

Passive sampling en biomonitoring

Foppe Smedes

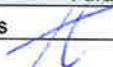


1202337-004

Titel
Passive sampling en biomonitoring

Opdrachtgever	Project	Kenmerk	Pagina's
Rijkswaterstaat Waterdienst Lelystad	1202337-004	1202337-004-BGS-0001	20

Trefwoorden
Passive sampling, PCB, PAK, vrij opgeloste concentratie in water, paling, blankvoorn.

Samenvatting
Aanvullend op de MWTL biomonitoring in Rijkswateren is eind 2008 voor een aantal locaties uit dat programma een bemonstering met silicone rubber passive sampling uitgevoerd. Hiermee zijn vrij opgeloste concentraties in water bepaald van PCB's, PAK's, BDE's, ftalaten, musken en diverse gechloreerde stoffen. De resultaten zijn vergeleken met de concentraties in paling, blankvoorn, mosselen en diverse organismen voor de Westerschelde. Voor stoffen zoals PCB's en PAK's (alleen mosselen) kon een goed verband gelegd worden tussen de resultaten van passive sampling met die in organismen. Dat deze relatie aansluit op de partitieprocessen blijkt uit het feit dat bioaccumulatiefactoren een goede relatie lieten zien met de octanol-water verdelingscoëfficiënt, met de beste relatie voor stoffen waar de laagste analytische spreiding verwacht mag worden. Behalve een relatie tussen biota en de vrij opgeloste concentratie in de waterfase is (logischerwijs) ook een goede relatie gevonden tussen biota en de evenwichtsconcentratie op de passive sampler. Met passive sampling kan dus goed het blootstellingsniveau voor biota vastgesteld worden; mogelijk ook voor stoffen die door metabolisatie zelf niet in de organismen voorkomen. De in dit rapport beschreven relaties kunnen nog verbeterd worden als gelijktijdige blootstelling van samplers en gekooide biota plaats vindt.

Versie	Datum	Auteur	Paraaf	Review	Paraaf	Goedkeuring	Paraaf
	feb. 2010	Foppe Smedes		Erwin Roex		Robert Trouwborst	

Status
definitief

Inhoud

1 Aanleiding	1
2 Materiaal en methoden	2
2.1 Uithangen passieve samplers	2
2.2 Analyses	3
2.3 Bepaling sampling rate	4
2.4 Concentraties in de waterfase.	6
2.5 Bioconcentratie	7
3 Resultaten	8
3.1 Concentraties in de waterfase	8
3.2 Vergelijking met biota-metingen	9
3.3 Concentraties in water versus biota	10
3.4 Bioaccumulatie	12
4 Discussie	14
4.1 Relatie biota - waterfase	14
4.2 Relatie biota - sampler	14
4.3 Metabolisatie	16
5 Conclusies	18
6 Aanbevelingen	19
7 Referenties	20
Bijlage(n)	
A Stoffen en stofparameters	A-1
B Concentraties in de waterfase in ng/l	B-1
C Concentratie profielen voor verschillende locaties	C-1
D Concentraties in water versus die in driehoeksmosselen	D-1
E Relatie biota en passieve sampling in de Westerschelde	E-1

1 Aanleiding

Afhankelijk van hun fysisch/chemische eigenschappen hebben stoffen de neiging om zich op te hopen in vetweefsel van organismen. Deze bioaccumulatie kan negatieve effecten hebben op organismen of hogere trofische niveaus. Voor stoffen met een sterke neiging tot bioaccumulatie leveren concentraties in water daarom geen realistisch beeld van de mogelijke risico's van deze stoffen. Daarom wordt een aantal stoffen in het MWTL (Monitoring Waterstaatkundige Toestand de Lands) sinds 1992 in een aantal organismen gemeten. Voor deze biota monitoring is gedurende langere tijd onder andere paling (*Anguilla Anguilla*) gebruikt. Omdat dit organisme schaarser wordt, is voorgesteld de laatste MWTL monitoring uit te breiden met de monitoring van b.v. blankvoorn (*Rutilus – Rutilus*) als mogelijke vervanging van de tot nog toe gebruikte paling.

Het vervangen van een indicatiesoort voor biota monitoring voor een andere soort vraagt een nauwkeurige validatie of de gemeten concentraties in beide soorten vergelijkbaar zijn, of op zijn minst op een min of meer constante wijze omgerekend kunnen worden.

In plaats van overschakeling op een andere biotasoort is passieve sampling een mogelijk alternatief. Met passieve sampling wordt een maat verkregen van het vervuilingsniveau waaraan biota wordt blootgesteld.

De vraag van RWS-Waterdienst is of het mogelijk is gehalten in biota te voorspellen uit passieve sampling resultaten met als doel passieve sampling als mogelijke vervanging voor de biota monitoring te gebruiken. Dit is ook de focus van deze rapportage, hoewel passieve sampling een bredere toepassing kent. Passieve sampling is vooral bekend omdat daarmee erg lage concentraties in de waterfase worden bepaald kunnen worden voor een groot aantal stoffen. Met klassieke methoden kunnen opgeloste concentraties van PCBs niet in water worden bepaald en wordt uitgeweken naar metingen in organismen, terwijl met passieve sampling de resultaten ruim boven de detectiegrens uitkomen. Passieve sampling kan mogelijk ook uitkomst bieden in soortgelijke gevallen waar de analyse in water tekort schiet om aan te tonen dat aan de norm wordt voldaan.

Deltares is in 2008 met een passieve sampling survey gestart op een aantal MWTL locaties waar paling (in juni 2008) en blankvoorn (in september 2008) waren bemonsterd. Ook zijn op deze locaties driehoeksmosselen (*Dreisseua polymorpha*) blootgesteld en geanalyseerd. Daar zijn nog twee locaties in de Westerschelde aan toegevoegd. Hier is geen paling of blankvoorn bemonsterd maar uit een parallel voedselketen onderzoek zijn wel gehalten gemeten in diverse andere organismen.

Dit rapport beschrijft de resultaten van de passieve sampling analyses en vergelijkt deze met de biotametingen. Uit deze vergelijking volgt een analyse van de mogelijkheden van passieve sampling en verdere aanbevelingen.

2 Materiaal en methoden

2.1 Uithangen passieve samplers

De meeste ervaring in Nederland is tot nu toe opgedaan met passieve samplers gemaakt van silicone rubber. Deze worden al een aantal jaar in de zoute Rijkswateren naast biomonitoring toegepast. Hiervan zijn ook de meeste en meest nauwkeurige verdelingscoëfficiënten bekend (Smedes et al., 2009) welke nodig zijn voor de berekening van vrij opgeloste concentratie in de waterfase. De verdelingscoëfficiënt geeft de ratio aan tussen de concentratie in de sampler en de waterfase van een stof als beide fases met elkaar in evenwicht zijn.

Op de locaties genoemd in Tabel 2.1 zijn samplers (meestal 2) uitgehangen, beginnend in oktober 2008. Vanwege praktische overwegingen (o.a. bereikbaarheid) zijn de periodes enigszins verschillend. Dit heeft echter geen effect op de resultaten. In beginsel is een uithangperiode van minimaal 2 maanden aangehouden. In sommige gevallen is daar van af geweken:

- In de Lek (Culemborg) was het bevestigingstouw gaan rafelen en is de sampler door een sluismedewerker op de kant gezet. Daar heeft hij 2 dagen aan de lucht blootgestaan voordat Deltares werd ingelicht én in staat was om de samplers binnen te halen. Mogelijk dat stoffen zijn verdampt of juist zijn opgenomen uit de lucht.
- Ook Ketelmeer en Keijzersveer hebben iets minder dan 2 maanden gehangen. Deze zijn voor de kerst periode binnengehaald met het oog op mogelijk gevaar voor invriezen/ijsgang.
- De sampler in Hollands Diep was later geplaatst en eind januari binnengehaald.
- De sampler in de Maas bij Eijsden is ook tot na de kerstperiode blijven hangen en is eind januari binnengehaald.
- De locaties Terneuzen/Hansweert hadden een afwijkend meetprogramma met verschillende uithangperiodes (tot 4 maanden) afgestemd op een onderzoek naar accumulatie van stoffen in de voedselketen [ref toevoegen].

Periodes van uitgangen, locaties en bemonsterde organismen staan in Tabel 2.1.

Tabel 2.1 Locaties, periodes van uithangen van de passieve samplers en beschikbare data, die ter vergelijking gebruikt kunnen worden.

Locatie		Periode van uithangen		Data beschikbaar van:
Maas	Eijsden	20-Oct-08	26-Jan-09	Paling, Blankvoorn, Driehoeksmosselen
Amer	Keijzersveer	07-Oct-08	21-Dec-08	
Hollands Diep		05-Nov-08	28-Jan-09	
Lek	Culemborg	10-Oct-08	04-Nov-08	
Ketelmeer	Ketelhaven/FL15	23-Oct-08	18-Dec-08	Diverse organismen
Terneuzen		01-Sep-08	05-Mar-09	
Hansweert		14-Oct-08	05-Mar-09	



Figuur 2.1 Links een sampler na 3 maanden blootstelling in het Hollands Diep. Rechts; de sampler in de Maas bij Eijsden ving meer dan alleen contaminanten

2.2 Analyses

In Tabel 2.2 is de lijst met de gemeten stoffen weergegeven. Dit zijn stoffen die volgens de Kaderrichtlijn Water een risico op doorvergiftiging/bioaccumulatie hebben.

Voor het berekenen van de vrij opgeloste concentratie (C_w) is een sampler water verdelingscoëfficiënt (K_{pw}) nodig. Voor PCB's en PAK's zijn deze nauwkeurig bekend (Smedes et al., 2009). Wanneer deze ontbreekt is een K_{pw} gebruikt die is geschat uit de octanol-water verdelingscoëfficiënt (K_{ow}).

De K_{pw} is vooral van belang voor berekening van de C_w voor stoffen waarvoor de sampler evenwicht bereikt. Bij sterk hydrofobe stoffen die geen evenwicht bereiken wordt C_w berekend uit het geëxtraheerd volume (sampling rate maal blootstellingstijd). De sampling rate wordt bepaald uit de afgifte snelheid van stoffen (Performance Reference Compounds, PRC's) die vooraf aan de samplers worden gedoseerd vanuit een methanol-water oplossing (Booij et al 2002). In dat geval is vooral de K_{pw} van de PRC's van belang en de K_{pw} van de target stof niet.

De tweede kolom in Tabel 2.2 geeft aan of C_w goed berekend kan worden of dat alleen een indicatieve waarde wordt verkregen op basis van een geschatte K_{pw} . Bij de analyse worden blanco's en twee referenties meegenomen (niet blootgestelde samplers voor de bepaling van de start concentraties van de PRC's) ten behoeve van de vaststelling van de sampling rate.

Tabel 2.2

Stof Groep	Berekening Cw	Analyse	In biota bepaald
PAK's Anthraceen Fluorantheen Benzo(a)pyreen; Benzo(b) en k-fluorantheen; Benzo(ghi)peryleen; Indeno(123,cd)pyreen	Mogelijk	Deltares/TNO	Alleen mosselen
Polybroomdifenylethers (BDE) 28, 47, 99, 100, 153 en 154	Mogelijk	Deltares/TNO	Ja
di(2-ethylhexyl)ftalaat (DEHP)	Mogelijk	Deltares/TNO	Nee
Hexachloorbenzeen (HCB)	Mogelijk	Deltares/TNO	Ja
pentachloorbenzeen (PeCB)	Schatting	Deltares/TNO	Ja
hexachloorbutadiën (HBCD)	Schatting	Deltares/TNO	Ja
hexachloorcyclohexaan (HCH).	Schatting	Deltares/TNO	Ja
PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180 (PCB's)	Mogelijk	Deltares/TNO	Ja
SPIKE van PCB's – PRC's	voor bepaling samplingrate	Deltares/TNO	nvt
C ₁₀ -C ₁₃ chlooralkanen (PCA)	Schatting	IMARES ^{a)}	Ja

a) Analyse van PCA's zou worden uitgevoerd door IMARES in toegeleverde extracten. Door omstandigheden in de planning bij Imares is dit niet mogelijk gebleken.

2.3 Bepaling sampling rate

De sampling rate kan worden bepaald uit de afgifte van de PRC's die vooraf op de sampler zijn gedoseerd. Hiervoor wordt het recent gepubliceerde model van Rusina et al (2009) gebruikt. De afgifte van PRC's volgt:

$$N_t = N_0 e^{-k_e t} \quad (1)$$

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

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

$$R_s = k_e K_{pw} m \quad (2)$$

waarin m de massa van de sampler (kg) is en K_{pw} ($L kg^{-1}$) is de sampler-water verdelingscoëfficiënt.

Theoretisch wordt de R_s gecontroleerd door de transportweerstand, bepaald door diffusie door de grenslaag van bulkwater naar de sampler, en diffusie in het sampler materiaal. Voor silicone rubber is de weerstand in het sampler materiaal verwaarloosbaar t.o.v. die in de waterfase (Rusina et al 2007).

De weerstand in de grenslaag neemt iets toe als de moleculen groter worden en de diffusiecoëfficiënt afneemt. Naast stofeigenschappen is ook het oppervlak A (m²) van de sampler en de proporties van de grenslaag bepalend voor R_s . De dikte van de grenslaag hangt af van de locale stroming of turbulentie. Deze flow afhankelijkheid is gevat in de turbulentie factor (F) en de stofafhankelijkheid in $M^{0.47}$, waarbij M het molgewicht van de stof is. De samplingrate, R_s , hangt van deze factoren af volgens:

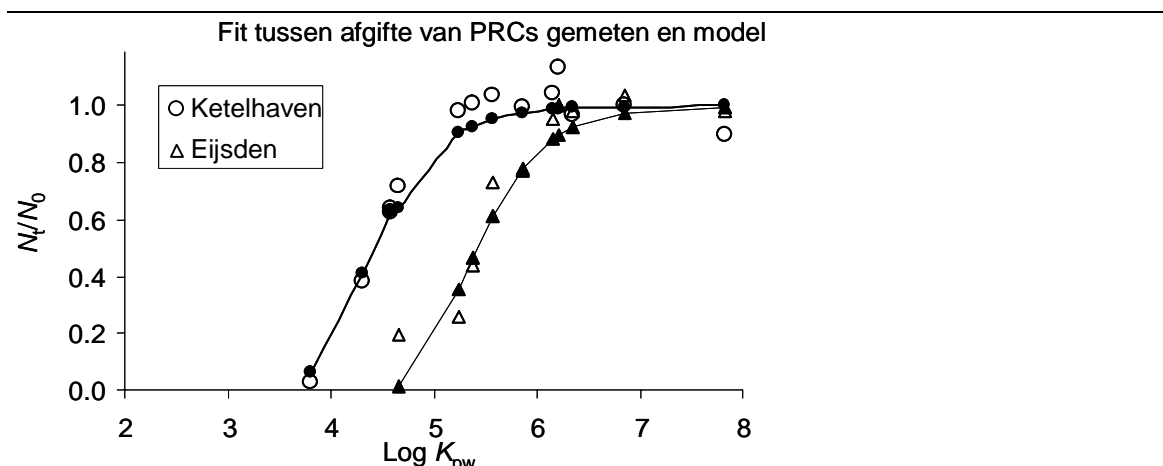
$$R_s = A M^{-0.47} F \quad (3)$$

Door combineren van de vergelijkingen 1, 2 en 3 kan de afgifte van PRC's worden weergegeven door:

$$\frac{N_t}{N_0} = e^{-\frac{A M^{-0.47} F t}{K_{pw} m}} \quad (4)$$

Van alle PRC's worden de N_t/N_0 uitgerekend met een fictieve waarde van F . Daarna wordt met F als aanpasbare parameter de berekende waardes gefit met de gemeten waardes door de som van de verschillen in het kwadraat te minimaliseren (Booij and Smedes, 2010). Deze methode is weinig gevoelig voor uitbijters. In de praktijk worden alleen die waardes in de fit betrokken waarvan na blootstelling nog ten minste 1% van de PRC aanwezig is of ten minste 10% is afgegeven.

Figuur 2.2 laat zien hoe de gefitte data zich verhouden tot gemeten waardes voor de Maas bij Eijsden en Ketelmeer. Voor vergelijking van de condities op de verschillende locaties kan uit de F waarden met vergelijking 3 waardes voor R_s worden berekend voor een standaard waarde voor M van 300 (R_s^{300}). Deze waarde moet logisch aansluiten op de heersende stroming condities.



Figuur 2.2 Afgifte profiel van PRC's afgezet tegen de K_{pw} , sampler-water verdelingscoëfficiënt. Gesloten symbolen zijn de model waardes na fitting met F als variabele.

2.4 Concentraties in de waterfase.

Analoog aan vergelijking 1 geldt voor de opgenomen hoeveelheid van de target stoffen:

$$N_t = N_\infty (1 - e^{-k_e t}) \quad (5)$$

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 $C_w \cdot K_{pw} \cdot m$

Als dit in 5 ingevuld wordt kan na combineren met vergelijkingen 2 en 3 de concentratie in de waterfase worden berekend met:

$$C_w = \frac{N_t}{K_{pw} m \left(1 - e^{-\frac{A M^{-0.47} F t}{K_{pw} m}} \right)} \quad (6)$$

Hierin is N_t de opgenomen hoeveel van de target stoffen. Als op de sampler al een blanco hoeveelheid (N_0) aanwezig was (blijkend uit de referentie analyses) dan geldt voor de opgenomen hoeveelheid $N_t = N - N_0$ waarbij N de gemeten hoeveelheid is na blootstelling. Voor stoffen waarbij evenwicht wordt bereikt of benaderd gedurende de blootstelling zal N_0 met de tijd afnemen volgens dezelfde vergelijking (1) die voor PRC's wordt toegepast (Booij et al 2007). Als er sprake is van een significante start concentratie kan de volgende vergelijking worden toegepast:

$$C_w = \frac{N - N_0 e^{-\frac{A M^{-0.47} F t}{K_{pw} m}}}{K_{sw} m \left(1 - e^{-\frac{A M^{-0.47} F t}{K_{pw} m}} \right)} \quad (7)$$

De term achter N_0 maakt de achtergrondwaarde dus tijdsafhankelijk.

De eenheid van C_w is altijd gelijk aan de eenheid waarin N wordt bepaald en daarna uitgedrukt per liter. Dit is meestal het aantal ng per sampler waardoor C_w in ng L⁻¹ wordt verkregen. Gebruikte K_{pw} , M en K_{ow} waardes staan vermeld in Bijlage A.

2.5 Bioconcentratie

Er zijn verschillende constanten die de concentratie verhoudingen tussen diverse milieu compartimenten en organismen beschrijven. In evenwicht geeft de bioconcentratiefactor (BCF) de verhouding weer tussen de concentratie van een stof in het organisme (op vetbasis) en die in de waterfase:

$$BCF = \frac{C_{vet}}{C_w} \quad (9)$$

Dit geldt als de opname van stoffen in het vetweefsel van organismen de evenwichtspartitie theorie volgt en de stoffen niet door het organisme worden gemetaboliseerd of actief uitgescheiden.

De bioaccumulatiefactor (BAF) heeft een bredere toepassing en kan ook voor andere compartimentcombinaties zoals sediment-organisme worden gebruikt. Verder kan de BAF ook een steady state situatie beschrijven waar de concentratie verhouding bepaald wordt door de opnamesnelheid en bijvoorbeeld het metabolisatieproces. Naast metabolisatie is er nog de ophoping in de voedselketen die biomagnificatie genoemd wordt. In dit proces wordt het voedsel verteerd waardoor de concentraties in het maag-darm kanaal hoger worden en dus ook de opname. Als een uitscheidingsproces ontbreekt of veel trager is dan het opname proces worden concentraties veel hoger dan op basis van partitieproces. In een volgende stap in de voedselketen kan een nog verdere verhoging plaats vinden.

Het is duidelijk dat passieve sampling vooral aansluit op het bioconcentratie proces (BCF). Voor organismen van laag trofisch niveau waar metabolisatie en biomagnificatie geen rol van betekenis hebben kan uit passieve sampling resultaten de concentratie in de organismen worden voorspeld. Als de processen die een steady state concentratie bewerkstelligen constant zijn kunnen deze concentraties ook via een BAF worden voorspeld. Voorspelling van biomagnificatie uit passieve sampler resultaten lijkt niet aan de orde.

3 Resultaten

3.1 Concentraties in de waterfase

De berekende concentraties in de waterfase zijn vermeld in Bijlage B. Data met grijze achtergrond zijn gebaseerd op een geschatte K_{pw} of om een andere reden minder betrouwbaar. Vooral de analyse van de gechloreerde pesticiden bleek nog wel eens gestoord door andere componenten in het monsters. Inmiddels is wel een cleanup ontwikkeld maar zijn geen extracten meer beschikbaar (nog wel samplers in de vriezer).

Verder hebben een sampler uit de Lek (Culemborg) en de Westerschelde aan de lucht gestaan. Blootstelling aan de lucht kan leiden tot verdampen van stoffen maar ook opname is mogelijk als de lucht een hogere verontreinigingsgraad heeft als het water. Dit kan het geval zijn voor lichtere PAK's.

Voor **PCB's** wordt in de Lek een duidelijk afwijkend concentratieprofiel waargenomen (Bijlage C-1). Mogelijk heeft dit te maken met blootstelling aan de lucht voor deze samplers. Dit kan ook de relatief lage gehalten verklaren omdat hierbij ook de PRC's uit de sampler kunnen verdwijnen. Inderdaad was de sampling rate ruim de hoogste van allemaal. Opgemerkt moet worden dat de stroming in de vistrap waar de sampler hing ook erg hoog was. Tussen de andere locaties verschillen de patronen en concentraties relatief weinig, wat aangeeft dat er geen specifieke bronnen van PCB's zijn en het voornamelijk om een diffuse verontreiniging gaat. Alleen in de Westerschelde, een ander stroomgebied, zijn de lichte PCB's (PCB-28 en 52) wat minder vertegenwoordigd.

Bijlage C-2 laat de concentraties van de andere **gechloreerde** verbindingen zien. HCBD en de chloorbenzenen komen in de binnenwateren duidelijk in hogere concentraties voor dan in de Westerschelde. De DDT isomeren gaven nog wel eens storing bij de metingen en de dataset is daardoor niet compleet.

Vanwege grote concentratieverschillen tussen **PAK's** onderling zijn de concentraties eerst gedeeld door het gemiddelde over alle locaties. Hierdoor komt vooral het verschil in concentratie en patroon naar voren (Bijlage C-3). Weer valt een afwijkend patroon voor de Lek op. Verder lijken de patronen allemaal hun eigen identiteit te hebben en worden de hoogste concentraties bij Eijsden gevonden.

De hoeveelheden **BDE's** op de sampler waren erg laag en in een aantal gevallen onder de detectiegrens of gestoord door andere componenten aanwezig in de sampler. De BDE 28 en 47 gaven vaak nog wel resultaten. Van alle BDE's moeten de concentraties als indicatief worden beschouwd.

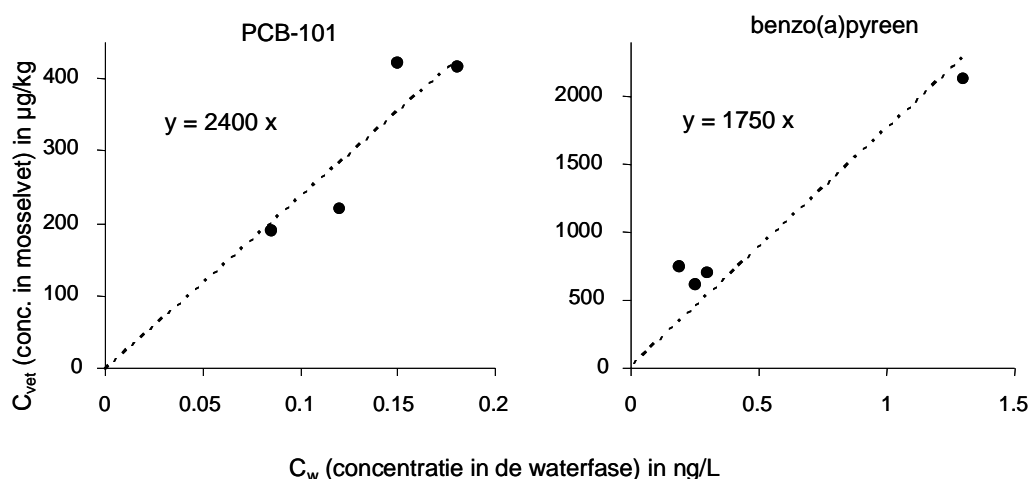
Naast bovengenoemde stoffen zijn ook **ftalaten en musken** geanalyseerd en omgerekend naar een concentratie in de waterfase. De waarden voor deze stoffen in Bijlage B zijn indicatief omdat van deze stoffen geen verdelingscoëfficiënten bekend zijn. Een relatieve vergelijking van de resultaten is wel mogelijk. Hieruit blijkt dat de concentraties maar weinig variëren tussen de verschillende locaties. Met uitzondering van de Westerschelde waren vooral voor galaxolide (HHCB) en tonalide (AHTN) de concentraties erg constant. Wel moet worden opgemerkt dat nog verdere analytische validatie vereist is voor dit soort stoffen, evenals voor de BDE's en gechloreerde verbindingen anders dan PCB's.

3.2 Vergelijking met biota-metingen

Voor vergelijking met biota in de binnenwateren zijn de gehalten in paling, blankvoorn en data van het driehoeksmosselenmeetnet gebruikt (Hannie Maas, persoonlijke communicatie).

Bij het driehoeksmosselenmeetnet is in 2008 niet op alle locaties bemonsterd. Daarom is, nadat de concentraties waren omgezet naar vetbasis via een trend berekening ($\ln(C)$ versus tijd) de concentratie in 2008 geschat. Omdat een enkele hoge of lage concentratie de trenduitkomst sterk kan beïnvloeden zijn deze vergeleken met de laatst gemeten concentraties (7% hoger) en het gemiddelde over de jaren (35% hoger). In aanmerking genomen dat in het algemeen een dalende trend overheerst zijn van de (1) trenduitkomst, (2) laatst gemeten- en (3) tijdsgemiddelde concentraties de twee laagste gemiddeld. Meestal was dat het gemiddelde van de trenduitkomst en de laatst gemeten concentratie. Alleen voor Hollands Diep behoorde de tijdsgemiddelde concentratie vaak tot de laagste, voornamelijk door de geringe variatie tussen de drie waarden (Coëfficiënt of variation(CV) 16%). Een veel lagere CV is ook niet haalbaar omdat het vetgehalte (gemiddeld 0.6%) gerapporteerd is met een afrondingsinterval van 0.1% wat al een onzekerheid van 15% kan introduceren wanneer de gehalten op vetbasis worden uitgedrukt. Data waren beschikbaar voor PAK's, PCB's en HCB (de laatste gebaseerd op data van voor 2006) en ppDDE. De Lek maakte geen onderdeel uit van dit monitoringprogramma.

Door IMARES zijn voor de paling en blankvoorn gehalten op vetbasis gerapporteerd voor 2008 (Kotterman 2008). Beschikbaar waren PCB's, BDE's en een aantal gechlorideerde verbindingen.



Figuur 3.1 Relatie tussen concentratie in water en mosselvet (driehoeksmossel). Regressielijnen zijn door nul gedwongen.

In de Westerschelde zijn voor het eerdergenoemde voedselketen onderzoek (van den Heuvel-Greve, M. and Zabel A., 2009) organismen van verschillende trofische niveaus geanalyseerd. De concentraties daarin zijn ook op vetbasis uitgedrukt voor de onderlinge vergelijking en vergelijking met passieve sampling resultaten. Gebruik van deze dataset wordt bemoeilijkt door de grote variatie in trofische niveaus en de locaties van de passieve samplers en bemonsterde biota, die niet hetzelfde zijn; de plaat van Valkenisse waar organismen zijn bemonsterd ligt stroomopwaarts van het passieve sampling monsterpunt Hansweert en de plaat van Ossenissee ligt stroomopwaarts van het monsterpunt bij Terneuzen. De plaat van

Ossenisse ligt dicht bij Hansweert dan de plaat van Valkenisse, maar doordat de gemiddelde stroom richting Terneuzen gaat mag aangenomen worden dat Hansweert mogelijk ook een representatie is van het water waar organismen op de plaat van Ossenisse zijn blootgesteld. De afstand tussen Valkenisse en Ossenisse is ongeveer gelijk aan die tussen de monsterpunten Hansweert en Terneuzen dus zal de concentratie gradiënt ook ongeveer hetzelfde zijn. Bekend waren de concentraties in organismen voor PCB's en BDE's.

3.3 Concentraties in water versus biota

Bioconcentratie vindt plaats omdat stoffen beter in het lichaamsvet oplossen dan in water en het is dan ook te verwachten dat als evenwicht ontstaan is tussen organisme en de waterfase de concentraties aan elkaar gerelateerd zijn. Voor driehoeksmosselen laat Figuur 3.1 voor verschillende locaties die relatie zien voor PCB101 en benzo(a)pyreen (bijlage D voor andere stoffen).

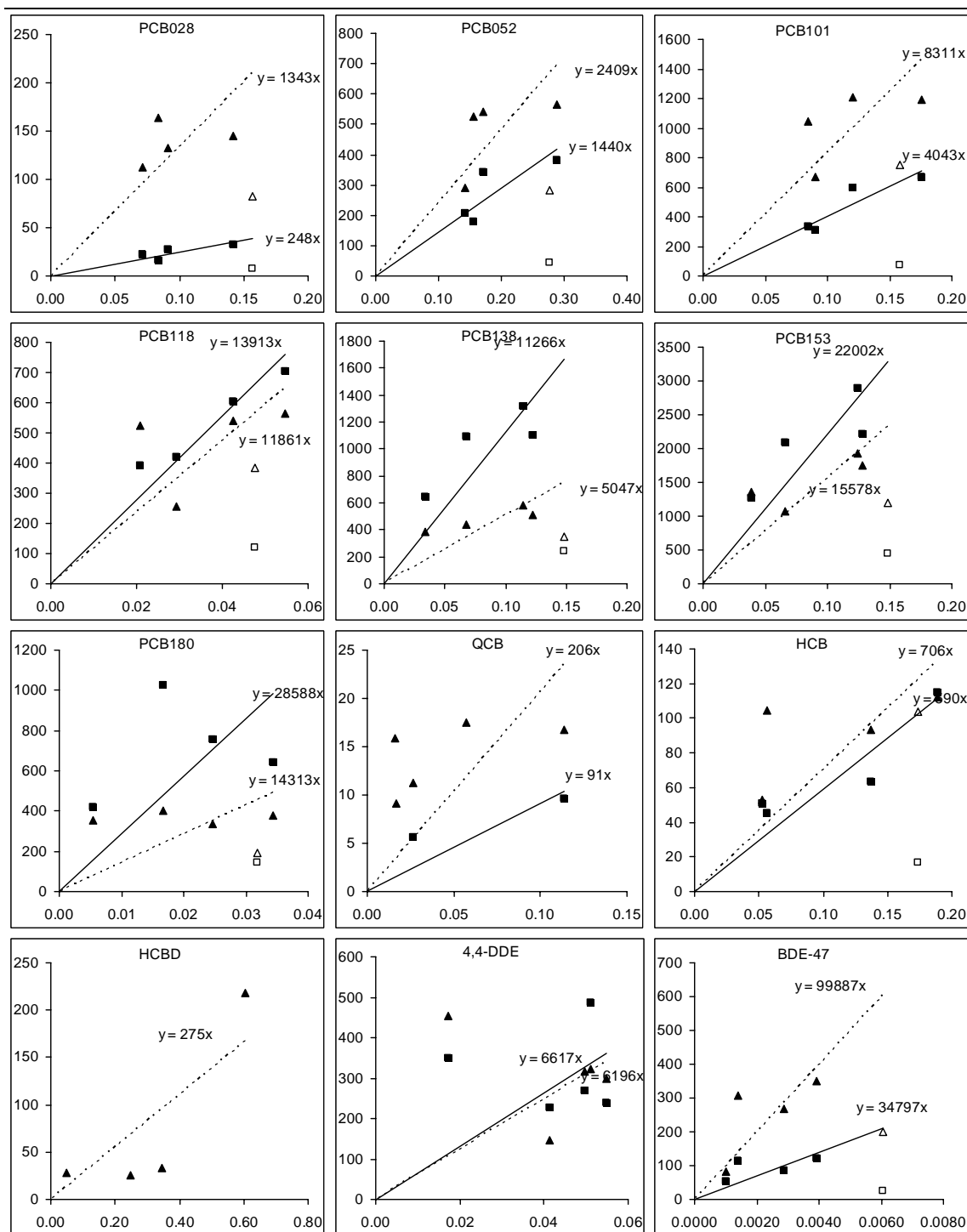
De lijn in Figuur 3.1 geeft de gemiddelde helling weer die door de oorsprong is gedwongen en zo de hypothese reflecteert dat de concentraties in organisme en de waterfase proportioneel aan elkaar gerelateerd zijn. Het verschil van de data met de lijn geeft de variatie in de data weer. Aan die variatie dragen bij:

1. de meetvariatie; aan elk punt in de Figuur 3.1 liggen tenminste 4 analyses ten grondslag, uitgevoerd door twee verschillende laboratoria; voor organismen is dat de contaminant- en vet analyse en voor de passieve sampler is dat de contaminant analyse en de bepaling van de sampling rate
2. daarnaast is er nog de natuurlijke variatie en bemonsteringsspreiding en
3. de seizoensvariatie.

Dit in ogenschouw genomen is de variatie in Figuur 3.1 alleszins acceptabel. De helling van de relaties geeft de BAF-waarden weer. Deze kunnen worden berekend door te corrigeren voor het verschil in eenheid tussen x- en y-as (BAF=helling maal 1000).

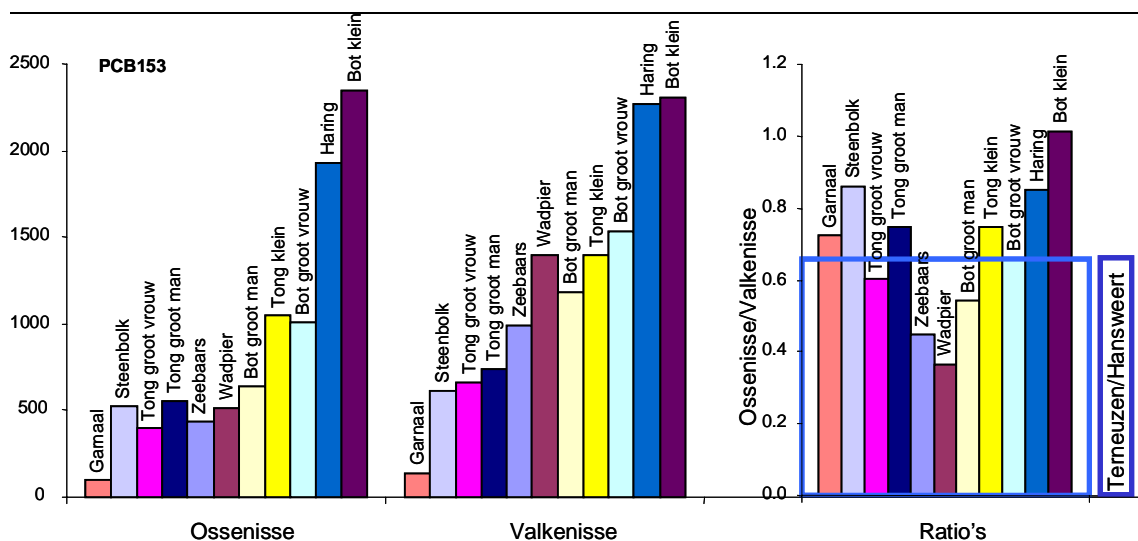
Voor concentraties in **paling en blankvoorn** is de relatie met de passieve sampling uitkomsten wat gecompliceerder. Allereerst is er nogal wat verschil in concentratie tussen de organismen onderling. Verder blijken de data van paling en blankvoorn in het Ketelmeer niet aan te sluiten bij de passieve sampler resultaten. Echter voor de driehoeksmosselen week de relatie met de passieve sampler resultaten niet af van de andere locaties. Het is dan ook niet duidelijk of sprake is van afwijkende passieve sampler resultaten of dat de paling en blankvoorn op andere plek hebben geleefd of zijn gevangen. Wel sluiten de concentraties in paling goed aan bij eerdere jaren. Mogelijk dat de mosselen en sampler gelijk beïnvloed worden door water dat uit het IJsselmeer wordt gepompt. In ieder geval zijn in Figuur 3.2 de Ketelmeer data in veel gevallen niet in de regressie meegenomen (open symbolen).

In Figuur 3.2 zijn analoog aan Figuur 3.1 voor een aantal stoffen de concentraties (op vetbasis) in paling en blankvoorn uitgezet tegen de concentratie in de waterfase. Wat opvalt, is dat voor PCB-28 bij dezelfde concentratie in de waterfase in de blankvoorn een 5 maal hogere concentratie wordt gevonden dan in paling. Richting meer gechloroerde PCB's neemt de verhouding af en voor PCB-180 is de situatie omgekeerd en is de concentratie in paling hoger dan in blankvoorn. De relaties van de concentraties in de waterfase met die in paling en blankvoorn zijn redelijk als de Ketelmeer data worden uitgesloten. Voor de gechloroerde verbindingen is het beeld nogal warrig en ontbreken vaak data voor water of organismen. Voor BDE-47 (hoogste concentraties) is wel weer een verband tussen de concentratie in water en organismen, zij het weer verschillend voor paling en blankvoorn.



Figuur 3.2 Relaties van concentraties in paling (■) en blankvoorn (▲) met de concentraties in de waterfase bepaald met passieve sampling. Op de y-as staat de concentratie in organismen in $\mu\text{g}/\text{kg}$ vet en op de x-as de concentratie in de waterfase in ng/L . Alle regressie lijnen (paling en blankvoorn resp. en doorgetrokken en onderbroken lijn) zijn door 0 gedwongen en open symbolen (Ketelmeer) zijn uitgesloten van de regressie-analyse.

In de **Westerschelde is een 10-tal soorten organismen** bemonsterd van verschillende trofische niveau's. Tussen de organismen worden opvallend grote concentratieverschillen waargenomen. De linker twee kolomgrafieken van Figuur 3.3 laten zien dat voor PCB 153 die concentraties tot een factor 10 kunnen verschillen. Echter de verhouding van concentraties in de organismen tussen de beide locaties verschillen weinig zoals de rechter kolomgrafiek in Figuur 3.3 laat zien. De gemiddelde verhouding komt op zijn beurt goed overeen met de verhouding van de concentraties in de waterfase tussen Terneuzen en Hansweert. Hoewel de locaties waar de waterfase en organismen zijn bemonsterd verschoven zijn ten opzichte van elkaar is de stap in de gradiënt ongeveer hetzelfde. Aannemende dat de gradiënt lineair is bevestigen de gelijke verhoudingen dat passieve sampling concentratie verschillen op dezelfde wijze ervaart als organismen. Voor de meeste PCB's klopt dit beeld, hoewel de spreiding tussen organismen groter is. PCB 28, die heel lastig in biota te bepalen is, gaf dan ook een aanzienlijke spreiding (Bijlage E). Voor de meeste BDE's, behalve BDE 47 kon de relatie met concentraties in de waterfase niet gelegd worden.



Figuur 3.3 PCB153 in µg/kg vet voor verschillende organismen op twee locaties in de Westerschelde. De rechter kolomgrafiek laat de verhouding zien tussen van de concentraties bij Ossensisse en Valkenisse. De brede open kolom (blauw) geeft de ratio tussen Terneuzen en Hansweert aan voor de concentraties in de waterfase.

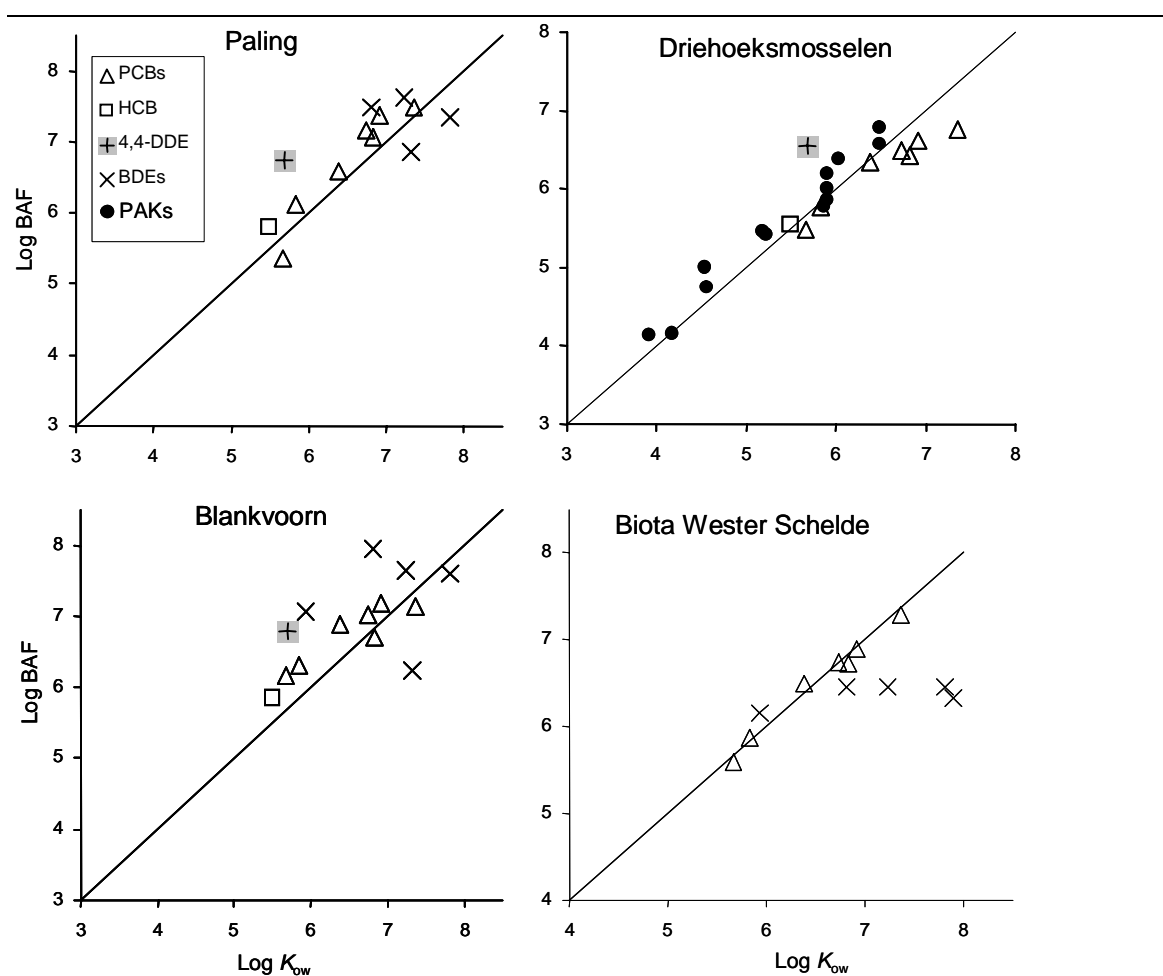
3.4 Bioaccumulatie

In de vorige paragraaf is naar de relatie tussen de concentratie in biota (op vetbasis) en de concentratie in de water fase, bepaald met passieve sampling, gekeken zonder deze relatie te kwantificeren. In Figuur 3.4 zijn de mediane BAF waarden uitgezet tegen de log K_{ow} waarden berekend voor de verschillende data sets. De doorgetrokken lijn is de 1:1 lijn; $BAF = K_{ow}$. Voor de organismen bemonsterd in de Westerschelde zijn de mediane concentraties op vetbasis genomen voor de berekening van de BAF. De verkregen BAF's zijn daarna voor beide locaties gemiddeld.

PCB's en HCB zijn nauwelijks gevoelig voor metabolisatie, waardoor opname waarschijnlijk vooral partitie gedreven is voor organismen van lagere trofisch niveau, en waar biomagnificatie weinig bijdraagt aan de accumulatie. Voor de mosselen zijn de BAF's inderdaad iets lager dan de K_{ow} terwijl voor paling en blankvoorn de BAF's meestal hoger zijn dan de K_{ow} . Dat kan zijn oorzaak vinden in biomagnificatie maar ook moet bedacht worden dat wat met de vetextractie methode uit mosselen wordt geëxtraheerd, maar voor een deel uit

triglyceriden bestaat (Uno et al 2001) en ook veel niet-vet bevat. Het zijn vooral de triglyceriden die verantwoordelijk zijn voor de accumulatie van stoffen. Voor hogere trofische niveaus, zoals paling en blankvoorn, is het aandeel triglyceriden, in de massa die als vet wordt geëxtraheerd, veel hoger. Correctie voor het aandeel triglyceride zou de resultaten dichter bij elkaar brengen.

Voor BDE's is de variatie aanzienlijk hoewel wel duidelijk is dat deze ongeveer gelijk gedrag als de PCB's vertonen. Opmerkelijk is dat de BAF's voor PAK's gemiddeld dicht bij de K_{ow} liggen terwijl van deze stoffen bekend is dat ze in organismen kunnen metaboliseren. Zo worden in mosselen nog PAK's gemeten maar in vissen nagenoeg niet.



Figuur 3.4 Log BAF waarden uitgezet tegen de Log K_{ow} voor de verschillende data sets. De doorgetrokken lijn is de 1:1 relatie

4 Discussie

4.1 Relatie biota - waterfase

De vergelijking van passieve sampling resultaten met concentraties in biota gaat deels mank doordat organismen onderling veel verschillen en gelijke blootstelling voor organismen en passieve samplers niet is gegarandeerd. Bemonsteringslocaties van de organismen verschillen (met uitzondering van de mosselen) van de locaties waar de passieve samplers zijn blootgesteld. Ook kunnen organismen hun contaminanten ergens anders hebben opgenomen dan de bemonsteringslocaties. Verder verschillen de bemonsteringstijdstippen en zijn de analyses in verschillende laboratoria uitgevoerd. Deze aspecten kunnen voor een relatief grote spreiding zorgen.

Verder zijn alleen locaties geselecteerd waar de gehalten in organismen hoog waren en geen relatief schone locaties. Hierdoor is de concentratierange erg klein, meestal niet meer dan een factor 3. Logischerwijs is ook de range in de passieve sampling resultaten gering. Door deze kleine range, samen met de spreiding door bovengenoemde oorzaken, is de significantie van de gevonden relaties niet erg groot. Echter door het samen nemen van data in BAF's wordt de invloed van de spreiding verlaagd en wordt wel duidelijk dat concentraties in de waterfase een goede maat zijn voor die in organismen. De beste relaties worden gevonden voor stoffen met de minste analytische spreiding zoals b.v. PCB 153 of HCB. Dit bevestigt het belang van een goede onderzoeksopzet met een zo laag mogelijk invloed van externe factoren die spreiding kunnen veroorzaken. Een voorbeeld daarvan is het passieve sampling programma dat het RIKZ in 2002 heeft gestart in de zoute wateren waar mosselen en passieve samplers parallel zijn uitgehangen en in één laboratorium geanalyseerd waardoor de invloed van bovengenoemde factoren zoveel mogelijk is beperkt. Een eerste evaluatie laat zien dat passieve sampling resultaten heel goed aansluiten op concentraties gemeten in de mosselen (Smedes 2007). Een soortgelijke opzet met parallelle blootstelling van passieve samplers en organismen op verschillende locaties met een zo groot mogelijk range in concentraties zal ongetwijfeld tot betere relaties leiden tussen concentraties verkregen door passieve sampling en die in organismen dan uit dit onderzoek naar voren is gekomen. Analyse op één laboratorium (of gedegen maatregelen om vergelijkbaarheid te garanderen) zal daar verder aan bijdragen.

Ook ten aanzien van de analyse van passieve sampling extracten is nog verbetering mogelijk. Momenteel is de meeste ervaring opgedaan met PCB's en PAK's en deze geven ook de beste resultaten in dit onderzoek. Voor de andere stofgroepen zijn (nog) geen speciale cleanup's beschikbaar voor passieve sampling extracten en is alleen een non-specifieke cleanup toegepast. Verdere ontwikkeling en validatie van methodes voor handling en cleanup gericht op specifieke stofgroepen zal de resultaten verder kunnen verbeteren.

4.2 Relatie biota - sampler

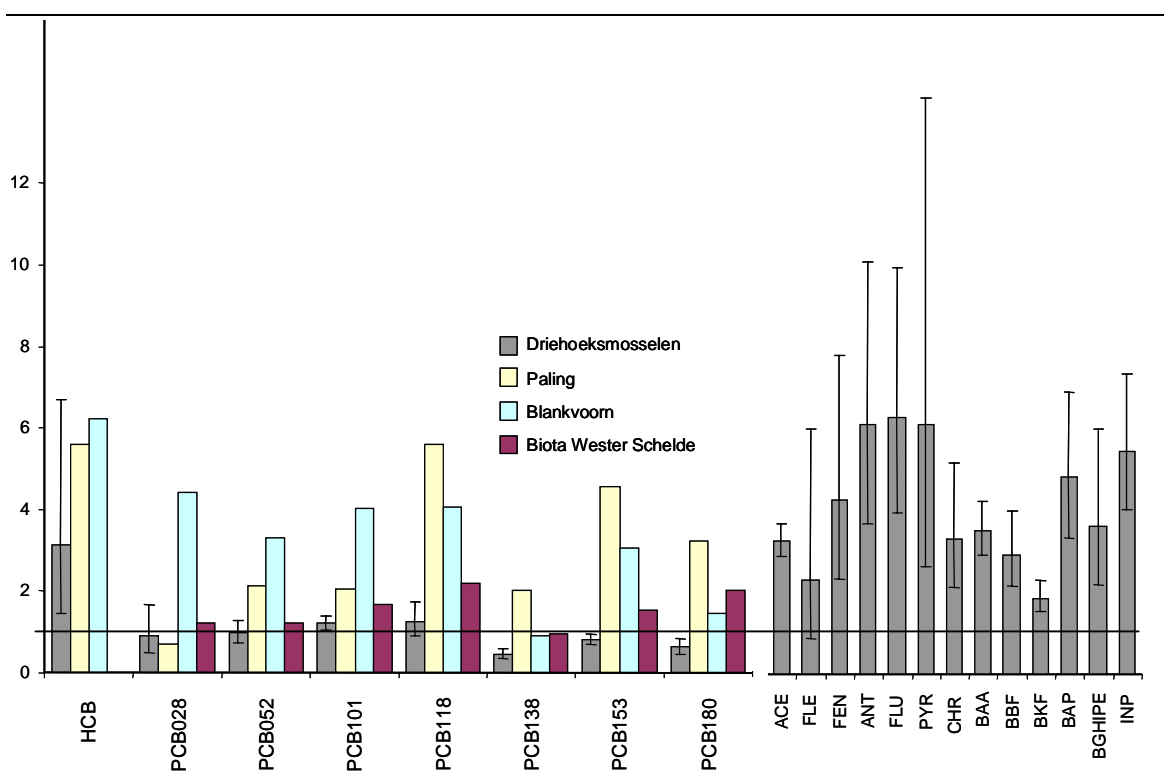
Voor de bepaling van de sampling rate is het meest recente model uit de literatuur toegepast maar ook daarin zullen de ontwikkelingen verder gaan. Passieve sampling wordt nu gepropageerd als tijdsgeïntegreerde bemonsteringsmethode maar voor vergelijking met organismen geven evenwichtsconcentraties mogelijk gelijke informatie. Bij evenwicht is de berekende concentratie in de waterfase alleen afhankelijk van de sampler-water verdelingscoëfficiënt en niet meer van de sampling rate. Echter als we beseffen dat siliconenrubber bijna gelijke opname eigenschappen heeft als lichaamsvet, ligt een directe vergelijking misschien meer voor de hand. Verdelingscoëfficiënten van stoffen tussen silicone rubber en vet zijn relatief eenvoudig te bepalen (Jahnke et al 2008) waardoor uit een passieve

sampling resultaat de concentratie is te berekenen in organismen die deze zou hebben tengevolge van evenwichtspartitie. Een gemeten hogere concentratie duidt op een vroegere hogere blootstelling of biomagnificatie en een lagere dat het organisme nog niet in evenwicht is of metabolisatie optreedt.

Evenwicht is in passieve sampling niet altijd haalbaar. Afhankelijk van de lokale waterbeweging wordt in 6 weken blootstelling tot $\text{Log } K_{ow}$ 4~5 (fluoranthene-HCB) evenwicht bereikt. Voor meer hydrofobe stoffen kan de evenwichtconcentratie wel worden uitgerekend met behulp van de samplingrate en de sampler-water verdelingscoëfficiënt. Voor de data in dit onderzoek is dit gedaan voor de stoffen waarvan gemeten sampler-water verdelingscoëfficiënten nauwkeurig bekend waren. Daarna zijn voor de verschillende datasets vet-siliconenrubber “verdelings”coëfficiënten (K_{vet-SR}) berekend met:

$$K_{vet-SR} = \frac{C_{vet}}{C_w K_{pw}} \quad (6)$$

Bedacht moet worden dat hierbij verondersteld wordt dat water en organisme met elkaar in evenwicht zijn hetgeen niet noodzakelijkerwijs zo is. De resultaten zijn weergegeven in Figuur 4.1.



Figuur 4.1 Vet-siliconenrubber verdelingscoëfficiënten (y-as) voor de verschillende data sets. De foutenbalken geven de standaardafwijking weer berekend uit de variatie (alleen voor mosselen).

Op het eerste gezicht lijkt de K_{vet-SR} veel te variëren maar bedacht moet worden dat de data in Figuur 4.1 niet op een logaritmische schaal zijn uitgezet. Een K_{vet-SR} geeft eigenlijk de verhouding weer tussen de oplosbaarheid in vet en siliconenrubber en omdat vrijwel alle waarden groter dan 1 zijn lossen stoffen dus beter op in vet dan in silicone rubber.

PCB 138 in mosselen geeft de laagste waarde voor $K_{\text{vet-SR}}$, daar waar de andere PCB's dicht bij 1 zitten. Vet in blankvoorn en paling laten een betere oplosbaarheid voor de PCB's zien dan mosselen mogelijk omdat het gehalte triglyceriden in mosselen slechts 20% is. (Uno et al 2001)

Opvallend is dat voor PCB's de $K_{\text{vet-SR}}$ in blankvoorn constant is, met PCB138 als uitschieter naar beneden. Paling volgt voor hogere PCB's hetzelfde patroon als de blankvoorn maar de $K_{\text{vet-SR}}$ neemt sterk af richting lagere PCB's. Het lijkt alsof paling in staat is deze stoffen te metaboliseren. Het lijkt niet een effect van lagere hydrofobiciteit omdat voor HCB met een nog iets lager K_{ow} dit effect niet optreedt.

De data uit de Westerschelde liggen tussen de mosselen en de paling/blankvoorn in, wat verklaarbaar is omdat die berekend zijn uit de mediane waarde van verschillende trofische niveaus. De hogere $K_{\text{vet-SR}}$ waarden voor PAK's hebben te maken met een mindere oplosbaarheid van PAK's in silicone rubber. Voor PAK's en PCB's met dezelfde K_{ow} zijn de sampler-water verdelingscoëfficiënten voor PAK's een factor 3-7 lager dan PCB's wat kan verklaren dat de $K_{\text{vet-SR}}$ voor PAK's met een zelfde factor hoger is als voor de PCB's.

De aanpak via de $K_{\text{vet-SR}}$ biedt perspectief voor de voorspelling van concentraties van contaminanten in biota. Wanneer de sampler evenwicht zou hebben bereikt zijn twee factoren buiten spel gezet, sampling rate en sampler-water verdelingscoëfficiënt, die in grote mate de onzekerheid bepalen van een passieve sampling resultaat. Daarvoor in de plaats komt een $K_{\text{vet-SR}}$, die eenvoudiger en nauwkeuriger te bepalen is. Echter, dit vereist wel dat de sampler de evenwichtstoestand bereikt voor de te onderzoeken stoffen. Met de huidige passieve sampling techniek is dat niet altijd mogelijk en moet deze berekend worden. De sampling rate van de samplers zelf is voldoende hoog maar de diffusie door de waterige grenslaag is erg langzaam. Door de samplers te activeren (roteren) kan de grenslaag verkleind worden en de opname versneld. Verder kan met een dunnere film worden gewerkt waardoor sneller evenwicht wordt bereikt. Investeren in de ontwikkeling van een actieve passieve sampling (of actieve partitie sampling) heeft niet alleen voordelen richting het beter voorspellen van concentraties van apolaire stoffen in biota maar geeft ook nauwkeuriger concentraties voor de water fase omdat de onzekerheid in de sampling rate wegvalt of vastgelegd kan worden aangezien deze niet meer van de locale waterbeweging afhangt maar van de geometrie en rotatiesnelheid van de sampler. Bij toepassing gaat wel de elegantie van passieve sampling verloren en is toepassing op afgelegen plaatsen vaak niet mogelijk door het ontbreken van energievoorzieningen.

4.3 Metabolisatie

Een van de voordelen van een passieve sampler is dat deze de stoffen niet metaboliseert. Hierboven werd gesteld dat mogelijk door metabolisatie de PCB concentraties in paling lager zijn dan op basis van de evenwichts concentratie in de passieve sampler verwacht mag worden. Dit geeft aan dat passieve sampling ook blootstelling kan weergeven voor stoffen die net zo snel weer worden uitgescheiden als opgenomen. Deze stoffen worden dus niet of nauwelijks in het organisme gevonden maar aanwezigheid in het milieu kan wel stress veroorzaken, hetgeen ook grote effecten kan hebben op de fitheid van de organismen. Dat PAK's in vissen slechts in extreem lage concentraties voorkomen betekent niet dat er geen blootstelling is. Ook zijn situaties denkbaar dat organismen niet meer voorkomen (zuurstofloos, toxisch), met passieve sampling kan dan toch nog worden vastgesteld waaraan ze zouden zijn blootgesteld en dus of er voor deze stoffen een toxisch niveau is bereikt.

Aan de andere kant kan voor stoffen die niet metaboliseren goed de biomagnificatie in de voedselketen worden gekwantificeerd. Als een in het laboratorium gemeten $K_{\text{vet-SR}}$ bekend is

kan de opname van alleen het partitie proces worden berekend. Een hogere opname gemeten in het veld kan dan aan biomagnificatie worden toegeschreven.

5 Conclusies

- De vrij opgeloste concentraties van hydrophobe stoffen die met passieve samplers in dit onderzoek zijn bepaald geven een goede relatie met de concentratie in de onderzochte organismen, ondanks de vele onzekerheidsfactoren die bij deze vergelijking een rol spelen.
- De beste relaties tussen organismen en passieve samplers worden gevonden voor stoffen waarvan bekend is dat de analyses veelal geen problemen geven.
- De relaties van passieve sampler resultaten met meting in mosselen is beter dan die van meting in paling of blankvoorn. Mogelijk wordt dit veroorzaakt door het lagere trofisch niveau van de mossel in vergelijking met de vissen, maar ook het feit dat het hier een actieve blootstelling van mosselen betreft op exact dezelfde locaties kan daarbij een rol spelen.
- Het verband tussen concentraties verkregen door passieve sampling en die in organismen is niet slechter dan het verband tussen organismen onderling.
- De passieve sampler kan ook als kunstmatig organisme worden ingezet; evenwichtsconcentraties in passieve samplers, al of niet berekend, hebben een goede relatie met de concentraties in organismen.

6 Aanbevelingen

- Voor een verdere kwantitatieve onderbouwing voor de hypothese dat passieve samplers goed gebruikt kunnen worden om de blootstelling van organismen aan stoffen te bepalen zijn experimenten nodig waarbij de organismen parallel met de passieve samplers worden blootgesteld.
- Door de vet-siliconenrubber verdelingscoëfficiënten te meten kan de partitie gedreven opname van stoffen door organismen worden voorspeld en kunnen de risico's beter in beeld worden gebracht.
- Ontwikkeling van blootstellingssystemen voor samplers die evenwicht bereiken kan de nauwkeurigheid van de resultaten verder verbeteren.
- Op locaties waar energie voorhanden is zou de blootstelling van passieve samplers mechanisch kunnen plaatsvinden. Niet alleen wordt op die wijze een verdere graad van evenwicht bereikt maar ook als geen evenwicht wordt nagestreefd zal de samplingrate constant gehouden kunnen worden omdat deze niet meer van de lokale omstandigheden zal afhangen.

7 Referenties

- Booij, K., Smedes, F., van Weerlee, E.M., 2002. Spiking of Performance Reference Compounds in Low Density Polyethylene and silicone passive water samplers. *Chemosphere*. 46, 1157-1161.
- Booij, K., Vrana, B., Huckins, J.N., Greenwood, R., Mills, G.A., Vrana, B., 2007. Theory, modelling and calibration of passive samplers used in water monitoring. In: Anonymous *Passive Sampling Techniques in Environmental Monitoring*. Elsevier, Amsterdam, pp. 141-169.
- Jahnke, A., McLachlan, M.S., Mayer, P., 2008. Equilibrium sampling: Partitioning of organochlorine compounds from lipids into polydimethylsiloxane. *Chemosphere*. 73, 1575-1581.
- Kotterman, M., 2008. Aanvullende analyses prioritaire KRW-stoffen in vissen, aal en blankvoorn, IMARES, Rapportnummer C056/08
- Rusina, T.P., Smedes, F., Klanova, J., Booij, K., Holoubek, I., 2007. Polymer selection for passive sampling: A comparison of critical properties. *Chemosphere*. 68, 1344-1351.
- Rusina, T.P., Smedes, F., Koblizkova, M., Klanova, J., 2010. Calibration of Silicone Rubber Passive Samplers: Experimental and Modeled Relations between Sampling Rate and Compound Properties. *Environ. Sci. Technol.* 44, 362.
- Smedes, F., 2007. Monitoring of chlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons by passive sampling in concert with deployed mussels. In: Anonymous *Passive Sampling Techniques in Environmental Monitoring*. Ed Greenwood, R., Mills, G.A., Vrana, B., Elsevier, Amsterdam, pp. 407-448
- Smedes, F., van der Zande, A., Geertsema, R., Booij, K., 2009. Determination and validation of polymer-water partition coefficients of silicone rubber and low density polyethylene. *Environmental Science & Technology*. 43, 7047.
- van den Heuvel-Greve, M., Zabel A., 2009. Identification and trophic transfer of contaminants in estuarine food webs; State of the art report 2009. Deltares-rapport Z4635/1200235.002.
- Uno S., Hyun Y., J, Kaneniwa M., Koyama J., Yamada H., Ikeda K., 2001. Lipid class and fatty acid composition of mussel, *Mytilus trossulus*, in Vancouver Harbour, PICES Scientific Report No. 16, 2001, Environmental Assessment of Vancouver Harbour, Data Report for the PICES Practical Workshop, Eds. Carla M. Stehr and Toshihiro Horiguchi. http://www.pices.int/publications/scientific_reports/Report16/Report16.pdf

A Stoffen en stofparameters

Sampler-water^a, octanol-water^b verdelingscoëfficiënten en molgewichten.

Stof	logK _{pw}	MW	logK _{ow}	Stof	logK _{pw}	MW	logK _{ow}
PCB-28	5.53	258	5.67	BiPhxD10	3.78 ^c	154	4.05
PCB-52	5.80	292	5.84	PCB001	4.23	189	4.46
PCB-101	6.28	327	6.38	PCB002	4.51	189	4.69
PCB-118	6.42	327	6.74	PCB003	4.51	189	4.69
PCB-138	6.77	361	6.83	PCB010	4.55	223	4.84
PCB-153	6.72	361	6.92	PCB014	5.14	223	5.28
PCB-180	6.99	396	7.36	PCB030	5.24	258	5.44
				PCB021	5.43	258	5.51
hexachloorbenzeen	5.05	285	5.50	PCB050	5.70	292	5.63
pentachloorbenzeen	4.74 ^c	250	5.00	PCB055	6.00	292	6.11
hexachloor-1,3-butadien	4.63	261	4.90	PCB078	6.05	292	6.35
gamma-HCH	3.09	291	3.72	PCB104	6.17	327	5.81
heptachloorepoxide (cis/trans)	4.84	389	5.10	PCB145	6.65	361	6.25
cis-chloordaan	5.24	410	5.47	PCB204	7.59	430	7.30
trans-chloordaan	5.24	410	5.47				
dieldrin	5.26	381	5.34				
4,4-DDE	6.56	318	5.69	diisobutyl ftalaat	3.84 ^c	278	4.16
4,4-DDD	5.79	320	4.80	bis (2-n-ethylhexyl) ftalaat	7.41	391	7.50
4,4-DDT	6.42	355	6.36				
acenaftyleen	3.26	152	4.00	cashmeron (DPMI)	4.80 ^c	206	4.80
acenafteen	3.62	154	3.92	celestolide (ADBI)	5.40	244	5.40
fluoreen	3.79	156	4.18	phantolide (AHMI)	5.85	244	5.85
fenantreen	4.11	178	4.57	traseolide (ATTI)	6.30	258	6.30
antraceen	4.21	178	4.54	galaxolide (HHCB)	5.90	258	5.90
fluoranteen	4.62	202	5.22	tonalide (AHTN)	5.70	258	5.70
pyreen	4.68	202	5.18	musk Xyleen	4.90	297	4.90
chryseen	5.25	228	5.86				
benzo(a)antraceen	5.32	228	5.91	BDE-28/33	5.74 ^c	388	5.94
benzo(a)pyreen	5.69	252	6.04	BDE-47	6.20	466	6.81
benzo(ghi)peryleen	6.02	276	6.50	BDE-99	6.64	544	7.32
indeno(123-cd)pyreen	6.06	276	6.50	BDE-100	7.13	544	7.24
dibenzo(ah)antraceen	6.24	278	6.75	BDE-153	7.84	622	7.90
benzo(b)fluoranteen	5.74	252	5.90	BDE-154	7.75	622	7.82
benzo(k)fluoranteen	5.74	252	5.90	BDE-183	8.23	700	8.27

^a sampler-water verdelingscoëfficiënten PCB en PAK (Smedes 2009)

^b logK_{ow} uit diverse bronnen

^c grijze velden beteket dat sampler-water verdelingscoëfficiënten zijn geschat uit K_{ow}

B Concentraties in de waterfase in ng/l

Resultaten met verhoogde onzekerheid door zijn grijs gearceerd. Oorzaken kunnen zijn: samplers te lang aan lucht blootgesteld of de verdelingscoëfficiënten zijn geschat in plaats van bepaald.

	Maas Eijsden	Amer Keijzersveer	Hollands Diep	Lek Culemborg	Ketelmeer	Terneuzen	Hansweert
PCB-28	0.071	0.091	0.14	0.084	0.16	0.029	0.06
PCB-52	0.14	0.17	0.29	0.16	0.28	0.11	0.2
PCB-101	0.09	0.12	0.18	0.084	0.16	0.097	0.16
PCB-118	0.029	0.042	0.055	0.021	0.048	0.031	0.048
PCB-138	0.068	0.12	0.11	0.034	0.15	0.07	0.11
PCB-153	0.066	0.13	0.12	0.039	0.15	0.079	0.12
PCB-180	0.017	0.034	0.025	0.0054	0.032	0.015	0.024
Hexachloorbenzeen	0.053	0.056	0.14	0.19	0.17	0.02	0.018
Pentachloorbenzeen	0.016	0.016	0.027	0.11	0.057	0.015	0.014
hexachloor-1,3-butadieen	0.61	0.25	0.0029	0.048	0.34	0.007	0.022
gamma-HCH	127	17	31		5.7	19	23
heptachloorepoxide (cis/trans)	0.032	0.083	0.052	0.012		0.17	0.088
cis-chloordaan	0.014	0.019	0.011	0.014	0.011	0.071	0.024
trans-chloordaan	0.008	0.0093	0.0077	0.0098	0.01	0.027	0.014
Dieldrin	0.37	0.59			1.1	0.91	0.7
4,4-DDE	0.041	0.05	0.051	0.017	0.055	0.03	0.042
4,4-DDD	0.055	0.35		0.39	0.11	0.14	0.19
4,4-DDT		0.07	0.058				
Acenafteleen	15	2.5	4	12	5.5	2.7	3.8
Acenafteen	17	2.7	4.9	9	3.3	2.6	3.2
Fluoreen	46	1.8	4.3	6.2	6.8	2	2.2
Fenantreen	47	2.8	8.1	14	16	3.2	5.3
Antraceen	4.9	0.56	0.96	1.8	1.3	0.85	0.49

1202337-004-BGS-0001, 2 februari 2010, definitief

	Maas Eijsden	Amer Keijzersveer	Hollands Diep	Lek Culemborg	Ketelmeer	Terneuzen	Hansweert
Fluoranteen	16	4.3	5.5	9.3	6.7	5.9	3.3
Pyreen	16	9.9	11	7.6	11	7.6	6.1
Chryseen	3.8	3	2.5	1.6	3	1.3	1.3
benzo(a)antraceen	2.9	1.2	1.3	0.65	1.2	0.91	0.58
benzo(a)pyreen	1.3	0.3	0.19	0.039	0.26	0.16	0.13
benzo(ghi)peryleen	0.18	0.17	0.086	0.015	0.13	0.056	0.052
indeno(123-cd)pyreen	0.14	0.089	0.041	0.01	0.078	0.023	0.022
dibenzo(ah)antraceen	0.069	0.051	0.024	0.0049	0.027	0.018	0.018
benzo(b)fluoranteen	1.6	0.92	0.5	0.2	0.66	0.37	0.37
benzo(k)fluoranteen	0.94	0.34	0.24	0.087	0.35	0.19	0.18
diiisobutyl ftalaat	272	216	176	143	88	102	97
bis (2-n-ethylhexyl) ftalaat	22	8	11	2	21	12	7
cashmeron (DPMI)	0.67	2.6	2.3		5.2	0.65	0.55
celestolide (ADBI)	0.27	0.56	0.55		0.58	0.23	0.25
phantolide (AHMI)	0.18	0.24	0.29		0.34	0.26	0.34
traseolide (ATTI)	0.73	0.36	0.34		0.59	0.46	0.72
galaxolide (HHCB)	64	60	71		75	27	30
tonalide (AHTN)	14	11	14		16	5.9	7.8
musk Xyleen	0.6	0.3	0.3		0.2	0.081	0.15
BDE-28/33	0.0004		0.0039	0.00077	0.0014	0.00055	0.011
BDE-47	0.001	0.0029	0.0014	0.0039	0.0061	0.0062	0.0088
BDE-99				0.0014			
BDE-100	0.00044	0.0097	0.002	0.0011	0.0073		0.0034
BDE-153				0.00024		0.0013	0.00042
BDE-154		0.0012	0.00035	0.0003		0.0026	0.00062
BDE-183		0.0007				0.0013	0.0013

C Concentratie profielen voor verschillende locaties

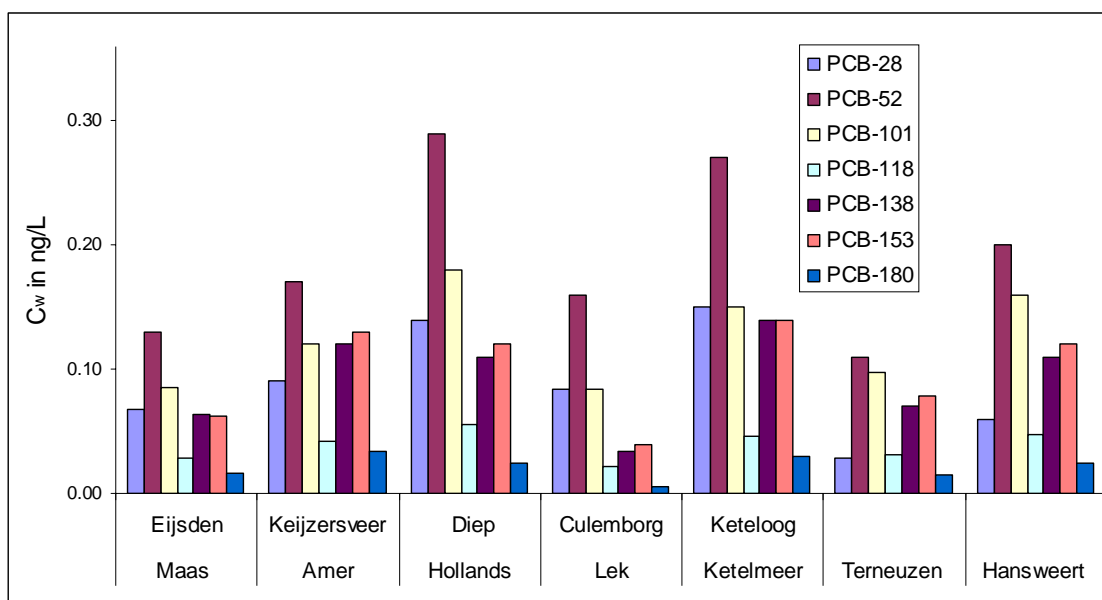


Fig. C-1. Concentraties voor verschillende PCB's op de diverse locaties.

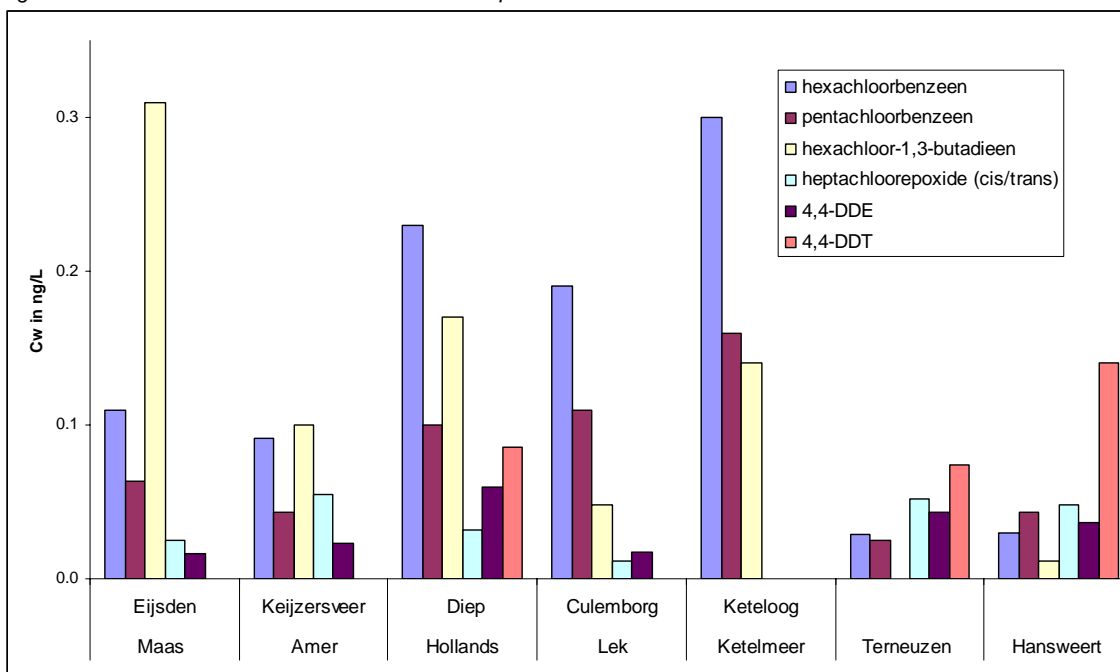


Fig. C-2. Concentraties voor gechlorideerde verbindingen op de diverse locaties.

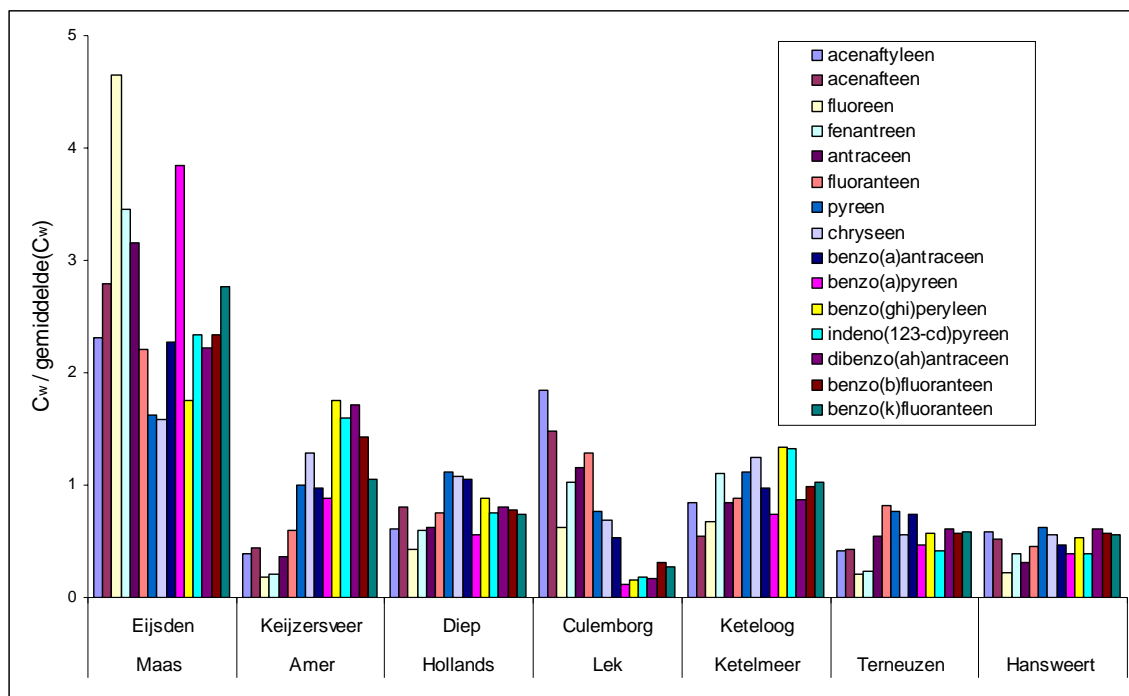


Fig. C-3. Concentraties van PAK's relatief tot het gemiddelde voor de diverse locaties

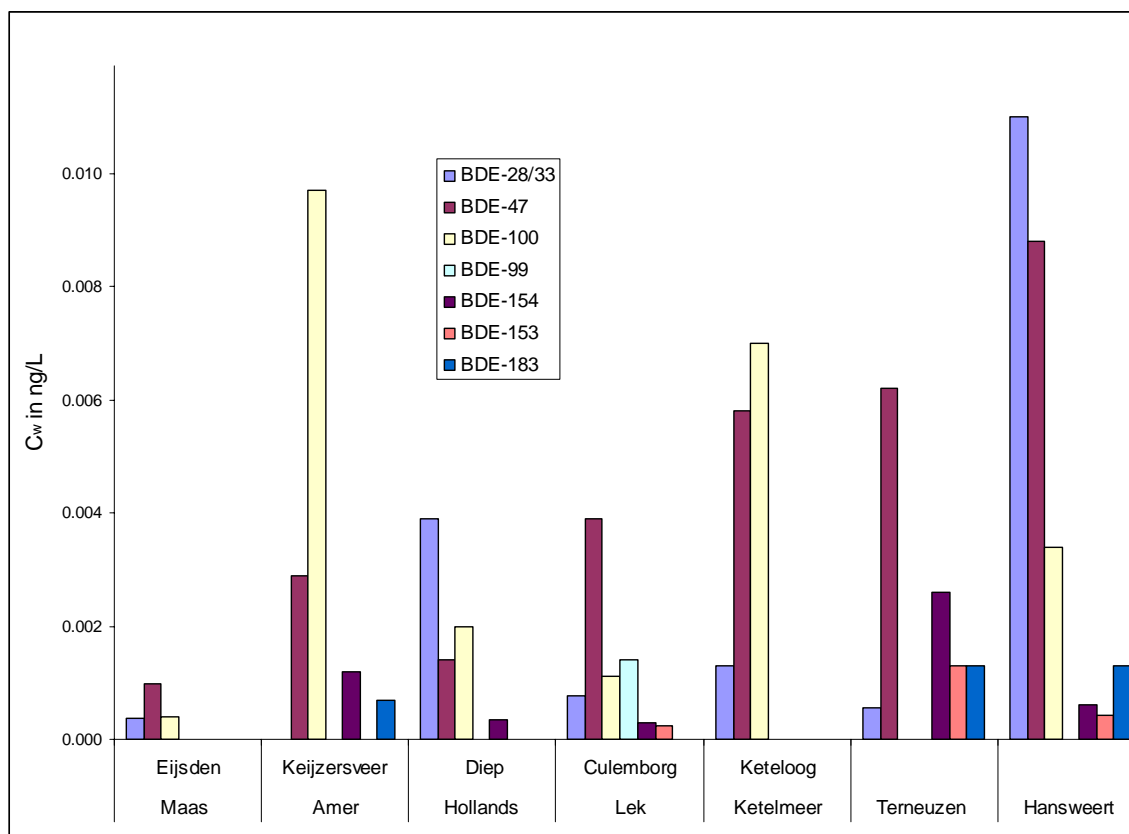
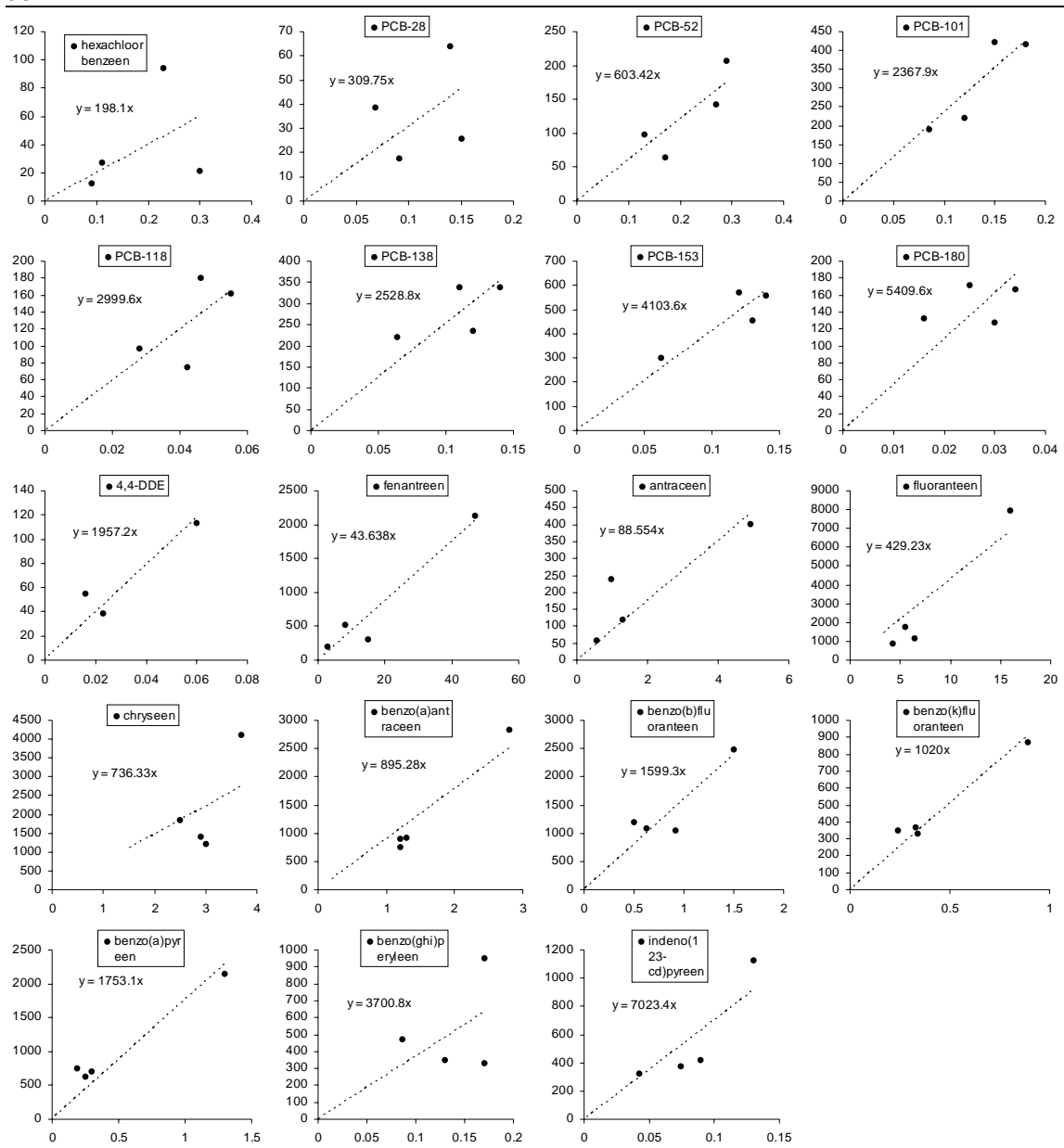


Fig. C-4. Concentraties van BDE's voor de verschillende locaties

D Concentraties in water versus die in driehoeksmosselen

Concentraties in water (ng/L) bepaald met passieve sampling and concentratie in driehoeksmosselen uitgedrukt op vetbasis ($\mu\text{g}/\text{kg}$). De helling in de figuur maal 1000 is gelijk aan de BAF.



E Relatie biota en passieve sampling in de Westerschelde

PCB 28, PCB 101 en DBE 47 in $\mu\text{g}/\text{kg}$ vet voor verschillende organismen op twee locaties in de Westerschelde (links Ossenis, midden Valkenisse). De rechter kolomgrafiek laat de verhouding zien tussen van de concentraties bij Ossenis en Valkenisse. De brede open kolom (blauw) geeft de ratio tussen Terneuzen en Hansweert aan voor de concentraties in de waterfase.

