het Grevelingenmeer en de Oosterschelde zijn de concentraties van ongeveer hetzelfde niveau. Opvallend is dat voor fluorantheen de hoogste concentraties in het oostelijk deel van de Oosterschelde en in het Grevelingenmeer voorkomen. De figuur in bijlage D.1 laat zien dat dit effect nog sterker is voor de lichtere PAKs. Voor acenafteen en vooral phenanthreen zijn de concentraties het hoogst in het Grevelingenmeer gevolgd door locatie Oosterschelde oost, terwijl bij Hansweert, waar contaminanten meestal in de hoogste concentraties voorkomen, de concentraties van phenanthreen en acenafteen juist het laagst zijn. Dit geldt ook voor fluoreen (geen figuur). Uit de data van de ICES-Passive Sampling Trial Survey (Smedes et al., 2007) bleek ook al dat in de Westerschelde de concentraties van de genoemde lichtere PAKs zeewaarts toenemen. Voor acenafthyleen, anthraceen en ook pyreen (geen figuur) zijn de concentraties bij Hansweert duidelijk het hoogst en in het Grevelingenmeer en de Oosterschelde lager. Mogelijk is er sprake van verschillende bronnen met verschillende patronen waarbij door uitmiding de concentraties van fluoranteen overal nagenoeg gelijk zijn. De concentraties van zowel de lichtere als de zwaardere PAKs en van de PCBs komen op locaties in het waddengebied meestal overeen met de laagste concentraties op de andere zoute locaties

Rechts in Figuur 5.1 staan de resultaten van de samplers die parallel aan het **zwevend stof programma** zijn blootgesteld (enkelvoudige meting). Hier liepen de bemonsteringen in de herfst wel min of meer synchroon met het zoute ABM, maar heeft de andere bemonstering niet in de winter maar in het voorjaar plaatsgevonden (april-mei). De data uit de herfstbemonsteringen zijn daarom het best vergelijkbaar. De concentraties in de Eems-Dollard zijn vergelijkbaar met die in de Waddenzee. Zoals verwacht zijn de concentraties (herfst) op de zoetwater locaties hogere dan op de mariene locaties (let op bij de vergelijking dat de waarden voor benz(ghi)peryleen met een factor 5 verhoogd zijn). Toch zijn de verschillen tussen rivier en kustwater relatief klein; maximaal een factor 10. Dit is aannemelijk voor stoffen zoals PCBs, waarvan de verontreiniging veelal diffuus is. Ook PAKs worden niet meer in grote hoeveelheden geloosd, maar er is nog wel een atmosferische input. Vooral in de winter, wanneer meer wordt gestookt, kunnen de gehalten toenemen. Deze kunnen zowel door droge als natte depositie in het oppervlaktewater terecht komen. Mogelijk speelt dit ook een rol bij de toch merkwaardige ruimtelijke concentratieverdelingen van de lichtere PAKs (zie boven).

Met uitzondering van de lichtere PAKs zijn de concentratiegradiënten van zoet naar zout in principe in overeenstemming met de verwachtingen, alleen zijn de verschillen mogelijk wat kleiner dan verwacht. Dit is echter realistisch, zoals zal blijken uit de goede relaties met gehalten in mosselen (Hoofdstuk 6)



Figuur 5.1 Vergelijking van de berekende concentraties in de waterfase voor verschillende locaties, uitgesplitst per seizoen (zie Figuur 3.1 voor posities van de locaties). Voor de 8 zoute ABM locaties links zijn dat de seizoenen winter (februari) en herfst (oktober-november) van 2004 tot 2009. De 5 locaties rechts zijn alleen in 2009 bemonsterd met de grijze balken verspreid over de periode april-juni en de zwarte over augustus-november. De waarden voor benz(ghi)peryleen zijn voor de ABM locaties met 5 vermenigvuldigd.

5.2 Temporele verschillen tussen concentraties

De vergelijking tussen locaties in Figuur 5.1, waar de concentraties per seizoen zijn weergegeven, laat in veel gevallen duidelijke verschillen tussen winter en herfst zien. De temporele variatie is daarom in de figuren in bijlagen D.2-D.5 voor beide seizoenen apart weergegeven. Daarbij valt op dat de resultaten in de herfst over het algemeen minder variëren dan in de winter en dat er binnen de meetperiode geen echte trend is waar te nemen en dat die zeker niet dalend is. Doordat er minder data in de winter zijn en de variatie hier groter is, kan voor de winter helemaal geen uitspraak over een trend worden gedaan. Toch hebben we hier te maken met een goed resultaat want er zijn weinig monitoringsmethodes die op dit concentratieniveau consistente resultaten geven. Duidelijk is, dat voor bepaling van een significante trend, een langer meetperiode nodig is of een hogere frequentie. Het is dan wel nodig de oorzaak van de verschillen tussen winter en herfst te kennen. Men kan zich afvragen of de emissie in de winter groter is, of de afbraak minder, of dat het met de temperatuurinvloed op het passieve sampling proces te maken heeft. Dit wordt hieronder verder behandeld.

5.3 Seizoensinvloed op de concentraties

Uit de vorige secties en bijlage D is naar voren gekomen dat er een seizoensinvloed is op de uit passieve sampling berekende concentraties. Factoren die direct of indirect van invloed kunnen zijn, én die met het seizoen kunnen variëren, zijn:

- temperatuur;
- windkracht en daardoor verschil in waterbeweging;
- licht, intensiteit en tijdsduur;
- biologische activiteit;
- regenhoeveelheden en daarmee toestroom of verdunning van contaminantconcentraties;
- stookgedrag.

Behalve temperatuur en waterbeweging hebben deze factoren vooral invloed op de aanwezige concentraties die we willen meten. In principe kan licht het resultaat van passieve sampling beïnvloeden door ontleding van lichtgevoelige stoffen die op de passieve sampler zijn geadsorbeerd. Echter, zulke stoffen zullen al in de waterfase zijn ontleed. Het zijn vooral de temperatuur en de waterbeweging die invloed kunnen hebben op het opnameproces van de sampler. Voor de waterbeweging wordt gecorrigeerd door de afgifte van PRCs te bepalen (sectie 4.1). De temperatuur zal bijvoorbeeld invloed hebben op de diffusiecoëfficiënten in zowel de waterfase als de sampler en op de verdelingscoëfficiënten (K_{pw}).

De temperatuur is bij de verwerking van passieve sampling resultaten naar vrij opgeloste concentraties tot nog toe buiten beschouwing gelaten. Dit is ook het geval in de meeste literatuur over passieve sampling, met enkele uitzonderingen (Booij et al., 2003; Lohman et al., 2004; Adams et al., 2007). Meestal is dit ook niet relevant omdat de gebruikte verdelingscoëfficiënten veelal uit relaties met K_{ow} komen, waardoor gemakkelijk een variatie van 0,5 logeenheid kan optreden. Verder zijn de methodes voor de bepaling van de sampling rate in de literatuur vaak minder geavanceerd dan hier toegepast. Veel onderzoekers zijn tevreden met een onzekerheid van een factor 2, waar de in deze studie waargenomen variatie binnen valt. Voor siliconenrubber is een degelijke set K_{pw} -waarden beschikbaar die bij 20°C bepaald zijn in laboratorium-water. Dit is zoet water en omdat, naast de temperatuur, ook de saliniteit invloed heeft op de oplosbaarheid in water, zal mogelijk een andere K_{pw} gelden in marien water.

5.4 Effect van temperatuur en saliniteit op passieve sampling

In deze sectie leest U eerst hoe effecten van temperatuur en saliniteit de berekening van de vrij opgeloste concentratie zouden kunnen beïnvloeden. De saliniteit en temperatuur in het veld verschillen van calibraties in laboratoriumwater die meestal bij 20°C worden uitgevoerd. Dit kan leiden tot een andere berekende vrij opgeloste concentratie dan werkelijk in het water aanwezig is. Onderstaand staat een opsomming van effecten die de temperatuur of saliniteit hebben op het passieve sampling proces:

- 1 De diffusie van stoffen door de waterige grenslaag aan het oppervlak van de sampler gaat langzamer en hierdoor neemt de sampling rate af met 0.009 logeenheid per °C (Bijlage B-4). Doordat de PRCs ook langzamer worden afgegeven is daar automatisch voor gecorrigeerd in de sampling rate.
- 2 Op basis van de afname van de oplosbaarheid in water zou de $\log K_{pw} \pm 0.03$ logeenheid toenemen per °C daling van de temperatuur (Bijlage B-5). Voor LDPE is een toename in de $\log K_{pw}$ van 0.012 logeenheid per °C gevonden (Booij et al., 2003), 3 maal minder dan het effect van alleen de wateroplosbaarheid. Dit suggereert dat ook de oplosbaarheid in het polymeer van de temperatuur afhangt. Het is niet bekend hoe de K_{pw} van siliconenrubber gerelateerd is aan de temperatuur en ook niet hoe de oplosbaarheid van stoffen daarin van de temperatuur afhangt.
- 3 De oplosbaarheid van hydrofobe stoffen in water neemt ook af met de saliniteit. De $\log K_{pw}$ in zeewater met een saliniteit van 35‰ zal ± 0.18 logeenheid hoger zijn dan in zoet water (Bijlage B-5)).

Omdat de saliniteit tussen de zoute ABM locaties weinig verschilt, resulteert het gebruik van K_{pw} -waarden die zijn bepaald in zoet water, er in dat de berekende opgeloste concentraties voor alle ABM locaties systematische te hoog zijn (33%). Als een lagere temperatuur tot hogere K_{pw} -waarden leidt, worden voor stoffen die tijdens de blootstelling evenwicht bereiken ook te hoge concentraties berekend met de huidige K_{pw} -waarden. Voor stoffen die nog ver van evenwicht zijn, is het resultaat van de berekening van de opgeloste concentratie afhankelijk van de sampling rate. De bepaling van de sampling rate maakt ook gebruik van K_{pw} -waarden die zijn bepaald bij 20°C en de berekening kan dus ook resulteren in een afwijking van de werkelijkheid.

In sectie 4.3 is getoond dat de berekende sampling rates aan de temperatuur waren gerelateerd (Figuur 4.2). Op alle locaties, behalve in het Grevelingenmeer, wordt de stroming gedomineerd door de getijdewerking die door de jaren en seizoenen heen gelijk is. Verschillen in windkracht en in waterafvoer kunnen daar alleen nog een additionele variaties aan toevoegen die niet specifiek alleen in de winter of de herfst voorkomen. Als we dus aannemen dat de waterbeweging weinig zal variëren tussen herfst en winter, betekent dit dat de lagere berekende sampling rate voor de winterbemonsteringen alleen aan de lagere temperatuur kan worden toegeschreven.

Het feit dat de relaties tussen de logaritme van de sampling rate en de temperatuur voor alle locaties nagenoeg dezelfde afhankelijkheid hebben, bevestigt dat op de locaties met getijde werking geen grote variaties in de waterbeweging optreden. Alleen het Grevelingenmeer, waar geen getij is, vormt hierop een uitzondering. Met weglating van het Grevelingenmeer is de gemiddelde toename van de sampling rate 0.032 ± 0.002 logeenheid per 1°C temperatuurstijging.

Deze afhankelijkheid van de sampling rate van de temperatuur is dan de som van de veranderingen die zijn genoemd onder items 1 en 2 in bovenstaande opsomming. Eerder is de aanname gemaakt dat de stromingscondities door de getijdewerking constant zijn, dus

zou de afhankelijkheid eigenlijk niet groter dan 0.009 eenheid (tragere diffusie) moeten zijn. De rest van de waargenomen helling, 0.023 logeenheid per 1°C, zou dus veroorzaakt worden doordat de berekening van de sampling rate is uitgevoerd met K_{pw} -waarden (van de PRCs) die te laag zijn voor de heersende temperatuur. Als we dat omkeren betekent dit dat de K_{pw} -waarden voor de temperatuur moeten worden gecorrigeerd door ze te verhogen met diezelfde 0.023 logeenheid voor elke °C die de temperatuur lagere is dan 20°C. Merk op dat deze correctie lager is dan de afname van de oplosbaarheid in water (0.03) maar groter dan die gevonden voor LDPE (0.012) (Booij et al., 2003; Adams et al., 2007). Om op een verantwoorde wijze met temperatuur- en saliniteitseffecten om te gaan in passieve sampling, is het van groot belang om de invloed van de temperatuur en saliniteit op de K_{pw} -waarden experimenteel te bepalen. Hieronder wordt alvast aangegeven wat de consequenties zijn als de hier afgeleide correctiefactoren zouden worden toegepast.

5.5 Impact van correcties voor temperatuur en saliniteit

Correctie voor saliniteit is redelijk onderbouwd in de literatuur. Daarnaast is in de voorgaande sectie op indirecte wijze een correctie factor voor de invloed van de temperatuur op de K_{pw} verkregen. Een correctie op de verdelingscoëfficiënten voor de saliniteit en een temperatuurverschil van 7°C (herfst, van 20°C naar 13°C) of 17°C (winter, van 20°C naar 3°C), zal leiden tot sampling rates van respectievelijk een factor 2 en 3 hoger. Een hogere sampling rate betekent dat de hoeveelheid contaminant die door de sampler is geabsorbeerd, resulteert in een lagere concentratie in de waterfase, meer verlaagd in de winter dan in de herfst. De inschatting is dat dit ook de concentratieverschillen tussen seizoenen deels zal nivelleren, zeker voor de PCBs. Voor benz(ghi)peryleen en andere hogere PAKs die nu goed overeenkomen tussen zomer en winter, zal juist weer verschil tussen de seizoenen ontstaan met lagere concentraties in de winter. Ook de berekende concentraties van de lichtere PAKs zijn nu min of meer gelijk in winter en herfst (Bijlage D.1). Omdat deze stoffen evenwicht bereiken tijdens de blootstelling, is de opgenomen concentratie in de sampler dus ook gelijk voor winter en herfst. Correctie voor temperatuur geeft een hogere K_{pw} voor de winter dus lagere concentraties voor dat seizoen. Dit terwijl we eerder verwachten dat PAK-concentraties hoger zullen zijn in de winter doordat er meer gestookt wordt en de biologische activiteit - en daardoor de afbraak - kleiner zal zijn. Voor PAKs als fluorantheen, pyreen en benz(a)anthraceen is opname in de winterperiode wel hoger dan in de herfst maar richting zwaardere PAKs keert dit om en is de opname in de winter lager. Doordat de berekende sampling rate in de winter ook lager is dan in de herfst, is het netto resultaat een voor beide seizoenen vrijwel gelijke gemiddelde concentraties in de waterfase.

Het beeld rond de temperatuurcorrectie is dus voor PAKs niet erg consistent. Variatie in emissies kan natuurlijk tot gevolg hebben dat werkelijke verschillen in concentraties de interpretatie van effecten van temperatuur verstoren.

Voor PCBs zijn de concentraties in de sampler na blootstelling, gelijk, of iets lager in de winter vergeleken met de herfst. Een correctie van de K_{pw} -waarden met de factor die hierboven is afgeleid uit de afname van de sampling rate zal de seizoensverschillen in de berekende vrij opgeloste concentraties aanzienlijk nivelleren.

Voor de bemonsteringen op de zoet water locaties in voorjaar en herfst was de watertemperatuur niet geregistreerd, maar deze zal te weinig verschillen om er een effect van te zien. Bovendien zullen juist op deze locaties verschillen in emissies een effect van de variatie in temperatuur overheersen. Als rekening gehouden wordt met de saliniteit, zullen de verschillen in vrij opgeloste concentraties tussen zoet en zout water waarschijnlijk met een factor ~1.5 toenemen.

De conclusie van bovenstaande is dat voor het verkrijgen van de juiste vrij opgeloste concentraties, eigenlijk ook de invloed van temperatuur en saliniteit in de berekening moeten worden betrokken. Door het ontbreken van de daarvoor benodigde parameters kan deze invloed nu nog niet gekwantificeerd worden.

Temperatuur, saliniteit en normen

Stel dat in een monitoringprogramma in de zomer, als de watertemperatuur 20°C is, en in de winter, als die 0°C is, dezelfde concentraties van benz(a)pyreen gevonden worden. Dan is de chemische activiteit in de winter een factor 4 hoger omdat de oplosbaarheid bij 0°C een factor 4 lager is. Dat verschil wordt nog groter als we eenzelfde concentratie in het mariene milieu in de winter vergelijken met een zoet water locatie in de zomer. Gelijke concentraties betekenen dan een verschil in chemische activiteit (lees risico) van een factor 6. Voor een organisme is dat een groot verschil terwijl voor beide situaties vaak dezelfde norm geldt

5.6 Passive sampling meet eigenlijk de chemische activiteit

In de vorige sectie is gesteld dat eigenlijk een correctie voor temperatuur en saliniteit moet plaats vinden op de verdelingscoëfficiënten om de juiste concentratie te bepalen. Het is echter ook mogelijk om de resultaten van passieve sampling te interpreteren als een meting van de chemische activiteit. Het doel van monitoring van contaminanten is om risico's voor mens en dier in te schatten. De concentratie vertegenwoordigt dat risico maar voor een deel en de opname door organismen is het belangrijkste. Het transport van stoffen tussen twee milieucompartimenten wordt gedreven door het verschil in chemische activiteit tussen beide compartimenten. Ook de opname door passieve samplers wordt gedreven door het verschil in chemische activiteit van een stof in water en in de passieve sampler. De chemische activiteit is eenheidsloos, onafhankelijk van de temperatuur, maar wel proportioneel met de vrij opgeloste concentratie (Reichenberg en Mayer, 2003; Lohman et al., 2004). Echter, de activiteitscoëfficiënt, die de relatie tussen de chemische activiteit en de vrij opgeloste concentratie bepaalt, is meestal wel afhankelijk van de temperatuur. Dat is zeker het geval voor water. In een ideale oplossing, ver van verzadiging, is de activiteitscoëfficiënt omgekeerd evenredig met de oplosbaarheid in water. Dit betekent dat de chemische activiteit (α) kan worden voorgesteld als:

$$\alpha = \gamma C_w = \frac{C_w}{S_w} \quad 5.1$$

Hierin is γ de activiteitscoëfficiënt en S_w de oplosbaarheid in water. De α is in principe een eenheidsloos getal tussen 0 en 1 en, zoals gezegd, onafhankelijk van de temperatuur. Wel moeten in vergelijking 5.1 de C_w en γ , of de C_w en S_w , voor dezelfde temperatuur gelden. In bovenstaande paragrafen is gesteld dat de "juiste" C_w te berekenen is door gecorrigeerde verdelingscoëfficiënten te gebruiken die bij de actuele temperatuur en saliniteit gelden. Om uit die "juiste" C_w de chemische activiteit (α) te berekenen, moet nu dezelfde correctie worden uitgevoerd om de oplosbaarheid (S_w) bij de actuele temperatuur te berekenen. Ook oplosbaarheden worden, net als verdelingscoëfficiënten, meestal bij 20° bepaald in laboratoriumwater. Het is daarom te overwegen om de correcties achterwege te laten omdat op deze wijze de concentratie wordt verkregen die overeenkomt met 20°C zuiver water. Met andere woorden door de verdelingscoëfficiënten niet te corrigeren zijn de berekende vrij opgeloste concentraties min of meer automatisch gestandaardiseerd op zuiver water van

20°C. Op deze wijze zijn de vrij opgeloste concentraties uit passieve sampling eerlijk te vergelijken.

Concentraties bepaald via klassieke analyse in watermonsters die zijn genomen op locaties of op tijdstippen met grote temperatuur- en/of saliniteitsverschillen, zijn vanuit het perspectief van chemische activiteit of risico eigenlijk niet één op één met elkaar te vergelijken omdat voor elke situatie een ander oplosbaarheid geldt (zie tekst frame).

5.7 Passive samplers meten niet alleen de chemische activiteit van water

Eigenlijk meet de passieve sampler niet eens zozeer de vrij opgeloste concentraties in het water maar de chemische activiteit van een stof in het milieu waarin het zich bevindt. Dit verklaart ook waarom passieve sampling nog steeds werkt als de sampler geheel is overgroeid (Booij et al., 2006). Foto 5.1 laat twee samplers zien na blootstelling. Van de rechter sampler is duidelijk dat deze niet alleen het water bemonstert maar mogelijk voornamelijk stoffen opneemt uit de begroeiing. De begroeiing vertegenwoordigt echter dezelfde chemische activiteit als die van het water waaruit de begroeiing is ontstaan.

Simpel gezegd is de opname van een passieve sampler meer een reflectie van de chemische activiteit en die rekenen we om naar een vrij opgeloste concentratie in de waterfase omdat normen ook op concentraties in de waterfase zijn gebaseerd.



Foto 5.1 Passive samplers na blootstelling. Links nauwelijks, en rechts stevig begroeid.

5.8 Wel of niet corrigeren voor temperatuur en saliniteit

Om de “juiste” C_w is te berekenen is het nodig om verdelingscoëfficiënten te gebruiken die bij de actuele temperatuur en saliniteit gelden. Voorlopig zijn alleen waarden beschikbaar die bij 20°C in (zoet) laboratoriumwater zijn gemeten. Een schatting van de invloed van de temperatuur en saliniteit op de verdelingscoëfficiënten is mogelijk maar brengt een aanzienlijk onzekerheid met zich mee en lijkt in de beschouwde dataset niet consistent voor PAKs. Bovendien geeft een interpretatie van passieve sampling resultaten in termen van chemische activiteit aan dat niet corrigeren het risico mogelijk beter reflecteert. De interpretatie in termen van chemische activiteit is vrij hypothetisch en thermodynamisch nog wel wat ingewikkelder dan in deze en voorgaande sectie is beschreven. Toch laat de discussie goed zien dat een “juiste” concentratie ook zijn beperkingen heeft.

Voor dit rapport waren de resultaten al verwerkt met gebruik van K_{pw} -waarden die zijn bepaald bij 20°C. Daarna kwamen bij de evaluatie de seizoenseffecten naar voren die uiteindelijk aan de invloed van de temperatuur gekoppeld zijn. Een eventuele herberekening kan het best plaatsvinden nadat de relaties van verdelingscoëfficiënten met de temperatuur en saliniteit experimenteel zijn onderzocht.

6 Mosselen en passive sampling

In dit hoofdstuk worden de gehalten in mosselen vergeleken met de vrij opgeloste concentraties zoals bepaald met passive sampling. Hierbij is het vooral van belang om vast te stellen met welke mate van zekerheid kan worden aangenomen dat de gehalten in mosselen in evenwicht waren met hun omgeving. Daarna kan de relatie worden gekwantificeerd door te onderzoeken of de verhoudingen tussen het gehalte van een stof in de mossel (al dan niet uitgedrukt op vetbasis) en water, de zogenaamde bioaccumulatiefactoren (BAFs), constant zijn. Een vergelijking tussen de actuele spreiding en de meetspreiding, verkregen door propagatie van alle analyse onzekerheden, is daarbij een maat voor het “constant” zijn. Voorafgaand aan de vergelijking tussen mosselen en passive sampling, wordt eerst het effect besproken dat de blootstelling heeft op biotische factoren en op gehalten van POPs in mosselen. Waar relevant wordt bij de verdere vergelijking ingegaan op invloeden van biotische en abiotische factoren op de resultaten. De (a)biotische factoren zelf worden in Bijlage E besproken. Tot slot volgt een samenvattende discussie waarin BAFs worden vergeleken met K_{ow} s.

6.1 Mosselen voor en na blootstelling

Biotische factoren

Biotische factoren, zoals het gewicht van de mossel, voor en na blootstelling, het asvrij drooggewicht, de groeifactor, het vetgehalte en de toename in massa vet per mossel, zijn verzameld in bijlagen E.3 - E.8. Mosselen die werden blootgesteld, hadden door de jaren heen een redelijk constant gewicht met uitzondering van winter 2008 waarin het gewicht per mossel maar de helft was van dat in andere jaren. Mosselen groeiden het meest op locatie Grevelingenmeer (Lok 6) en voor alle locaties gemiddeld iets meer tijdens de winter- dan tijdens de herfstbemonsteringen. Bij Hansweert (Lok 5) was de groei het laagst en tradt het meest vaak gewichtsafname op. Als mosselen tijdens de bemonsteringsperiode groeiden, werd ook vaak het vetgehalte hoger. Andersom, als mosselen in gewicht afnamen tijdens de blootstelling, nam het vetgehalte niet altijd af.

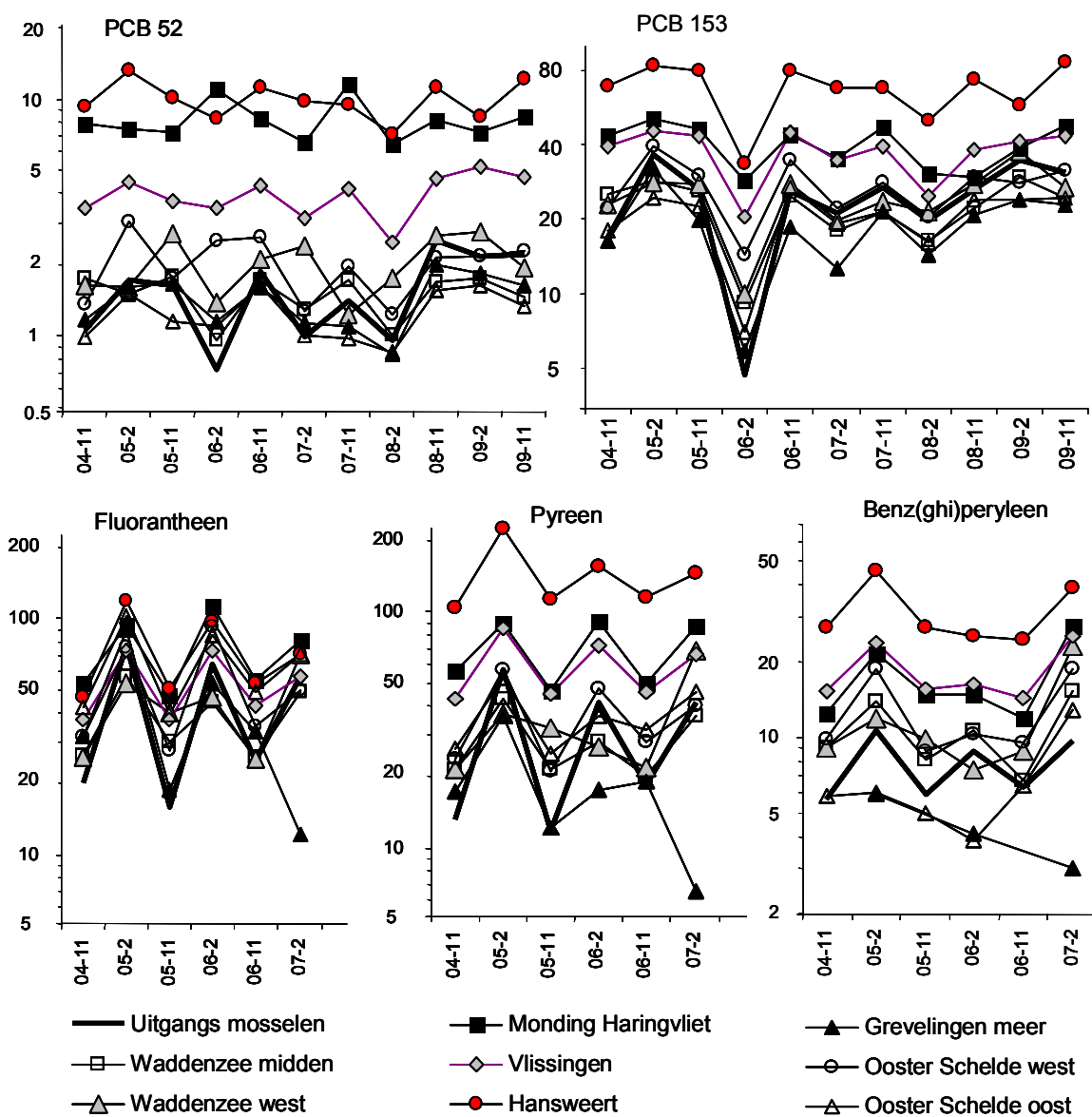
Opname en afgifte van contaminanten

Bijlage F geeft een overzicht van de ratio's tussen de hoeveelheid contaminant per mossel na en voor blootstelling (F.1), het gehalte contaminant in de mossel op droge stofbasis (F.2) en het gehalte contaminant op extraheerbaar vetbasis (F.3). Deze ratio's zijn gegroepeerd op verschillende niveaus: Een eerste niveau als de ratio kleiner is dan 1 en er dus afname optrad en drie niveaus voor opname als de ratio's in de range vallen van 1-2, 2-4 of >4.

In 16% van de gevallen nam de hoeveelheid contaminant per mossel af tijdens blootstelling. Afgifte van contaminanten vond het vaakst plaats op locatie Oosterschelde oost (48%) , gevolgd door de locaties in de Waddenzee (~20%). Voor locatie Oosterschelde oost trad de afgifte in de herfst zelfs op in 72% van de gevallen en in de winter in 21% van de gevallen. De afgifte ging vaak gepaard met gewichtsverlies. Alleen in de Waddenzee (Lok 1 en 2) kwam afgifte in de winter vaker voor dan in de herfst. In het Grevelingenmeer (Lok 6), waar de concentraties in de waterfase het laagst waren (uitgezonderd lichtere PAKs), trad zelden afgifte op. Echter door de sterke groei op deze locatie zijn de ratio's op basis van de gehalten na en voor blootstelling wel het laagst van allemaal. De groei, en soms de vettoename, blijkt sterker bij te dragen aan verlaging van de gehalten dan de afgifte. gehalten in mosselen nemen in 28% van de gevallen af tijdens blootstelling en dat was nauwelijks verschillend voor herfst en winter. Door de vettoename tijdens de blootstelling, zijn de gehalten op vetbasis nog

vaker afgenomen tijdens blootstelling (34%) dan op droge stof basis het geval was. Omdat de vettoename in de winter groter was, is dit percentage in de winter (45%) fors hoger dan in de herfst (25%). Voor het Grevelingenmeer is de groei en de vettoename het hoogst en daardoor zijn de gehalten op vetbasis na blootstelling bijna altijd (88%) lager dan voor blootstelling.

Op de locaties die hierboven niet genoemd zijn, Monding Haringvliet (Lok 3), Vlissingen (Lok 4) en Hansweert vindt bijna zonder uitzondering altijd opname plaats. Voor Hansweert en Monding Haringvliet is de ratio meestal meer dan een factor twee en voor Vlissingen geldt dat voor de helft van de waarnemingen. Dit is in overeenstemming met verwachtingen vanwege de hogere vervuiling op deze locaties.



Figuur 6.1 Vergelijking van gehalten in uitgangsmosselen en na blootstelling (y-as; $\mu\text{g kg}^{-1}$ ds) voor de verschillende locaties. Merk op dat de y-as een logaritmische schaalverdeling heeft. Op de basis staan de bemonsteringsrondes weergegeven. De eerste twee cijfers geven het jaar aan en 11 is november (herfst) en 2 is februari (winter). De lijnen die de punten verbinden zijn alleen bedoeld om de profielen te herkennen en hebben geen relatie tot tussenliggende waarden.

Relatie tussen start- en eindgehalten

Bij de evaluatie van de data is gebleken dat er een relatie bestaat tussen de gehalten voor en na blootstelling. In Figuur 6.1 zijn voor de gidsstoffen (genoemd in 3.4) en pyreen de gehalten voor en na blootstelling in één figuur geplaatst (logaritmische schaal). Hieruit blijkt dat ondanks een toename in de gehalten tijdens blootstelling met soms een factor 10, het profiel in de tijd in veel gevallen nog steeds gelijk is aan dat van de startgehalten. Dit is het meest significant voor PCB 153, waar de gelijkenis in dit profiel ook geldt voor locaties waarvan de concentraties dalen (Grevelingenmeer). In de mosselen is de seizoensvariatie van PAKs tegengesteld aan die van PCBs, maar komen de profielen van de gehalten voor en na blootstelling ook sterk overeen. Voor fluorantheen nemen de gehalten nauwelijks toe tijdens blootstelling en daarom is ook pyreen toegevoegd, dat een veel sterkere toename laat zien. Ook voor pyreen vertonen de profielen voor en na blootstelling grote gelijkenis. Merk op dat de profielen voor pyreen in de tijd tegengesteld zijn aan die van PCBs. Hoewel algemeen aangenomen wordt dat POPs voornamelijk in het vet worden opgenomen, lijkt het extraheerbaar vetgehalte hierbij geen grote rol te spelen want als de gehalten worden uitgedrukt op vetbasis vlakken de profielen niet merkbaar af (geen figuren). Abiotische factoren als saliniteit en temperatuur zijn andere variabelen die een rol kunnen spelen en natuurlijk de concentratie in het milieu. Saliniteit varieert bij Hansweert het meest tussen herfst (~26 ‰) en winter (18 ‰), maar de variatie in de gehalten van POPs is niet groter dan op andere locaties waar de saliniteit stabiel is. Ook de locatie waar de mosselen worden geraapt (Oosterschelde), is weinig aan saliniteitsverschillen onderhevig. De watertemperatuur is wel een factor die op alle locaties min of meer gelijk is maar in de herfst hoger is (gem. 13°C) dan in de winter (gem. 4°C). In de winter van 2006 was de temperatuur inderdaad een van de laagste (3°C) maar het is niet waarschijnlijk dat de extreem lage startgehalten door een 1-2°C lagere temperatuur worden veroorzaakt.

Evenwicht

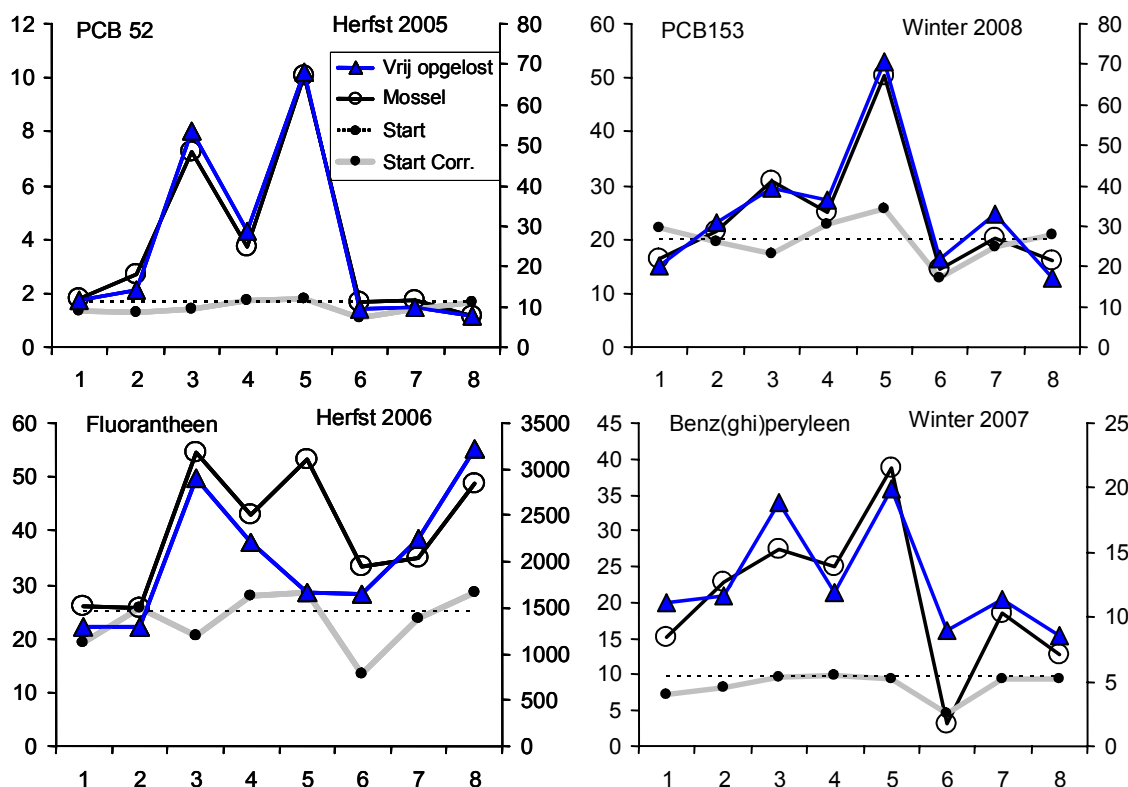
Het bereiken van evenwicht voor mosselen is een belangrijke basis voor de vergelijking die in deze rapportage wordt maakt. Dat contaminanten door de mossel kunnen worden afgegeven, is weliswaar geen bevestiging van evenwicht is maar wel een positieve indicatie. De relatie tussen de gehalten voor en na blootstelling zijn geen bevestiging dat er evenwicht is bereikt tussen mossel en het milieu waarin ze leven. Als we de lage PAK-gehalten voor het Grevelingenmeer in de winter van 2007 (Figuur 6.1) in verband brengen met de sterke groei en met de eveneens sterke toename van het vetgehalte, zou je daar uit kunnen concluderen dat er in dat geval misschien geen evenwicht aanwezig was. De winter van 2007 was ook een erg warme winter, wat mogelijk de grotere activiteit van de mossel verklaart en waardoor PAKs mogelijk zijn gemetaboliseerd.

6.2 Ruimtelijke vergelijking gehalten in mosselen en passive sampling

Gealten in mosselen en concentraties in water volgen elkaar vaak op de voet als de verschillende locaties binnen één bemonsteringsronde vergeleken worden. Figuur 6.2 geeft daar een voorbeeld van voor de gidsstoffen en voor verschillende bemonsteringsrondes. In de figuur is voor de gehalten in mosselen een andere schaal toegepast (linker y-as) dan voor de concentraties in water (rechter y-as) zodat een relatieve vergelijking mogelijk is. Verder is in de figuur ook het startgehalte van de mosselen weergegeven met een stippellijn. Daarnaast is ook een gecorrigeerd uitgangshehalte weergegeven dat is berekend door de hoeveelheid contaminant per mossel voor blootstelling te delen door het gewicht van de mossel na blootstelling. (gesloten cirkels verbonden met een grijze lijn). Een dip in deze grijze lijn ten opzichte van het startgehalte betekent dus dat er veel groei is opgetreden en voor punten boven de stippellijn is dus vermagering opgetreden. Het verschil tussen de gemeten gehalten in de mosselen (open cirkels) en de gecorrigeerde uitgangshegehalten reflecteert dus de

opname of afgifte voor de stoffen tijdens de blootstelling. In Bijlage G.1 zijn voor de gidsstoffen de figuren voor alle bemonsteringen weergegeven.

Wanneer de gehalten in de mossel worden uitgedrukt op basis van extraheerbaar vet, geeft dit nagenoeg identieke concentratieprofielen. Dat de verschillen klein zijn komt doordat de vetgehalten erg weinig variëren in plaats en tijd. Verder variëren ze het minst voor de locaties met hogere gehalten die profiel-bepalend zijn.

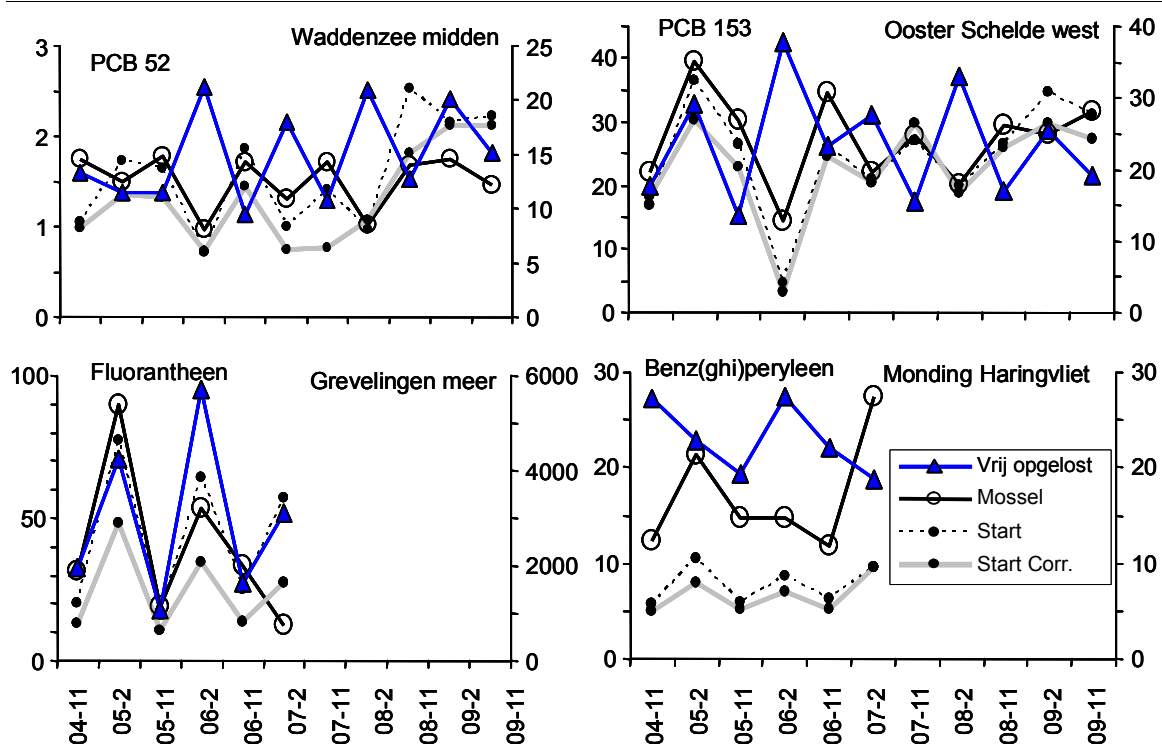


Figuur 6.2 Vergelijking gehalten in mosselen (linker y-as; open cirkels; $\mu\text{g kg}^{-1}\text{ ds}$) en concentraties in water (rechter y-as; gesloten driehoeken; pg L^{-1}) voor contaminanten en bemonsteringen genoemd. Op de x-as zijn de locatie nummers weergegeven (zie Tabel 3.1). De onderbroken lijn geeft het startgehalte ($\mu\text{g kg}^{-1}\text{ ds}$) weer en de gesloten cirkels verbonden met een grijze lijn het startgehalte ($\mu\text{g kg}^{-1}\text{ ds}$) op basis van het gewicht na blootstelling. De lijnen die de punten verbinden zijn alleen bedoeld om de profielen te herkennen en hebben geen relatie met tussenliggende waarden.

6.3 Temporele vergelijking gehalten in mosselen en passieve sampling

Wanneer we voor eenzelfde locatie in de tijd gehalten in mosselen met concentraties in de waterfase vergelijken blijken deze elkaar minder goed te volgen. Figuur 6.3 laat zien dat, zowel voor mosselen als voor de waterfase, sprake is van een seizoensvariatie. Voor PCB 52 en PCB 153 zijn die echter voor mosselen en water tegengesteld aan elkaar. Dit fenomeen treedt voor PCBs niet alleen op voor de getoonde locaties maar op alle locaties (Bijlage G.2). Doordat voor de mosselen de seizoensvariatie voor PAKs tegengesteld is aan de meestal kleinere seizoensvariatie van de PCBs geldt dat voor fluorantheen (en andere lichter PAKs) de seizoensvariatie voor mosselen en water wel parallel loopt. In Figuur 6.3 zijn ook de startgehalten van de mosselen en de naar het eindgewicht gecorrigeerde gehalten weergegeven. Vergelijking bevestigt vooral voor PCB 153 dat de gehalten na blootstelling sterk gecorreleerd zijn aan de startgehalten. Vooral het startgehalte van de winter van 2006 (06-2) was extreem laag en dat werkt ook duidelijk na in de gehalten na blootstelling.

Opvallend is dat de concentraties berekend voor de waterfase van de bemonstering in 2006 voor veel contaminanten juist heel hoog waren. De concentraties in de waterfase zijn in de winter vrijwel altijd hoger vergeleken met de herfst wat verbonden is met de invloed van de temperatuur op het passieve sampling proces. Dit is in hoofdstuk 4 en 5 van dit document besproken.



Figuur 6.3 Vergelijking van gehalten in mosselen (linker y-as; open cirkels; $\mu\text{g kg}^{-1} \text{ ds}$) en concentraties in water (rechter y-as; gesloten driehoeken; pg L^{-1}) voor 4 contaminanten en 4 locaties. Op de x-as zijn de verschillende opeenvolgende bemonsteringen weergegeven. De onderbroken lijn geeft het startgehalte ($\mu\text{g kg}^{-1} \text{ ds}$) weer en de gesloten cirkels verbonden met een grijze lijn dit startgehalte op basis van het gewicht na blootstelling ($\mu\text{g kg}^{-1} \text{ ds}$). De lijnen die de punten verbinden zijn alleen bedoeld om de profielen te herkennen en hebben geen relatie met tussenliggende waarden.

6.4 Bioaccumulatie

In deze sectie worden de bioaccumulatiefactoren (BAFs) berekend en geëvalueerd in termen van spreiding zoals bepaald uit de variatie van actuele waarden die op hun beurt met de meetspreiding worden vergeleken. Ook wordt de relatie met de temperatuur onderzocht en worden de BAFs uitgedrukt op vetbasis vergeleken met de K_{ow} -waarden.

Verschillende biologische concentratiefactoren

Er zijn verschillende factoren waarmee de ophoping van POPs in organismen kan worden beschreven. De bioconcentratiefactor (BCF) geeft de ratio aan tussen het gehalte in een organisme en de vrij opgeloste concentratie in de waterfase. In beginsel geldt de BCF als een partitie-gestuurd thermodynamisch evenwicht is bereikt tussen organisme en waterfase. In de praktijk zal een organisme ook door voedsel stoffen opnemen. Dat hoeft het evenwicht niet te verstoren omdat dat voedsel ook met dezelfde waterfase in evenwicht kan zijn. Als meerdere routes voor opname aanwezig zijn, wordt meestal de bioaccumulatiefactor (BAF) gebruikt om de relatie weer te geven tussen het gehalte in het organisme en de concentratie in het milieu waarin hij leeft. Het is dan niet zeker of evenwicht aanwezig is en of er een steady state

situatie is ontstaan tussen de opname (via welke route dan ook) en de afgifte of metabolisatie. Een BAF heeft dus een ruimere definitie dan de BCF en het is dan ook belangrijk dat BAF-waarden altijd vergezeld gaan van de compartimenten waartussen deze de ratio weergeeft. Dit geldt nog sterker voor de biomagnificatiefactor (BMF), die wordt gebruikt voor predatoren waarvoor opname via de voedselketen dominant is. Doordat de afgifte traag is vindt ophoping plaats. Mosselen zijn geen predatoren en een BMF is hier dus niet van toepassing. Een BCF is ook niet van toepassing, omdat het, gezien de onzekerheden en de waargenomen seizoenvariatie, niet zeker is dat er sprake is van een thermodynamisch evenwicht.

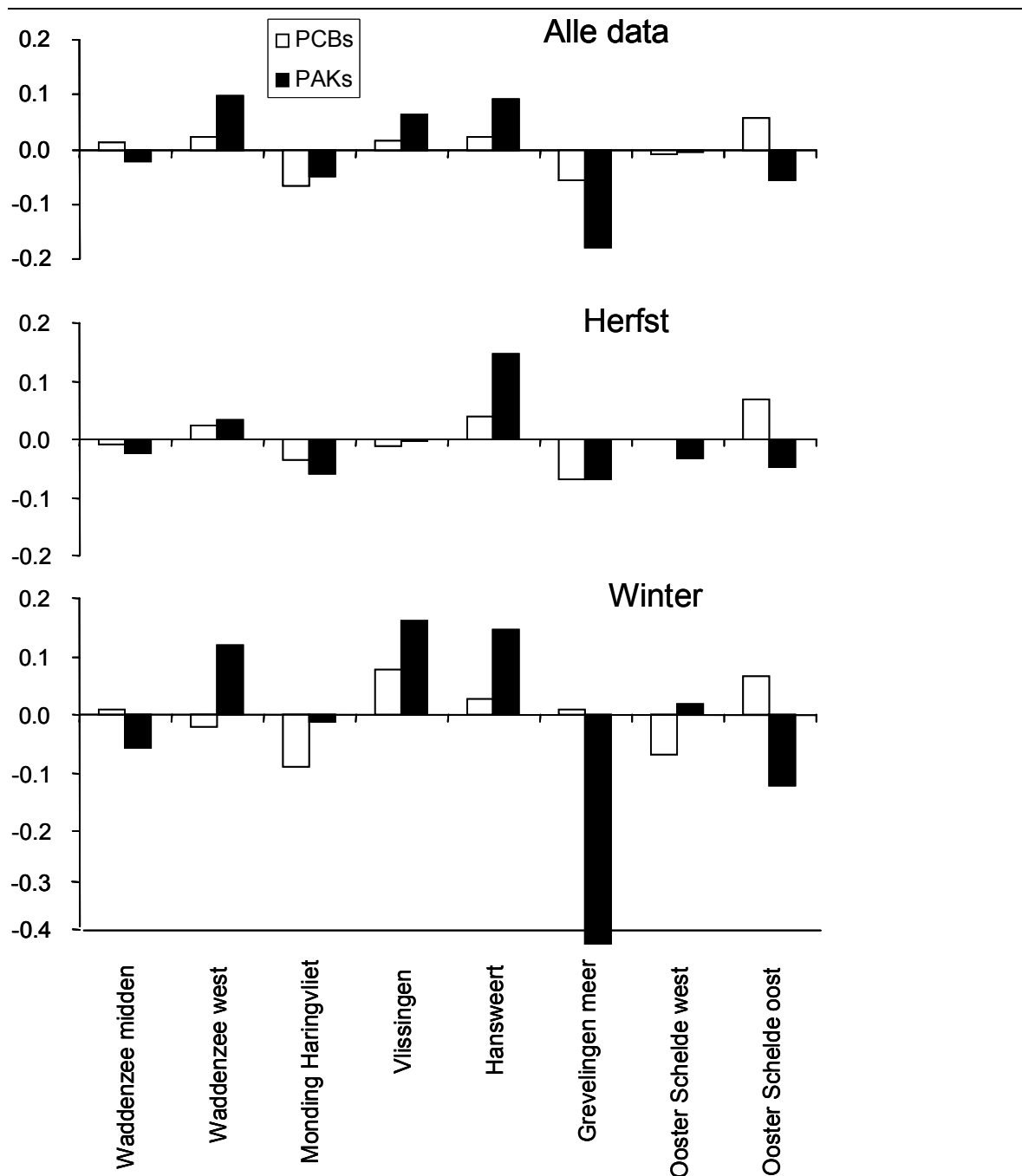
In deze rapportage is dus de BAF van toepassing die is berekend als de ratio tussen het gehalte in mosselen (C_{MSL}) en de vrij opgeloste concentratie in water (C_w). Omdat POPs zich in beginsel voornamelijk in het vet ophopen, is het gangbaar de BAF te berekenen uit het gehalte in mosselen uitgedrukt op vetbasis (C_{MSL}/f_{VET}). Hier zijn beide berekend en om onderscheid te maken is de BAF op vetbasis hier afkort als BAFV.

$$BAF = \frac{C_{MSL}}{C_w} \quad \text{en} \quad BAFV = \frac{C_{MSL}}{C_w f_{VET}} \quad 6.1$$

BAF-waarden worden altijd als logaritmische waarde gegeven om onderlinge vergelijking tussen stoffen eenvoudiger te maken. De berekende logBAF- en logBAFV-waarden worden hieronder geëvalueerd in relatie met verschillende covariabelen zoals locatie en seizoen.

Relatie BAF's met locatie

De vorige sectie liet duidelijk een seizoensinvloed op de concentraties zien en bij een vergelijking tussen locaties moeten dus ook de seizoenen onderscheiden worden. Voor de vergelijking van BAFs tussen locaties, zijn per stof de gemiddelde logBAF-waarden binnen één locatie verminderd met de gemiddelde logBAF voor alle locaties. Deze verschillen zijn daarna apart gemiddeld voor PCBs en PAKs. Deze exercitie is uitgevoerd voor alle data, en apart voor herfst en winter data. De resultaten laten zien dat in de winter de variatie groter is en dat de BAF in het Grevelingenmeer het meest afwijkt voor PAKs (Figuur 6.4.). Deze afwijking werkt door in de figuur voor alle data. Locatie Hansweert, en in minder mate locatie Waddenzee west hebben voor PAKs altijd iets hogere logBAFs maar verder bepalen de verschillen tussen de seizoenen de variatie en niet de verschillen tussen de locaties. Lagere BAFs bij mosselen met een sterke groei op locatie Grevelingenmeer en de hogere BAFs bij Hansweert met gemiddeld een nulgroei, suggereert dat de PAKs in actieve groeiende mosselen gemetaboliseerd of gereguleerd kunnen worden.



Figuur 6.4 Variatie in logBAFs tussen locaties. Van boven naar beneden:: alle data, herfst en winter. Op de y-as is het gemiddelde van de verschillen tussen individuele logBAF en het overall gemiddelde (alle locaties en seizoenen). Deze verschillen zijn apart gemiddeld voor PCBs en PAKs.

Evaluatie BAF's

De verschillende seizoenen lijken dus de grootste bron van variatie te zijn waarmee bij de evaluatie duidelijk rekening moet worden gehouden. Voor de evaluatie is ook een aantal statistische parameters berekend om (1) de significantie van verschillen tussen seizoenen te kwantificeren en (2) de actuele spreiding in de BAF's te relateren aan de meetspreiding. Er is voor gekozen om geen data uit te sluiten maar naast de gewone statistische parameters ook methoden te gebruiken die ongevoelig zijn voor uitschieters. Voor alle stoffen zijn de volgende parameters berekend voor BAFs en BAFVs, voor zowel herfst- en winterdata samen als voor herfst- en winter-data apart:

1	Gem.	Rekenkundig gemiddelde alle logBAFs of logBAFVs
2	Med.	Mediaan van alle logBAFs of logBAFVs
3	n	aantal waarnemingen
4	s	Normale standaardafwijking (actuele spreiding)
5	s_Perc	Standaardafwijking (actuele spreiding) berekend als de helft van het verschil tussen het 0.84 en 0.16 percentiel. Bij een normale verdeling beslaat het verschil tussen deze percentielen 66% van de data en omvat daarmee tweemaal de standaardafwijking. De 16% hoogste en laagste waarden hebben dus geen invloed op de s_Perc.
6	s_Gem.	Standaard afwijking van het gemiddelde
7	s_Prop	Dit is de propagatie van fouten van zowel de concentraties in water als de gehalten in de mosselen en geeft de meetfout in de logBAF of logBAFV weer

In Bijlage H zijn deze parameters getabelleerd voor logBAF en logBAFV. In beginsel is een gelijke waarde voor mediaan en gemiddelde een indicatie voor een normale dataverdeling. Vergelijking tussen gemiddelden en medianen liet verschillen zien die gemiddeld minder dan 0.04 logeenheid bedroegen voor zowel logBAF- als logBAFV-waarden. Daarbij waren 95% van de verschillen <0.10 en <0.07, voor respectievelijk logBAF- en logBAFV-waarden. In de herfst waren de verschillen tussen gemiddelden en medianen van de logBAFs kleiner (gemiddeld 0.02) dan in de winter (gemiddeld 0.05).

Actuele spreiding

In de data afkomstig van de herfst bemonsteringen, is de actuele spreiding aanzienlijk lager dan in alle data samen of in de data van de winter bemonsteringen. In Tabel 6.1 zijn voor logBAF en logBAFV de gemiddelde s_waarden vergeleken voor herfst- en winter-data samen, en voor herfst- en winter-data apart (data in Bijlagen H.1-H.6). Winterdata en alle data samen hebben nagenoeg gelijke spreiding en herfstdata hebben een tweemaal zo lage spreiding. Dat de spreiding van alle data niet op het midden van herfst- en winter-data ligt, komt doordat er behalve een grotere spreiding in de winter ook een systematisch verschil aanwezig is tussen herfst en winter (zie Bijlage H.7). In Tabel 6.1 is verder te zien dat s_Perc niet noemenswaardig lager is dan s en dat uitschieters dus niet domineren. Dit bleek ook al uit het geringe verschil tussen gemiddelden en medianen. De bemonstering in de winter van 2006, met de uitzonderlijk lage startgehalten in de mosselen, zou voor een deel verantwoordelijk kunnen zijn voor een grotere spreiding in de winterdata. Echter, uitsluiting

van data uit de winter van 2006 gaf wel een verlaging ($s=0.20$ en $s_Perc=0.17$), maar de spreiding blijft duidelijk groter dan in de herfst. Verder is uit Tabel 6.1 op te maken dat logBAF en log BAFV een nagenoeg identieke spreiding hebben en dat het uitdrukken van gehalten op vetbasis niet meetbaar nivellerend werkt. Dit heeft alles te maken met de geringe variatie in vetgehalten in tijd en plaats.

Meetspreiding in vergelijking met actuele spreiding

Vergelijking van de meetfout in logBAF (s_Prop) met de actuele spreiding (Tabel 6.1) laat zien dat gemiddeld genomen voor de herfstbemonsteringen geen lagere actuele spreiding meer mogelijk is omdat s_Prop gemiddeld gelijk is aan s en/of s_Perc . Voor alle data samen en alleen de winter-data is de actuele spreiding nog een factor 2 hoger dan s_Prop . De figuren in de Bijlage H laten zien hoe s_Prop zich verhoudt tot de actuele spreiding voor individuele stoffen.

	All data				Herfst				Winter		
	s	s_Perc	s_Prop		s	s_Perc	s_Prop		s	s_Perc	s_Prop
logBAF	0.22	0.22	0.10		0.12	0.10	0.10		0.24	0.23	0.10
logBAFV	0.23	0.22	0.11		0.13	0.11	0.11		0.24	0.23	0.11

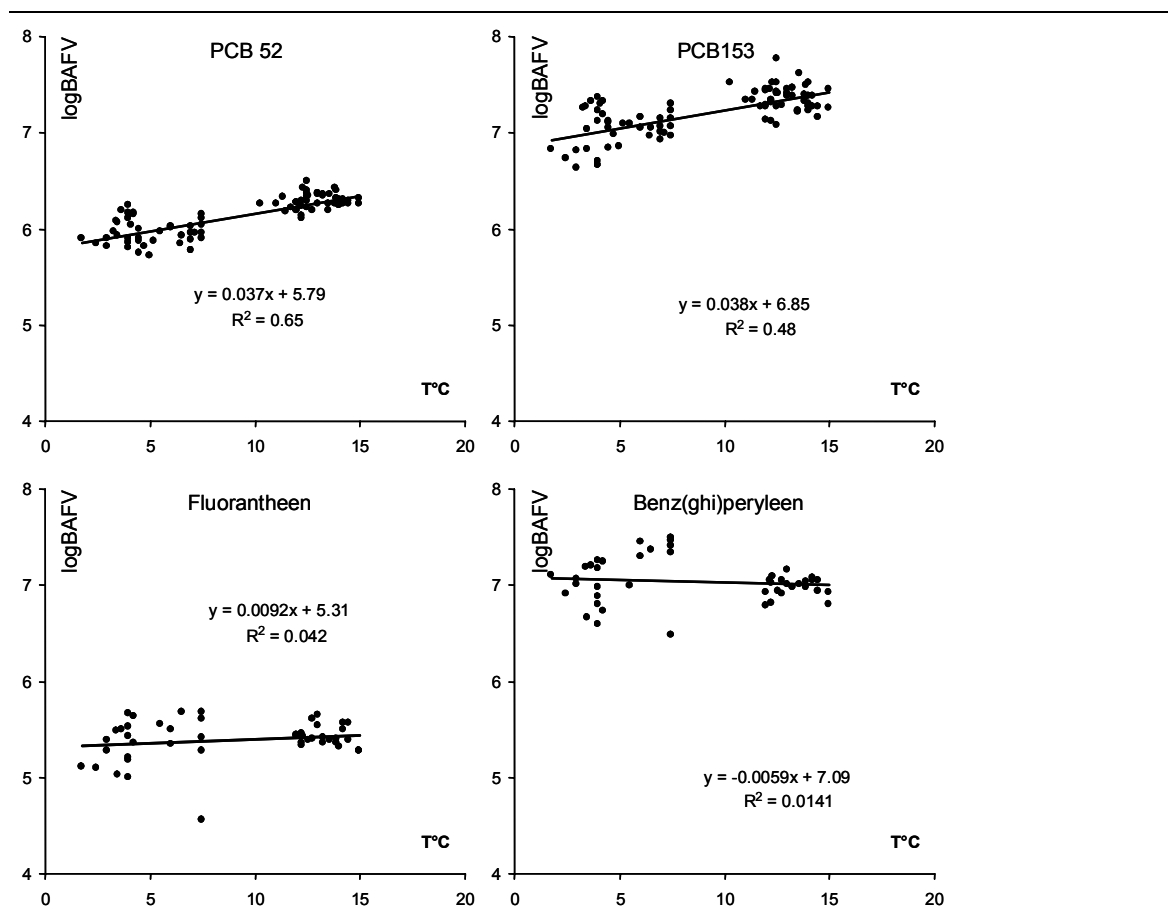
Tabel 6.1 Vergelijking van de spreiding in logBAF- en logBAFV-waarden

6.5 De relatie tussen BAF, temperatuur en K_{ow} ; een discussie

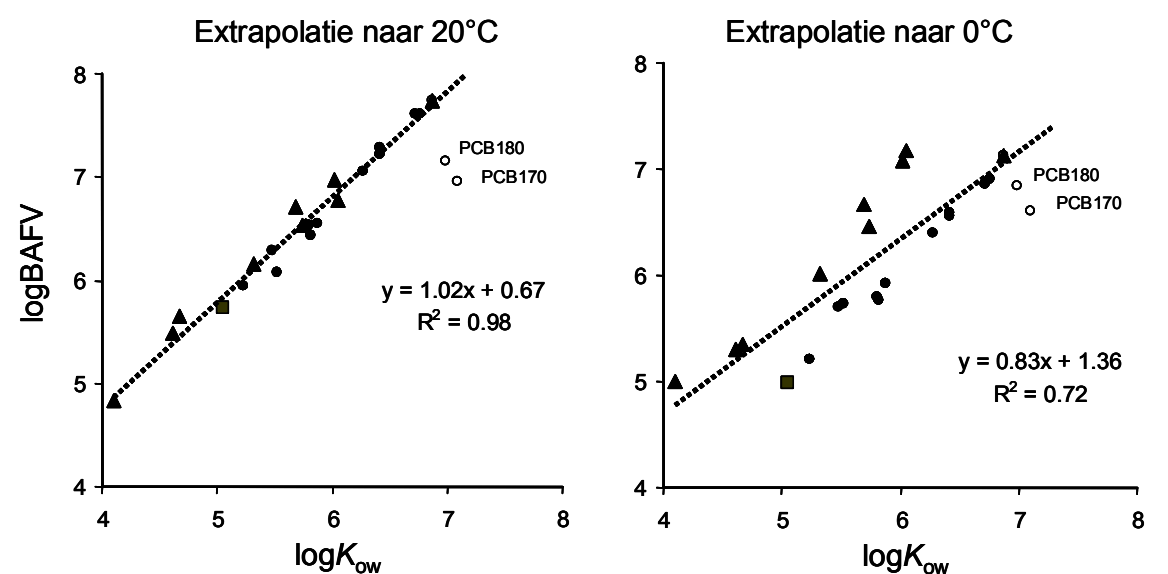
LogBAFV en temperatuur

Het was niet mogelijk om de verschillen voor logBAFV tussen winter en herfst uit groei of vettoename te verklaren. Deze verschillen kunnen wel veroorzaakt zijn doordat bij de berekening van de vrij opgeloste concentraties verdelingscoëfficiënten zijn gebruikt die gelden bij 20°C in plaats van bij de heersende temperatuur (Zie 5.3-5.7). De vrij opgeloste concentraties zijn daardoor hoger berekend naarmate de temperatuur lager is. Deze temperatuurafhankelijkheid zou ook de grotere spreiding tussen BAFs in de winter ten opzichte van die in de herfst kunnen verklaren omdat voor de herfstbemonsteringen de watertemperaturen dichter bij elkaar lagen (~2.5°C) dan voor de winterbemonsteringen (~5°C).

Regressie van logBAFV met de temperatuur laat inderdaad zien dat logBAFVs voor PCBs significant afnamen bij dalende temperatuur. Dit was niet het geval voor PAKs. Figuur 6.5 laat de relaties zien voor de gidsstoffen (Bijlage H.8 bevat alle regressie parameters). Als de regressie alleen op de winter-data wordt toegepast is er voor PCBs geen significante relatie meer tussen logBAFV en de temperatuur, terwijl die er dan wel is voor de PAKs. Met alleen herfst data is geen enkele relatie meer significant. Voor alle data samen is voor PAKs dus geen significante relatie gevonden en voor de PCBs is de gemiddelde R^2 niet bijzonder hoog (0.38) door de wat flauwe helling. Echter voor enkele individuele locaties waar de PCB-concentraties hoger zijn (goed meetbaar), wordt regelmatig een R^2 van 0.7 gevonden, zeker als een enkele uitschieter, vaak in de winter van 2005 wordt weggelaten. Opvallend is dat de BAFs uit de winter van 2006, met de extreem lage startgehalten in de mosselen voor de hoger PCBs, nu vaak geen uitschieters meer zijn. Voor de afzonderlijke locaties komt de relatie goed overeen met het gemiddelde voor alle data. De regressie met de temperatuur verlaagt de spreiding maar in geringe mate. De gemiddelde s van de regressies komen beide uit op 0.19 tegen 0.23 (Tabel 6.1) zonder regressie. Toch is een temperatuur effect evident, net als in hoofdstuk 5 al bleek. Maar omdat het niet consistent is voor PCBs en PAKs, is het niet onmogelijk om aan te geven hoe hier mee om te gaan.



Figuur 6.5 LogBAFV-waarden gerelateerd aan de temperatuur voor de vier gidsstoffen



Figuur 6.6 Relatie van logBAFV met de logK_{ow} bij 20°C en 10°C. PCBs: rondjes, PAKs: driehoeken, HCB: vierkant, open symbolen zijn niet betrokken in de regressie.

BAFV versus K_{ow}

Omdat K_{ow} -waarden meestal bij 20°C zijn gemeten, zijn de logBAFV-waarden naar 20°C geëxtrapoleerd (waarden in Bijlage H.8) voor een vergelijking van logBAFV met log K_{ow} . Voor de logBAFV-waarden bij 20°C wordt een uitstekende relatie gevonden met de log K_{ow} -waarden, zoals de linker grafiek in Figuur 6.6 laat zien. Dit is enigszins subjectief want, doordat de relatie (helling) met de temperatuur in Figuur 6.5 verschillend is voor PCBs en PAKs, geeft een extrapolatie van logBAFV naar 0°C waarden die een slechtere relatie hebben met de log K_{ow} (Figuur 6.6, rechter grafiek). Hierbij kan worden opgemerkt dat voor de PCBs en PAKs apart de goede relaties wel blijven bestaan. Verder is niet onderzocht hoe de log K_{ow} verandert van 20 naar 0°C. Wel is duidelijk dat naast de invloed van de temperatuur op het passieve sampling proces er ook een onbegrepen temperatuur effect aanwezig dat verband houdt met de (opgenomen) concentraties in mosselen.

Verder valt op dat PCB170 en PCB180 (open rondjes) afwijkende logBAFV-waarden vertonen ten opzichte van de andere PCBs. Dit is al eerder geconstateerd voor het ABM (Smedes, 2007) en ook in de data van de ICES-OSPAR Passive Sampling Trial Survey kwam dat ook voor in de Seine en Portugal (Smedes et al., 2007). Ook valt op dat ze bij 0°C naar de andere PCBs zijn toegeschoven en deels gelijk aan PAKs reageren.

Consequenties van correcties

Berekende vrij opgeloste concentraties in water zullen lager worden als met de beschikbare kennis correcties voor saliniteit en temperatuur worden doorgevoerd. Dat betekent dat de logBAF- en logBAFV-waarden in de herfst 0.3 logeenheid en in de winter tot 0.5 logeenheid hoger uitkomen. Voor de lijnen in Figuur 6.5 betekent dit dat die voor de PCBs nagenoeg horizontaal gaan lopen, maar die voor PAKs gaan oplopen richting 0°C. Voor PAKs nemen dan de BAFVs toe bij afnemende temperatuur. Dit is allemaal niet erg consistent en een goede interpretatie is niet mogelijk. Daarvoor ontbreekt kennis van hoe de activiteitscoëfficiënt in de mossel verloopt met de temperatuur en ook voor de temperatuurcorrectie van verdelingscoëfficiënten ontbreekt nog een experimentele onderbouwing. Dat de oplosbaarheid in water afneemt met de temperatuur is duidelijk, maar het is niet bekend of en hoe de oplosbaarheid in de siliconenrubber afhangt van de temperatuur.

6.6 Omrekening van passieve sampling resultaten naar gehalten in mosselen

Passive sampling resultaten kunnen de gehalten in mosselen goed voorspellen. Hoewel het effect van temperatuur en saliniteit ook in BAF-waarden doorwerkt, kan omrekening goed plaatsvinden zonder dat de wijze van corrigeren is ontwikkeld en gevalideerd: gehalten in mosselen kunnen ook goed met operationele BAF's berekend worden. Eerder is gesteld dat het gebruik van K_{pw} -waarden die bij 20°C zijn bepaald automatisch de concentratie in zuiver water bij 20°C geeft. Ten aanzien van de berekende BAF- en BAFV -waarden geldt deels dezelfde redenering. Omrekening kan dus plaatsvinden door ook de BAF van 20°C te gebruiken.

$$C_{msl} = BAF C_w \quad 6.2$$

Het is echter de vraag of dat ook nodig is. Monitoring met mosselen is begonnen omdat de concentratie van veel POPs in de waterfase niet goed bepaald kon worden. Deze concentraties kunnen nu wel met vergelijkbare nauwkeurigheid bepaald worden met passieve sampling.

Ook is wel gedacht dat mosselen tijdsgeïntegreerd konden bemonsteren, maar de data geven aan dat geen optie is. Er is weliswaar geen direct bewijs dat mosselen in evenwicht komen in zes weken, maar indirect geeft de bijna 1 op 1 relatie tussen de BAFV en de K_{ow} dat

wel aan. Verder is er soms sprake van afgifte omdat het verontreinigingniveau bij de start al hoger was dan op de te bemonsteren locatie. Voor stoffen met een $\log K_{ow} > 4.5$ is tijdsgeïntegreerde monitoring wel goed mogelijk met passive sampling.

Passive sampling kan dus mosselen vervangen als monitor van de waterkwaliteit. Deze conclusies geldt voor PCBs en PAKs maar geldt niet automatisch ook voor stoffen met nog hogere, zoals dioxines en hogere gebromeerde brandvertrages (BDEs), die in nog lagere vrij opgeloste concentraties voorkomen. Het is niet zeker of met passive sampling in de huidige uitvoering (sampleroppervlak en blootstellingstijd) voldoende water wordt bemonsterd om deze stoffen te kunnen bepalen (Smedes et al.; 2010). Met aanpassingen en specifieke opwerkingen voor een bepaalde stofgroep is dat misschien wel mogelijk.

Het voorbehoud ten aanzien van stoffen met een zeer hoge K_{ow} betekent niet automatisch dat daarvoor monitoring met blootgestelde mosselen gecontinueerd moet worden. Voor zulke stoffen is ook niet bekend of monitoring met mosselen de gewenste resultaten geeft.

7 Gehaltes in zwevend stof en passive sampling

Het voorgaande hoofdstuk liet een sterke relatie zien tussen de vrij opgeloste concentratie van POPs in de waterfase en het gehalte in mosselen. Een ander compartiment in het watersysteem dat in direct contact staat met de waterfase, is het zwevend stof. In dit hoofdstuk is onderzocht of het mogelijk is om het gehalte in zwevend stof te voorspellen uit de vrij opgeloste concentratie in de waterfase bekend uit passive sampling resultaten,

7.1 Berekeningsmethode

De relatie tussen de vrij opgeloste concentratie (C_w) en het gehalte van een POP in zwevend stof (C_{zs}) wordt gestuurd door partitie. Als de concentraties in zwevend stof en water met elkaar in evenwicht zijn, geeft de ratio de verdelingscoëfficiënt (K_D):

$$K_D = \frac{C_{zs}}{C_w} \quad 7.1$$

Op zijn beurt is de K_D weer gerelateerd aan het organisch stof- of organisch koolstof-gehalte (%OC) volgens de formule $K_D = K_{OC} \cdot \%OC / 100$, waardoor het gehalte van een POP in zwevend stof in C_w kan worden uitgedrukt door:

$$C_{zs} = C_w K_D = C_w K_{OC} \frac{\%OC}{100} \quad 7.2$$

Hiervoor zijn waarden voor de K_{OC} nodig die zoveel als mogelijk uit norm-documenten zijn betrokken. In bijlage 8 van Normen Voor Water (Guchte et al., 2000) worden K_D -waarden voor PAKs en HCB gegeven voor zwevend stof met een standaard samenstelling. In bijlage I.1 zijn deze waarden na log-transformatie weergegeven als $\log K_{OC}$. In Lijzen et al. (2001) worden voor meer stoffen $\log K_{OC}$ -waarden weergegeven, ook die voor de zeven indicator-PCBs. Ook deze zijn in bijlage I.1 verzameld. In geen van beide genoemde documenten worden K_{OC} -waarden gegeven voor BDEs.

Voorafgaand aan van de berekening van C_{zs} uit C_w zijn eerst de zwevend stof metingen geselecteerd die samenvielen met een passive sampling ronde. Bij deze selectie is rekening gehouden met het "geheugen" van de passive sampler. Als de periode om evenwicht te bereiken veel korter was dan de blootstellingstijd, is rekening gehouden met de evenwichtsperiode. Zo zijn alleen die zwevend stof metingen in het onderzoek betrokken, die in de periode vielen waarvoor lineaire opname geldt ($K_{pw} \cdot m_s / R_s$), voorafgaand aan de ophaaldatum en in de periode tot 14 dagen na de ophaaldatum.

Met de geselecteerde data zijn de volgende berekeningen uitgevoerd:

- 1 Eerst zijn, met de C_w , de generieke K_{OC} -waarden en het OC-gehalte, de waarden voor C_{zs} berekend
- 2 Daarna is de berekening herhaald maar is de K_{ow} gebruikt in plaats van de K_{OC} .
- 3 Met C_w en de actuele concentraties zijn experimentele K_{OC} -waarden uitgerekend ($\text{Exp}K_{OC}$)
- 4 Ook deze $\text{Exp}K_{OC}$ -waarden zijn gebruikt om waarden voor C_{zs} te berekenen.

7.2 Berekende versus actuele gehalten in zwevend stof

7.2.1 Berekening via generieke K_{OC}

Voor de vergelijking is de berekende C_{ZS} gedeeld door het actuele gehalte en is deze ratio in procenten uitgedrukt. Dit getal geeft dus aan in hoeverre C_w de actuele C_{ZS} kan verklaren; 100% is de ideale waarde. De ratio's zijn weergegeven in Bijlage I.2 en de bijbehorende statistische parameters in Bijlage I.3. Voor respectievelijk PCBs en PAKs zijn de ratio's tussen berekende en actuele gehalten gemiddeld 20% (± 13) en 3% (± 2).

De spreiding, berekend als het halve verschil tussen het 0.84 en 0.16 percentiel (s_Perc1), bleek een factor 2 kleiner dan de standaardafwijking. Dit is een indicatie dat er uitschieters in de data voorkomen. Vergelijking van de percentages tussen locaties laat zien dat deze altijd het hoogst zijn op locatie IJmuiden en dat de data van deze locatie inderdaad de oorzaak zijn van de hoge spreiding zoals berekend op de normale wijze. Vergelijking van PCBs onderling laat zien dat PCB118 (60%) de ideale waarde (100%) het dichtst benaderd en dat van de lagere PCBs de percentages erg laag zijn. Van alle PCBs ligt de generieke K_{OC} van PCB118 het dichtst bij de K_{ow} .

Bij de PAKs laten vooral de hogere PAKs erg lage percentages zien. In vergelijking met soortgelijke PAKs zijn de percentages voor anthraceen en benz(a)pyreen opvallend laag. Dit is mogelijk te verklaren door een snellere degradatie van deze PAKs in de waterfase. HCB en HBCD geven ook lage percentages van dezelfde orde van grootte als de PAKs en de lagere PCBs.

Duidelijk is, dat met generieke K_{OC} -waarden geen goede schatting van actuele gehalten in zwevend stof uit de C_w mogelijk is. Deze K_{OC} -waarden gelden voor amorf koolstof en mogelijk geven de berekende percentages eigenlijk de beschikbare fractie weer. Een andere mogelijkheid is dat deze K_{OC} -waarden te laag zijn. Behalve voor PCB118 zijn ze ook veel lager dan de K_{ow} terwijl de literatuur ze vaak nagenoeg gelijk stelt aan de K_{ow} (Karickhoff, 1979; DiToro et al, 1991).

7.2.2 Gebruik van K_{ow} in plaats van de K_{OC}

Omdat de generieke K_{OC} -waarden veel lager zijn dan de K_{ow} -waarden, is de berekening herhaald met de K_{ow} -waarden in plaats van de K_{OC} -waarden. De resultaten hiervan staan in Bijlagen I.4 en I.5.

De ratio's voor de PCBs komen nu gemiddeld uit op 120% (± 77) en variëren van 15% voor de lagere tot 250% voor de hogere PCBs. Voor de PAKs is dat nu 4% (± 3) en de ratio's beslaan een range van 1% voor de zware PAKs tot 7% voor de lichtere PAKs. De BDEs laten erg hoge percentages zien, maar bedacht moet worden dat de K_{ow} -waarden niet erg betrouwbaar zijn. Toch kan voorzichtig de conclusie worden getrokken dat BDEs en hogere PCBs waarschijnlijk grotendeels beschikbaar zijn. Van PAKs is bekend dat ze sterk aan hard koolstof adsorberen. Lichte PCBs binden mogelijk ook sterker aan hard koolstof dan hoger gechlorideerde PCBs omdat de aromaatkernen minder zijn afgeschermd door chlooratomen. Dit sluit aan bij het feit dat ook HCB gemiddeld een relatief hoog percentage geeft. Met gebruik van de K_{ow} in plaats van de K_{OC} worden dus betere resultaten verkregen dan bij gebruik van generieke K_{OC} -waarden.

7.2.3 Gebruik van $ExpK_{OC}$

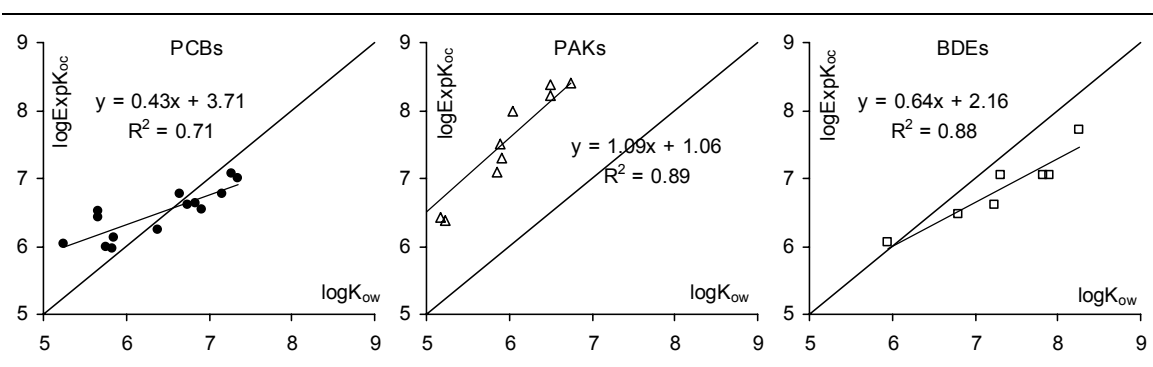
De volgende sectie (7.3) behandelt de berekening van experimentele K_{OC} -waarden uit de resultaten zelf. Omdat dat beter aansluit, gebruiken we hier de mediane $ExpK_{OC}$ al voor de berekening van C_{ZS} . Toepassing van K_{OC} -waarden op resultaten waaruit ze zijn berekend, betekent dat het gemiddelde automatisch op 100% zal uitkomen en deze exercitie is alleen zinvol voor een inschatting van de spreiding. Het gemiddelde komt trouwens niet helemaal op 100% uit omdat de $ExpK_{OC}$ s als logaritme gemiddeld zijn; de mediaan komt wel op 100% uit.

Resultaten zijn te vinden in Bijlagen I.8 en I.9. In bijlage I.9 is te zien dat spreiding erg hoog is met gemiddeld 70, 85 en 32% voor respectievelijk PCBs, PAKs en BDEs. Dit is ook gelijk de relatieve spreiding omdat de uitkomst ~100% is. De s_Perc , die de uitschieters in IJmuiden automatisch uitsluit, geeft betere waarden voor de spreiding met 35, 45 en 20% voor respectievelijk PCBs, PAKs en BDEs. Merk op dat als s ongeveer gelijk is aan s_Perc , er voor IJmuiden geen data waren voor die stof. Het is daarom zinvoller om de s_Perc te evalueren. In Bijlage I.9 is te zien dat dibenz(ah)anthraceen de laagste s_Perc (23%) heeft, maar daarvan zijn weinig data en allemaal van één jaar (2008). Ook voor de BDE's zijn maar erg weinig data en allemaal uit één jaar, waardoor de variatie hierin ook laag is. Andere stoffen met een relatieve lage s_Perc zijn de PCB101, PCB118, PCB153 en PCB187. De hoogste s_Perc waarden (~70%) worden gevonden voor HCB en HCBd. Bij de PAKs is s_Perc vooral hoog voor benz(a)pyreen en de lichtere PAKs (~50%). Afgezien van het feit dat $ExpK_{OC}$ s niet algemeen voor omrekening kunnen worden gebruikt (zie 7.3), is de fout in een berekend resultaat al zo hoog dat schatting van het actuele gehalte in zwevend stof uit passieve sampling niet erg zinvol is.

7.3 Experimentele K_{OC} s

Door het actuele gehalte in zwevend stof, uitgedrukt op basis van organisch koolstof, te delen door de vrij opgelost concentratie verkregen door passieve sampling, is een experimentele K_{OC} verkregen ($ExpK_{OC}$). De gemiddelde $ExpK_{OC}$ -waarden per stof en locatie staan in bijlage I.6. Voor PCBs zijn de $ExpK_{OC}$ -waarden meestal het hoogst bij Lobith, gevolgd door Vlissingen en Waddenzee midden. Verreweg de laagste $ExpK_{OC}$ -waarden voor PCBs en PAKs zijn gemeten in IJmuiden. De hoogste gemiddelde $ExpK_{OC}$ -waardes voor PAKs komen voor bij Hansweert en Vlissingen.

De statistische parameters in Bijlage I.7 laten verder zien dat de mediaan maar weinig verschilt van het gemiddelde. De standaardafwijkingen zijn hetzelfde als in sectie 7.2.3 is gevonden.



Figuur 7.1 Experimentele $\log K_{OC}$ -waarden ($\log ExpK_{OC}$) versus $\log K_{ow}$. $\log ExpK_{OC}$ is berekend uit het gehalte in zwevend stof op basis van het organische koolstof gehalte en de vrij opgeloste concentratie. De vette lijn is de regressielijn en de dunne lijn geeft de 1 op 1 verhouding weer.

In Figuur 7.1 zijn de $\log ExpK_{OC}$ s uitgezet tegen de $\log K_{ow}$ en daarbij zijn ook de regressielijnen weergegeven. De $\log ExpK_{OC}$ neemt toe als de $\log K_{ow}$ toeneemt, maar voor de PCBs ligt de helling ver van de verwachte 1 op 1 relatie met de $\log K_{ow}$. Dat geldt in mindere mate ook voor BDEs. Aan de andere kant voldoet de helling voor PAKs aan de verwachtingen, maar wel 1,5 logeenheid hoger dan de $\log K_{ow}$. Dat verschil kan naar alle waarschijnlijkheid worden toegeschreven aan de aanwezigheid van harde koolstofsoorten die PAKs veel sterker binden. Vaak zo sterk dat ze niet of nauwelijks worden afgegeven. Uit equilibraties tussen siliconenrubber en sedimenten over heel Europa werden $\log K_{OC}$ -waarden voor PAKs gevonden die ook een orde hoger waren dan de $\log K_{ow}$ (Smedes et al., 2007). Echter voor de

vooraf gedoseerde stoffen (PRCs) was deze verhoging afwezig. Waarschijnlijk was dus alleen het amorf koolstof in staat de vooraf gedoseerde stoffen te binden, en konden deze op een tijdschaal van 4 weken blootstelling de sorptieplaatsen op het harde koolstof niet bereiken of waren die simpelweg al bezet. Het zal duidelijk zijn dat het met passieve samplers onmogelijk is om de gehalten die aanwezig zijn in de harde koolstof fractie, te voorspellen.

7.4 Discussie

Evaluatie experimentele K_{OC} -waarden

De uitkomsten van deze evaluatie geven weinig hoop dat het gehalte in zwevend stof met voldoende nauwkeurigheid uit passieve sampling resultaten te berekenen is. Zeker voor stoffen met een aromaatkern, die zeer sterk aan hard koolstof geadsorbeerd kunnen zijn. De methode die logischerwijs het dichtstbij komt, is het gebruik van experimentele K_{OC} -waarden, maar behalve dat de fractie hard koolstof in de tijd en plaats niet constant zal zijn, kleven aan de methode mechanistische bezwaren. In principe is het alleen toegestaan om een K_{OC} te berekenen als bekend is dat de sorptie-isotherm rechtlijnig is. Bij een kromme sorptie isotherm is de K_{OC} slechts een denkbeeldige lijn die de isotherm snijdt op de plaats waar de actuele C_w en C_s van toepassing zijn. Elke verandering in concentratie, soort hard koolstof of verhouding amorf-hard koolstof, geeft deze denkbeeldige lijn een andere helling. Met dat voor ogen, is het nog verwonderlijk dat voor PAKs de standaardafwijking van de $\log \text{Exp} K_{OC}$ gemiddeld slechts rond de 0.2 is, wat overeenkomt met een spreiding van een factor 1.6. Dit betekent dat de samenstelling niet erg veel varieert in tijd en plaats.

Risico's

Met passieve sampling is het dus niet mogelijk om POP-gehalten in zwevend stof te bepalen omdat deze onmogelijk de fractie stof die niet beschikbaar is voor uitwisseling naar de waterfase, kan voorspellen. De waarde van het vergelijken van passieve sampling resultaten met gehalten in zwevend stof, is eigenlijk dat het laat zien dat de totale concentratie in zwevend stof niet het werkelijke risico vertegenwoordigt. Als we aannemen dat het zwevend stof in evenwicht is met de waterfase die door de passieve sampler wordt bemonsterd, geeft de passieve sampler dus ook een reflectie van de chemische activiteit van de stoffen in het zwevend stof. Als monitoring van zwevend stof bedoeld is om het risico in de waterfase of de kwaliteit daarvan te reflecteren dan kan passieve sampling die rol prima overnemen. Experimenten die de verminderde beschikbaarheid in zwevend stof aantonen kunnen deze zienswijze bevestigen. De aanbeveling is dan ook om op een paar geselecteerde locaties veel zwevend stof te verzamelen en daarmee in het laboratorium met in-vitro passieve sampling verdelingsisothermen op te nemen en diezelfde locaties tevens intensief met passieve samplers te bemonsteren. Het bijeenvoegen van die resultaten geeft een goede basis om de waarde van het meten in zwevend stof te beoordelen.

8 Concentraties in totaal water en passive sampling

Nadat de relatie van gehalten in mosselen en zwevend stof met de vrij opgeloste concentratie uit passive sampling in de vorige hoofdstukken is onderzocht, wordt in dit hoofdstuk bekeken of de concentraties in totaal water (C_{TOW}) uit passive sampling resultaten te berekenen zijn. Dit is op voorhand al een wat hypothetische actie omdat concentraties in totaal water maar mondjesmaat boven de detectiegrens zijn gerapporteerd (zie sectie 3.3 en bijlage A.4). Uiteraard kan de berekende waarde met de detectiegrens worden vergeleken.

8.1 Berekening van de concentratie in totaal water uit de vrij opgeloste concentratie

In totaal water zijn drie (sub)compartimenten te onderscheiden: (1) de vrij opgeloste fase, (2) opgelost organisch koolstof (DOC) en (3) particulier materiaal of zwevend stof. Het laatste (sub)compartiment wordt ook wel bepaald als particulier organisch koolstof (POC). Hydrofobe stoffen verdelen zich over deze (sub)compartimenten, waarbij de verdeling afhangt van de oplosbaarheid in water, de affiniteit van de stof voor DOC en POC en natuurlijk de concentraties daarvan in het water. De verhoudingen tussen de vrij opgeloste concentratie en die in DOC en POC worden bepaald door verdelingscoëfficiënten uitgedrukt op organische koolstof (K_{OC}). Daarmee kan de concentratie in totaal water (C_{TOW}) worden berekend als:

$$C_{TOW} = C_w \left(1 + [DOC] \frac{K_{OC}}{10} + [POC] K_{OC} \right) \quad 8.1$$

De DOC en POC gehalten moeten hier worden ingevuld in kg L^{-1} . Merk op dat er voor de DOC van uitgegaan wordt dat het een 10 maal lagere K_{OC} heeft als POC. Opgelost organisch materiaal is meer polair dan particulier organisch materiaal en heeft daardoor een lagere affiniteit voor hydrofobe stoffen (Burckhard, 2000).

Voor de vergelijking van berekende en actuele waarden, is de procedure gevolgd die voor zwevend stof is beschreven (sectie 7.1). Ook zijn dezelfde 3 opties voor de K_{OC} -waarden onderzocht: gebruik van de generieke K_{OC} , gebruik van de K_{ow} als K_{OC} en gebruik van de $\text{Exp}K_{OC}$ bepaald uit de vrij opgeloste gehalten en de actuele gehalten in zwevend stof (sectie 7.3). De ratio's tussen berekende en actuele gehalten zijn uitgedrukt in procenten en per stof en K_{OC} gemiddeld. Voor deze ratio's is de detectiegrens genomen als het actuele gehalte niet boven de detectiegrens uitkwam. In bijlage J zijn deze ratio-percentages verzameld, samen met het aantal observaties. Berekende waarden zijn gelijk aan actuele waarden als de ratio-percentages 100% zijn. Bij meetwaarden onder de detectiegrens betekent 100% dat de berekende waarde gelijk is aan de detectiegrens.

8.2 Berekende- versus actuele concentraties in totaal water

De resultaten van de berekening in bijlage J zijn uitgesplitst in twee groepen: (1) die waar de actuele gehalten op of onder de detectiegrens lagen en (2) die waar de actuele gehalten wel boven de detectiegrens lagen. De laatste groep bevat slechts klein aantal observaties. Voor deze data is ook een standaardafwijking uitgerekend.

Voor de observaties waarbij de actuele gehalten onder de detectiegrens vielen, is uiteraard geen echte vergelijking mogelijk met de berekende waarde. Hier geeft het verschil van de getalswaarde met de ideale situatie van 100% weer hoeveel de berekende waarde van de detectiegrens verschilt.

Gebruik van de generieke K_{OC} en de K_{ow} voor de berekening van C_{TOW}

De met de generieke K_{OC} en de K_{ow} berekende concentraties in totaal water zijn 2 tot 100 maal lager dan de detectiegrens. Voor de observaties waarvan de actuele concentraties wel

boven de detectiegrens vielen, waren de berekende waarden ook net zoveel lager dan de gemeten waarden. De lichtere PAKs, die vaak overwegend in oplossing aanwezig zijn, geven uitkomsten die de 100% het dichtst benaderen (ook voor de metingen onder de detectiegrens). Dat de ratio-percentages voor enkele hogere PAKs hoger zijn voor de metingen boven de detectiegrens dan onder de detectiegrens, was merkwaardig. Het bleek dat deze waarnemingen allemaal in 2009 waren uitgevoerd en lager waren dan de detectiegrens in eerdere jaren.

Gebruik van de experimentele K_{OC} voor de berekening van C_{TOW}

Met gebruik van de $ExpK_{OC}$ zoals bepaald voor zwevend stof, zijn berekende concentraties geregeld hoger dan 100% en dus hoger dan de detectiegrens of de gemeten waarde (zie bijlage J, drie meest rechtse kolommen). Dat deze data zich dichterbij de 100% groeperen is logisch omdat het zwevend stof een belangrijke (sub-)compartiment is in totaal water. De aard van het zwevend stof is echter heel variabel en de standaardafwijking is dan ook net zo groot als het ratio-percentage zelf.

8.3 Discussie

Er zijn te weinig data boven de detectiegrens om een degelijke uitspraak te doen over de vraag of het nu wel of niet mogelijk de concentratie in totaal water te berekenen uit de vrij opgeloste concentratie. Het is echter zeer de vraag of het wel mogelijk is. Indirect is variabiliteit in de aard van het zwevend stof al een grote belemmering, gezien de conclusie uit het vorige hoofdstuk (7.4) dat het vanwege de aanwezigheid van verschillende soorten organisch koolstof niet mogelijk is het gehalte in zwevend stof uit de vrij opgeloste concentratie te berekenen. Verder is de factor 10 omrekening van de K_{OC} naar die voor DOC een boterzacht gegeven. Mogelijk dat de factor gemiddeld juist is, maar dan moet zeker rekening gehouden worden met een flinke spreiding door de variatie in de eigenschappen van DOC.

Eén van de positieve eigenschappen van passive sampling, of beter gezegd, de daaruit berekende vrije opgeloste concentratie, is dat het een goede maat is voor de chemische activiteit en daarmee ook een goede indicatie is voor het risico van een stof. Bij omrekening naar totaal water gaat deze positieve eigenschap verloren omdat de concentratie dan een functie is van de DOC- en POC-gehalten. Daarmee is de relatie met het risico teniet gedaan. Een, in beginsel, goede maat voor het risico van een stof wordt door de omrekening een slechte maat.

9 Aanbevelingen

9.1 Temperatuur en saliniteit

Voor de interpretatie van passieve sampling resultaten is het nodig de effecten van temperatuur en saliniteit op de verdelingscoëfficiënten te kennen. Dit is nodig om de “ware” vrij opgeloste concentratie in water te berekenen. Mogelijk is een correctie voor temperatuur en saliniteit in termen van risicobeoordeling niet nodig. Toch zal het voor validatie, ook in het licht van toekomstige accreditatie van passieve sampling, wel nodig zijn om dat met metingen te bewijzen. Wanneer het verband van de verdelingscoëfficiënten met de temperatuur bekend is, dan kan een herevaluatie van de relatie van passieve sampling resultaten met gehalten in mosselen worden uitgevoerd om de uitwerking van de correcties te toetsen.

9.2 Datalogger mee voor temperatuurmeting

In afwachting van meer inzicht in het effect van de temperatuur op het passieve sampling proces, is het wenselijk om met de samplers een datalogger uit te hangen die bijvoorbeeld elk uur de temperatuur registreert. Hiermee kan de gemiddelde blootstellingstemperatuur nauwkeurig worden vastgesteld.

9.3 Begroeiing

Samplers zijn vaak zo ver overgroeid dat het moeilijk te geloven is dat nog water wordt bemonsterd. Onderzoek naar het effect van begroeiing is gewenst om te bewijzen dat de waarde van passieve sampling als meetinstrument van de chemische activiteit, niet wordt aangetast. Ook dit is een belangrijk onderdeel van de validatie. Praktisch gezien kan dit worden uitgevoerd door op een locatie met voldoende hoge concentraties, parallel te samplers bloot te stellen die respectievelijk niet en wel periodiek worden schoongemaakt. Daarnaast kan een bewegende sampler worden toegepast, die mogelijk minder last heeft van aangroei.

9.4 Zijn mosselen in evenwicht?

Er bestaat nog onzekerheid of de gehalten in mosselen na blootstelling evenwicht met concentraties in de waterfase hebben bereikt. Het is te overwegen dit verder te onderzoeken door op twee locaties, één met hoge en één met lage concentraties, de monitoring op aangepaste wijze uit te voeren. Aanpassingen bestaan dan uit verschillende en langere blootstellingstijden en daarnaast uit het transplanteren van blootgestelde mosselen van de locatie met de hoge concentraties naar de locatie met de lage concentraties en andersom. Uit de vergelijking van de wel en de niet getransplanteerde mosselen, is heel goed de mate van evenwicht af te leiden. Locaties Hansweert en Oosterschelde west kunnen hiervoor geschikte locaties zijn. Deze aanpassingen zijn uit te voeren zonder dat dit extra scheepstijd kost ten opzichte van het huidige programma.

9.5 ABM

Monitoring van PCBs en PAKs met gebruik van mosselen, kan in principe afgebouwd worden. Passieve sampling kan mosselen als waterkwaliteitsmonitor goed vervangen. Als alternatief kan gekozen worden om het ABM te beperken tot bemonsteringen in alleen de herfst, met mogelijk aangepaste blootstellingsperiodes op basis van de uitkomsten van de aanpassingen zoals voorgesteld onder 9.4.

9.6 zwevend stof

Bepaling van sorptie-isothermen is belangrijk om te valideren dat passieve sampling een betere indicatie geeft van het risico dat de waterkwaliteit vertegenwoordigt, dan gehalten in zwevend stof. Dit kan gebeuren voor een viertal representatieve bemonsteringslocaties voor zwevend stof, waar parallel ook een intensief passieve sampling programma loopt. De sorptie-isotherm geeft een K_{oc} voor amorf koolstof, een beschikbare concentratie en een vrij opgeloste concentratie die het zwevend stof aan water afgeeft. Deze laatste kan vergeleken worden met vrij opgeloste gehalten in het oppervlakte water. Het verschil tussen de totale concentratie in het zwevend stof en de beschikbare concentratie geeft uiteraard ook inzicht in de niet-beschikbare concentratie.

10 Referenties

- Adams, R.G., Lohmann, R., Fernandez, L.A., Macfarlane, J.K., Gschwend, P.M., 2007.. Polyethylene devices: passive samplers for measuring dissolved hydrophobic organic compounds in aquatic environments. *Environmental Science & Technology*. vol. 41, pp 1317-1323.
- Billo, E. J., 2001. Non-linear regression using the solver. In *Excel for Chemists: A Comprehensive Guide.*; John Wiley & Sons, Inc.;, pp 223-238
- Booij, K., Sleiderink, H.M., Smedes, F., 1998 Calibrating the uptake kinetics of semipermeable membrane devices using exposure standards. *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 17, pp 1236-1245.
- Booij, K., Smedes, F., van Weerlee, E.M., 2002. Spiking of performance reference compounds in low density polyethylene and silicone passive water samplers. *Chemosphere*, vol. 46, pp 1157-1161.
- Booij, K., Hofmans, H.E., Fischer, C.V., van Weerlee, E.M., 2003. Temperature-dependent uptake rates of non-polar organic compounds by semipermeable membrane devices and low-density polyethylene membranes. *Environmental Science & Technology*, vol. 37, pp 361-366.
- Booij, K., van Bommel, R., Mets, A., Dekker, R., 2006. Little effect of excessive biofouling on the uptake of organic contaminants by semipermeable membrane devices. *Chemosphere*, vol 65, pp 2485-2492.
- Booij, K., Smedes, F., 2010. An Improved Method for Estimating in Situ Sampling Rates of Nonpolar Passive Samplers. *Environmental Science & Technology*, vol. 44, pp 6789-6794.
- Burkhard, P.L., 2000. Estimating dissolved organic carbon partition coefficients for non-ionic organic chemicals. *Environmental Science and Technology*, vol. 34, pp 4663-4668.
- Chang, P.; Wilke, C. R., 1955. Some measurements of diffusion in liquids. *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 59, no. 7, pp 595-596.
- Ditoro, D.M., Zarba, C.S., Hansen, D.J., Berry, W.J., Swartz, R.C., Cowan, C.E., Pavlou, S.P., Allen, H.E., Thomas, N.A., Paquin, P.R., 1991. Technical Basis for Establishing Sediment Quality Criteria for Nonionic Organic-Chemicals Using Equilibrium Partitioning. *Environmental Toxicology & Chemistry*, vol. 10, pp 1541-1583.
- Eganhouse, R.P., Calder, J.A., 1976. The solubility of medium molecular weight aromatic hydrocarbons and the effects of hydrocarbon co-solutes and salinity. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 40, pp 555-561.
- Ferguson, J., 1939. The use of chemical potentials as indices of toxicity. *Proceedings of the royal Society London B*, vol. 127, pp 387-404.
- Guchte C. van de, Beek, M., Tuinstra, J., Rossenberg, M. van, 2000 CIW-Normen voor waterbeheer; Overzicht rapporten CIW werkgroep water(bodem)kwaliteit en –kwantiteit (werkgroep V).
- Hermans, J.H., Smedes, F., Hofstraat, J.W., Cofino, W.P., 1992. A method for estimation of chlorinated biphenyls in surface waters: influence of sampling method on analytical results. *Environmental Science & Technology*, vol. 26, pp 2028-2034

Huckins, J.N., Petty, J.D., Lebo, J.A., Almeida, F.V., Booij, K., Alvarez, D.A., Cranor, W.L., Clark, R.C., Mogensen, B.B., 2002. Development of the Permeability/Performance Reference Compound Approach for In Situ Calibration of Semipermeable Membrane Devices. *Environmental Science & Technology*, vol. 36, pp 85-91.

Huckins, J.N., Petty, J.D., Booij, K., 2006. *Monitors of organic chemicals in the environment: semipermeable membrane devices*. Springer, New York.

Karickhoff, S.W., Brown, D.S., Scott, T.A., 1979. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Research*. Vol. 13, pp 241-248.

Karickhoff, S.W., 1984. Organic pollutant sorption in aquatic systems. *Journal of Hydraulic Engineering*, vol. 110, pp 707-735.

Lijzen J.P.A., A.J. Baars, P.F. Otte, M.G.J. Rikken, F.A. Swartjes, E.M.J. Verbruggen and A.P. van Wezel, 2001 Technical evaluation of the Intervention Values for Soil/sediment and Groundwater, RIVM report 711701 023

Lohmann, R., Burgess, R.M., Cantwell, M.G., Ryba, S.A., Macfarlane, J.K., Gschwend, P.M., 2004. Dependency of polychlorinated biphenyl and polycyclic aromatic hydrocarbon bioaccumulation in *Mya arenaria* on both water column and sediment bed chemical activities. *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 23, pp 2551-2562.

Meadows, J.C., Echols, K.R., Huckins, J.N., Borsuk, F.A., Carline, R.F., Tillitt, D.E., 1998. Estimation of uptake rate constants for PCB congeners accumulated by Semipermeable Membrane Devices and brown trout (*Salmo trutta*). *Environmental Science & Technology*, vol 32, pp 1847-1852.

Reichenberg, F., Mayer, P., 2006. Two complementary sides of bioavailability: accessibility and chemical activity of organic contaminants in sediments and soils. *Environmental Toxicology & Chemistry*, vol. 25, pp 1239-1245.

Reza, J., Trejo, A., Vera-Avila, L.E., 2002. Determination of the temperature dependence of water solubilities of polycyclic aromatic hydrocarbons by a generator column-on-line solid-phase extraction-liquid chromatographic method. *Chemosphere*, vol. 47, pp 933-945.

Rusina, T.P., Smedes, F., Klanova, J., Booij, K., Holoubek, I., 2007. Polymer selection for passive sampling: A comparison of critical properties. *Chemosphere*, vol. 68, pp 1344-1351.

Rusina, T.P., Smedes, F., Klanova, J., 2010a. Diffusion coefficients of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in polydimethylsiloxane and low-density polyethylene polymers. *Journal of Applied Polymere Science*, vol. 116, pp 1803-1810.

Rusina, T.P., Smedes, F., Koblizkova, M., Klanova, J., 2010b. Calibration of Silicone Rubber Passive Samplers: Experimental and Modeled Relations between Sampling Rate and Compound Properties. *Environmental Science & Technology*, vol. 44, pp 362-367.

Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M., Imboden, D. M., 2003. *Environmental organic chemistr*; 2nd ed.; John Wiley: New York,.

Shiu, W., Wania, F., Hung, H., Mackay, D., 1997. Temperature Dependence of Aqueous Solubility of Selected Chlorobenzenes, Polychlorinated Biphenyls, and Dibenzofuran. *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol 42, pp 293-297.

Smedes, F., 2007. Monitoring of chlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons by passive sampling in concert with deployed mussels. In Comprehensive Analytical Chemistry, vol 48 : Passive sampling techniques in environmental monitoring. Ed. Greenwood R., Mills, G., Vrana, B., pp 407-448.

Smedes, F., van der Zande, A., Davies I.M., 2007, ICES Passive sampling trial survey for water and sediment (PSTS). Part 3: Preliminary interpretation of field data, <http://www.ices.dk/products/CMdocs/CM-2007/J/J0407.pdf>.

Smedes, F., Geertsma, R.W., Zande, T.v.d., Booij, K., 2009;. Polymer-Water Partition Coefficients of Hydrophobic Compounds for Passive Sampling: Application of Cosolvent Models for Validation. Environmental Science & Technology, vol. 43, pp 7047-7054.

Smedes F., 2010. Passive sampling en biomonitoring. Deltares report 1202337-004-BGS-001

Smedes, F., Bakker, D. en Weert, J. de, 2010. Het gebruik van passive sampling in KRW-monitoring. De mogelijkheden van siliconenrubber als passieve sampler. Deltares rapport 1202337-004-BGS-027

Smedes, F., Beeltje, H., 2010. Silicone rubber-water partition coefficients for passive sampling. Deltares report 1201893-000.

Ter Laak, T.L., Busser, F.J.M., Hermens, J.L.M., 2008. Poly(dimethylsiloxane) as passive sampler material for hydrophobic chemicals: Effect of chemical properties and sampler characteristics on partitioning and equilibration times. Analytical Chemistry, vol. 80, pp 3859-3866.

Whitehouse, B.G., 1984. The effects of temperature and salinity on the aqueous solubility of polynuclear aromatic hydrocarbons. Marine Chemistry, vol. 14, pp 319-332.

Worch, E., 1993, A new equation for the calculation of diffusion coefficients for dissolved substances. Vom Wasser, vol. 81, pp 289-297.

Xie, W., Shiu, W., Mackay, D., 1997. A review of the effect of salts on the solubility of organic compounds in seawater. Marine Environmental Research, vol. 44, pp 429-444.

Yates, K.; Davies, I.; Webster, L.; Pollard, P.; Lawton, L.; Moffat, C., 2007, Passive sampling: partition coefficients for a silicone rubber reference phase. Journal of Environmental Monitoring, vol. 9, no. 10, pp 1116-1121.

A Beschikbaarheid van data

A.1 Mosselgegevens.

Overzicht van contaminant metingen in mosselen over de periode 2004 tot 2009 (PAKs tot 2007). Op locatie 0 zijn de uitgangsmosselen verzameld en deze zijn in duplo bemonsterd en gemeten. Wanneer ook data beneden de DL vielen zijn de cellen grijs gemaakt. Lege cellen betekend niet gemeten.

	JACBHV Uitgangsmosselen	DANTZGT Waddenzee midden	DOOVBT Waddenzee west	SLJKBISG14 Monding Haringvliet	VLISGBISSVH Vlissingen	HANSWBIOHMG Hansweert	BOMMNBIGB2 Grevelingen meer	WISSKBI7 Ooster Schelde west	YERSKBIPK3 Ooster Schelde oost
Lok nr	0	1	2	3	4	5	6	7	8
HCB	8	6	5	10	4	9	4	4	4
Naf									
AcNy		Lichte PAKs niet gemeten							
AcNe									
Fie									
Fen	12	6	6	6	6	6	6	6	6
Ant	2	1	2	3	3	3	1	3	1
Flu	12	6	6	6	6	6	6	6	6
Pyr	12	6	6	6	6	6	6	6	6
BaA	12	6	6	6	6	6	2	6	6
Chr	12	6	6	6	6	6	4	6	6
BaP	6	6	6	6	6	6	1	6	5
BeP	12	6	6	6	6	6	5	6	6
BBF&BKF	12	6	6	6	6	6	5	6	6
BghiPe	12	6	6	6	6	6	3	6	6
DBahAnt	2	1	2	2	2	3	1	2	2
InP	12	6	6	6	6	6	2	6	6
PCB18	8	4	5	11	6	10	4	4	3
PCB28	15	10	10	11	11	11	9	7	6
PCB31	11	5	9	11	9	11	5	7	4
PCB44	20	11	11	11	11	11	10	11	10
PCB49	21	11	11	11	11	11	11	11	10
PCB52	22	11	11	11	11	11	11	11	11
PCB101	22	11	11	11	11	11	11	11	11
PCB105	22	11	11	11	11	11	11	11	11
PCB118	22	11	11	11	11	11	11	11	11
PCB138	22	11	11	11	11	11	11	11	11
PCB153	22	11	11	11	11	11	11	11	11
PCB170	10	10	10	11	11	11	3	11	4
PCB180	22	11	11	11	11	11	11	11	11
PCB187	22	11	11	11	11	11	11	11	11
PBDE28									
PBDE47									
PBDE49									
PBDE66									
PBDE71									
PBDE75									
PBDE85			PBDEs niet gemeten						
PBDE99									
PBDE100									
PBDE138									
PBDE153									
PBDE154									
PBDE183									
PBDE185									
PBDE209									

A.2 Passive sampling data.

De locaties 1-8 beslaan de periode 2004 tot 2009, locaties 10-14 zijn van 2009. Wanneer het aantal verlaagd is door data a beneden de DL vielen zijn de cellen grijs gemaakt. Lege cellen betekenen niet gemeten.

	DANTZGT Waddenzee midden	DOOVBT Waddenzee west	SLJKGBISG14 Monding Haringvliet	VLISGBISSVH Vlissingen	HANSWBIOHMG Hansweert	BOMMNDBIGB2 Grevelingen meer	WISSKKB17 Ooster Schelde west	YERSKBIPK3 Ooster Schelde oost	BOCHTVWTM Eems Dollard	IJMDN1 IJmuiden	LOBPTN Lobith	KEIZVR Keizersveer	EIJSDPTN Eijsden
Lok nr	1	2	3	4	5	6	7	8	10	11	12	13	14
HCB	2	1	2	2	2		2	1	2	2	2	2	2
HCB	11	11	11	11	11	11	11	10	2	2	2	2	2
Naf	9	9	9	9	9	9	9	9					
AcNy	9	9	9	9	9	9	9	9					
AcNe	8	8	8	8	8	8	8	8					
Fle	9	9	9	9	8	9	9	9					
Fen	9	9	9	9	9	9	9	9					
Ant	9	9	9	9	8	8	9	9					
Flu	11	11	11	11	11	11	11	11	2	2	2	2	2
Pyr	9	9	9	9	9	9	9	9					
BaA	9	9	9	9	9	8	9	9					
Chr	9	9	9	9	9	9	9	9					
BaP	11	11	11	11	11	11	11	11	2	2	2	2	2
BeP	4	4	4	5	5	4	5	4					
BBF&BKF	11	11	11	11	11	11	11	11	2	2	2	2	2
BghiPe	11	11	11	11	11	11	11	11	2	2	2	2	2
DBahAnt	9	9	9	9	8	6	9	8					
InP	11	11	11	11	11	11	11	11	2	2	2	2	2
PCB18	9	9	9	9	9	9	9	8					
PCB28	9	9	9	9	9	7	9	8	2	2	1	2	1
PCB31	9	9	9	9	8	4	9	8					
PCB44	9	9	9	9	9	9	9	8					
PCB49	9	9	9	9	9	7	9	8					
PCB52	11	11	11	11	11	10	11	10	2	2	2	2	2
PCB101	11	11	11	11	11	10	11	10	2	2	2	2	2
PCB105	9	9	9	9	9	5	9	8					
PCB118	11	11	11	11	11	11	11	10	2	2	2	2	2
PCB138	11	10	11	11	11	11	10	9	2	2	2	2	2
PCB153	11	11	11	11	11	11	11	10	2	2	2	2	2
PCB170	9	8	9	9	9	6	8	8					
PCB180	11	11	11	11	11	10	11	10	2	2	2	2	2
PCB187	9	9	9	9	9	8	9	8					
PBDE28									2	2	2	2	2
PBDE47									2	2	2	2	2
PBDE49									2	1	2	2	2
PBDE66									1	2	2	2	2
PBDE71													
PBDE75									0	0	0	1	0
PBDE85									2	2	2	1	2
PBDE99									2	2	2	2	2
PBDE100									0	1	2	2	2
PBDE138									0	0	1	1	1
PBDE153										2	2	2	2
PBDE154										2	2	2	2
PBDE183									2	2	2	2	2
PBDE185									1	0	0	0	0
PBDE209									0	0	0	0	0

A.3 Zwevend stof metingen

Overzicht per parameter van de aantallen metingen in zwevend stof welke binnen de uithangperiode van de passieve sampling vallen. Het aantal malen dat data beneden detectiegrens vielen is in een aparte kolom (grijs) weergegeven

	DANTZGT Waddenzee midden		DOOVWBT Waddenzee west		VLISSGBISSVH Vlissingen		HANSWBIOHM G Hansweert		BOCHTVWMT Eems Dollard		IJMDN1 IJmuiden		LOBPTN Lobith		KEIZVR Keizersveer		EIJSDPTN Eijsden	
Loc nr	1		2		4		5		10		11		12		13		14	
PAR	n	<dl	n	<dl	n	<dl	n	<dl	n	<dl	n	<dl	n	<dl	n	<dl	n	<dl
%OC	11		12		21		4		2		5		8		6		17	
HCB	11		12		9	4			2		4	1	8		6		17	
HCB											5		8		6		17	
Naf											4	1	5	3	6		16	1
AcNy												5	8		2	4	5	12
AcNe											1	4	1	7	1	5	6	11
Fle											3	2	2	6	3		9	8
Fen	11		12		24		4		2		5		8		6		17	
Ant	11		12		24		4		2		5		8		6		17	
Flu	11		12		24		4		2		5		8		6		17	
Pyr	11		12		24		4		2		5		8		6		17	
BaA	11		12		24		4		2		5		8		6		17	
Chr	11		12		24		4		2		5		8		6		17	
BaP	11		12		24		4		2		5		8		6		17	
BeP	2		3		6		4		2									
BbF	2		3		6		4		2		5		8		6		17	
BkF	11		12		24		4		2		5		8		6		17	
BghiPe	11		12		24		4		2		5		8		6		17	
DBahAnt	2		3		6		4		2		3	2	6	2	6		17	
InP	11		12		24		4		2		5		8		6		17	
PCB18	7	4	9	3	6	7			2									
PCB28	11		12		13				2		5		8		6		17	
PCB31	11		12		9	4			2									
PCB44	8	3	12		8	5			2									
PCB49	9	2	12		9	4			2									
PCB52	11		12		11	2			1	1	5		8		6		17	
PCB101	11		12		13				2		5		8		6		17	
PCB105	9	2	11	1	9	4			2									
PCB118	11		12		13				2		5		7	1	6		16	1
PCB138	11		12		13				2		5		8		6		17	
PCB153	11		12		13				2		5		8		6		17	
PCB170	11		12		13				1	1								
PCB180	11		12		13				2		5		8		6		17	
PCB187	11		12		13				2									
PBDE28													4				1	3
PBDE47			1		2				2				4				4	
PBDE49													4				1	3
PBDE66													4				1	3
PBDE71													4				4	
PBDE75													4				4	
PBDE85													4				4	
PBDE99			1		2				2				4				4	
PBDE100			1			2				2			3	1			3	1
PBDE138													4				4	
PBDE153				1	1	1			2				2	2			4	
PBDE154				1		2			2					4			1	3
PBDE183													4				4	
PBDE185													4					4
PBDE209													4				4	

A.4 Totaal water

Overzicht per parameter van de aantallen metingen in totaal water welke binnen de uithangperiode van de passive sampling vallen. Het aantal malen dat data beneden detectiegrens vielen is in een aparte kolom (grijs) weergegeven

	DANTZGT Waddenzee midden		DOOVBT Waddenzee west		VLISGBISSVH Vlissingen		HANSWBIOHM G Hansweert		BOMMNBIGB 2 Grevelingen meer		WISSKKB17 Ooster Schelde west		BOCHTWWTM Eems Dollard		IJMDN1 IJmuiden		LOBPTN Lobith		KEIZVR Keizersveer		EIJSDPTN Eijsden		
Loc nr	1		2		4		5		6		7		10		11		12		13		14		
PAR	n	<dl	n	<dl	n	<dl	n	<dl	n	<dl	n	<dl	n	<dl	n	<dl	n	<dl	n	<dl	n	<dl	
HCB	8		7		1	7		6	8		8		4		5		4		6		4		
Naf	8		7		1	7		6	8		8		4		5		4		6		4		
AcNy	4		4			4		5	4		4		4		3		2		6		4		
AcNe	4		4			4		5	4		4		4		3		2		6		4		
Fle	4		4			4		5	4		4		4		3		2		6		4		
Fen	8		1	6	3	5		8	1	7		8		4		3		2		6		4	
Ant	8		7		1	7		8	8		8		4		5		4		6		4		
Flu	1	7	7		1	7		8	1	7		8		4		5	1	3		6	2	2	
Pyr	8		7		1	7		8	1	7		8		4		3		2		6		4	
BaA	8		7		1	7		8	8		1	7		4		3		2		6		4	
Chr	8		7		2	6		8	8		8		4		3		2		6		4		
BaP																							
BeP	1	7	7		2	6		8	1	7		8		4		5		4		6		4	
BbF	8		7		1	7		8	8		8		4		3	2	4		6		4		
BkF	8		7		1	7		8	8		8		4		5		4		3	3	2	2	
BghiPe	8		7		1	7		8	8		8		4		5		4		6		4		
DBahAnt	4		4			4		5	4		4		4		3		2		6		4		
InP	8		7		1	7		8	8		8		4		5		4		6		4		
PCB18																							
PCB28	8		7		1	7		5	6		6		2		5		4		6		4		
PCB31																							
PCB44																							
PCB49																							
PCB52	8		7		1	7		5	6		6		2		5		4		6		4		
PCB101	8		7		1	7		5	6		6		2		5		4		6		4		
PCB105																							
PCB118	1	7	7		1	7		5	6		6		2		5		4		6		4		
PCB138	8		7		1	7		5	6		6		2		5		4		6		4		
PCB153	1	7	7		1	7		5	6		6		2	1	4		4		6		4		
PCB170																							
PCB180	1	7	7		1	7		5	6		6		2	1	4		4		6		4		
PCB187																							
PBDE28	8		7		1	7		6	8		8		4		5		4		6		4		
PBDE47	8		7		1	7		6	8		8		4		5		4		6		4		
PBDE49	4		4			4		3	4		4		4		5		4		6		4		
PBDE66																							
PBDE71																							
PBDE75																							
PBDE85	4		4			4		3	4		4		4		5		4		6		4		
PBDE99	8		7		1	7		6	8		8		4		5		4		6		4		
PBDE100	8		7		1	7		6	8		8		4		5		4		6		4		
PBDE138	4		4			4		3	4		4		4		5		4		6		4		
PBDE153	8		7		1	7		6	8		8		4		5		4		6		4		
PBDE154	8		7		1	7		6	8		8		4		5		4		6		4		
PBDE183																							
PBDE185																							
PBDE209																							

A.5 Detectiegrenzen en standaardafwijkingen van analyses voor POPs in mossels
 Uitleg over hoe deze waarden zijn bepaald vind u in Sectie 3.1 subkop “Onzekerheden”

Parameter	DL	sC_const	n	cvB ¹⁾	cv ²⁾
HxCibDen	0.3	0.1			0.2
HCB	0.3	0.1	4	0.1	0.2
PCB18	0.5	0.17	4	0.12	0.25
PCB28	0.5	0.17	7	0.09	0.18
PCB31	0.5	0.17	5	0.07	0.14
PCB44	0.5	0.17	10	0.08	0.16
PCB49	0.5	0.17	10	0.06	0.11
PCB52	0.3	0.1	11	0.07	0.15
PCB101	0.3	0.1	11	0.05	0.11
PCB105	0.3	0.1	11	0.07	0.14
PCB118	0.3	0.1	11	0.05	0.11
PCB138	0.3	0.1	11	0.06	0.12
PCB153	0.3	0.1	11	0.05	0.11
PCB156	0.3	0.1			0.28
PCB170	0.3	0.1	5	0.14	0.28
PCB180	0.3	0.1	11	0.08	0.17
PCB187	0.3	0.1	11	0.05	0.1
Fen	3	1	6	0.06	0.12
Ant	3	1			0.12
Flu	3	1	6	0.04	0.08
Pyr	3	1	6	0.04	0.08
BaA	3	1	6	0.06	0.11
Chr	3	1	6	0.05	0.1
BeP	3	1	6	0.03	0.06
BbF	3	1	6	0.05	0.09
BkF	3	1	6	0.03	0.06
BBF&BKF	4.5	1.5	6	0.04	0.08
BaP	3	1			0.08
BghiPe	3	1	6	0.03	0.06
DBahAnt	3	1			0.08
InP	3	1	6	0.03	0.07
VET ³⁾	nr	nr	9	0.03	0.06

¹⁾ cvB is binnen serie variatiecoëfficiënt

²⁾ cv voor tussen serie spreiding is gelijk aan cvBx2

³⁾ vet is soxhlet extraheerbaar vet

A.6 Detectiegrenzen en standaardafwijkingen passive sampling data.

Uitleg over hoe deze waarden tot stand zijn gekomen kunt U lezen in Bijlage B.2

Par	s ¹⁾ of ce Const	DL	n ²⁾	cv ³⁾
HCB	0.12	0.35	30	0.11
PCB18	0.49	1.47	11	0.08
PCB28	1.66	4.99	1	0.08
PCB31	1.21	3.64	2	0.08
PCB44	0.19	0.57	28	0.09
PCB49	0.18	0.53	27	0.1
PCB52	0.19	0.56	29	0.1
PCB101	0.48	1.44	23	0.09
PCB105	0.04	0.12	28	0.2
PCB118	0.05	0.16	32	0.09
PCB138	0.03	0.1	28	0.15
PCB153	0.05	0.14	32	0.1
PCB170	0.11	0.32	8	0.2
PCB180	0.04	0.13	23	0.2
PCB187	0.07	0.21	27	0.09
Naf	7.88	23.64	1	0.04
AcNe	0.32	0.97	25	0.08
AcNy	0.36	1.08	23	0.07
Fle	1.66	4.98	22	0.09
Fen	2.69	8.06	25	0.07
Ant	1.11	3.33	24	0.13
Flu	4.74	14.22	25	0.06
Pyr	8.7	26.1	24	0.06
Chr	0.24	0.72	25	0.11
BaA	0.23	0.68	24	0.07
BeP	0.21	0.63	9	0.05
BaP	0.13	0.39	23	0.06
BBF&BKF	0.28	0.85	25	0.06
BghiPe	0.11	0.34	25	0.07
DBahAnt	0.14	0.42	6	0.2
InP	0.3	0.91	18	0.06

¹⁾ bepaald als standaardafwijking van de blanco's.

²⁾ aantal duplo's waarop de berekening van cv is gebaseerd.

³⁾ alleen duplo's meer dan 5 maal de detectiegrens (DL) zijn gebruikt voor de bepaling van cv. Waarde is voor duplo samplers en bevat dus ook een deel van de bemonsteringsspreiding.

B Meer over passive sampling en onzekerheden daarin

Deze bijlage gaat dieper in op de berekeningen rond passive sampling en hoe propagatie van de spreiding in meetresultaten en andere parameters tot een meetonzekerheid in de berekende opgeloste gehalten leidt. Verder wordt ingegaan op welke effect de temperatuur en saliniteit kan hebben op de gebruikte parameters.

B.1 Contaminatie en correcties daarvoor

Bij reguliere analyses moet rekening gehouden worden met contaminatie tijdens het analyses proces. Bij passive sampling komt daar het bemonsteringsproces nog bij. In normale gevallen is geen blanco concentratie op de samplers aanwezig en is dus ook geen correctie nodig anders dan de oplosmiddelen/chemicaliën blanco van de analyseprocedure. Toch spelen er meer zaken mee waarvan men zich bewust moet zijn. Samplers kunnen tijdens de productie gecontamineerd worden (N_{ref}) en daarnaast nog stoffen uit de lucht opnemen tijdens de momenten van montage¹ (en ja ook PRCs afgeven). Hoewel het nog niet erg gebruikelijk is voor de siliconenrubber passive samplers, nemen veel onderzoekers samplers (veld blanko's) mee naar het veld die aan de lucht worden blootgesteld gedurende de periode dat het monteren van de sampler duurt. Deze sampler geeft de start contaminatie ($N_{\text{cont-start}}$) die meestal zal bestaan uit vluchtige stoffen zoals lichte PAKs. Dit zijn stoffen met een lage verdelingscoëfficiënt en kunnen dus weer aan water worden afgegeven tijdens de blootstelling. De sampler die de contaminatie aan het eind weergeeft ($N_{\text{cont-eind}}$) heeft geen gelegenheid om deze weer af te geven. Als referentie samplers of aan lucht blootgestelde samplers significante concentraties vertonen van de te meten stoffen kan hier voor een correctie worden uitgevoerd. Dit is niet simpel de opgenomen hoeveelheid minus de contaminatie omdat ook rekening gehouden moet worden met eventuele afgifte tijdens de blootstelling. In een situatie met het hoogste niveau van controle is er sprake van een N_{ref} gemeten in een referentie sampler, een $N_{\text{cont-start}}$ gemeten in een sampler die alleen tijdens de start aan lucht is blootgesteld en een $N_{\text{cont-eind}}$ van een andere sampler die alleen aan het eind is blootgesteld. Voor de berekening van de concentratie in water is opgenomen hoeveelheid N_t dan gelijk aan:

$$N_t = N_{\text{gemeten}} - N_{\text{cont-start}} e^{\frac{F A M^{-0.47} t}{K_{\text{pw}} m_s}} - (N_{\text{cont-eind}} - N_{\text{ref}}) \quad (\text{B.1})$$

In $N_{\text{cont-eind}}$ zit ook de N_{ref} en die is in de blootgesteld sampler al verdisconteerd in $N_{\text{cont-start}}$, en de N_{ref} wordt dus afgetrokken van $N_{\text{cont-eind}}$. Het zal duidelijk zijn dat als deze contaminatie tijdens productie of montage optreedt de onzekerheid van het resultaat toeneemt.

Omdat voor bovenstaande, naast de referenties voor de PRCs, twee extra samplers per locatie nodig zouden zijn is het beter de procedures er op te richten om contaminatie te voorkomen. Dat betekent snel uithangen en binnenhalen, en tijdens het schoonmaken van de sheets deze zoveel mogelijk onder lokaal water houden. Na de schoonmaak procedure de sheets snel drogen en in het diffusiedicht bewaarpotje brengen. Als controle kan dan op verdachte locaties één sampler worden gebruikt voor blootstelling aan lucht tijdens montage en demontage, en bijvoorbeeld tijdens de schoonmaak periode. Voor deze opname kunnen acceptatie criteria worden opgesteld. Bij gebruik van dezelfde sampler voor monitoring van contaminatie bij start en einde kan, als er van wordt uitgegaan dat de contaminatie op start en eind gelijk zijn, nog wel een correctie op N_t gemaakt worden door:

¹ Opname uit de lucht kan sneller zijn dan uit water omdat de diffusie coëfficiënten veel hoger zijn

$$N_t = N_{\text{gemeten}} - N_{\text{ref}} e^{-\frac{FA M^{-0.47} t}{K_{\text{PW}} m_s}} - \frac{N_{\text{cont}} - N_{\text{ref}}}{2} \left(1 + e^{-\frac{FA M^{-0.47} t}{K_{\text{PW}} m_s}} \right) \quad (\text{B.2})$$

De middelste term geeft aan wat er nog over was van N_{ref} in de blootgestelde sampler. Voor de controle sampler is N_{cont} de som van wat door contaminatie is opgenomen tijdens de blootstelling gedurende het uithangen en ophalen, én waarmee de sampler al bij de productie was verontreinigd. In de laatste term geeft de e -macht aan welke fractie van de startcontaminatie na de sampling aan het einde nog in de sampler zit. Als dat 100% is en dus de e -macht gelijk aan 1 is, valt de 2 in de noemer weg en wordt N_{cont} dus in zijn geheel van de gemeten hoeveelheid afgetrokken. In het ander uiterste is de e -macht is nagenoeg gelijk aan 0 waardoor N_{ref} ook in zijn geheel is afgegeven en wordt de gemeten hoeveelheid verminderd met $(N_{\text{cont}} - N_{\text{ref}})/2$, de contaminatie die aan het eind gedurende het binnenhalen van de sampler plaatsvond.

Opgemerkt moet worden dat als er geen duidelijk sprake is van contaminatie correcties ook tot een grotere waarde voor N_t kunnen leiden omdat door (analyse)spreiding N_{ref} bijvoorbeeld ook een grotere waarde dan N_{cont} kan hebben.

Omdat er nog weinig ervaring is met correcties en kwaliteitszorg op dit niveau, kunnen er nog geen robuuste regels voor worden gegeven en moeten correcties met verstand van zaken worden uitgevoerd.

B.2 Detectiegrenzen, meet- en bemonsteringsspreiding

Aan de onzekerheid van N_t liggen zowel de analyse spreiding als de sampling herhaalbaarheid ten grondslag. Voor de analyse spreiding wordt onderscheid gemaakt in de concentratie range dicht bij de detectiegrens, waar een absolute standaardafwijking domineert, en hogere concentraties, waar de spreiding een relatief karakter heeft. Omdat de relatieve spreiding uit duplo bemonsteringen wordt bepaald vertegenwoordigt deze de analysespreiding en de bemonsteringsspreiding samen.

Een schatting van de detectiegrens (DL) voor de doel stoffen (geen PRCs) is gemaakt door de standaardafwijking van de blanco metingen te berekenen. Om te zorgen dat een enkele uitschieter het resultaat niet beïnvloed is de standaardafwijking van de blanco metingen (ce) berekend als de helft van het 84% percentiel vermindert met het 16% percentiel. De helft van het gebied tussen deze twee percentielen is in een normaal verdeling gelijk aan 2 maal de standaardafwijking. De DL is gedefinieerd als 3 maal ce . De resultaten staan vermeldt in Bijlage A-6. Zoals verwacht mag worden zijn de DL's van de lichtere PAKs het hoogst. Deze komen ook voor in de lucht op het laboratorium. Dit heeft echter nauwelijks invloed op de resultaten omdat voor deze stoffen de opgenomen hoeveelheden in de samplers na blootstelling ook heel erg groot zijn.

Doordat jaren achtereen samplers in duplo zijn blootgesteld kan de relatieve standaardafwijking (cv) berekend worden uit de relatieve verschillen van de duplo's. Omdat dicht bij de detectiegrens relatieve verschillen sterk toenemen zijn waarnemingen <5 maal de detectie grens uitgesloten. Verder zijn alleen de GCMS metingen in de berekening betrokken. Voor sommige stoffen leverde dat slechts weinig data op die dan ook vaak een hogere cv lieten zien, zoals lagere (PCB28) en hogere PCBs (PCB170), maar ook hogere PAKs (dibenz(ah)anthraceen). Omdat de spreiding uit duplo bemonsteringen zijn berekend is ook de bemonsteringsspreiding hierin opgenomen. De resultaten zijn te vinden in Bijlage A-6.

De parameters ce en cv kunnen samen worden genomen om de standaardafwijking voor iedere individuele N_t te berekenen via:

$$s_{N_t} = \sqrt{ce^2 + N_t^2 cv^2} \quad (\text{B.3})$$

Of als relatieve fout cv_{N_t} :

$$cv_{N_t} = \sqrt{\frac{ce^2}{N_t^2} + cv^2} \quad (\text{B.4})$$

Deze kunnen gebruikt worden bij de propagatie van de onzekerheden om de spreiding in de C_w te bepalen zoals hierna in Bijlage B.3 is beschreven. In de praktijk zal dat weinig gebeuren maar bij het vergelijken van gegevens is het van belang de onzekerheden te kennen om vast te stellen of verschillen significant zijn of onderscheid te maken tussen meetspreiding en veldspreiding.

B.3 Fouten propagatie

Bij de berekening van de vrij opgeloste concentratie in water met vergelijking 4.8 is niet alleen de meetspreiding in N_t van belang maar ook de fout in FA (s_{FA}), die de sampling rate bepaalt, en de fout in de K_{pw} ($s_{K_{pw}}$). Hoe die zijn vastgesteld is beschreven in respectievelijk bijlage B.4 en B.5. Daar komen ook systematische verschillen door invloed van temperatuur effecten naar voren. Deze propagatie gaat echter alleen over de toevallige spreiding. Op basis van statistische regels is volgende formule afgeleid voor propagatie van de fouten voor de berekende C_w waarden:

$$s_{C_w} = C_w \sqrt{\left(\frac{s_{N_t}}{N_t}\right)^2 + \left(\frac{s_{K_{pw}}}{K_{pw}}\right)^2 + \frac{\left(e^{\frac{FA M^{-0.47} t}{K_{pw} m}}\right)^2 \left(\frac{FA M^{-0.47} t}{K_{pw} m}\right)^2 \left[\left(\frac{s_{FA}}{FA}\right)^2 + \left(\frac{s_{K_{pw}}}{K_{pw}}\right)^2\right]}{\left(1 - e^{\frac{FA M^{-0.47} t}{K_{pw} m}}\right)^2}} \quad (\text{B.5})$$

Echter, hier zit de fout van de K_{pw} tweemaal in wat niet logisch is. De oorzaak is de constructie in de vergelijking met e^{-a} die leidt tot een onjuist resultaat. Als de macht a heel groot is, en dus de fout ook, is juist e^{-a} heel erg klein en verwaarloosbaar. In bovenstaande propagatie telt de fout in dat verwaarloosbare getal echter wel mee.

Om tot een oplossing te komen moet men terug naar het opname proces van de sampler en de twee uiterste situaties onderscheiden:

- (1) de sampler is in evenwicht en C_w hangt alleen af van de K_{pw} , a is heel groot en e^{-a} gelijk aan 0, waardoor vergelijking 4.8 vereenvoudigt naar $C_w = N_t / (m_s * K_{pw})$
- (2) de sampler is nog aan het begin van de lineaire opname fase en de sampling rate bepaald de C_w . De macht a is dan heel klein en e^{-a} iets kleiner dan 1. Voor een kleine a geldt dat $(1 - e^{-a})$ gelijk is aan a . Vergelijking 4.8 vereenvoudigt dan tot $C_w = N_t / (FA M^{0.47} t)$ en is alleen de fout in FA is van belang.

Door de mate van evenwicht, $(1 - e^{-a})$, te gebruiken als wegingsfactor voor de variantie in K_{pw} en die voor "niet" evenwicht, (e^{-a}) , voor de variantie in FA wordt een evenwichtige inschatting van s_{C_w} verkregen:

$$s_{C_w} = C_w \sqrt{\left(\frac{ce_{N_t}}{N_t}\right)^2 + cv_{N_t}^2 + \left(1 - e^{-\frac{FA M^{-0.47} t}{K_{pw} m}}\right) \left(\frac{S_{K_{pw}}}{K_{pw}}\right)^2 + \left(e^{-\frac{FA M^{-0.47} t}{K_{pw} m}}\right) \left(\frac{S_{FA}}{FA}\right)^2} \quad (B.6)$$

In deze vergelijking zijn ook de afzonderlijke constante spreiding (ce) en relatieve spreiding (cv) voor s_N/N al ingevuld volgens vergelijking (B.4). De uitkomsten zijn van belang om te evalueren of data werkelijk verschillen.

B.4 Onzekerheden in sampling rate model

Bij de schatting van de standaardafwijking van de berekende concentratie in de waterfase (s_{C_w}) is het belangrijk de fouten van de individuele parameters te kennen en deze te propageren. Aannemende dat m_s en t nauwkeurig te bepalen zijn worden de onzekerheden daarin verwaarloosd. Voor t is de onzekerheid niet eens relevant zolang dezelfde waarde wordt gebruikt bij de bepaling van de FA als de berekening van C_w . Ook eventuele onzekerheid in m_s is alleen belangrijk als de sampler in, of dichtbij, evenwicht komt. De onzekerheden die overblijven zijn die in FA (en dus de sampling rate), K_{pw} , N_t en de bemonsteringsspreiding.

Spreiding FA - Sampling rates

De R_s wordt berekend uit de FA de daarmee bepaald de onzekerheid van FA ook die van R_s . De meetonzekerheid van FA wordt in de non-lineaire regressiemethode (NLS) voor bepaling van FA meeberekend (Booij en Smedes, 2010). Hierbij worden de afwijkingen van de fit gebruikt om een standaardafwijking te schatten volgens de methode beschreven door Billo (2001). In de NLS methode wordt de onzekerheid in de K_{pws} van de gebruikte PRCs niet meegenomen. Aangenomen mag worden dat de spreiding van K_{pw} in de NLS grotendeels worden uitgemiddeld. Dat geldt uiteraard niet voor een systematische afwijking. Sectie B.5 gaat verder in op de spreiding in K_{pw} .

Verschillende modellen

Naast de meetspreiding is ook de modelkeuze medebepalend voor de uitkomst het model waarmee de relatie tussen R_s en stofeigenschappen wordt gelegd. Zo'n model heeft ook zo zijn onzekerheid. In de literatuur worden ook verschillende berekeningsmodellen voorgesteld, soms gebaseerd op theorie, soms empirisch bepaald (Booij et al., 2003, Huckins et al., 2006, Rusina et al., 2010b). De R_s neemt vaak toe tot aan $K_{ow} \sim 5$ waarna de R_s weer afneemt (Meadows et al., 1998; Huckins et al., 2006). Deze gemeten afname is veel sterker dan uit de theorie kan worden afgeleid. Op basis van diffusie gelimiteerde opname zou de snelheidsconstante proportioneel zijn aan $D^{2/3}$, wat een lichte afname van R_s door een afnemende diffusie snelheid betekent (toenemend molgewicht). De sterke afname van de R_s voor calibraties in het laboratorium kan het gevolg zijn van overschatting van de concentratie in de waterfase door de aanwezigheid van particulier materiaal waardoor uit de opname een te lage R_s wordt berekend. Particulair materiaal in de waterfase leidt tot een overschatting van de vrij opgeloste concentraties in de waterfase die ook nog eens toeneemt met de hydrofobiciteit. In het systeem dat door Rusina et al (2010b) was toegepast vond dosering aan de waterfase plaats door afgifte vanaf een groot oppervlak siliconenrubber waaraan de doelstoffen waren gedoseerd. Omdat de K_{pw} -waardes bekend waren kon de C_w worden berekend. Verder werd op deze wijze de concentraties in de waterfase constant gehouden en konden samplers worden gecalibreerd zonder dat analyse van de waterfase nodig was. Het uit deze experimenten ontwikkelde experimentele model is van alle gepubliceerde modellen tot noch toe het meest in overeenstemming met de theorie en is daarom toegepast in dit rapport. Het model extrapoleert als het ware de via PRCs bepaalde R_s naar een hogere

hydrofobiciteit of molgewicht, cq lagere diffusiecoëfficiënt, met de factor $M^{0.47}$ als helling. Dit model valt binnen de variatie van de modellen die de diffusiecoëfficiënten van stoffen in water voorspellen. De variatie daarin is nog wel een basis voor een onbekende systematische fout. Hoe verder geëxtrapoleerd moet worden hoe groter het effect van de onzekerheid in de -0.47 macht van M . Rusina et al (2010b) gebruikte de relatie voor D_w van Schwarzenbach et al (2003) omdat die het best in overeenstemming was met de experimentele gevonden waarden. Gebruik van de daarvan meest afwijkende relatie van Sutherland en Einstein (zie SI van Rusina et al., 2010b) geeft 0.18 logeenheid hogere R_s (factor 1.5) bij een extrapolatie van de R_s van $M=200$ naar $M=500$.

Temperatuur effect

In sectie 4.3 is al aangegeven dat de sampling rates afnemen met de temperatuur. De sampling rates in deze data namen 0.032 ± 0.002 logeenheid per 1° af (factor 2.08 ± 0.1 per 10°). Dit is het gemiddelde van de afname voor alle locaties met uitsluiting van Grevelingenmeer en twee data punten in Monding Haringvliet. In Grevelingenmeer is geen getij en bepaald de wind de waterbeweging. De variatie daarin overheerst de temperatuur variatie. Een factor die de sampling rate mede bepaalt is de diffusiesnelheid van stoffen door de stagnante grenslaag aan het sampler oppervlak. Op basis van vergelijkingen voor de berekening van diffusiecoëfficiënt volgens Worch (1993) en ook Chang en Wilke (1955) is de diffusiecoëfficiënt proportioneel met de temperatuur in graden Kelvin en de reciproque viscositeit van water (C_p). Sampling rates zijn weer evenredig met de diffusiecoëfficiënt tot de macht $2/3$ (Booij 2003). Kwantificering van de invloed van de temperatuur op de diffusie coëfficiënt geeft aan dat de sampling rate 0.009 logeenheid per 1°C afneemt (factor 1.25 per 10°). Booij et al (2003) heeft de relatie van de sampling rate met de temperatuur voor LDPE en SPMDs gemeten in een experimentele opstelling en kwam op een afname van de sampling rate van 0.015 logeenheid per 1° (factor 1.5 per 10°). Met ander woorden rond de helft van de afname van de sampling rate is te verklaren door tragere diffusie. Hiervoor is uiteraard geen correctie nodig omdat de afgifte van de PRCs onderhevig zijn aan dezelfde diffusie toename

B.5 Onzekerheid van K_{pws}

Bepaling van K_{pw} waardes

Voor Altesil zijn 3 referenties bekend in de literatuur waar K_{pws} voor Altesil translucent rubber experimenteel zijn bepaald. rapporteerde $\log K_{pws}$ voor water bepaald uit de extrapolatie van $\log K_{pws}$ gemeten in methanol-water mengsels. De waarden geëxtrapoleerd door regressie met de molfractie methanol bleken goed overeen te komen met de waarden gemeten in alleen water wat door de auteurs als een soort validatie werd geclaimd. De betrouwbaarheidsintervallen (95%) van de door regressie verkregen waardes lagen onder de 0.07 log eenheid (factor 1.17). Er zijn naast Smedes et al 2009, twee referenties waar ook $\log K_{pws}$ van Altesil Translucent rubber gerapporteerd worden (Yates et al., 2007; TerLaak et al., 2008). Yates et al (2007) heeft net als Smedes et al (2009) de cosolvent methode gebruikt maar alleen metingen in methanol water mengsels 20% -50% gedaan en door extrapoleren de $\log K_{pw}$ voor alleen water bepaald. Verder is voor de extrapolatie het volume percentage gebruikt terwijl Smedes et al. (2009) liet zien dat dit geen lineair verband gaf en de $\log K_{pw}$ alleen lineair is met de molfractie methanol. Dit zou tot systematisch hogere K_{pws} moeten leiden wat alleen voor een deel van de PAKs het geval was. De PCBs door Yates gemeten waren systematisch 0.7 log eenheid (factor 5) lager dan in Smedes et al (2009) en dus significant verschillend (Yates et al. (2007) rapporteerde betrouwbaarheidsintervallen van gemiddeld 0.35 logeenheid). De data van TerLaak 2008 voor PCBs zijn in alleen water gemeten en zijn gemiddeld 0.25 logeenheid (factor 1.8) lager. Ter Laak geeft geen

betrouwbaarheids intervallen. In 2010 is door Deltares/TNO de K_{pw} s voor de PRCs nogmaals bepaald op identieke wijze als beschreven in Smedes et al., (2009) met ook dezelfde resultaten (Smedes en Beeltje, 2010). In deze rapportage zijn daarom de K_{pw} s van Smedes et al (2009) gebruikt, en voor PRCs aangevuld of gemiddeld met die van Smedes en Beeltje (2010). Deze set is het meest uitgebreid en consistent (zie Bijlage C.1 en C.2 voor de data). Toch zijn herhaalde meting op verschillende laboratoria van belang om een beter zicht op de betrouwbaarheid te verkrijgen. Voor verdere fouten propagatie is de triviale keus gemaakt om de propagatie de bepaalde standaardafwijking van de $\log K_{pw}$ (s) uit bijlage C.2 met een factor 2 te vermenigvuldigen als compensatie voor het feit dat de data van één bron afkomstig zijn.

Invloed van temperatuur op de K_{pw}

Verdelingscoëfficiënten worden altijd bij 20°C bepaald maar verdelingscoëfficiënten zijn temperatuur gevoelig en nemen waarschijnlijk toe met verlaging van de temperatuur. Zeker is dat de oplosbaarheid in water afneemt met de temperatuur. De afname van alleen de wateroplosbaarheid (S_w) met de temperatuur ligt rond de 0.03 logeenheid per 1°C (factor 2 per 10°C) (Whitehouse, 1984, Reza et al., 2002) voor PAKs en 0.025 logeenheid per 1°C voor PCBs (Shiu et al., 1997). Nu zal de sorptiecapaciteit in vaste fasen of polymeren mogelijk ook afnemen maar deze is minder gevoelig voor temperatuur verlaging en het netto effect is dat de verdelingscoëfficiënt afneemt. Daar staat tegenover dat Huckins et al. (2002) en Booij et al. (2003) voor SPMDs geen afhankelijkheid van de temperatuur vonden. Misschien is dat vanwege de aanwezigheid van vet in de SPMD want voor alleen LDPE vond Booij et al (2003) wel dat de verdelingscoëfficiënten toenamen met 0.012 logeenheid per 1°C temperatuur afname (factor 1.3 per 10°C). Dit ligt in dezelfde ordegrrootte als toepassing van een relatie uit Karickhoff (1984) gebaseerd op de Van't Hoff vergelijking:

$$\frac{K_{pw}(T_2)}{K_{pw}(T_1)} = e^{-6.5 T_m \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} \quad \text{B.1}$$

Hierin geven T_1 en T_2 het temperatuur traject in graden Kelvin weer en T_m het smeltpunt van de stof. Volgens deze vergelijking nemen de K_{pw} s van PCBs toe met van 0.011 voor lichte tot 0.015 voor zware PCBs. Voor de PCBs is deze range 0.013-0.019 per °K; beide berekend bij 10°C. Het is lijkt aannemelijk dat als de vergelijking aansluit op de data voor LDPE voor siliconenrubber ook iets dergelijks zal gelden. Voor siliconenrubber zijn geen data gevonden over de temperatuurafhankelijkheid van de K_{pw} s. Dit zal nog moeten worden onderzocht.

Invloed van de Saliniteit op de K_{pw}

Naast de verhoging van verdelingscoëfficiënten door temperatuur verlaging (verdelingscoëfficiënten waren bij 20°C bepaald) draagt ook de saliniteit bij aan een hogere verdelingscoëfficiënt. Toevoeging van zout aan water verlaagt de oplosbaarheid; het zogenaamde uitzoutingseffect waarop de Setschenow vergelijking op van toepassing is. Saliniteit beïnvloedt de oplosbaarheid volgens:

$$\log \left(\frac{S(Sal_0)}{S(Sal_{zw})} \right) = K_s [Sal_{zw}] \quad \text{B.2}$$

Hierin zijn $S(Sal_0)$ en $S(Sal_{zw})$ de oplosbaarheden voor respectievelijk zeewater en water met saliniteit 0. K_s is de Setschenow constante, $[Sal_{zw}]$ is de NaCl concentratie in mol L⁻¹. In zeewater dragen ook ander zouten bij aan de uitzouting maar NaCl overheerst. De oplosbaarheid van een aantal PAKs in relatie tot de saliniteit is onder anderen bestudeerd door Eganhouse en Calder (1976) die K_s waardes voor die stoffen hebben bepaald. Xie et al. (1997) hebben in een review beschikbare Setschenow constantes geëvalueerd. En

concluderen dat voor PAKs 0.3 een goede midden waarde is. Lohman et al. (2004) suggereerde dezelfde waarde voor PCBs. Het effect op de verdelingscoëfficiënten daarmee uitgerekend is 0.18 logeenheid (factor 1.5) tussen zoet water en zeewater met een saliniteit van 35‰.

B.6 Correctie voor temperatuur nodig?

Analytisch technisch gezien is een correctie nodig omdat de resultaten anders afwijken van de werkelijk concentratie. De theorie en de literatuur maken duidelijk dat de K_{pw} bepaald bij 20°C niet gelijk is aan 0 of 10°C. Echter de literatuur geeft onvoldoende handvaten om betrouwbaar te corrigeren. Op dit moment is het meest voor de handliggende om de K_{pw} bij te stellen op basis van de afnemende oplosbaarheid waar redelijk wat over bekend is. Dit in tegenstelling tot siliconenrubber waarvan niet bekend is of, en hoe, de oplosbaarheid samenhangt met de temperatuur. Bij correctie Voor saliniteit kan wel de oplosbaarheid in water worden gevolgd omdat niet verwacht wordt dat het NaCl gehalte invloed heeft op de oplosbaarheid van POPs in siliconenrubber. Toch is er in deze rapportage voor gekozen om (nog) niet voor saliniteit en temperatuur te corrigeren. Dit is omdat (1) alleen maar een “ongeveer” correctie kan worden toegepast omdat de relatie tussen K_{pw} en T niet bekend is; (2) er nog niet veel toepassingen zijn in de literatuur, een paar uitzonderingen daar gelaten, en (3) daardoor de vergelijkbaarheid met ander resultaten niet echt verbetert.

Maar eigenlijk is er nog een belangrijker argument dat na correctie voor temperatuur en saliniteit weliswaar de berekende concentratie correcter is maar daarmee niet het risico beter vertegenwoordigd (Zie sectie 5.6). Door gebruik van K_{pw} waardes die gelden bij 20°C levert de berekening concentraties in de waterfase die voor 20°C gelden. De concentraties bij 20°C kunnen met oplosbaarheden die meestal ook beschikbaar zijn voor 20°C omgerekend naar een maat voor de chemische activiteit. Echter om deze redenering te bevestigen is toch weer informatie nodig over hoe de K_{pw} samenhangt met de temperatuur en de saliniteit.

C Verdelingscoëfficiënten en sampling rates

In deze bijlage zijn de verdelingscoëfficiënten voor de beide siliconenrubbers getabelleerd. Tot 2006 is rubber B0 gebruikt (VIZO Zeewolde) en in 2006 is overgestapt op Altesil translucent rubber (Altecwb.com). In C.1 vindt U de $\log K_{pw}$ -waarden van de gebruikte PRCs en in C.2 de $\log K_{pw}$ -waarden voor de doelstoffen. Hier is ook de $\log K_{ow}$ vermeldt. Sectie C.3 bevat alle flowfactoren (FA) en sampling rates voor M=300 (Rs300) met hun standaardafwijkingen. In C.4 zijn sampling rates weergegeven na omrekening voor een sampler van 20 g om onderling vergelijk van de verschillende rondes mogelijk te maken

C.1 Verdelingscoëfficiënten ($\log K_{pw}$), molgewichten (M) van gebruikte PRCs

Parameter	Altesil siliconenrubber		B0 Siliconenrubber		M
	$\log K_{pw}$	s	$\log K_{pw}$	s	
BiP-D10	3.63	0.03			164
PCB001	4.22	0.03			189
PCB002	4.41	0.03			189
PCB003	4.36	0.03			189
PCB004	4.59	0.03	4.38	0.04	223
PCB010	4.58	0.03	4.37	0.03	223
PCB014	5.11	0.01	4.82	0.02	223
PCB021	5.38	0.02	5.13	0.03	258
PCB029	5.43	0.01	5.16	0.02	258
PCB030	5.22	0.02	5.05	0.02	258
PCB050	5.71	0.03	5.50	0.03	292
PCB055	5.99	0.03	5.65	0.03	292
PCB078	6.07	0.02	5.65	0.04	292
PCB104	6.15	0.03	6.01	0.03	327
PCB145	6.62	0.03	6.48	0.03	361
PCB204	7.59	0.13	7.41	0.10	430
ACE-D10	3.58	0.02	3.40	0.02	166
FLE-D10	3.67	0.06	3.39	0.06	176
FEN-D10	4.06	0.01	3.79	0.01	190
ANT-D10	4.19	0.01	3.89	0.02	190
FLU-D10	4.56	0.01	4.24	0.01	212
PYR-D10	4.64	0.02	4.32	0.02	212
CHR-D12	5.21	0.01	4.77	0.02	240
Pe-D12	5.49	0.02	5.02	0.03	264
BEP-D12	5.58	0.02	5.14	0.02	264
COR-D12	6.38	0.13	5.99	0.11	290

C.2 Octanol-water en siliconenrubber-water verdelingscoëfficiënten ($\log K_{ow}$, en $\log K_{pw}$), standaardafwijkingen (s) en molgewichten (M) van de doel stoffen

Parameter	$\log K_{ow}$	Altesil siliconenrubber		B0 Siliconenrubber		M
		$\log K_{pw}$	s	$\log K_{pw}$	s	
HCBD	3.72	4.91				261
HCB	5.50	5.05	0.02	4.90	0.02	285
PCB18	5.24	5.23	0.03	4.99	0.03	258
PCB28	5.67	5.53	0.02	5.23	0.03	258
PCB31	5.67	5.49	0.02	5.20	0.03	258
PCB44	5.75	5.82	0.03	5.53	0.03	292
PCB49	5.85	5.88	0.03	5.60	0.03	292
PCB52	5.84	5.80	0.03	5.54	0.03	292
PCB101	6.38	6.28	0.03	6.01	0.04	327
PCB105	6.65	6.42	0.03	6.06	0.05	327
PCB118	6.74	6.42	0.03	6.08	0.04	327
PCB138	6.83	6.77	0.03	6.45	0.04	361
PCB153	6.92	6.72	0.03	6.44	0.04	361
PCB170	7.27	7.10	0.06	6.79	0.05	396
PCB180	7.36	6.99	0.06	6.70	0.06	396
PCB187	7.17	6.87	0.06	6.64	0.04	396
Ant	4.54	4.21	0.01	3.92	0.02	178
Fen	4.57	4.11	0.01	3.84	0.02	178
Flu	5.22	4.62	0.02	4.30	0.02	202
Pyr	5.18	4.68	0.02	4.38	0.03	202
Chr	5.86	5.25	0.02	4.81	0.02	228
BaA	5.91	5.32	0.03	4.85	0.02	228
BeP	6.05	5.63	0.04	5.19	0.04	252
BaP	6.04	5.69	0.02	5.22	0.02	252
BbF	5.90	5.74	0.04	5.26	0.04	252
BkF	5.90	5.74	0.04	5.26	0.04	252
BBF&BKF	5.90	5.74	0.02	5.26	0.02	252
BghiPe	6.50	6.02	0.05	5.60	0.03	276
DBahAnt	6.75	6.24	0.05	5.69	0.03	278
InP	6.50	6.06	0.08	5.58	0.04	276
PBDE28	5.94	5.74	0.25			388
PBDE47	6.81	6.20	0.25			466
PBDE49		6.20	0.25			466
PBDE66		7.00	0.25			466
PBDE75		7.00	0.25			466
PBDE77		7.00	0.25			466
PBDE85	7.37	7.66	0.25			544
PBDE99	7.32	6.64	0.25			544
PBDE100	7.24	7.13	0.25			544
PBDE138		8.23	0.25			622
PBDE153	7.90	7.84	0.25			622
PBDE154	7.82	7.75	0.25			622
PBDE183	8.27	8.23	0.25			700
PBDE185		8.23	0.25			700
PBDE209		9.00	0.25			1092

C.3 Parameters uit sampling rate berekening voor alle bemonsteringsrondes en locaties

Eerste twee cijfers van rondencode is het jaartal en de laatste twee de centrale bemonsteringsmaand; Sheetmassa (m); Blootstellingstijd (t); Flowfactor (FA); standaardafwijking (s) van FA (sFA); sampling rate berekend bij M=300 (R_s300); s van sampling rate (sR_s); Bemonsterd volume voor M=300 (SampVol).

Ronde	Loc.nr.	omschrijving	m (g)	t (d)	FA	sFA	Rs300	sRs	SampVol
0411	1	Waddenzee midden	13.5	42	302	20	20.7	1.4	869
0411	2	Waddenzee west	13.2	42	471	33	32.2	2.2	1354
0411	3	Monding Haringvliet	13.6	59	227	13	15.6	0.9	919
0411	4	Vlissingen	13.4	40	409	24	28	1.7	1120
0411	5	Hansweert	13.7	41	602	39	41.2	2.7	1690
0411	6	Grevelingen meer	13.5	41	124	6	8.5	0.4	347
0411	7	Ooster Schelde	13.5	43	277	17	19	1.2	817
0411	8	Ooster Schelde	13.6	44	239	12	16.4	0.8	721
0502	1	Waddenzee midden	13.8	42	187	13	12.8	0.9	539
0502	2	Waddenzee west	13.5	42	216	15	14.8	1	621
0502	3	Monding Haringvliet	13.5	50	238	17	16.3	1.1	816
0502	4	Vlissingen	13.4	44	238	18	16.3	1.2	718
0502	5	Hansweert	13.6	42	309	30	21.1	2	888
0502	6	Grevelingen meer	13.3	43	87	5	6	0.3	256
0502	7	Ooster Schelde	13.4	42	180	12	12.3	0.8	517
0502	8	Ooster Schelde	13.4	42	170	11	11.7	0.8	490
0511	1	Waddenzee midden	13.8	42	337	17	23.1	1.2	969
0511	2	Waddenzee west	13.6	42	405	21	27.7	1.5	1165
0511	3	Monding Haringvliet	13.7	40	260	9	17.8	0.6	711
0511	4	Vlissingen	13.9	43	424	26	29	1.8	1249
0511	5	Hansweert	13.8	40	514	44	35.2	3	1410
0511	6	Grevelingen meer	13.6	40	63	2	4.3	0.2	173
0511	7	Ooster Schelde	11.5	40	302	19	20.7	1.3	827
0511	8	Ooster Schelde	13.3	39	272	15	18.6	1	725
0602	1	Waddenzee midden	13.1	42	105	5	7.2	0.3	302
0602	2	Waddenzee west	12.9	42	110	5	7.5	0.4	317
0602	3	Monding Haringvliet	13	42	105	5	7.2	0.3	303
0602	4	Vlissingen	13.2	39	132	9	9	0.6	353
0602	5	Hansweert	13.1	40	181	16	12.4	1.1	495
0602	6	Grevelingen meer	12.8	44	66	8	4.5	0.5	200
0602	7	Ooster Schelde	12.9	46	98	5	6.7	0.3	309
0602	8	Ooster Schelde	12.8	46	85	5	5.8	0.4	268
0611	1	Waddenzee midden	13	42	287	15	19.6	1.1	825
0611	2	Waddenzee west	13.1	42	303	24	20.8	1.6	873
0611	3	Monding Haringvliet	12.9	55	226	16	15.5	1.1	852
0611	4	Vlissingen	13	50	362	23	24.8	1.6	1242
0611	5	Hansweert	13.1	49	454	22	31.1	1.5	1524
0611	6	Grevelingen meer	13.1	41	89	12	6.1	0.8	250
0611	7	Ooster Schelde	13.2	44	239	22	16.4	1.5	720
0611	8	Ooster Schelde	13.2	43	192	9	13.1	0.6	565
0702	1	Waddenzee midden	26.1	42	298	12	20.4	0.8	858
0702	2	Waddenzee west	25	42	352	15	24.1	1	1012
0702	3	Monding Haringvliet	26.6	56	591	38	40.5	2.6	2266
0702	4	Vlissingen	26.5	43	441	27	30.2	1.9	1299
0702	5	Hansweert	26.2	43	604	46	41.4	3.1	1778
0702	6	Grevelingen meer	26.9	41	104	5	7.1	0.4	291
0702	7	Ooster Schelde	26.5	41	274	11	18.7	0.8	769

Ronde	Loc.nr.	omschrijving	m (g)	t (d)	FA	sFA	Rs300	sRs	SampVol
0702	8	Ooster Schelde	26.1	40	231	9	15.8	0.6	634
0711	1	Waddenzee midden	19.5	42	328	16	22.4	1.1	943
0711	2	Waddenzee west	20.6	42	420	24	28.8	1.7	1209
0711	3	Monding Haringvliet	20.9	43	334	18	22.9	1.2	983
0711	4	Vlissingen	20.6	41	522	27	35.8	1.8	1466
0711	5	Hansweert	20.2	41	610	42	41.8	2.9	1715
0711	6	Grevelingen meer	20.1	39	105	10	7.2	0.7	281
0711	7	Ooster Schelde	20.6	41	348	21	23.8	1.4	976
0711	8	Ooster Schelde	20.6	40	299	19	20.5	1.3	819
0802	1	Waddenzee midden	21.1	42	273	10	18.7	0.7	786
0802	2	Waddenzee west	21.1	42	265	13	18.2	0.9	764
0802	3	Monding Haringvliet	20.4	42	318	15	21.8	1	915
0802	4	Vlissingen	21.1	37	315	12	21.6	0.8	799
0802	5	Hansweert	21	41	449	24	30.7	1.7	1260
0802	6	Grevelingen meer	21.1	42	65	5	4.5	0.3	188
0802	7	Ooster Schelde	19.5	43	195	9	13.3	0.6	573
0802	8	Ooster Schelde	20.7	41	173	9	11.9	0.6	487
0811	1	Waddenzee midden	20.7	42	386	14	26.5	1	1112
0811	2	Waddenzee west	20.7	42	381	25	26.1	1.7	1097
0811	3	Monding Haringvliet	21	42	274	18	18.8	1.2	789
0811	4	Vlissingen	20.6	43	418	29	28.6	2	1231
0811	5	Hansweert	20.3	41	529	43	36.2	3	1486
0811	6	Grevelingen meer	21	41	102	14	7	1	287
0811	7	Ooster Schelde	20.6	42	354	19	24.2	1.3	1018
0811	8	Ooster Schelde	20.2	42	267	16	18.3	1.1	767
0902	1	Waddenzee midden	20.8	43	183	7	12.5	0.5	539
0902	2	Waddenzee west	20	42	198	10	13.6	0.7	571
0902	3	Monding Haringvliet	20.9	45	178	12	12.2	0.8	550
0902	4	Vlissingen	20.6	43	283	11	19.4	0.7	835
0902	5	Hansweert	20.2	41	281	14	19.2	0.9	788
0902	6	Grevelingen meer	20.8	42	52	2	3.6	0.1	150
0902	7	Ooster Schelde	20.5	43	144	5	9.9	0.3	426
0902	8	Ooster Schelde	20.6	43	113	5	7.7	0.3	332
0902	10	Eems Dollard	20.6	50	338	19	23.2	1.3	1159
0902	11	IJmuiden	20.4	53	124	6	8.5	0.4	451
0902	12	Lobith	20.6	48	272	15	18.6	1	894
0902	13	Keizersveer	20.1	55	399	35	27.3	2.4	1503
0902	14	Eijsden	20.4	51	873	60	59.8	4.1	3051
0911	1	Waddenzee midden	20.7	42	300	14	20.5	1	863
0911	2	Waddenzee west	20	44	341	17	23.4	1.1	1028
0911	3	Monding Haringvliet	20.8	50	294	14	20.1	1	1007
0911	4	Vlissingen	20.4	42	479	24	32.8	1.7	1379
0911	5	Hansweert	20.7	42	559	31	38.3	2.1	1608
0911	6	Grevelingen meer	21	41	104	4	7.1	0.3	293
0911	7	Ooster Schelde	21.1	44	320	16	21.9	1.1	964
0911	8	Ooster Schelde	20.8	44	221	10	15.1	0.7	665
0911	10	Eems Dollard	20.6	42	212	8	14.5	0.5	610
0911	11	IJmuiden	21.4	83	71	2	4.9	0.2	406
0911	12	Lobith	21	42	334	17	22.9	1.1	961
0911	13	Keizersveer	21.3	63	167	7	11.4	0.5	719
0911	14	Eijsden	20.4	42	112	7	7.7	0.5	323

C.4 Sampling rates genormaliseerd naar samplers van 20g

Sampling rates uitgedrukt in $L\ d^{-1}$ voor een moleculemassa van $300\ g\ mol^{-1}$. Sampling rates zijn omgerekend naar een sampler gewicht van 20g. De tweede rij in de tabel geeft het locatie nummer weer.

ABM locaties

	Waddenzee midden	Waddenzee west	Monding Haringvliet	Vlissingen	Hansweert	Grevelingen meer	Ooster Schelde west	Ooster Schelde oost
Ronde	1	2	3	4	5	6	7	8
0411	30.7	49	23.0	41.8	60.9	12.7	28.2	24.8
0502	19.3	23	24.6	24.9	31.4	9.2	18.2	18.8
0511	33.4	40.8	26	41.9	51	6.4	36.3	28.1
0602	11	11.7	11.1	13.7	19	7.1	10.4	9.1
0611	30.4	31.8	24.1	38.1	47.6	9.3	24.7	20
0702	15.7	19.3	30.4	22.8	31.6	5.3	14.1	12.1
0711	23	28	21.9	34.6	41.4	7.2	23.1	19.9
0802	17.8	17.2	21.3	20.5	29.3	4.2	13.7	11.5
0811	25.6	25.2	17.9	27.8	35.7	6.7	23.5	18
0902	12.1	13.6	11.7	18.8	19.1	3.4	9.6	7.5
0911	19.9	23.3	19.4	32.2	37.1	6.8	20.8	14.5

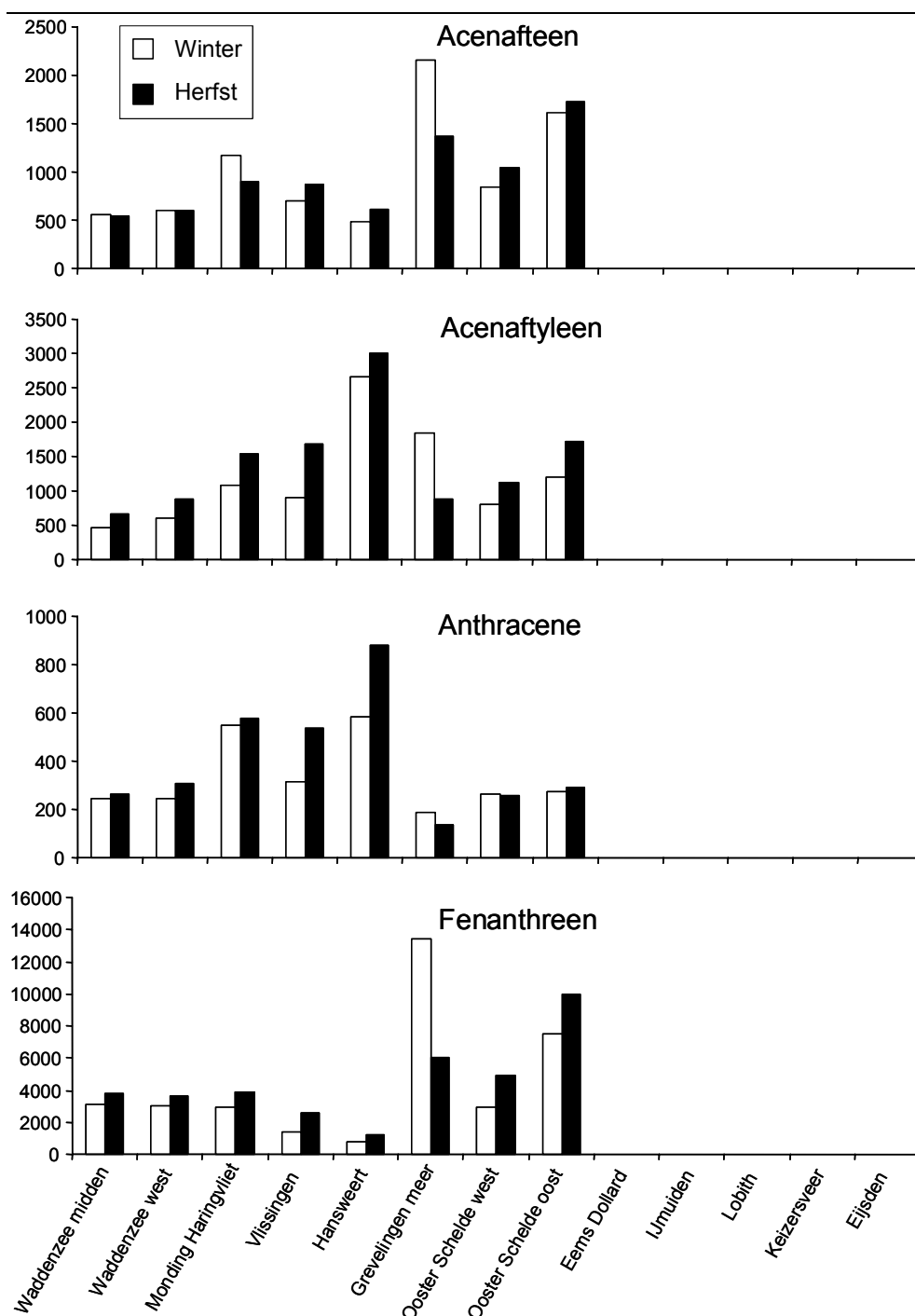
Zoete water locaties tbv vergelijking met zwevend stof

	Eems Dollard	IJmuiden	Lobith	Keizersveer	Eijsden
Ronde	10	11	12	13	14
0902	22.5	8.3	18.1	27.3	58.8
0911	14.1	4.6	21.8	10.7	7.5

D Ruimtelijke en temporele trends in vrij opgeloste concentraties

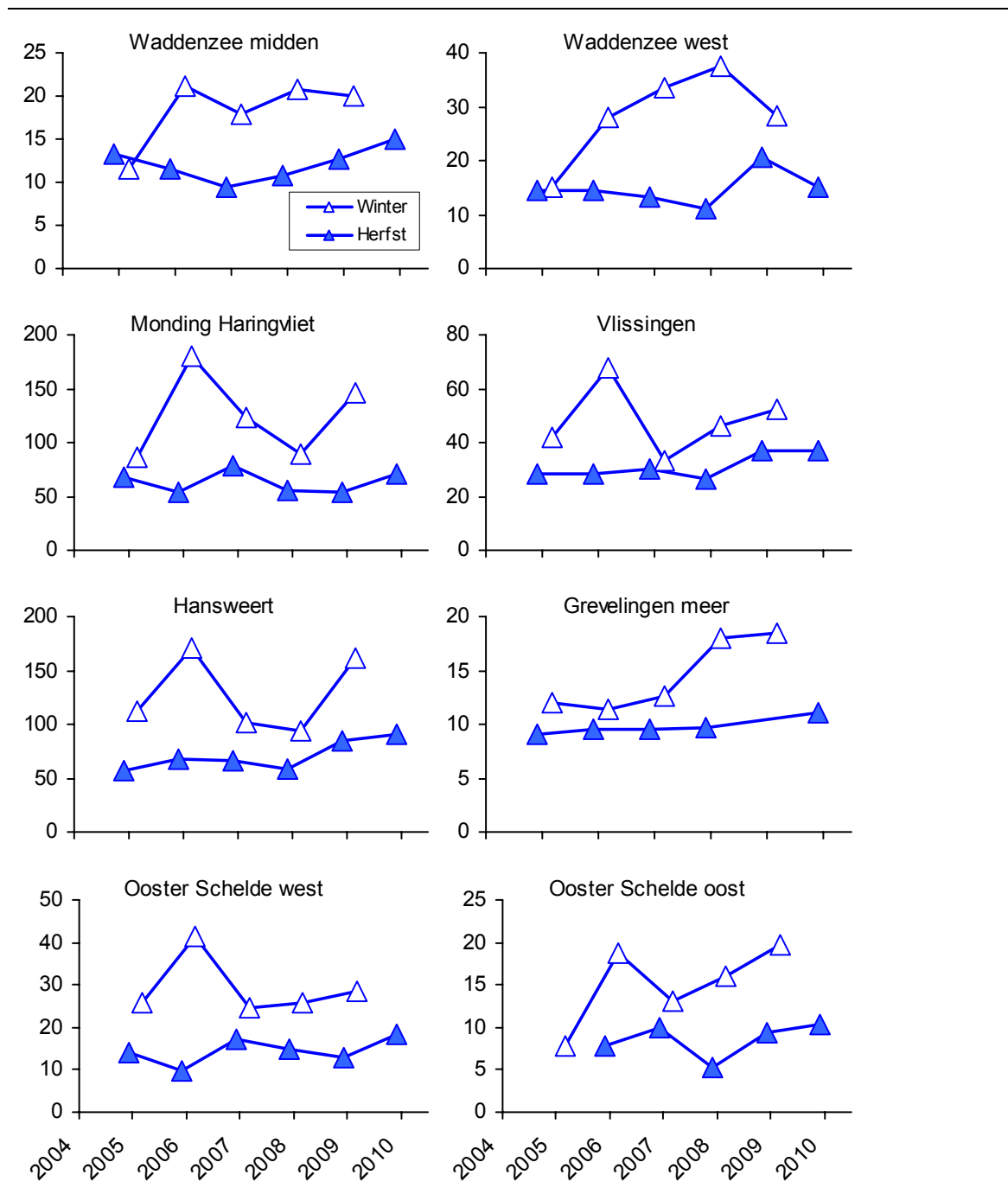
D.1 Concentratie profielen op de ABM lokaties voor lichtere PAKs

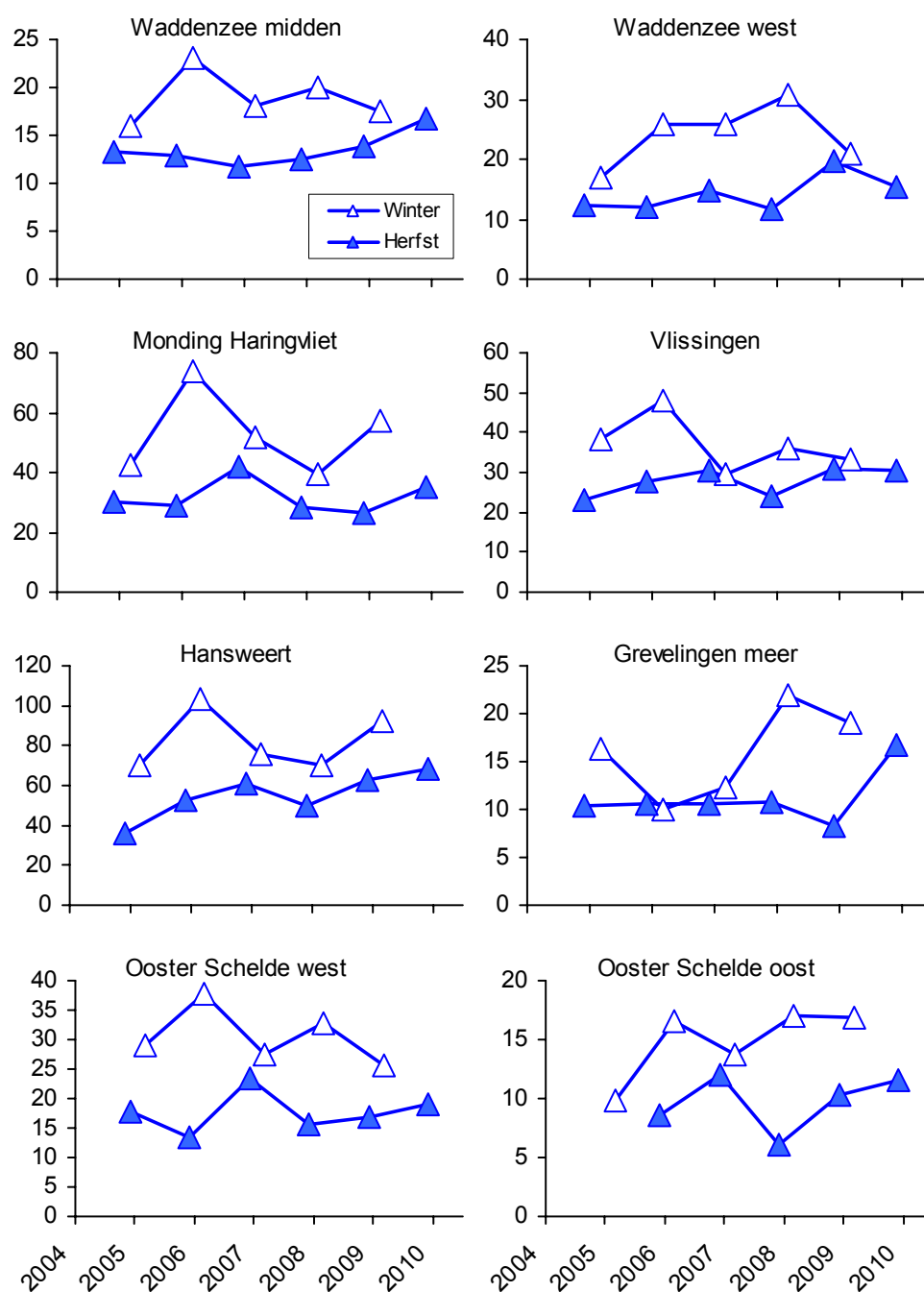
Vergelijking van gemiddelde concentraties in de waterfase voor lichtere PAKs (pg L^{-1}) op zoute ABM lokaties. Resultaten uitgesplitst voor herfst en winter.



D.2 Temporele variatie voor PCB 52 voor de winter en herfst bemonsteringen.

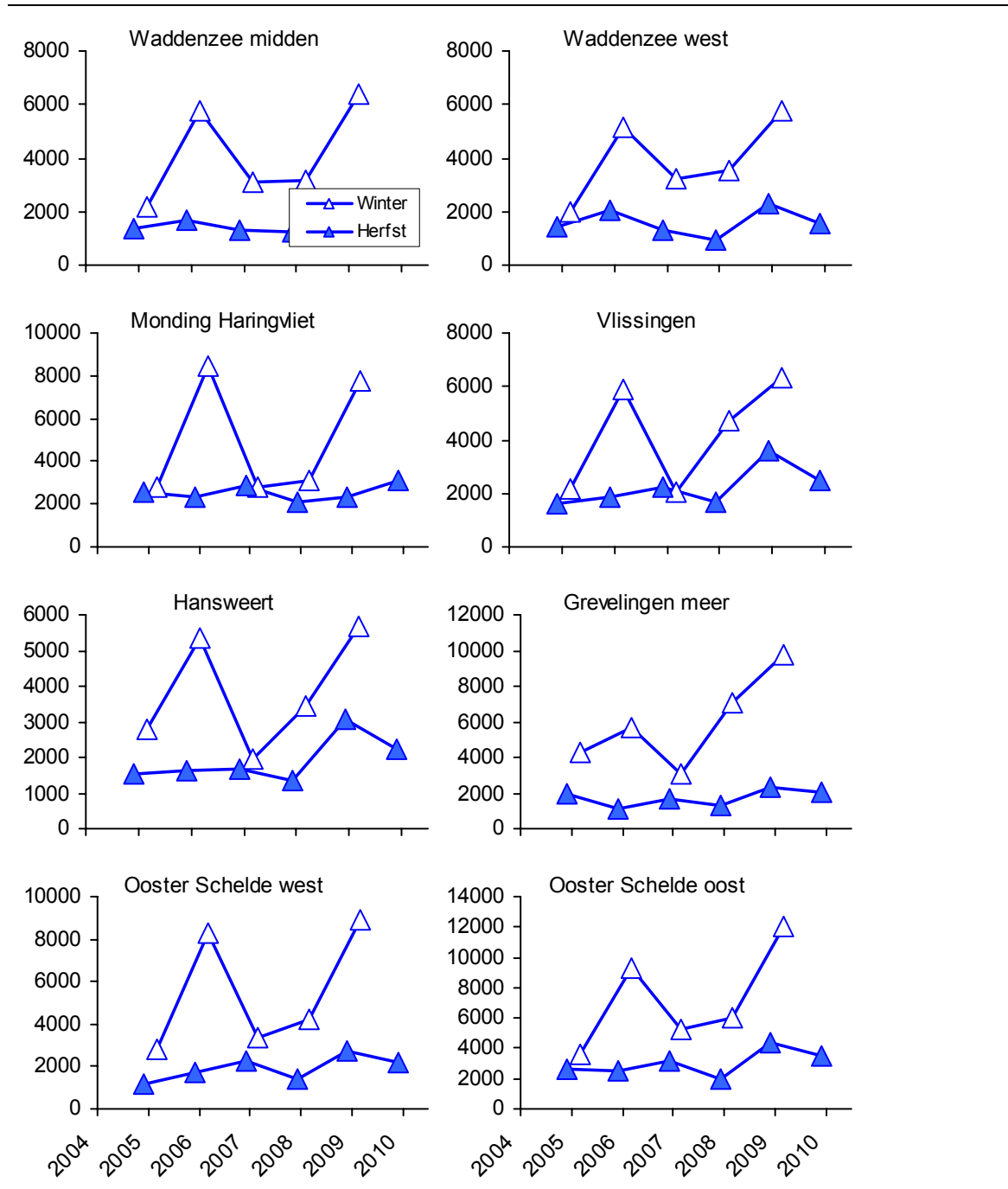
Berekende vrij opgeloste concentraties in pg L^{-1} .

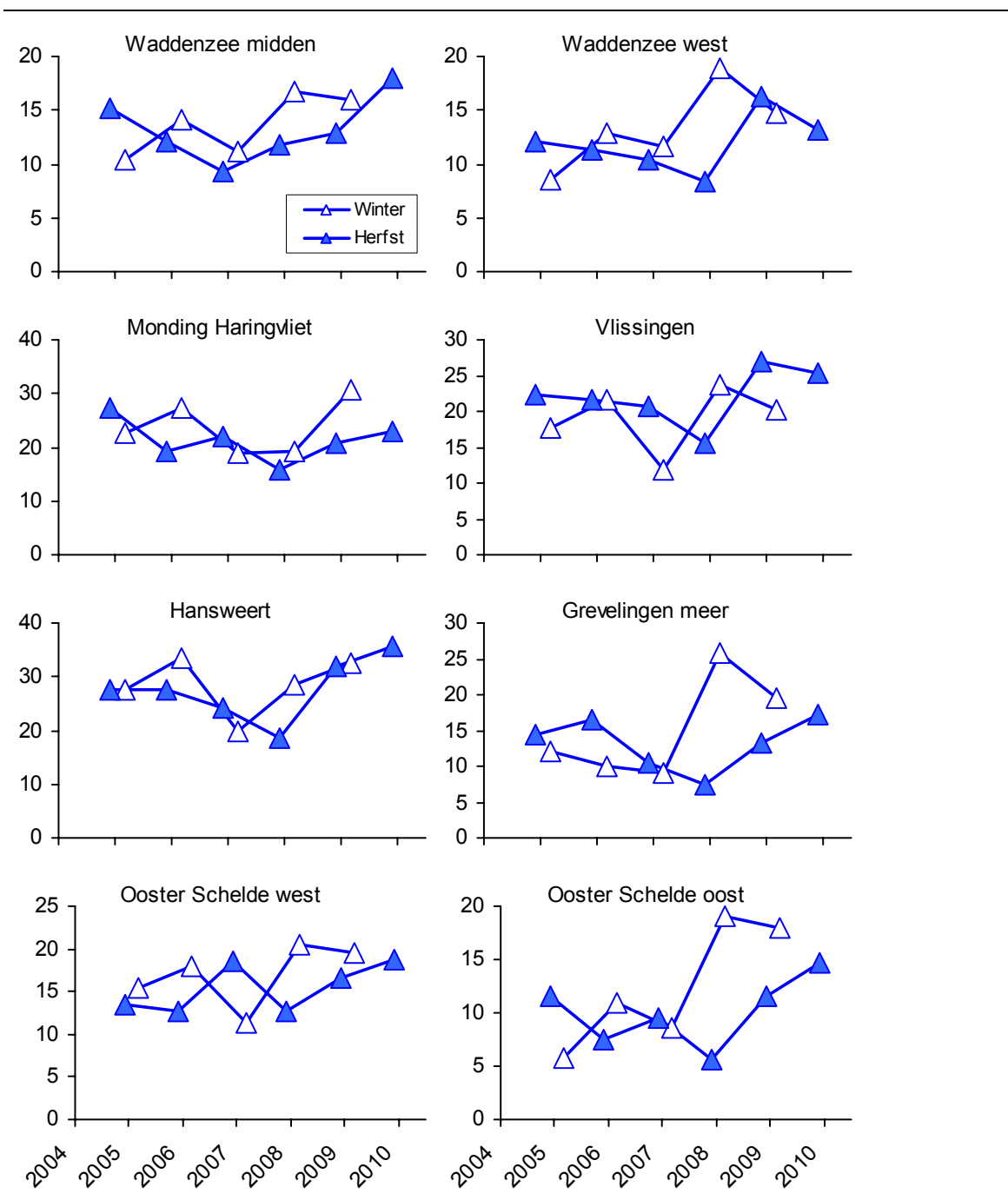


D.3 Temporele variatie voor PCB 153 voor de winter en herfst bemonsteringen.Berekende vrij opgeloste concentraties in pg L^{-1} .

D.4 Temporele variatie voor fluorantheen voor de winter en herfst bemonsteringen

Berekende vrij opgeloste concentraties in pg L^{-1} .



D.5 Temporele variatie voor benz(ghi)peryleen voor de winter en herfst bemonsteringenBerekende vrij opgeloste concentraties in pg L^{-1} .

E Biotische- en abiotische-factoren

E.1 De biotische factoren

Bij de interpretatie zijn ook de biotische factoren van belang zoals sterfte, de groei van de mossel, toename van het vetgehalte, maar ook het startgewicht van de mossel kan een rol spelen. De observaties hiermee verbonden zijn in deze bijlage samengevat.

Sterfte	Percentage mosselen welke na blootstelling was overleden
Natgewicht per mossel	Massa van totaal aantal mosselen gedeeld door het aantal.
Asvrijdrooggewicht	Gloeiverlies per mossel; staat gelijk aan de organische massa van de mossel
Groefactor	Asvrijdrooggewicht van de mossel na blootstelling gedeeld door dat voor blootstelling.
Vet gehalte	Hier is het extraheerbaar vetgehalte toegepast. De extractie methode is gelijk aan die voor de contaminerende stoffen
Toename factor van vetgehalte	Factor die de verhouding weergeeft van het gehalte na blootstelling en het gehalte voor blootstelling
Toename factor vetmassa per mossel	Het vetgehalte kan toenemen en tegelijk kan de mossel groeien waardoor factor waarmee de massa vet toeneemt nog groter is

Sterfte

De sterfte was gering. Bij een enkele bemonstering worden wel eens lege schelpen aangetroffen op wisselende locaties. Gemiddeld trad minder dan 4% sterfte op.

Natgewicht en asvrijdrooggewicht.

Bij het uithangen hadden de mosselen gemiddeld een natgewicht van 2.8 g met een uitschieter naar beneden van 1.8 g voor winter 2008. Omdat deze mosselen ook nog eens een hoger vochtgehalte hadden waren ze op basis van het asvrijdrooggewicht (organische massa) zelfs maar half zo zwaar (0.19 g) als gemiddeld (0.39 g) en bijna 3 maal lichter dan de daaropvolgende bemonstering in najaar 2008.

Groefactor

Over alle blootstellingen groeiden de mosselen gemiddeld met een factor 1.18. De extreem lichte mosselen in winter 2008 hadden ook de laagste groefactor, van gemiddeld 1.03 met Hansweert als laagste (0.77) en Grevelingenmeer als hoogste (1.56). Opmerkelijk is dat ondanks het warmere water in de herfst periode, 13 versus 5°C in de winter, in de herfst de gemiddelde groefactor lager was (1.15) ten opzichte van de winter (1.23). Mogelijk ervaren de mosselen de winterperiode toch een beetje als voorjaar. Overigens was voor Waddenzee Midden en Monding Haringvliet de groefactor in de herfst hoger als in de winter. Verder groeiden de mosselen niet altijd maar vermagerden soms ook. Op Hansweert was de gemiddelde groefactor het laagst (0.95) gevolgd door Vlissingen (1.00). In het Grevelingenmeer wast de gemiddelde groefactor verreweg het hoogst, gevolgd door Monding Haringvliet en Waddenzee Midden. Grevelingenmeer en Monding Haringvliet zijn de enige locaties waar altijd groei optrad. Opvallend is dat op de locaties in de Ooster Schelde, een gebied dat als een goed ecosysteem bekend staat, slechts gemiddelde groei optrad.

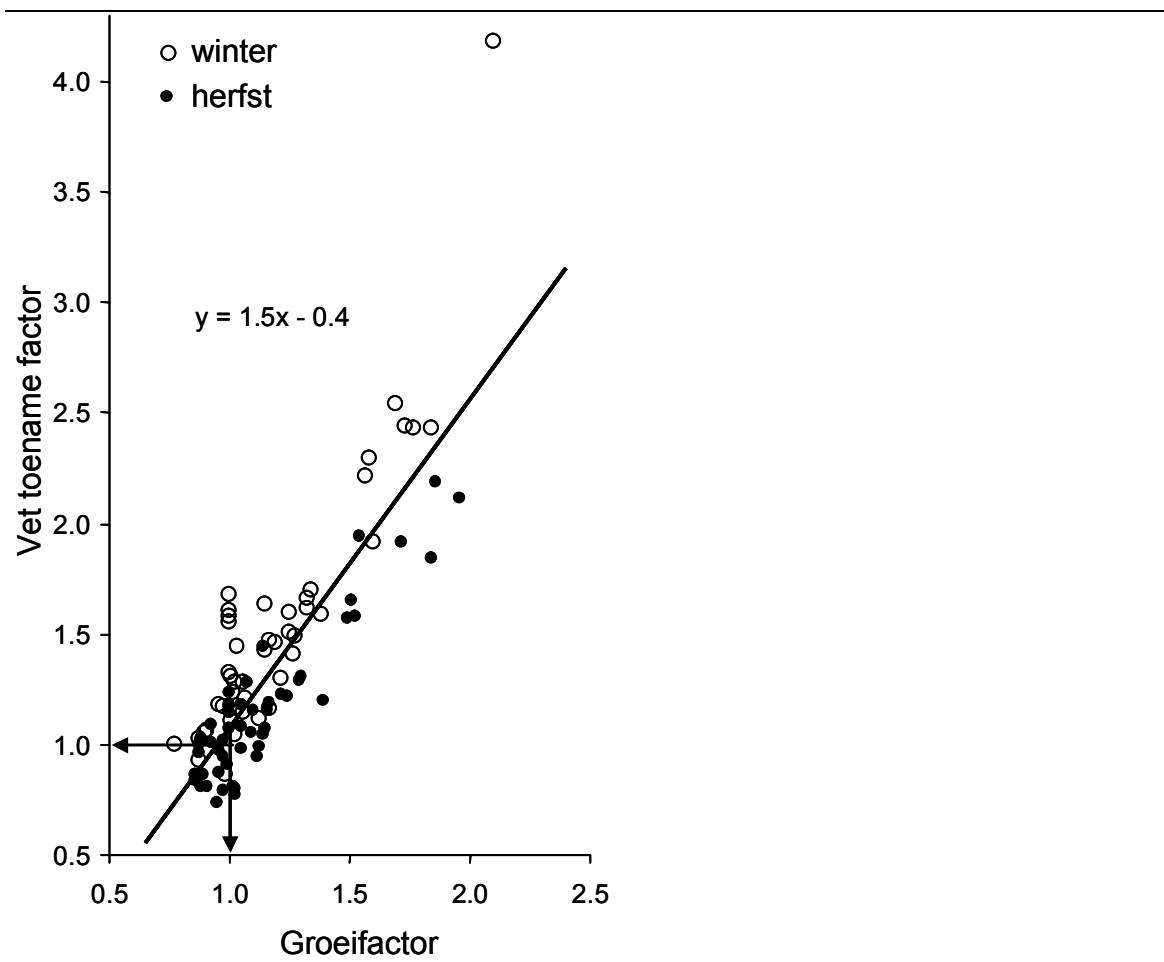
Vet gehalte en vet toename

Naast groei kan ook het vetgehalte wijzigen. Deze namen in de winter altijd toe (gemiddeld factor 1.23) en bleven in de herfst veelal gelijk. Echter een gelijk blijvend vetgehalte betekend in een situatie van groei dat de massa vet per mossel wel toeneemt. Deze toename van de massa vet is in Bijlage E.8 te vinden. De Figuur E.2 laat zien hoe de toename van de vetmassa zich verhoudt tot de groeifactor. De vet toename factor is 1.5 maal groter dan de groeifactor. Een factor twee groei betekent een factor drie vet toename. Duidelijk is te zien dat vet toename hoger is in de winter vergeleken met de herfst. Het gebied binnen de pijltjes geeft de gevallen aan waarbij gewichts- en vet- afname optrad.

Conclusie

In de herfst is de groei het laagst wat betekend dat groeiverdunning in die periode minder waarschijnlijk is dan in de winter. Aan de ander kant heeft een actieve mossel die groeit ook een goed contact met het milieu waarin hij leeft en kan dus mogelijk dus beter/sneller stoffen opnemen. Bij de vergelijking van de gehalten in mosselen en die in de waterfase moet de invloed van de groeifactor en de vettoename op de resultaten worden onderzocht.

E.2 Relatie tussen groeifactor en vettoename



E.3 Natgewicht per mossel.

	Waddenzee midden	Waddenzee west	Monding Haringvliet	Vlissingen	Hansweert	Grevelingen meer	Ooster Schelde west	Ooster Schelde oost	Uitgangs mosselen
Ronde	1	2	3	4	5	6	7	8	
411	2.73	2.70	3.19	2.41	2.54	3.52	2.53	2.66	2.65
502	2.91	2.86	3.09	2.91	2.99	3.54	3.06	3.65	2.44
511	2.65	2.77	2.77	2.38	2.36	2.97	2.56	2.48	2.31
602	2.60	2.71	3.14	2.91	2.91	3.57	3.15	3.75	2.49
611	2.88	2.31	2.70	2.05	2.11	2.83	2.24	2.01	2.20
702	2.84	2.50	2.29	2.18	2.39	3.52	2.39	2.26	2.17
711	3.30	2.34	2.99	2.02	2.13	2.17	2.12	2.22	2.11
802	1.65	1.73	1.97	1.68	1.69	2.43	1.83	1.78	1.84
811	3.86	3.27	4.67	2.94	2.60	3.66	2.86	2.86	2.68
902	2.97	2.76	4.10	3.43	3.02	4.10	3.44	4.02	2.94
911	3.35	3.72	3.78	3.59	3.41	4.85	3.67	3.73	3.28

E.4 Asvrij drooggewicht (organische massa) per mossel.

	Waddenzee midden	Waddenzee west	Monding Haringvliet	Vlissingen	Hansweert	Grevelingen meer	Ooster Schelde west	Ooster Schelde oost	Uitgangs mosselen
Ronde	1	2	3	4	5	6	7	8	0
411	0.38	0.37	0.41	0.31	0.32	0.55	0.33	0.35	0.36
502	0.34	0.34	0.36	0.31	0.34	0.43	0.33	0.47	0.27
511	0.36	0.37	0.34	0.28	0.27	0.44	0.33	0.29	0.29
602	0.34	0.37	0.43	0.39	0.37	0.64	0.48	0.61	0.35
611	0.42	0.32	0.40	0.29	0.28	0.60	0.34	0.28	0.32
702	0.34	0.30	0.25	0.25	0.26	0.53	0.26	0.26	0.25
711	0.50	0.27	0.41	0.24	0.23	0.32	0.25	0.26	0.27
802	0.16	0.18	0.21	0.16	0.14	0.28	0.19	0.17	0.18
811	0.62	0.51	0.88	0.46	0.38	0.68	0.46	0.46	0.45
902	0.40	0.34	0.52	0.45	0.36	0.66	0.46	0.62	0.39
911	0.48	0.53	0.50	0.50	0.44	0.79	0.52	0.51	0.46

E.5 Groeifactoren

Berekend door asvrijdrooggewicht na blootstelling te delen door het asvrijdrooggewicht voor blootstelling.

	Waddenzee midden	Waddenzee west	Monding Haringvliet	Vlissingen	Hansweert	Grevelingen meer	Ooster Schelde west	Ooster Schelde oost	Gemiddelde alle locaties
Ronde	1	2	3	4	5	6	7	8	
411	1.08	1.05	1.14	0.87	0.88	1.54	0.92	0.97	1.06
502	1.27	1.28	1.33	1.16	1.25	1.60	1.21	1.74	1.35
511	1.24	1.29	1.17	0.96	0.92	1.51	1.16	0.99	1.15
602	0.98	1.06	1.25	1.13	1.07	1.84	1.38	1.76	1.31
611	1.30	0.98	1.22	0.89	0.88	1.86	1.05	0.87	1.13
702	1.34	1.19	1.01	0.98	1.04	2.10	1.03	1.03	1.21
711	1.84	0.97	1.50	0.88	0.85	1.16	0.91	0.95	1.13
802	0.90	1.01	1.15	0.87	0.77	1.56	1.06	0.95	1.03
811	1.39	1.13	1.96	1.02	0.86	1.52	1.03	1.02	1.24
902	1.02	0.88	1.32	1.15	0.91	1.69	1.17	1.58	1.21
911	1.05	1.15	1.10	1.09	0.96	1.72	1.14	1.12	1.17
Gemiddeldes									
Herfst	1.32	1.09	1.35	0.95	0.89	1.55	1.04	0.99	1.15
Winter	1.10	1.08	1.21	1.06	1.01	1.76	1.17	1.41	1.23
Alle	1.22	1.09	1.29	1.00	0.95	1.64	1.10	1.18	1.18

E.6 Extraheerbaar vet.

Gehalte extraheerbaar vet in g/kg met gemiddeldes en standaardafwijkingen. De uitgehangen mosselen zijn niet in het gemiddeldes en standaardafwijkingen betrokken, maar zijn apart weergegeven.

	Waddenzee midden	Waddenzee west	Monding Haringvliet	Vlissingen	Hansweert	Grevelingen meer	Ooster Schelde west	Ooster Schelde oost	Gemiddelde alle locaties	Standaard deviatie	Uitgangs mosselen
Ronde	1	2	3	4	5	6	7	8	Avg	s	0
411	71	67	75	68	69	75	65	63	69	4	60
502	85	90	96	77	93	92	82	108	91	9	77
511	70	71	72	65	84	78	72	65	72	6	71
602	59	72	85	66	75	88	76	92	77	10	67
611	82	79	82	79	89	96	84	80	84	6	82
702	71	69	62	68	78	112	57	70	73	16	56
711	77	63	81	70	75	76	68	60	71	7	77
802	66	73	80	60	72	80	68	69	71	6	56
811	75	76	94	66	87	90	68	70	78	10	87
902	94	91	95	97	91	117	98	113	99	9	78
911	71	71	79	73	77	84	69	64	74	6	76
Gemiddeldes											
Herfst	74	71	81	70	81	83	71	67	75		75
Winter	75	79	84	73	82	98	76	90	82		67
Alle	75	75	82	72	81	90	73	78	78		71
Standaardafwijkingen											
Herfst	5	6	7	5	8	8	7	7	8		9
Winter	14	11	14	14	9	16	15	21	15		11
Alle	10	9	10	10	8	14	11	19	13		14

E.7 Toename vetgehalte:

Hiervoor is het vetgehalte na blootstelling gedeeld door het vetgehalte van de uitgangsmosselen (hier is extraheerbaar vet gebruikt).

	Waddenzee midden	Waddenzee west	Monding Haringvliet	Vlissingen	Hansweert	Grevelingen meer	Ooster Schelde west	Ooster Schelde oost	Gemiddelde alle locaties
Ronde	1	2	3	4	5	6	7	8	
411	1.19	1.13	1.26	1.14	1.16	1.26	1.09	1.05	1.16
502	1.11	1.16	1.25	1.00	1.20	1.20	1.07	1.41	1.17
511	0.98	1.00	1.02	0.91	1.19	1.10	1.00	0.92	1.01
602	0.88	1.08	1.27	0.99	1.13	1.32	1.15	1.38	1.15
611	1.00	0.97	1.00	0.97	1.09	1.18	1.03	0.98	1.03
702	1.26	1.23	1.10	1.20	1.39	1.99	1.02	1.25	1.31
711	1.00	0.82	1.05	0.91	0.98	0.99	0.88	0.78	0.93
802	1.17	1.30	1.42	1.07	1.29	1.42	1.21	1.24	1.26
811	0.86	0.88	1.08	0.76	1.00	1.03	0.78	0.80	0.90
902	1.21	1.17	1.22	1.24	1.17	1.50	1.26	1.45	1.28
911	0.93	0.93	1.04	0.96	1.02	1.11	0.91	0.85	0.97
Gemiddeldes									
Herfst	0.99	0.95	1.08	0.94	1.07	1.11	0.95	0.89	1.00
Winter	1.13	1.19	1.25	1.10	1.24	1.49	1.14	1.34	1.23
Alle	1.06	1.06	1.16	1.01	1.15	1.28	1.04	1.10	1.11

E.8 Toename van de massa vet per mossel:

Dit is berekend door de hoeveelheid vet na blootstelling te delen door de hoeveelheid vet van de uitgangsmosselen (hier is extraheerbaar vet gebruikt).

	Waddenzee midden	Waddenzee west	Monding Haringvliet	Vlissingen	Hansweert	Grevelingen meer	Ooster Schelde west	Ooster Schelde oost	Gemiddelde alle locaties
	1	2	3	4	5	6	7	8	
411	1.28	1.18	1.44	0.99	1.02	1.94	1.00	1.02	1.24
502	1.41	1.49	1.66	1.17	1.51	1.91	1.29	2.44	1.61
511	1.22	1.29	1.19	0.87	1.09	1.65	1.16	0.91	1.17
602	0.87	1.15	1.59	1.12	1.21	2.43	1.59	2.43	1.55
611	1.30	0.94	1.22	0.86	0.96	2.18	1.08	0.85	1.18
702	1.70	1.46	1.11	1.17	1.44	4.18	1.05	1.28	1.67
711	1.84	0.79	1.57	0.80	0.84	1.15	0.80	0.73	1.07
802	1.05	1.31	1.64	0.93	1.00	2.22	1.28	1.18	1.33
811	1.20	0.99	2.11	0.78	0.86	1.58	0.80	0.81	1.14
902	1.24	1.03	1.61	1.42	1.06	2.54	1.47	2.29	1.58
911	0.98	1.07	1.15	1.05	0.97	1.91	1.04	0.94	1.14
Gemiddeldes									
Herfst	1.30	1.05	1.45	0.89	0.96	1.74	0.98	0.88	1.16
Winter	1.25	1.29	1.52	1.16	1.24	2.66	1.34	1.92	1.55
Alle	1.28	1.16	1.48	1.02	1.09	2.16	1.14	1.35	1.33

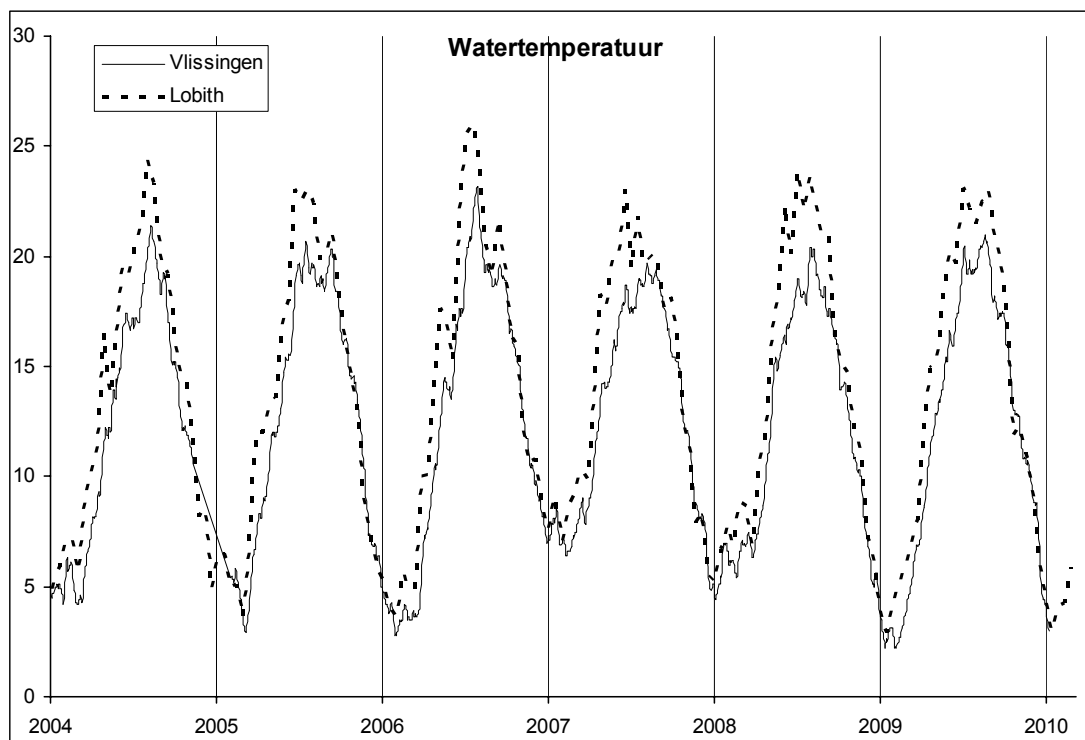
E.9 Watertemperatuur

Temperatuur registraties tijdens uithangen en ophalen. Gemiddelde van begin en eind van blootstelling

	04-11	05-2	05-11	06-2	06-11	07-2	07-11	08-2	08-11	09-2	09-11
Waddenzee midd.	12.0	3.7	13.3	1.8	12.6	6.0	11.4	5.2	11.0	3.3	12.3
Waddenzee west	12.2	3.5	12.3	2.5	13.9		10.3	4.8		4.1	13.8
Mond. Haringvliet	12.0	5.5	12.3	4.0	12.3	6.6	13.9	7.2	12.5	5.0	13.5
Vlissingen	13.0	4.3	14.2	3.0	14.5	7.5	13.0	7.0	12.0	4.5	14.0
Hansweert	13.0	4.0	14.3	3.0	14.5	7.5	12.5	8.8	12.0	4.5	14.0
Grevelingenmeer	12.3	4.3	13.3	3.5	14.0	7.5	11.5	8.5	11.0	3.5	13.5
Ooster Schelde	12.8	4.0	13.9	4.0	15.0	7.5	12.5	6.5	12.5	4.5	14.0
Ooster Schelde	12.5	4.0	13.6	4.0	15.0	7.5	12.5	7.0	12.5	4.5	14.0
Gemiddeld	12.5	4.1	13.4	3.2	14.0	7.0	12.2	6.9	11.9	4.2	13.6

E.10 Temperatuur profiel

Verloop van watertemperatuur bij Lobith en Vlissingen (Waterbase.nl)



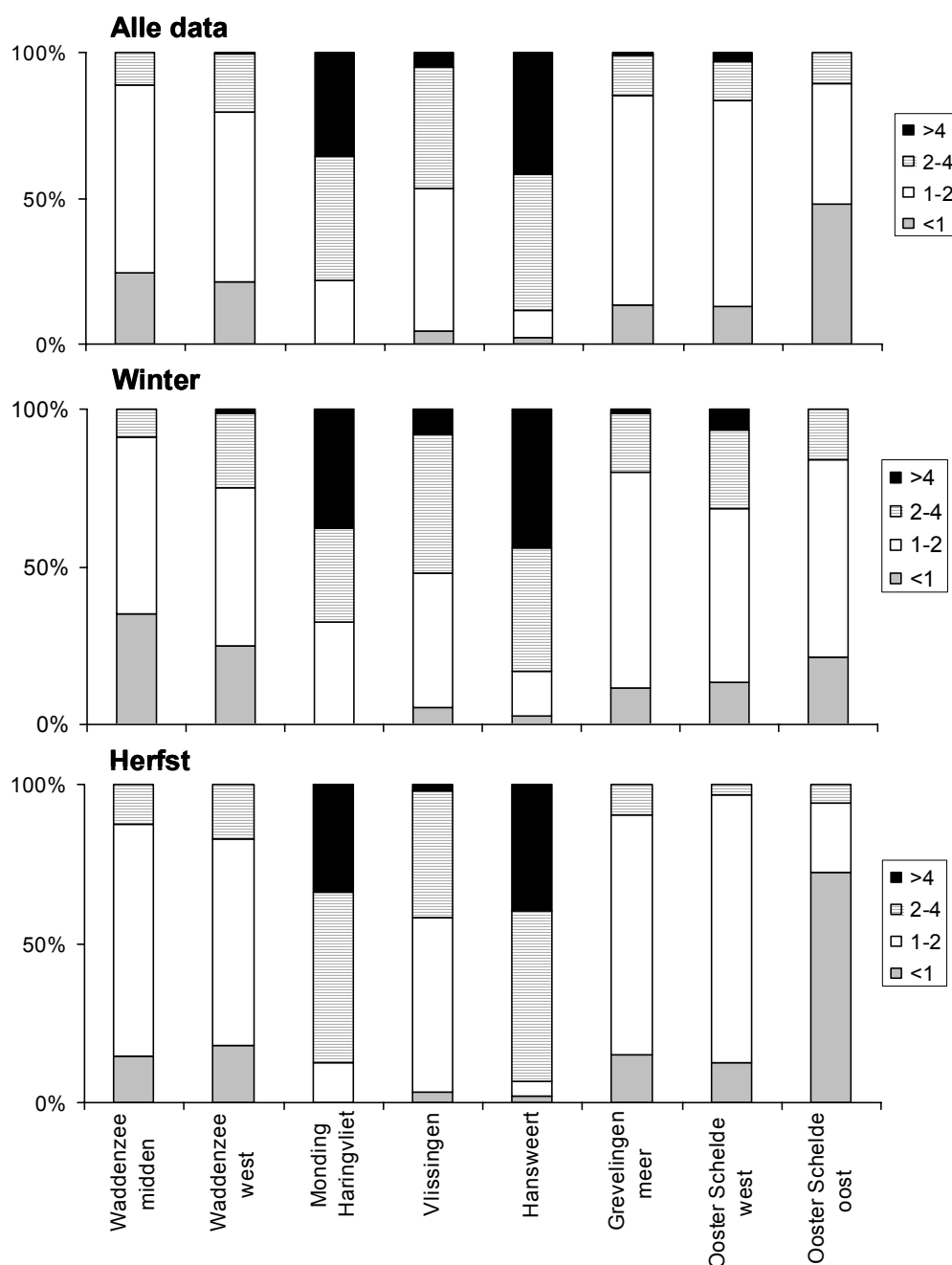
E.11 Saliniteit

	Start/eind	Waddenzee midden	Waddenzee west	Monding Haringvliet	Vlissingen	Hansweert	Grevelingen meer	Ooster Schelde west	Ooster Schelde oost
Ronde		1	2	3	4	5	6	7	8
0411	s								
	e								
0502	s								
	e								
0511	s								
	e								
0602	s								
	e								
0611	s								
	e								
0702	s								
	e								
0711	s	29.6	28.5	9.0	29.1	20.0	28.6	30.3	29.9
	e	30.4	33.0		36.2	27.5	37.4	39.1	37.7
0802	s	24.8	21.8	30.7	28.4	21.3	31.3	30.6	28.7
	e	25.0	30.1	31.5	29.2	16.3	28.2	31.6	29.3
0811	s	31.7		36.9	38.7	21.5	40.4	37.7	38.8
	e	24.8		42.1	42.9	26.1	42.6	44.4	43.1
0902	s	25.7	15.7	27.3	25.4	25.9	41.3	43.3	41.6
	e	25.5	28.0	24.1	24.7	17.7	39.2	41.5	39.7
0911	s	31.4	28.9	30.9	31.9	24.1	32.2	32.6	32.6
	e	30.3	26.6	32.8	29.8	23.9	31.1	32.1	31.3
Gemiddeldes	s	28.6	23.7	26.9	30.7	22.2	33.7	34.9	34.3
	e	27.2	29.4	32.6	32.6	20.6	33.5	37.8	36.2

F Toe of afname contaminanten in mossel

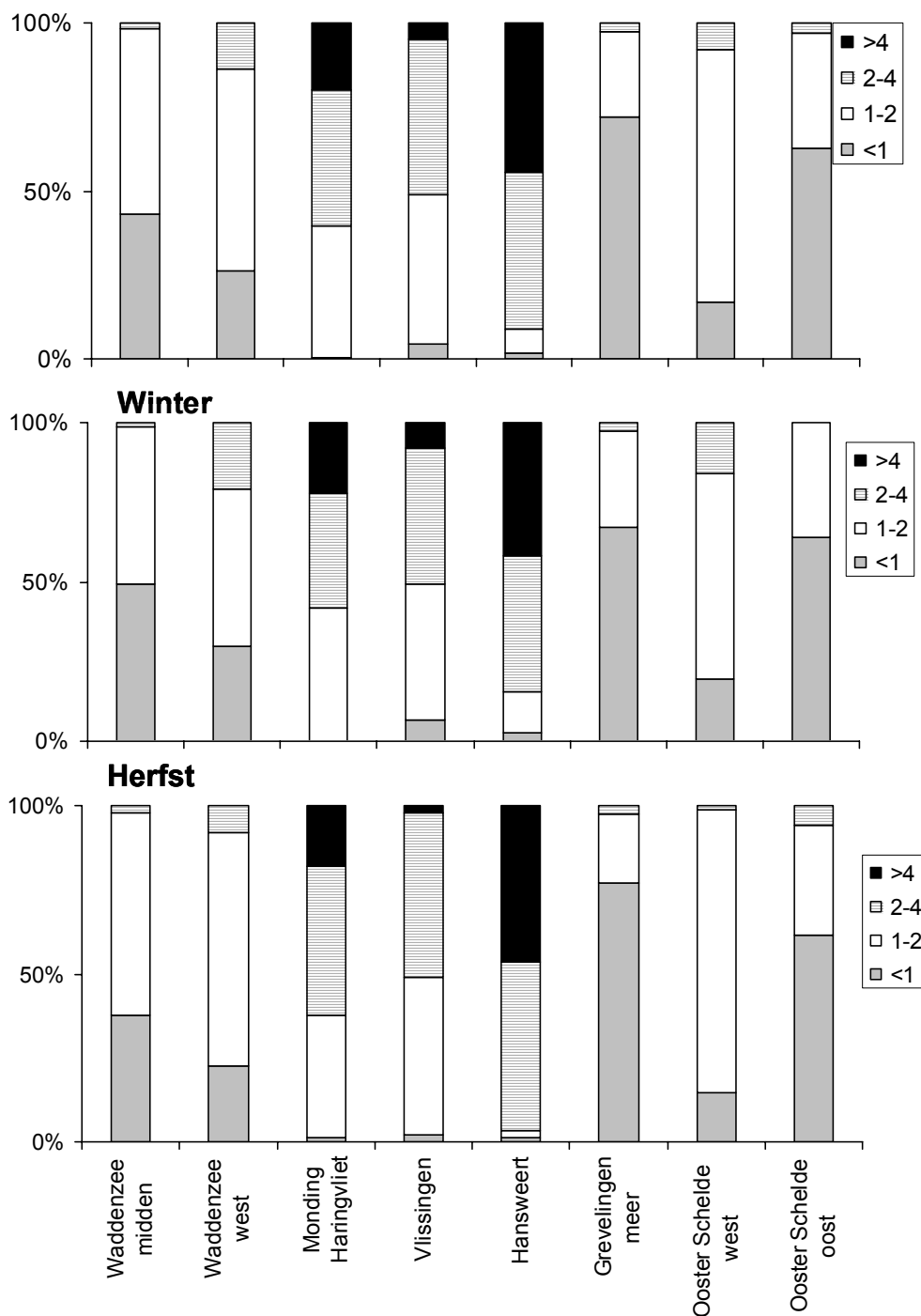
F.1 Toename van de massa contaminant in de mossel

De figuren geven de percentages af of toename van **de massa contaminant per de mossel** tijdens blootstelling op de verschillende locaties en seizoenen. Grijs is afname en verder is wit, gestreept en zwart, respectievelijk een toename met een factor 1-2, 2-4 of >4



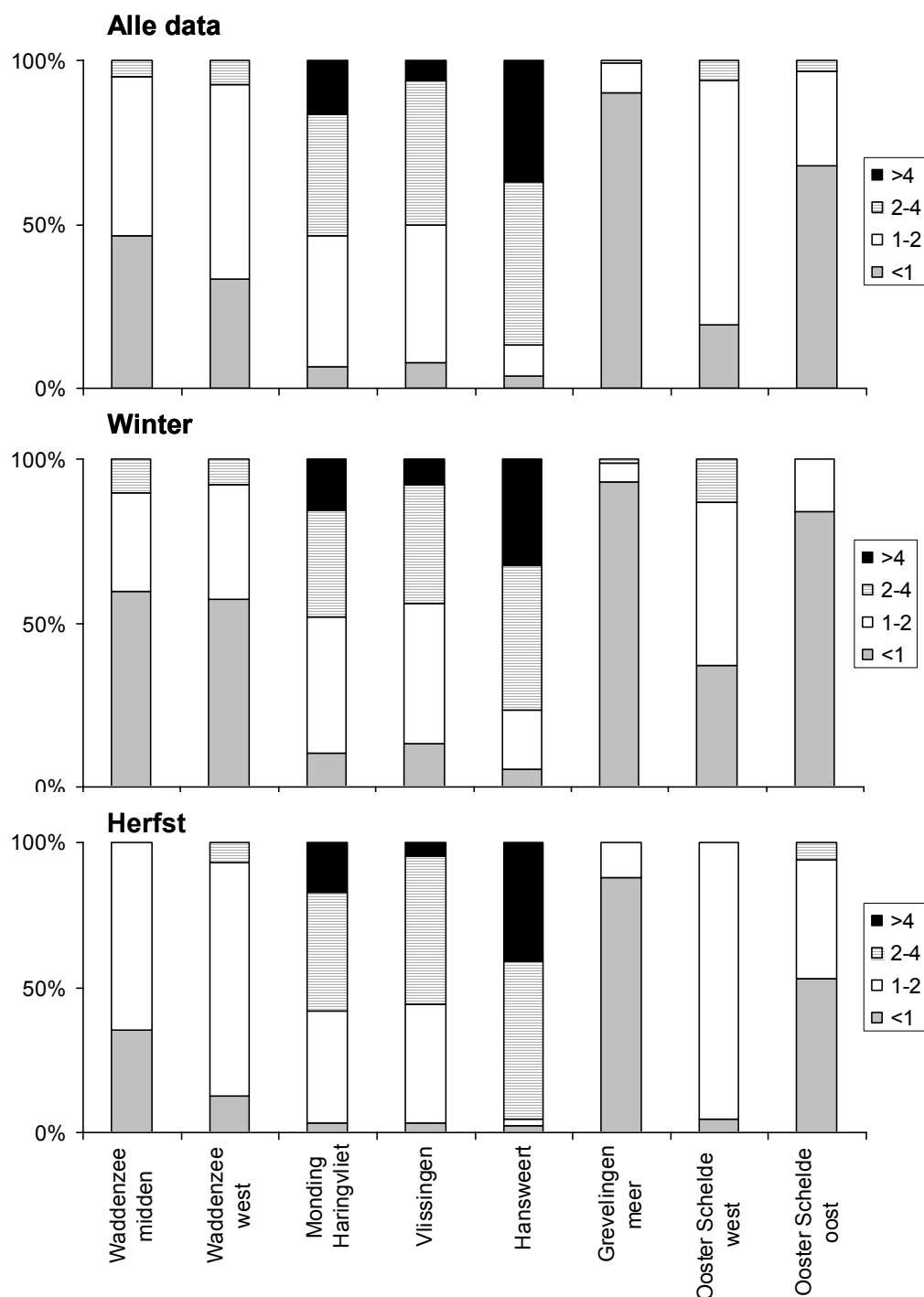
F.2 Toename gehalten op droge stof

De figuren geven de percentages af of toename van **de gehalten op droge stof** tijdens blootstelling op de verschillende locaties en seizoenen. Grijs is afname en verder is wit, gestreept en zwart respectievelijk een toename met een factor 1-2, 2-4 of >4



F.3 Gehalte toename op vetbasis

De figuren geven de percentages af of toename van **de gehalten op vet basis** tijdens blootstelling op de verschillende locaties en seizoenen. Grijs is afname en verder is wit, gestreept en zwart respectievelijk een toename met een factor 1-2, 2-4 of >4.

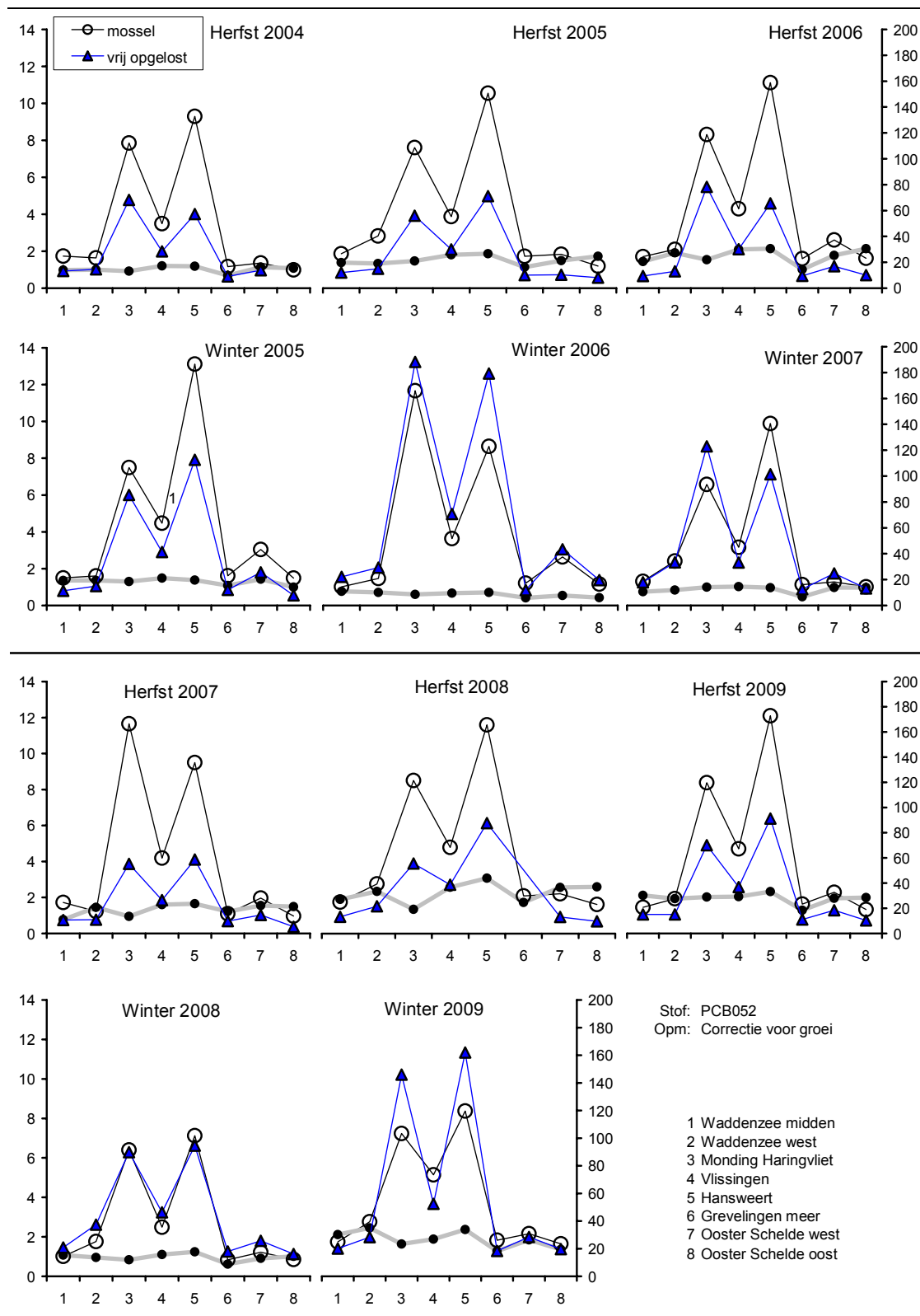


G Gehaltes in mosselen en concentraties in water.

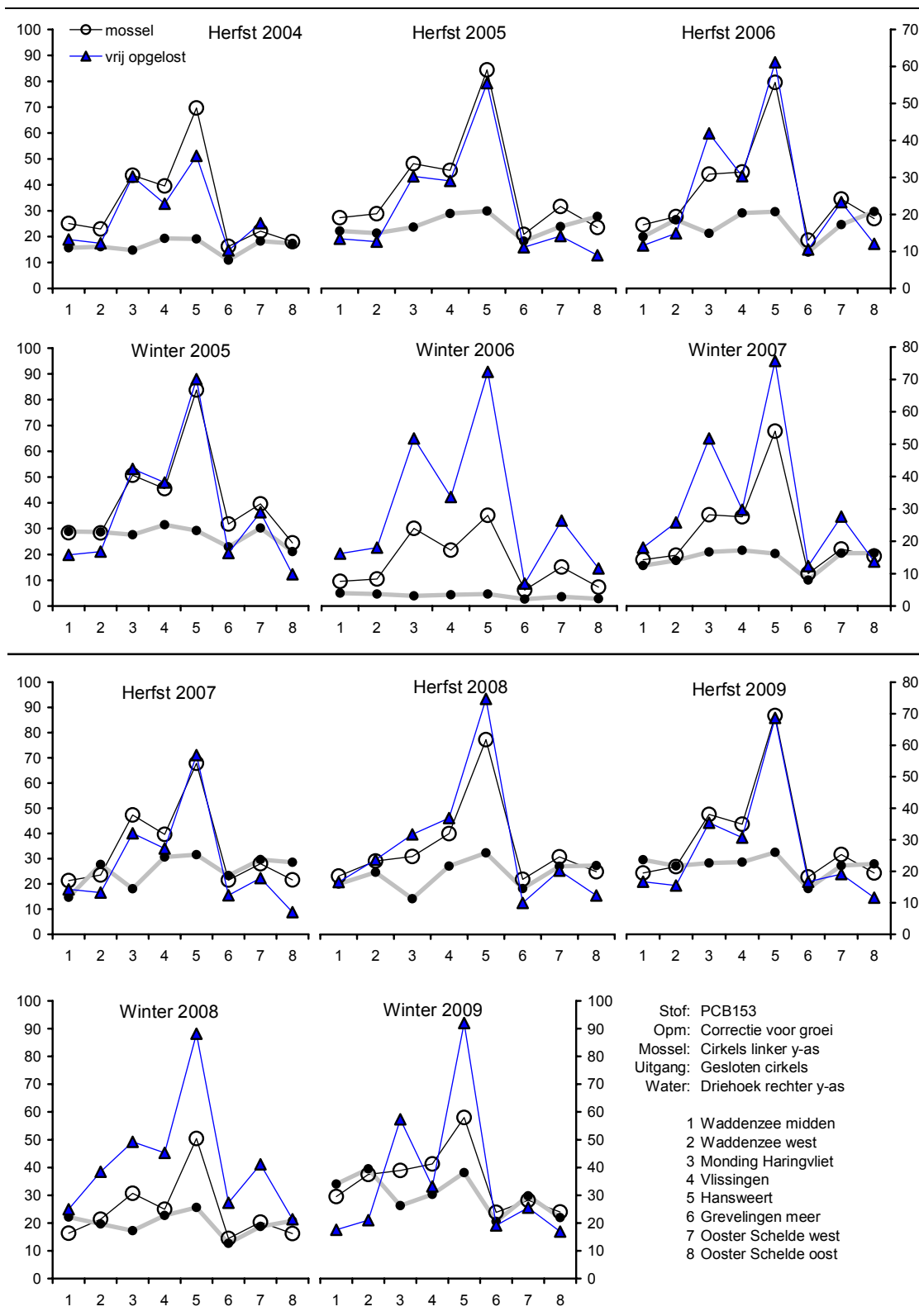
G.1 Ruimtelijke vergelijking tussen gehalten in mossel en concentraties water

Concentratieprofielen van de gidscontaminanten in mosselen (cirkels; in $\mu\text{g/kg}$; linker y-as) en vrij opgelost in water (driehoeken; in pg/L ; rechter y-as) voor de verschillende bemonsteringsrondes uitgezet tegen het locatie nummer (zie links onder in de figuren de verklaring van de nummers, of Tabel 3.1 en Figuur 3.1). De gesloten cirkels verbonden door de grijze lijn zijn de gehalten van de beginsituatie omgerekend naar de eindsituatie om voor de groei te corrigeren. Met andere woorden de hoeveelheid van de contaminant die bij blootstellen in de mossel zat is uitgedrukt op het gewicht na blootstellen. Het verschil tussen de gesloten en de open cirkels is de concentratie verandering door opname of afgifte. De schaalverdelingen zijn per stof constant gehouden om een vergelijk tussen bemonsteringsrondes mogelijk te maken. De verbindingslijnen zijn alleen voor visuele ondersteuning en hebben geen relatie met tussen liggende waarden.

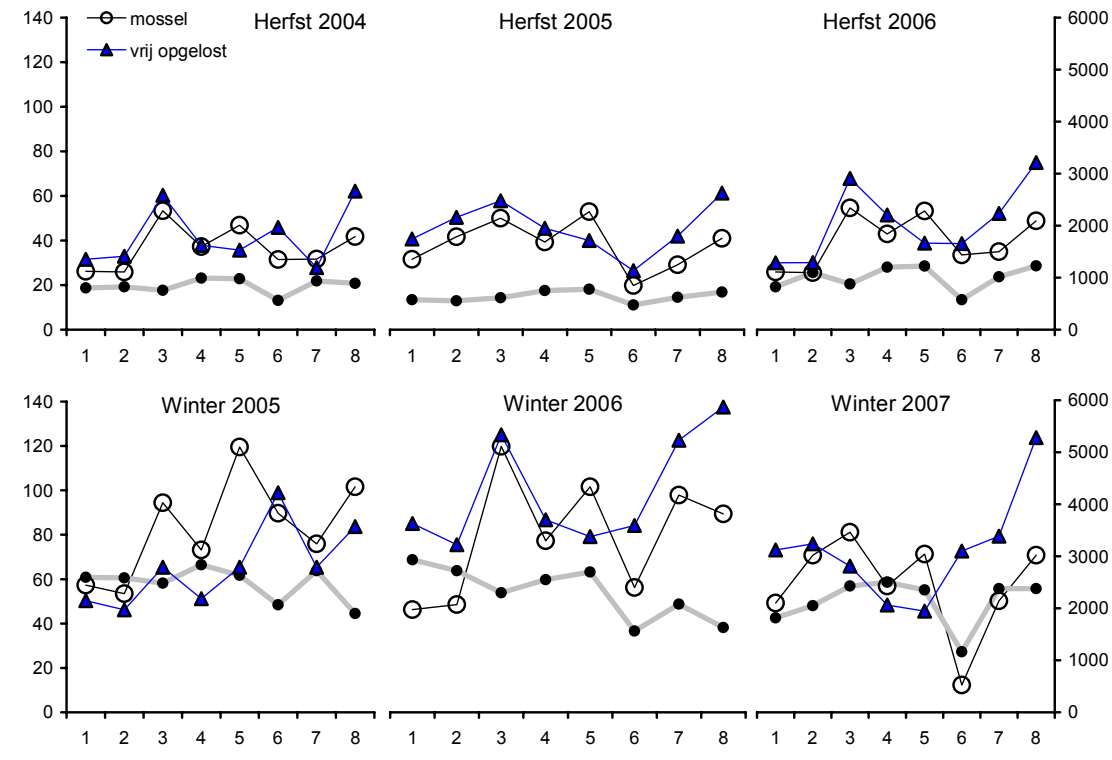
G.1.1 Water en mossel data voor PCB 52.



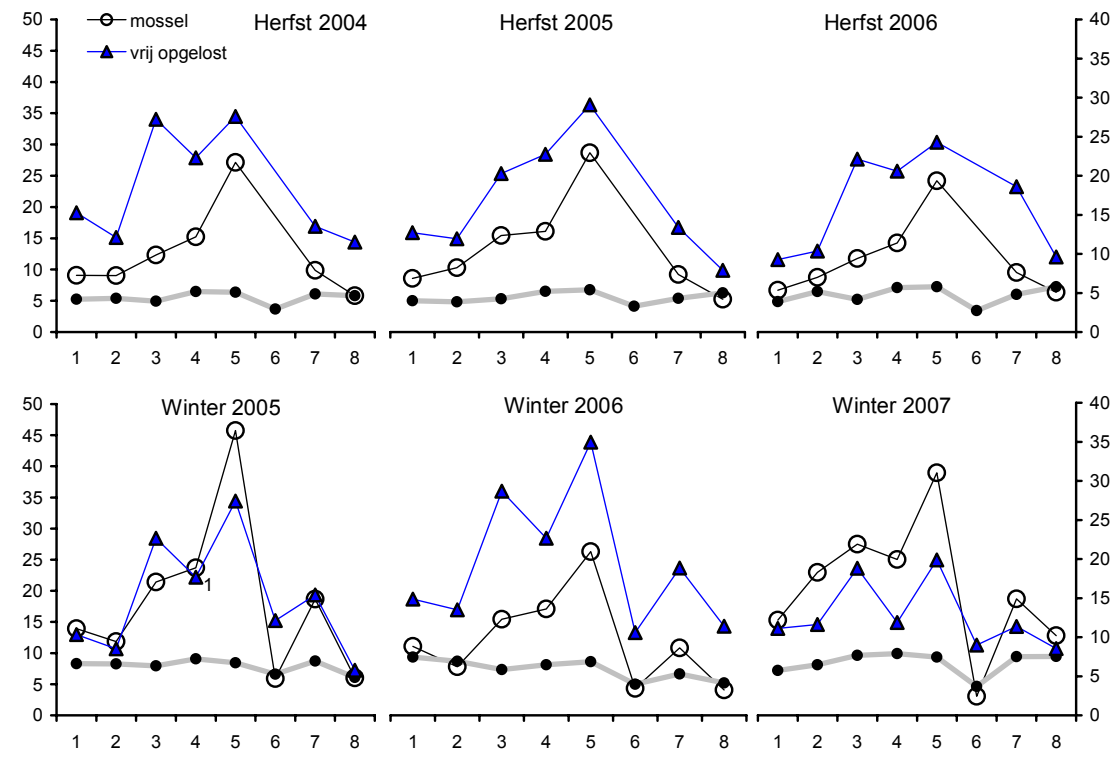
G.1.2 Water en mossel data voor PCB 153.



G.1.3 Fluorantheen profielen voor water en mossel (als hierboven)



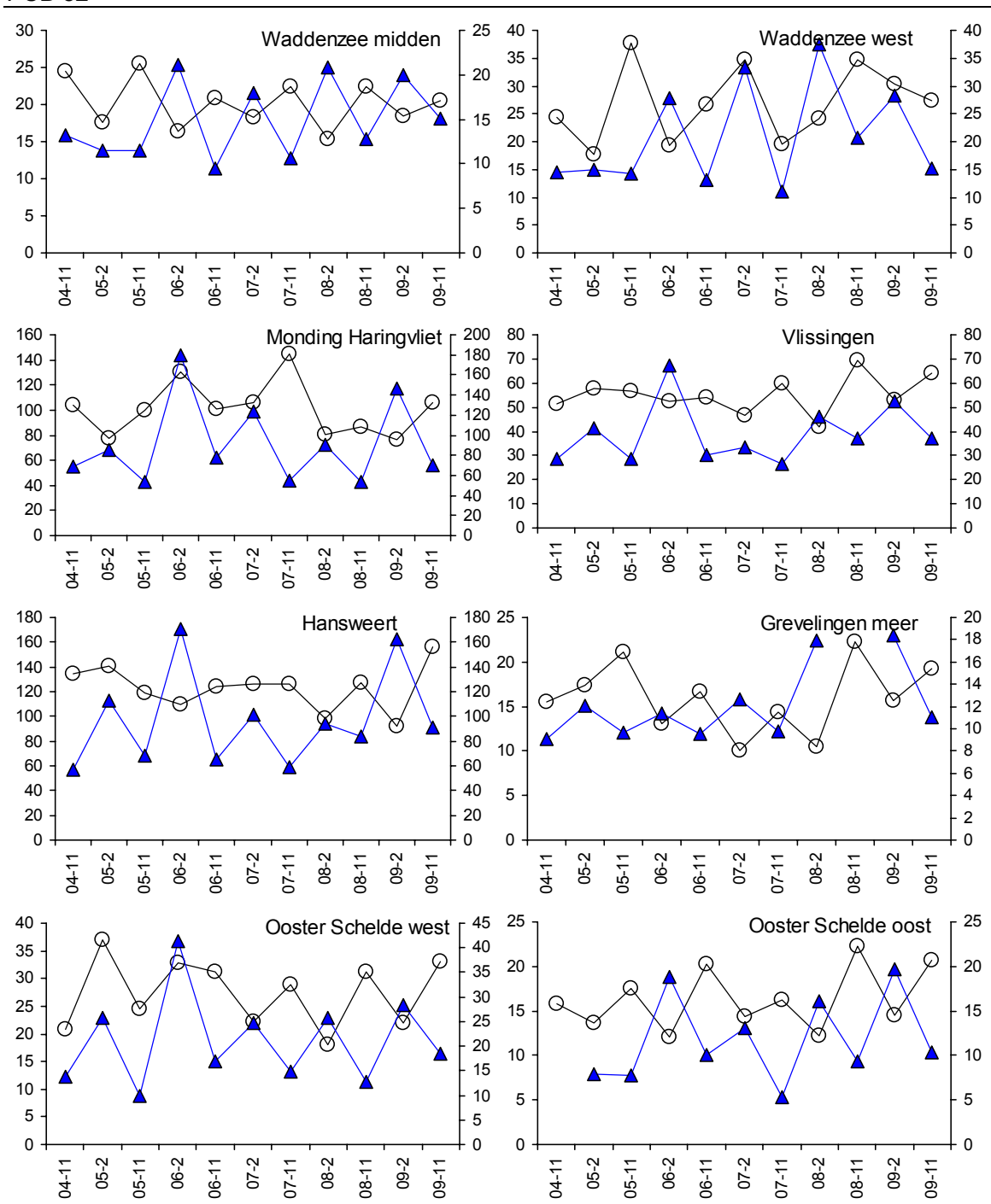
G.1.4 Benz(ghi) profiel voor water en mossel (als hierboven)



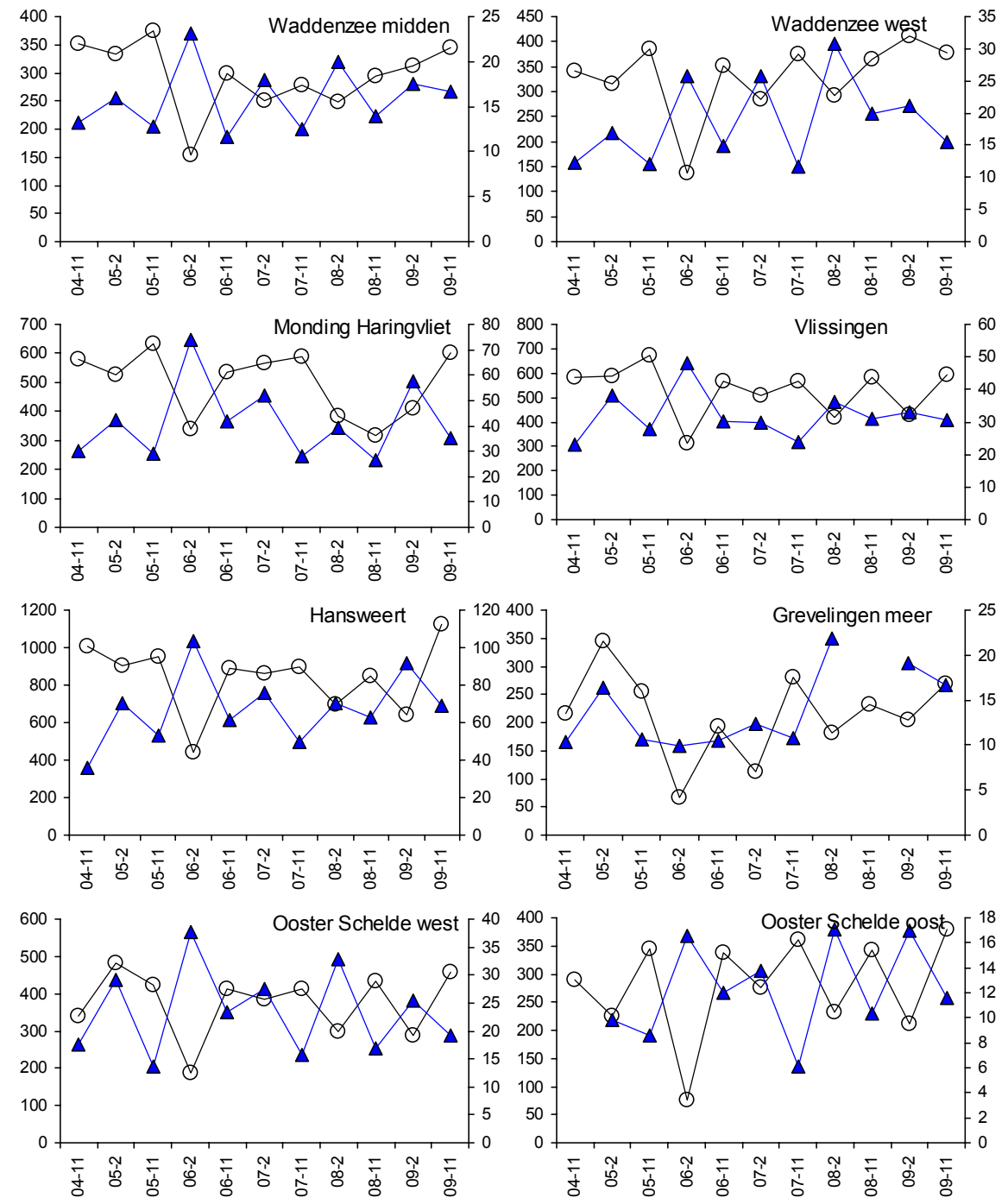
G.2 Tijdsreeksen van gehalten in mosselen en concentraties water

Tijdsreeksen van de gidscontaminanten in mosselen uitgedrukt op vetbasis (cirkels; in $\mu\text{g/kg}$ vet; linker y-as) en vrij opgelost in water (driehoeken; in $\mu\text{g/L}$; rechter y-as) voor alle locaties. Op de tijd as wordt jaar en maand weergegeven. De verbindingslijnen zijn alleen voor visuele ondersteuning en hebben geen voorspellende waarde voor tussenliggende waarden.

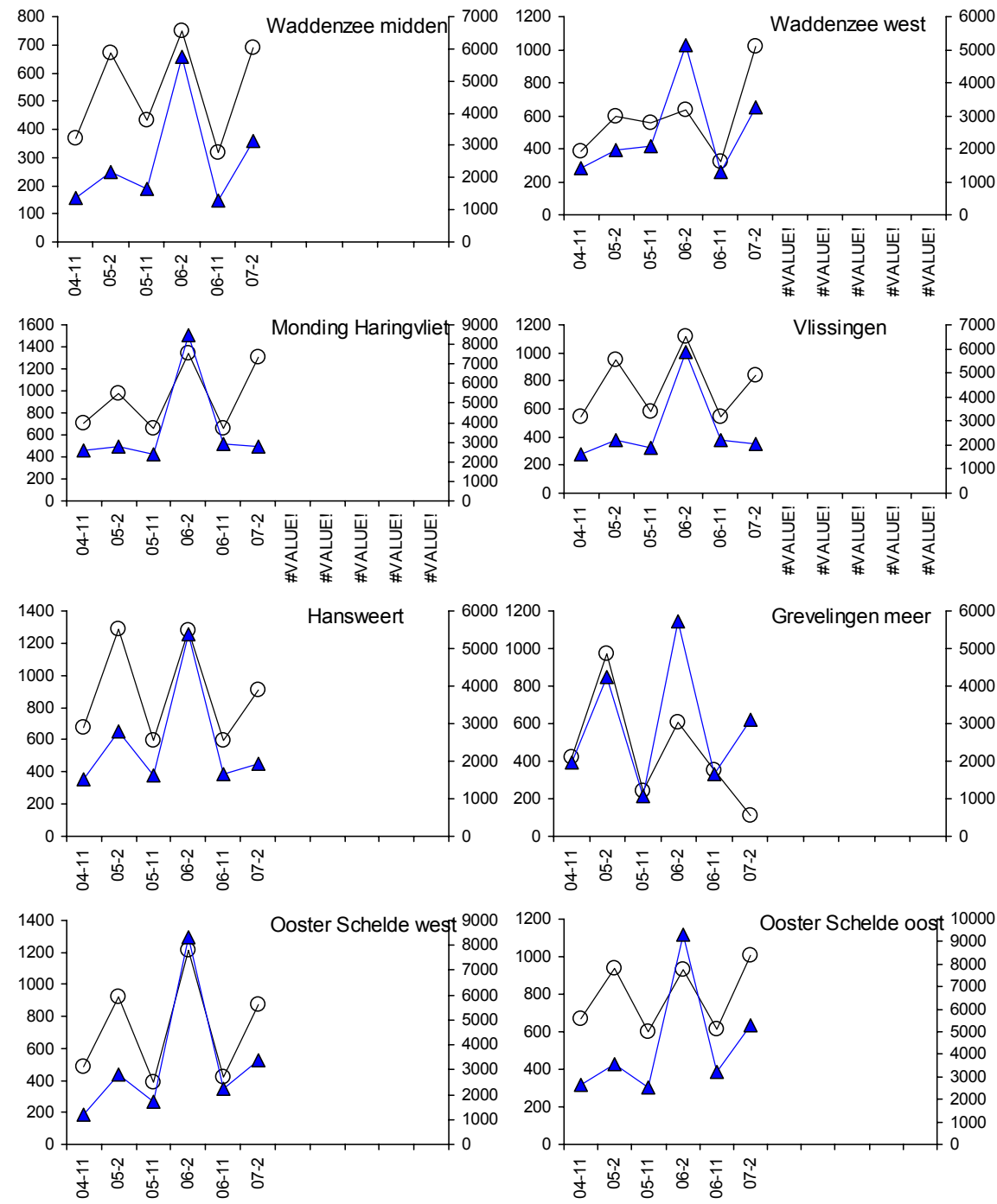
G.2.1 PCB 52



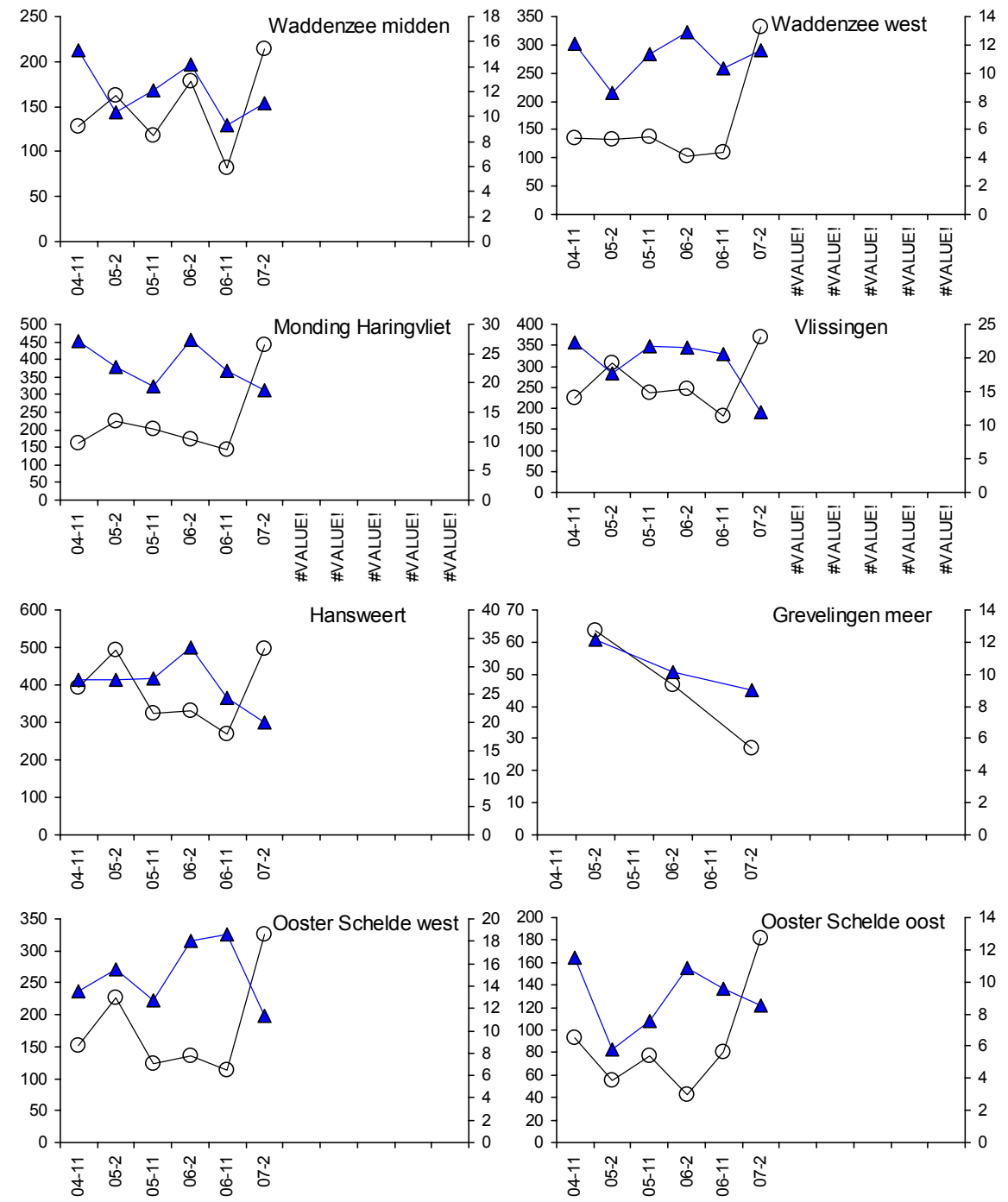
G.2.2 PCB 153



G.2.3 Fluorantheen



G.2.4 Benz(ghi)peryleen



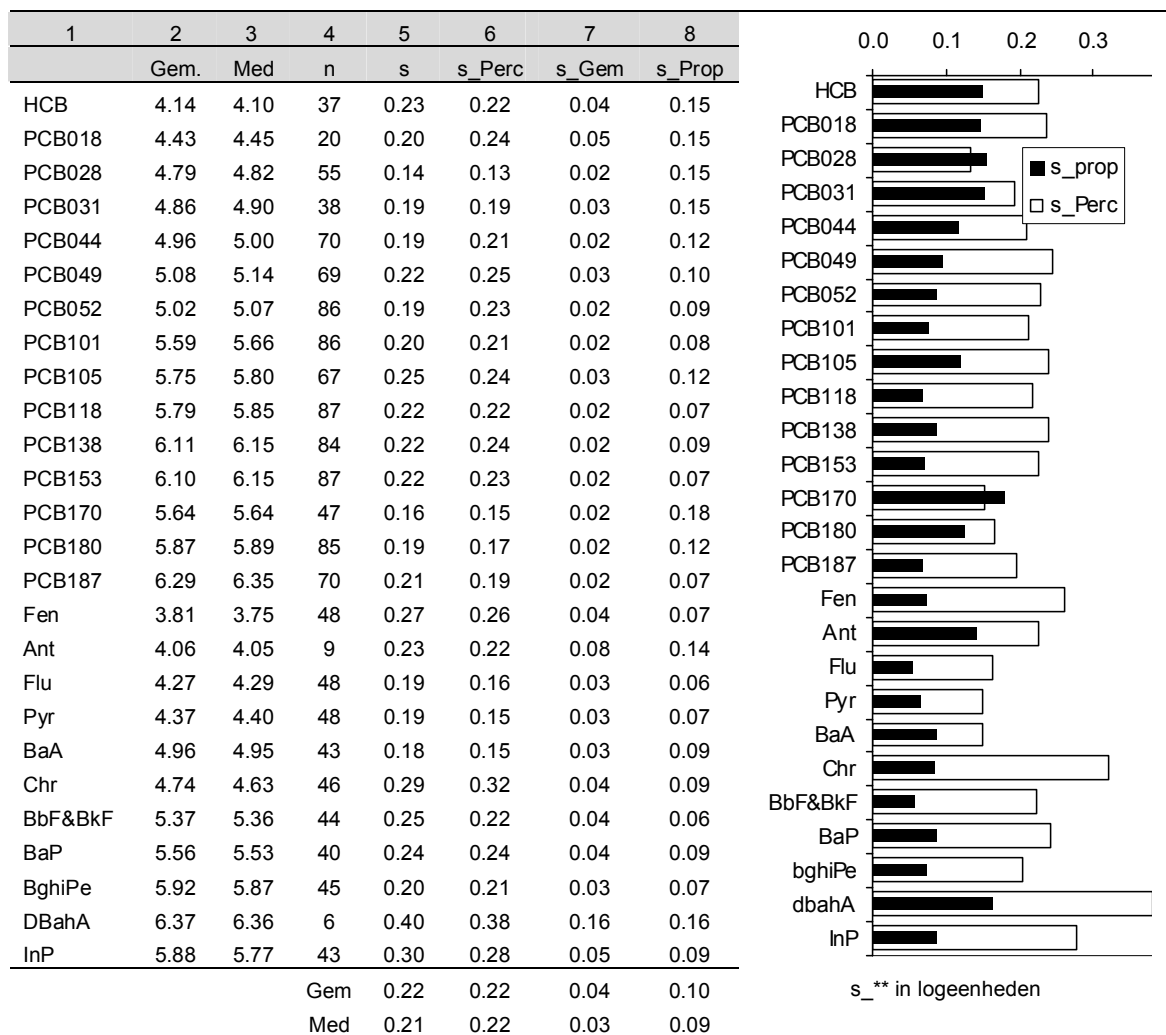
H LogBAF en logBAFV en statistische gegevens

Deze bijlage bevat tabellen voor de statistische evaluatie voor logBAF (gehalte in mossel op droge stof basis gebruikt) en logBAFV (gehalte in mossel op vet basis gebruikt). Er is steeds een tabel voor alle data, en voor de herfst en de winter apart. De inhoud van de kolommen is hier onder beschreven.

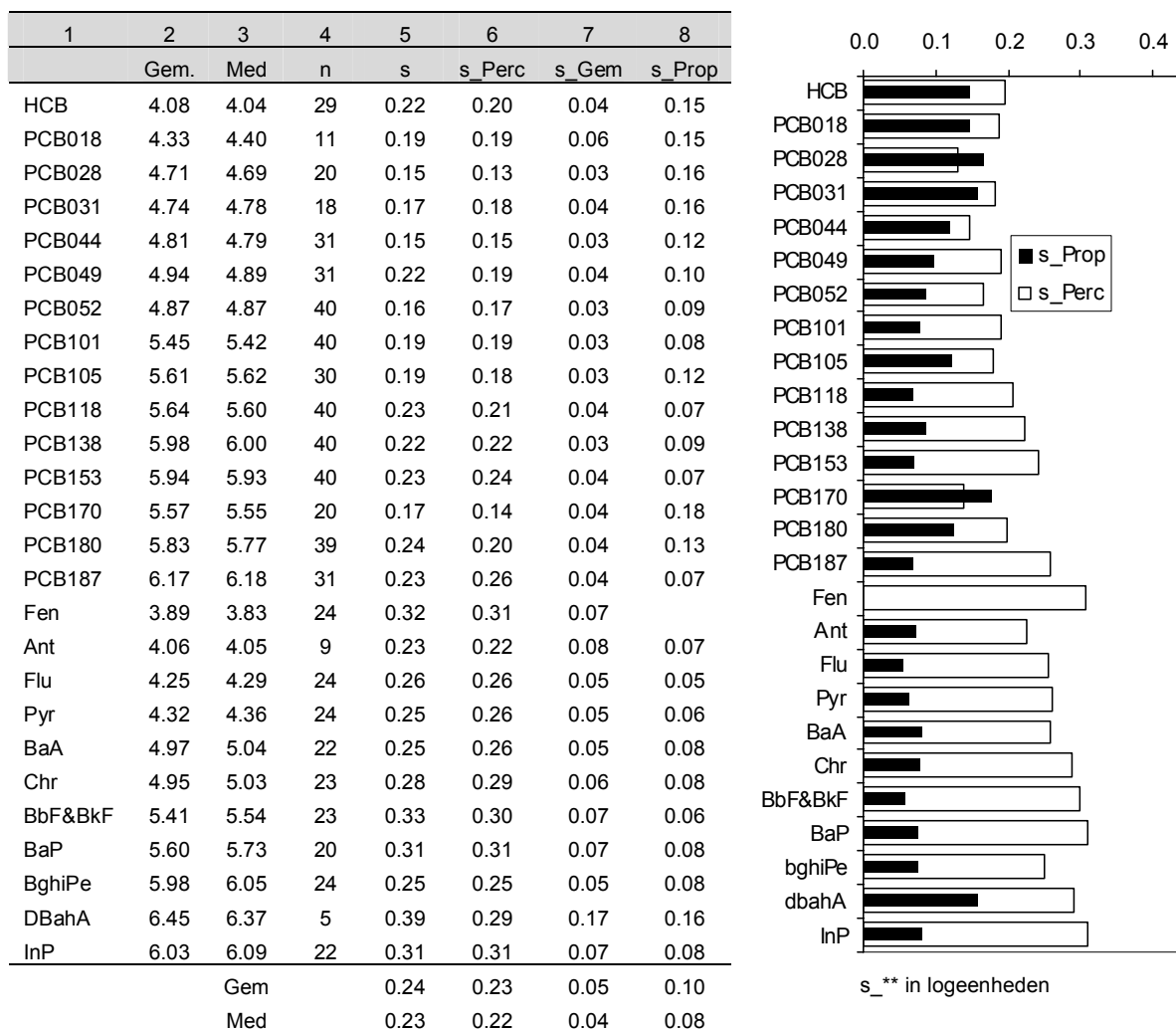
In de figuur in de rechter zijde van tabel zijn de s_Perc van de actuele waardern en s_Prop (meetonzekerheid) vergeleken

Kol	Acr.	Beschrijving
1	Gem	Rekenkundig gemiddelde alle logBAF of BAFV
2	Med	Mediaan van alle logBAF of BAFV
3	n	aantal waarnemingen
4	s	Normale standaardafwijking
5	s_Perc	Standaardafwijking berekend als de helft het verschil tussen het 0.84 en 0.16 percentiel. Bij een normale verdeling beslaat dit verschil tussen deze percentielen 66% van de data en omvat daarmee twee maal de standaardafwijking. De 16% hoogste en laagste waardes hebben dus geen invloed op de s_Perc.
6	s_Gem	Standaard afwijking van het gemiddelde
7	s_Prop	is de propagatie van fouten van zowel de water concentraties als de gehalten in de mosselen en geeft de meetfout in de logBAF weer

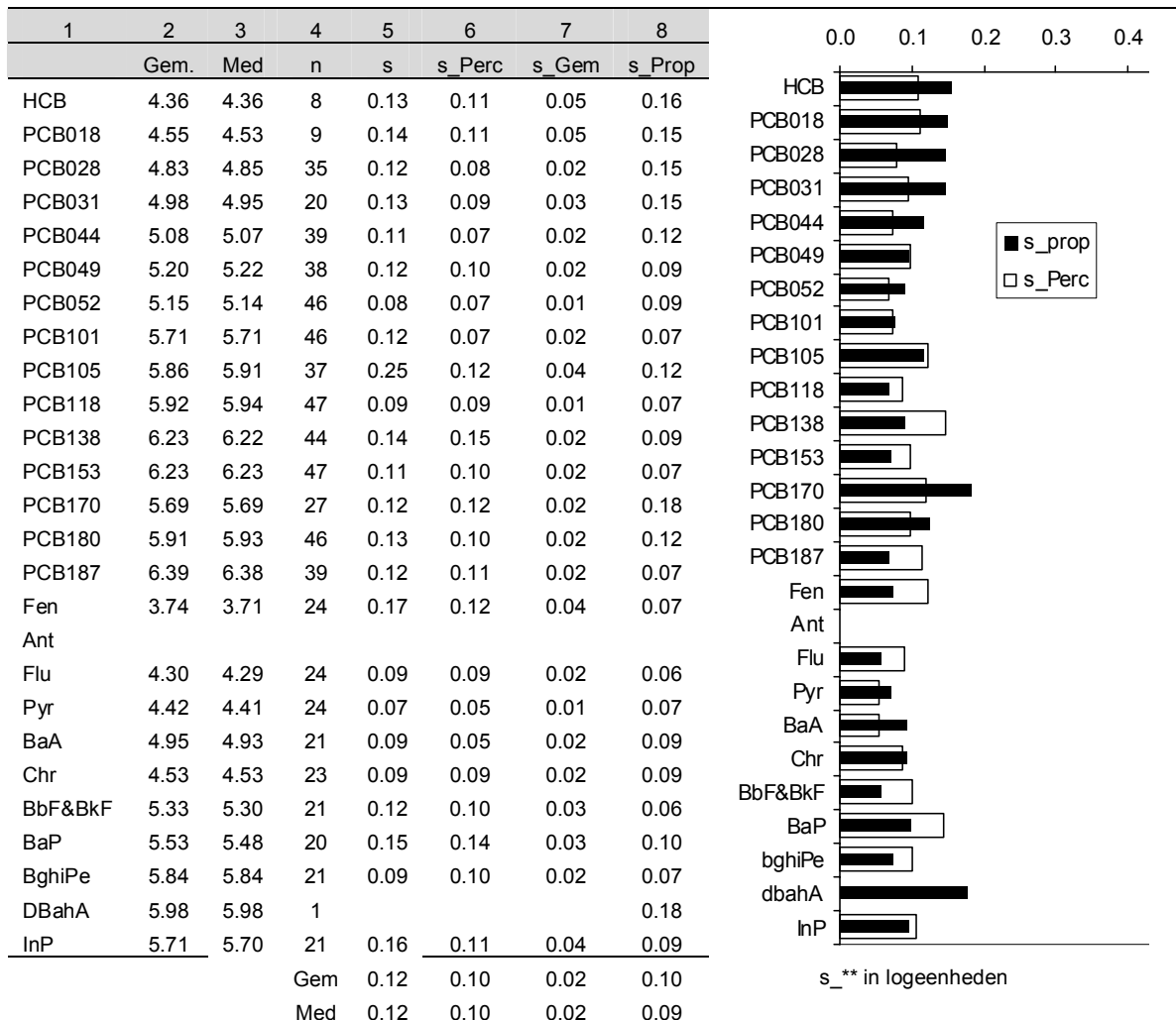
H.1 LogBAF, ALLE waarden en evaluatie parameters



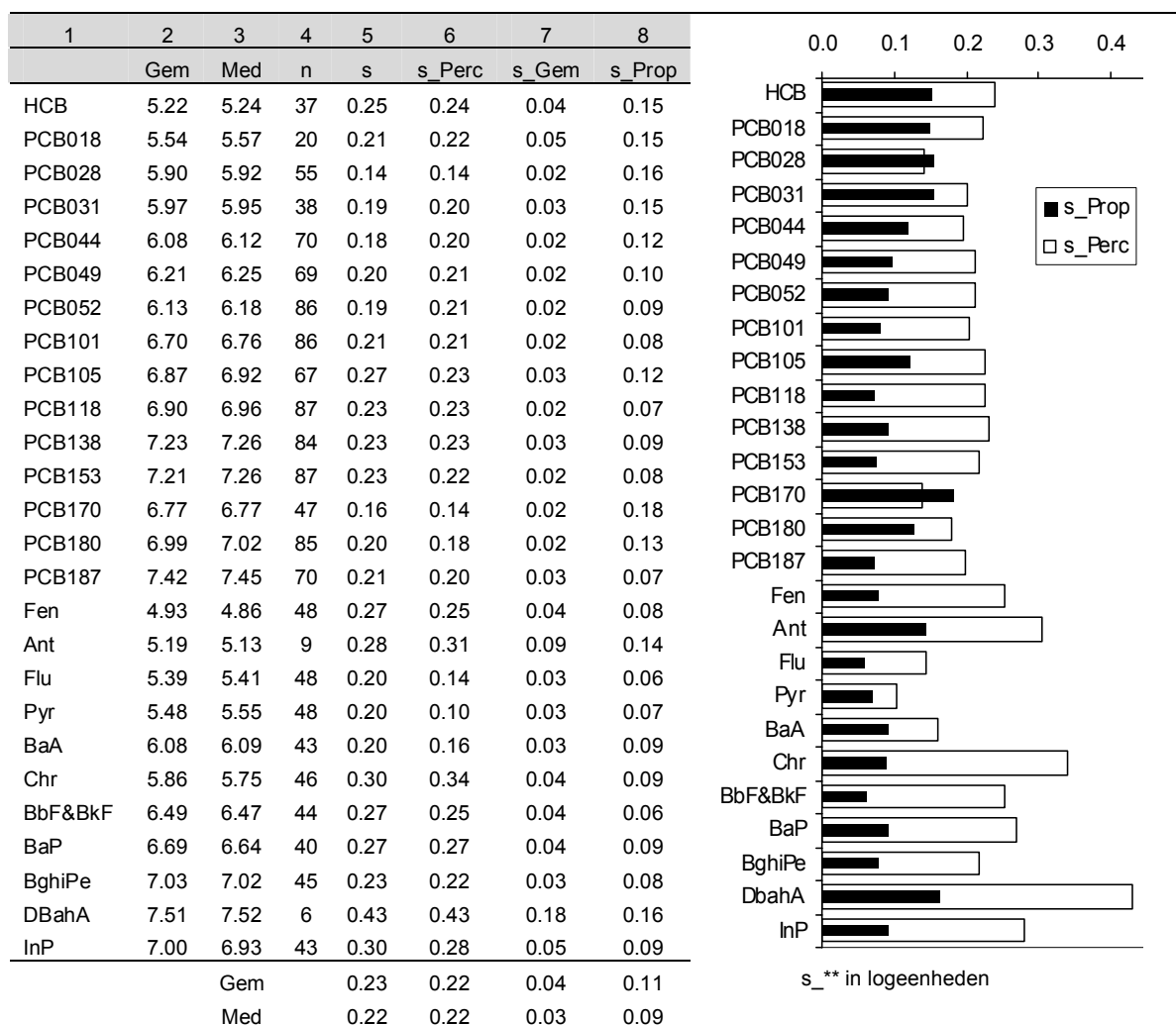
H.2 LogBAF, WINTER waardes met evaluatie parameters



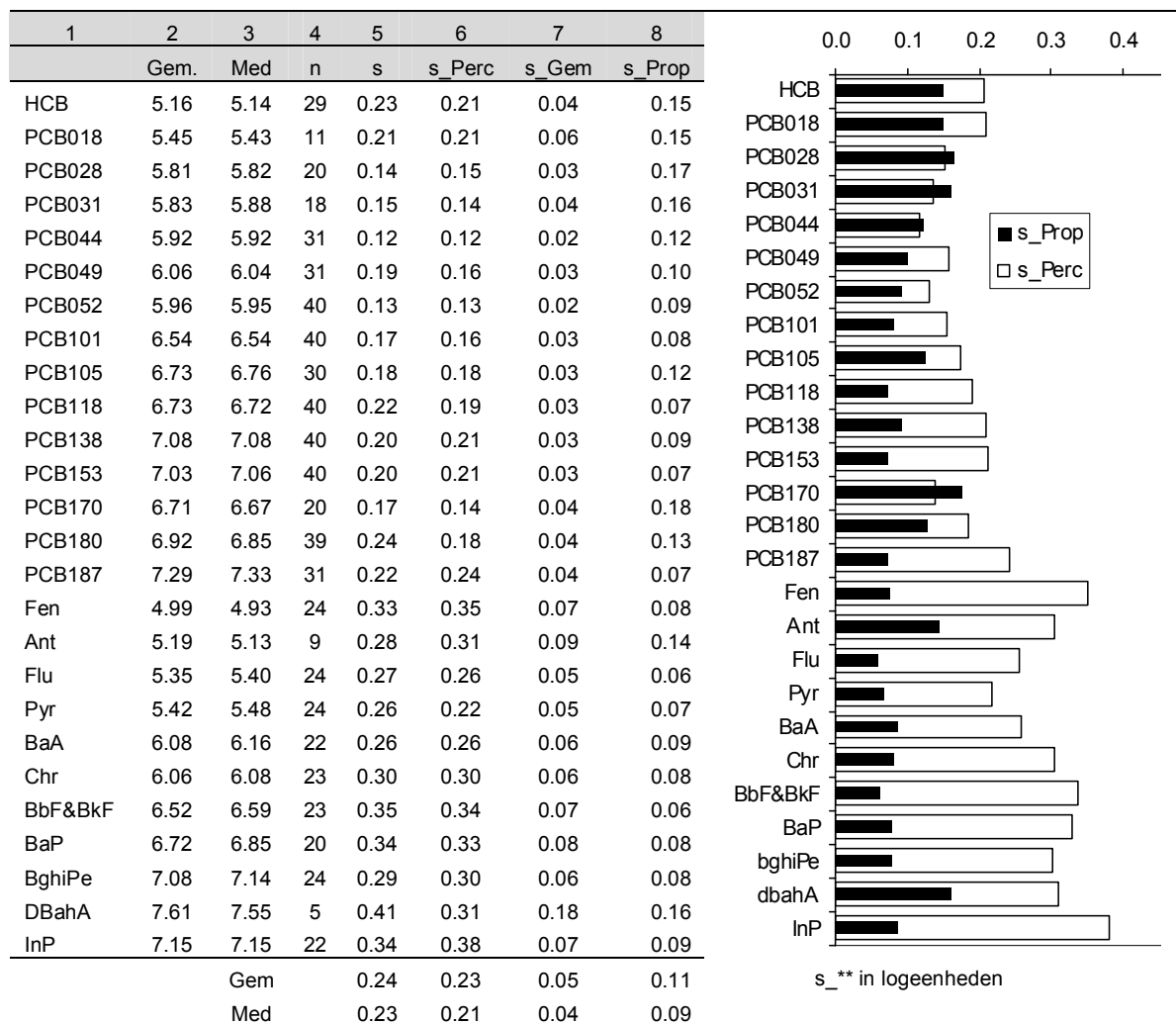
H.3 LogBAF, HERFST waarden met evaluatie parameters



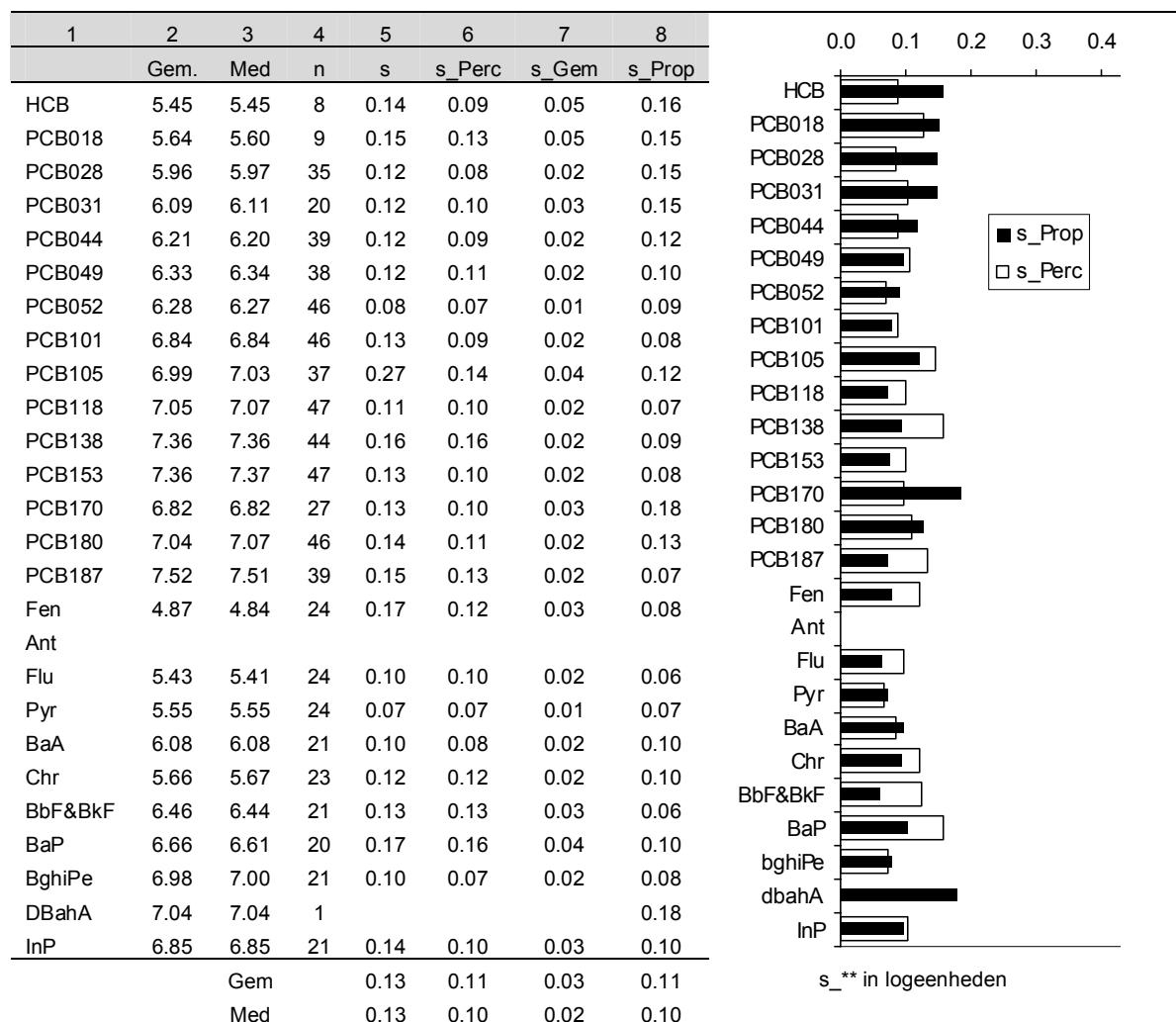
H.4 LogBAFV, ALLE waardes met evaluatie parameters



H.5 LogBAFV, WINTER waarden met evaluatie parameters



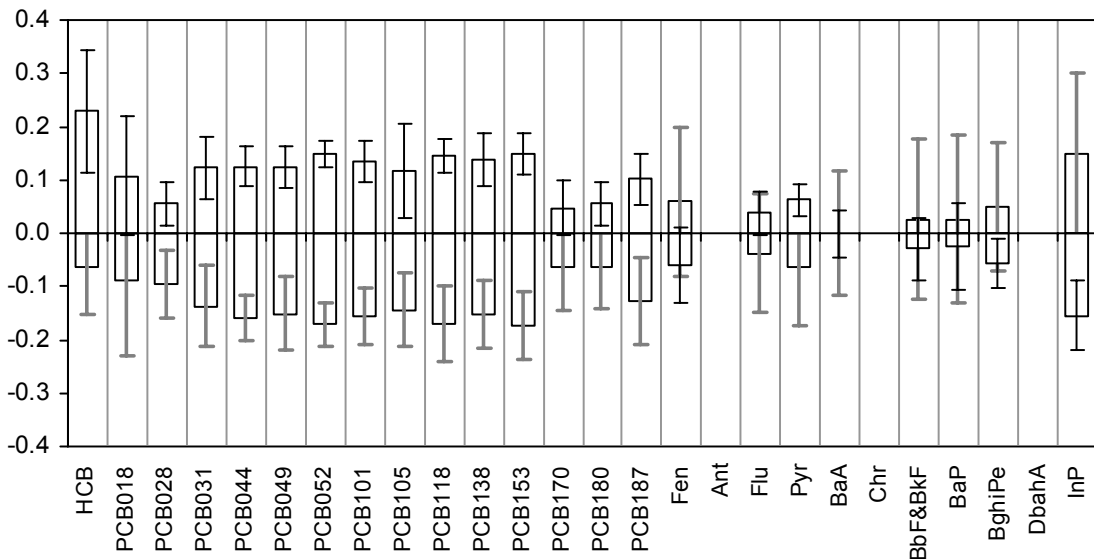
H.6 LogBAFV, HERFST waarden met evaluatie parameters



H.7 Systematische verschil voor logBAFV tussen herfst en winter

Herfst versus winter.

Hoewel de populaties van logBAF en logBAFV voor winter en herfst wel overlappen door vooral de grotere variatie in de winterperiodes laat de figuur zien dat de verschillen tussen gemiddeldes van winter en herfst vaak significant zijn. In de figuur is het verschil van gemiddelde logBAFVs van herfst en winter weergegeven met het gemiddelde van alle data als referentie punt (positie van x-as). De ingetekende fouten balken zijn representatief voor het 95% betrouwbaarheids interval van de gemiddeldes in herfst (dunne lijn) en winter (vette grijze lijn). Voor de meeste PCBs geldt dus dat in de herfst de gemiddelde logBAFV (maar ook logBAF) significant hoger is dan in de winter. Voor de PAKs, de lagere PCBs en twee hogere PCBs (PCB 170 en 180) zijn de verschillen erg klein en niet significant.



H.8 Relaties van logBAFV met de temperatuur; statistische parameters

Regressie als in Figuur 6.5

	0°C					10°C		20°C	
	LogBAFV	s	s_Reg	Slope	CI	LogBAFV	s	LogBAFV	s
HCB	4.98	0.07	0.21	0.037	0.019	5.35	0.05	5.73	0.13
PCB18	5.21	0.10	0.16	0.036	0.021	5.57	0.04	5.94	0.11
PCB28	5.73	0.04	0.13	0.017	0.008	5.90	0.02	6.07	0.04
PCB31	5.70	0.05	0.14	0.029	0.011	6.00	0.02	6.29	0.06
PCB44	5.77	0.04	0.12	0.033	0.007	6.10	0.02	6.43	0.04
PCB049	5.91	0.05	0.16	0.031	0.010	6.23	0.02	6.54	0.05
PCB52	5.79	0.03	0.11	0.037	0.006	6.16	0.01	6.52	0.03
PCB101	6.40	0.04	0.16	0.033	0.008	6.72	0.02	7.05	0.05
PCB105	6.56	0.07	0.23	0.033	0.014	6.89	0.03	7.22	0.08
PCB118	6.58	0.05	0.18	0.035	0.009	6.93	0.02	7.28	0.05
PCB138	6.91	0.05	0.18	0.035	0.010	7.26	0.02	7.60	0.06
PCB153	6.85	0.04	0.17	0.038	0.009	7.23	0.02	7.62	0.05
PCB170	6.60	0.06	0.14	0.018	0.011	6.78	0.02	6.96	0.06
PCB180	6.85	0.05	0.19	0.015	0.010	7.00	0.02	7.15	0.06
PCB187	7.12	0.05	0.18	0.031	0.010	7.43	0.02	7.75	0.06
Fen	5.00	0.09	0.27	-0.008	0.017	4.92	0.04	4.84	0.10
Flu	5.31	0.07	0.20	0.009	0.013	5.40	0.03	5.49	0.08
Pyr	5.35	0.06	0.19	0.014	0.013	5.50	0.03	5.64	0.07
BaA	6.02	0.07	0.20	0.007	0.014	6.09	0.03	6.16	0.08
BbF&BkF	6.46	0.09	0.27	0.003	0.018	6.49	0.04	6.53	0.11
BaP	6.67	0.10	0.27	0.002	0.019	6.69	0.04	6.71	0.11
BghiPe	7.09	0.07	0.23	-0.006	0.015	7.03	0.04	6.97	0.09
InP	7.18	0.10	0.29	-0.020	0.020	6.98	0.05	6.78	0.12
Gem.		0.06	0.19				0.03		0.07

In de kolommen is: s is standaardafwijking van de logBAFVs uit de regressie voor de respectievelijk temperaturen; s_Reg de standaardafwijking van de regressie; Slope: de helling van relatie van de logBAFVs met de temperatuur; CI het 95% betrouwbaarheidsinterval van de helling lijn.

I Passive sampling in relatie tot zwevend stof

Deze bijlage bevat de resultaten van de vergelijking tussen gehalten in zwevend stof die berekend zijn uit de vrij opgeloste concentratie water, en de actuele gehalten in zwevend stof.

I.1 LogK_{ow} en logK_{oc} waarden,

Par	LogK _{ow}	Zwevend stof ¹⁾		²⁾ Toegepast	
		LogK _D	LogK _{oc} ZS	LogK _{oc}	LogK _{oc}
HCB	5.50	3.04	4.04	4.06	4.05
PCB018	5.24			3.54	3.54
PCB028	5.67			4.61	4.61
PCB031	5.67				
PCB044	5.75				
PCB049	5.85				
PCB052	5.84			4.70	4.70
PCB101	6.38			5.53	5.53
PCB105	6.65			6.13	6.13
PCB118	6.74			6.35	6.35
PCB138	6.83			5.71	5.71
PCB153	6.92			5.87	5.87
PCB170	7.27				
PCB180	7.36			5.99	5.99
PCB187	7.17				
Fen	4.57	3.53	4.53	4.23	4.38
Ant	4.54	3.52	4.52	4.30	4.41
Flu	5.22	4.23	5.23	5.18	5.21
Pyr	5.18			4.83	4.83
BaA	5.91	4.86	5.86	5.79	5.83
Chr	5.86	4.80	5.80	5.72	5.76
BbF&BkF	5.90	5.07	6.07	5.79	5.93
BaP	6.04	5.04	6.04	5.82	5.93
BghiPe	6.50	5.70	6.70	6.43	6.57
DBahA	6.75			6.14	6.14
InP	6.50	5.47	6.47	6.02	6.25
BDE28	5.94				
BDE47	6.81				
BDE49	5.85				
BDE66	6.20				
BDE99	7.32				
BDE100	7.24				
BDE153	7.90				
BDE154	7.82				
BDE183	8.27				

¹⁾ uit Normen Voor Water 2000

²⁾ Lijzen et al 2001

³⁾ Gemiddelde waarde van ¹⁾ en ²⁾ toegepast

I.2 Ratio tussen berekende en actuele en gehalte in zwevend stof met generieke K_{OC} .

Ratio tussen het berekende gehalte in zwevend stof en het actuele gehalte. De ratio is uitgedrukt in procenten en per locatie gemiddeld. Het berekende gehalte in zwevend stof is verkregen de vrij opgeloste concentratie met de formule: $C_w * K_{OC} * OC_{ZS} / 100$. Hierin is de generieke waarde van de K_{OC} gebruikt (Bijlage I.1).

n_Gem in de laatste rij geeft het gemiddeld aantal waarnemingen per parameter

Verdere statistische gegevens in Bijlage I.3

	Waddenzee midden	Waddenzee west	Vlissingen	Hansweert	Eems Dollard	IJmuiden	Lobith	Keizersveer	Eijsden
	1	2	4	5	10	11	12	13	14
HCBD						0.8	0.9	0.1	0.8
HCB		1	1		1.9	7	1.0	1	3
PCB018	0.3	0.3	0.4						
PCB028	1	1	1		1.8	11	1.8	3	11
PCB031									
PCB044									
PCB049									
PCB052	4	5	6		4	19	5	10	12
PCB101	18	23	22		25	70	16	23	24
PCB105	22	25	22						
PCB118	50	60	51		67	210	50	63	86
PCB138	10	15	10		17	48	9	13	14
PCB153	21	26	22		29	62	13	20	19
PCB170									
PCB180	10	11	9		13	45	8	12	14
PCB187									
Fen	3	3	1.1	0					
Ant	0.9	0.8	0.8	0.7					
Flu	8	9	5	4	8	23	7	5	13
Pyr	3	3	2.2	4					
BaA	3	4	3	4					
Chr	7	6	4	3					
BbF&BkF	3	3	2.0	1.5	3	9	4	4	6
BaP	0.7	0.8	0.7	0.9	1.0	5	1.9	1.9	7
BghiPe	2.3	2.1	2	2	3	11	3	5	7
DBahA	0.6	0.6	0.6	0.4					
InP	0.9	0.7	0.4	0.3	1.1	4	1.0	1.2	3
n_Gem	9	9	9	2	2	2	2	2	2

I.3 Statistische parameters van data Bijlage I.2

Gemiddeldes, medianen, aantallen, standaardafwijkingen en s_Perc¹⁾, van de ratio's tussen het berekende gehalte in zwevend stof (uit de vrij opgeloste concentratie in water met generieke K_{OC}) en het actuele gehalte uitgedrukt in procenten.

	Gem.	Med	n	s	s_Perc
HCBD	0.7	0.7	8	0.6	0.5
HCB	1.6	1.1	37	1.8	0.8
PCB018	0.4	0.3	20	0.2	0.2
PCB028	2.4	1.6	33	2.8	0.6
PCB031					
PCB044					
PCB049					
PCB052	6.7	5.4	38	4.6	2.2
PCB101	23.2	19.9	40	16.3	5.0
PCB105	25.2	23.0	25	8.4	8.5
PCB118	63.6	53.9	40	46.7	14.3
PCB138	13.4	11.9	39	11.6	3.7
PCB153	24.3	21.7	40	13.4	5.7
PCB170					
PCB180	11.8	10.1	40	10.6	3.0
PCB187					
Fen	2.3	2.2	29	1.4	1.4
Ant	0.9	0.8	29	0.4	0.3
Flu	9.0	6.9	42	7.0	3.4
Pyr	3.0	2.5	29	1.3	1.1
BaA	3.7	3.4	29	1.4	1.4
Chr	5.0	4.8	29	2.6	2.9
BbF&BkF	3.7	2.7	21	3.2	1.0
BaP	1.4	0.9	42	1.2	0.4
BghiPe	2.9	2.2	42	2.8	0.7
DBahA	0.6	0.6	8	0.1	0.1
InP	1.0	0.8	42	1.0	0.3

¹⁾ s_Perc : zie bijlage H voor verklaring

I.4 Ratio berekende en actuele en gehalte in zwevend stof met $K_{OC} = K_{ow}$

Ratio tussen het berekende gehalte in zwevend stof en het actuele gehalte. De ratio is uitgedrukt in procenten en per locatie gemiddeld. Het berekende gehalte in zwevend stof is verkregen de vrij opgeloste concentratie met de formule: $C_w * K_{ow} * OC_{ZS} / 100$. De K_{ow} staan in bijlage I.1.

n_Gem in de laatste rij geeft het gemiddeld aantal waarnemingen per parameter

Verdere statistische gegevens in Bijlage I.5

	Waddenzee midden	Waddenzee west	Viissingen	Hansweert	Eems Dollard	IJmuiden	Lobith	Keizersveer	Eijsden
	1	2	4	5	10	11	12	13	14
HCBD						5	6	1	5
HCB		27	24		53	185	27	36	76
PCB018	15	15	18						
PCB028	15	16	15		21	125	21	33	123
PCB031	17	17	12						
PCB044	43	58	69						
PCB049	49	55	66						
PCB052	62	68	82		50	268	72	139	172
PCB101	128	165	157		179	492	114	164	172
PCB105	74	83	72						
PCB118	123	148	126		166	516	122	155	212
PCB138	137	197	133		221	637	114	166	181
PCB153	239	294	241		326	696	147	221	216
PCB170	162	183	142						
PCB180	225	254	203		307	1063	189	289	326
PCB187	257	303	226						
Fen	5	4	2	1					
Ant	1	1	1	1					
Flu	8	9	5	5	9	24	7	5	13
Pyr	6	7	5	8					
BaA	4	4	3	5					
Chr	8	7	5	3					
BbF&BkF	2	3	2	1	3	8	3	4	6
BaP	1	1	1	1	1	6	2	2	9
BghiPe	2	2	1	1	3	10	3	4	6
DBahA	3	3	3	2					
InP	2	1	1	0	2	7	2	2	6
BDE28									75
BDE47					163		262		681
BDE99					129		226		845
BDE100							450		462
BDE153							420		2171
BDE154									601
BDE183									648
	9	9	9	2	2	2	2	2	2

I.5 Statistische parameters van data in Bijlage I.4 – $K_{OC} = K_{ow}$

Gemiddeldes, medianen, aantallen, standaardafwijkingen en s_Perc, van de ratio's tussen het berekende gehalte in zwevend stof (uit de vrij opgeloste concentratie in water met gebruik van de K_{ow} als K_{OC}) en het actuele gehalte uitgedrukt in procenten.

	Gem.	Med	n	s	s_Perc
HCBD	4	4	8	3	3
HCB	45	32	37	51	23
PCB018	19	16	20	10	8
PCB028	28	18	33	33	6
PCB031	17	14	25	7	6
PCB044	59	56	23	20	19
PCB049	58	53	24	21	20
PCB052	93	75	38	64	30
PCB101	164	141	40	116	35
PCB105	84	76	25	28	28
PCB118	156	132	40	115	35
PCB138	176	156	39	153	49
PCB153	273	243	40	151	64
PCB170	162	161	26	50	58
PCB180	277	236	40	250	71
PCB187	263	257	27	67	65
Fen	3.6	3.5	29	2.2	2.2
Ant	1.3	1.1	29	0.6	0.4
Flu	9.4	7.1	42	7.3	3.5
Pyr	6.8	5.6	29	3.0	2.6
BaA	4.5	4.1	29	1.7	1.7
Chr	6.3	6.0	29	3.3	3.7
BbF&BkF	3.5	2.5	21	3.0	0.9
BaP	1.8	1.1	42	1.6	0.5
BghiPe	2.5	1.9	42	2.4	0.6
DBahA	2.4	2.3	8	0.6	0.5
InP	1.8	1.4	42	1.8	0.6
BDE28	75	75	1		
BDE47	369	230	6	97	52
BDE99	400	193	6	75	50
BDE100	456	450	4	128	62
BDE153	1295	759	4	107	51
BDE154	601	601	1		
BDE183	648	648	2		

¹⁾ s_Perc : zie bijlage H voor verklaring

I.6 Experimentele K_{OC} waarden voor de verschillende locaties

	Waddenzee midden	Waddenzee west	Viissingen	Hansweert	Eems Dollard	IJmuiden	Lobith	Keizersveer	Eijsden
	1	2	4	5	10	11	12	13	14
HCBD						5.25	5.01	5.87	5.08
HCB		6.08	6.14		5.78	5.38	6.10	5.94	5.69
PCB018	6.07	6.06	5.98						
PCB028	6.51	6.48	6.48		6.36	5.70	6.38	6.17	5.61
PCB031	6.44	6.44	6.58						
PCB044	6.12	5.99	5.91						
PCB049	6.16	6.11	6.03						
PCB052	6.05	6.01	5.93		6.14	5.53	5.99	5.72	5.69
PCB101	6.27	6.16	6.18		6.13	5.84	6.33	6.17	6.18
PCB105	6.79	6.73	6.80						
PCB118	6.65	6.58	6.64		6.52	6.14	6.67	6.55	6.48
PCB138	6.69	6.54	6.71		6.49	6.16	6.78	6.61	6.64
PCB153	6.54	6.45	6.54		6.41	6.18	6.76	6.58	6.65
PCB170	7.06	7.01	7.12						
PCB180	7.01	6.96	7.05		6.87	6.48	7.09	6.90	6.96
PCB187	6.76	6.69	6.82						
Fen	5.89	5.97	6.34	6.79					
Ant	6.47	6.50	6.54	6.60					
Flu	6.32	6.25	6.53	6.56	6.28	6.15	6.41	6.53	6.19
Pyr	6.43	6.34	6.49	6.28					
BaA	7.30	7.26	7.40	7.23					
Chr	6.93	7.00	7.14	7.35					
BbF&BkF	7.51	7.44	7.63	7.78	7.40	7.24	7.42	7.36	7.20
BaP	8.08	8.01	8.12	7.99	7.95	7.45	7.71	7.68	7.42
BghiPe	8.21	8.25	8.34	8.37	8.10	7.77	8.05	7.91	7.85
DBahA	8.36	8.34	8.36	8.50					
InP	8.29	8.37	8.62	8.84	8.19	7.94	8.25	8.18	8.00
BDE28									6.06
BDE47					6.60		6.43		6.13
BDE49									6.66
BDE66									6.43
BDE99					7.21		6.99		6.66
BDE100							6.61		6.62
BDE153							7.29		6.75
BDE154									7.04
BDE183									7.72
n per par	9	9	9	2	2	2	2	2	2

I.7 Statistische parameters van experimentele logExpK_{OC} waarden in Bijlage I.6

Gemiddeldes, medianen, aantallen, standaardafwijkingen en s_Perc, van experimentele logK_{OC} waarden berekend uit het vrij opgeloste concentratie en het gehalte in zwevend stof uitgedrukt op organisch koolstof.

	Gem.	Med	n	s	s_Perc ¹⁾
HCBD	5.30	5.11	8	0.52	0.43
HCB	5.98	5.99	37	0.31	0.29
PCB018	6.02	6.05	20	0.20	0.19
PCB028	6.37	6.42	33	0.24	0.16
PCB031	6.47	6.51	25	0.17	0.16
PCB044	6.01	6.00	23	0.15	0.14
PCB049	6.11	6.13	24	0.15	0.15
PCB052	5.94	5.97	38	0.20	0.17
PCB101	6.21	6.23	40	0.16	0.11
PCB105	6.75	6.77	25	0.14	0.15
PCB118	6.60	6.62	40	0.16	0.11
PCB138	6.65	6.64	39	0.19	0.14
PCB153	6.52	6.54	40	0.15	0.11
PCB170	7.08	7.07	26	0.14	0.16
PCB180	6.98	6.99	40	0.19	0.14
PCB187	6.76	6.76	27	0.11	0.11
Fen	6.12	6.03	29	0.34	0.32
Ant	6.48	6.51	29	0.18	0.16
Flu	6.33	6.37	42	0.24	0.21
Pyr	6.39	6.43	29	0.18	0.17
BaA	7.28	7.30	29	0.16	0.17
Chr	7.13	7.09	29	0.25	0.29
BbF&BkF	7.46	7.50	21	0.23	0.16
BaP	7.97	7.99	42	0.26	0.18
BghiPe	8.20	8.23	42	0.19	0.12
DBahA	8.39	8.39	8	0.11	0.10
InP	8.38	8.37	42	0.26	0.20
BDE28	6.06	6.06	1		
BDE47	6.39	6.47	6	0.17	0.09
BDE99	6.95	7.05	6	0.16	0.11
BDE100	6.61	6.61	4	0.14	0.07
BDE153	7.02	7.05	4	0.11	0.05
BDE154	7.04	7.04	1		
BDE183	7.72	7.72	2		

¹⁾ s_Perc : zie bijlage H voor verklaring

I.8 Ratio berekende en actuele en gehalte in zwevend stof met gebruik van ExpK_{OC}

Ratio tussen het berekende gehalte in zwevend stof (uit de vrij opgeloste concentratie in water met de experimentele K_{OC}) en het actuele gehalte uitgedrukt in procenten en per locatie gemiddeld. Gehalte in zwevend stof is uit de vrij opgeloste concentratie berekend met de formule: $C_w * \text{Exp}K_{OC} * OC_{ZS}/100$.

n_Gem in de laatste rij geeft het gemiddeld aantal waarnemingen per parameter

Verdere statistische gegevens in Bijlage I.9

	Waddenzee midden	Waddenzee west	Vlissingen	Hansweert	Eems Dollard	IJmuiden	Lobith	Keizersveer	Eijsden
	1	2	4	5	10	11	12	13	14
HCBD						121	137	19	114
HCB		83	74		165	572	83	113	236
PCB018	94	97	117						
PCB028	84	88	86		116	700	116	186	693
PCB031	118	117	86						
PCB044	76	103	123						
PCB049	92	103	124						
PCB052	83	91	111		68	361	98	187	232
PCB101	91	117	111		127	349	81	116	122
PCB105	97	110	94						
PCB118	93	112	95		126	392	92	118	161
PCB138	88	127	86		143	411	74	107	117
PCB153	98	121	99		134	287	61	91	89
PCB170	101	114	88						
PCB180	96	108	87		131	453	81	123	139
PCB187	100	118	88						
Fen	140	116	49	20					
Ant	110	103	94	83					
Flu	113	134	69	65	123	343	98	70	186
Pyr	100	124	87	144					
BaA	100	110	80	117					
Chr	142	123	89	54					
BbF&BkF	99	115	76	54	127	336	131	142	239
BaP	81	96	75	101	111	551	212	213	814
BghiPe	103	96	76	74	137	507	158	211	328
DBahA	114	113	111	78					
InP	119	99	57	36	153	506	140	158	415
BDE28									99
BDE47					74		119		309
BDE49									101
BDE66									99
BDE99					69		121		451
BDE100							105		108
BDE153							60		308
BDE154									100
BDE183									184
	8	9	9	2	2	2	2	2	2

I.9 Statistische parameters van data Bijlage I.8 – bij gebruik van ExpK_{OC}

Gemiddeldes, medianen, aantallen, standaardafwijkingen en s_Perc, van de verhoudingen tussen het berekende gehalte in zwevend stof (uit de vrij opgeloste concentratie in water met experimentele K_{OC} : ExpK_{OC}) en het actuele gehalte uitgedrukt in procenten.

	Gem.	Med	n	s	s_Perc ¹⁾	s ²⁾
HCBD	98	106	8	84	71	59
HCB	140	99	37	157	71	77
PCB018	118	101	20	63	49	63
PCB028	155	101	33	183	36	112
PCB031	119	99	25	51	43	51
PCB044	105	100	23	36	34	36
PCB049	110	101	24	39	38	39
PCB052	125	101	38	86	40	55
PCB101	116	100	40	82	25	26
PCB105	110	100	25	36	37	36
PCB118	119	100	40	87	27	31
PCB138	114	101	39	99	31	30
PCB153	112	100	40	62	27	29
PCB170	101	100	26	31	36	31
PCB180	118	101	40	106	30	33
PCB187	102	100	27	26	25	26
Fen	103	100	29	64	63	64
Ant	117	100	29	54	41	54
Flu	132	100	42	103	50	69
Pyr	121	100	29	53	46	53
BaA	111	100	29	41	41	41
Chr	105	101	29	55	62	55
BbF&BkF	138	100	21	120	36	65
BaP	161	99	42	143	46	209
BghiPe	132	100	42	127	32	77
DBahA	104	100	8	26	23	26
InP	133	101	42	136	42	108
BDE28	99	99	1			
BDE47	168	105	6	44	24	160
BDE49	101	101	1			
BDE66	99	99	1			
BDE99	214	103	6	40	26	281
BDE100	106	105	4	30	14	39
BDE153	184	108	4	15	7	196
BDE154	100	100	1			
BDE183	184	184	2			

¹⁾ s_Perc : zie bijlage H voor verklaring

²⁾ s met uitsluiting van data uit IJmuiden

J Passive sampling en totaal water

Ratios's tussen concentratie voor totaal water, berekend uit de vrij opgeloste concentratie, en het actuele gehalte of de detectiegrens. Deze ratio is uitgedrukt in procenten (Ratio_P); n is aantal waarnemingen per parameter; s is standaardafwijking. Berekening is uitgevoerd met K_{OC} s van verschillende oorsprong (sectie 8.1). Resultaten zijn verder uitgesplitst in meetwaarden die onder de detectiegrens vielen en die erboven kwamen.

Generieke K_{OC}				Kow			Exp K_{OC}		
Par	Ratio_P	N	s	Ratio_P	n	s	Ratio_P	n	s
Meting onder de detectiegrens									
HCBD	3	12		3	12		4	12	
HCB	4	53		7	53		13	53	
PCB28	3	28		5	28		16	28	
PCB52	6	44		11	44		13	44	
PCB101	7	45		21	45		16	45	
PCB118	8	45		17	45		13	45	
PCB138	4	46		24	46		16	46	
PCB153	7	45		47	45		21	45	
PCB180	1.6	43		23	43		10	43	
Naf	8	21		8	21				
Fen	54	17		55	17		142	17	
Ant	3	21		3	21		20	21	
Flu	53	52		53	52		224	52	
Pyr	30	20		34	20		160	20	
Chr	3	20		4	20		34	20	
BaA	4	20		4	20		69	20	
BaP	1.1	52		1.3	52		77	52	
BghiPe	1.0	49		0.9	49		40	49	
InP	0.4	49		0.6	49		41	49	
PBDE28				2	3		3	3	
PBDE47				22	9		11	9	
PBDE85				9	8				
PBDE99				23	9		12	9	
PBDE100				11	6		3	6	
PBDE153				13	6		2	6	
PBDE154				11	6		2	6	
Meting boven de detectiegrens									
PCB118	5	1		11	1		8	1	
PCB153	6	1		58	1		25	1	
PCB180	1.0	1		19	1		8	1	
Fen	31	4	24	31	4	25	73	4	49
Flu	37	3	13	37	3	13	168	3	121
Pyr	15	1		15	1		32	1	
Chr	9	1		10	1		130	1	
BaA	3	1		3	1		29	1	
BaP	1.1	3	0.9	1.4	3	1.2	102	3	96
BghiPe	34	6	20	30	6	18	1230	6	717
InP	15	6	10	22	6	15	1260	6	841