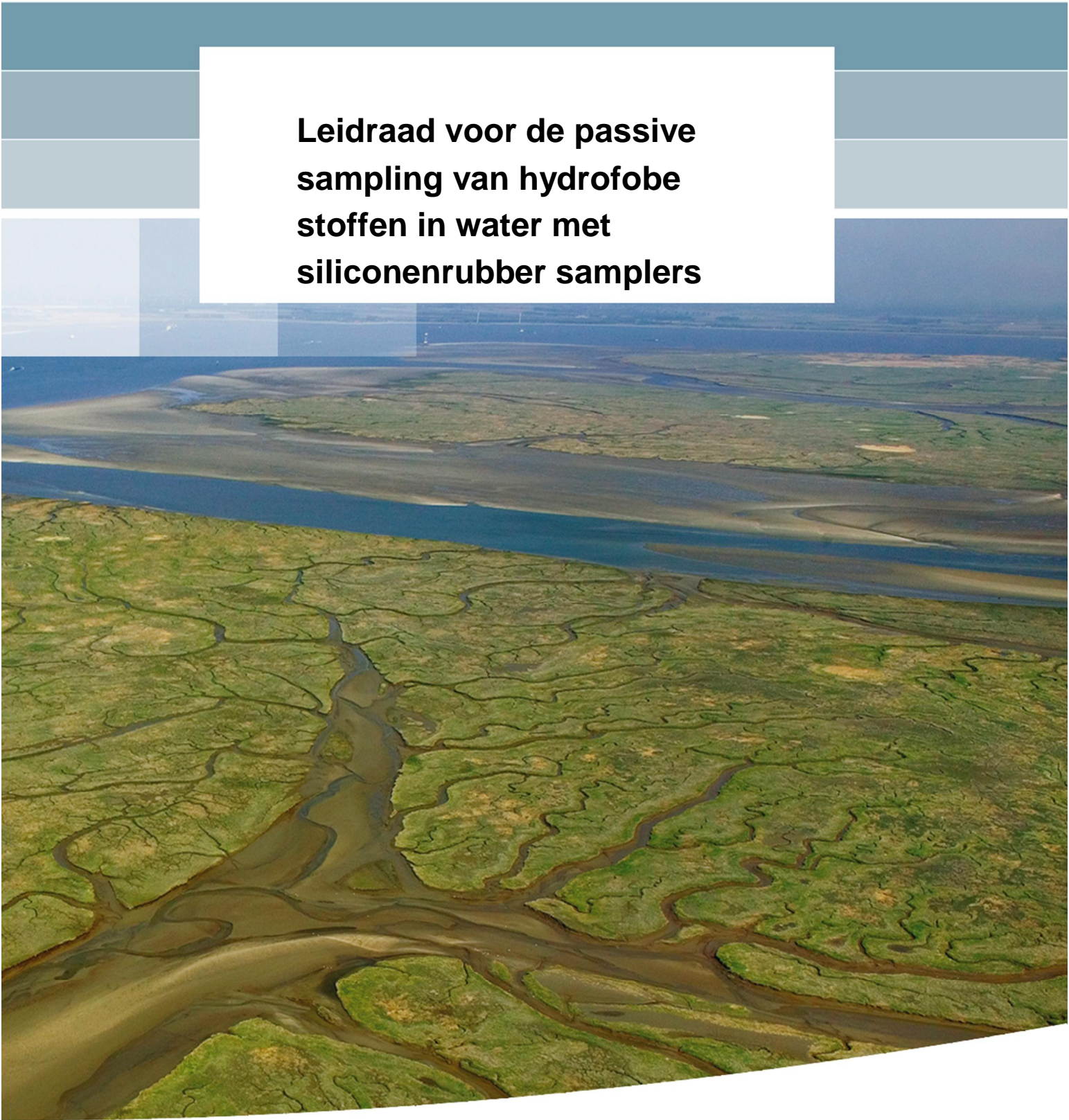


**Leidraad voor de passieve
sampling van hydrofobe
stoffen in water met
siliconenrubber samplers**



Leidraad voor de passieve sampling van hydrofobe stoffen in water met siliconenrubber samplers

Foppe Smedes
Kees Booij

1206124-000

Titel

Leidraad voor de passieve sampling van hydrofobe stoffen in water met siliconenrubber samplers

Opdrachtgever

Rijkswaterstaat Waterdienst

Project

1206124-000




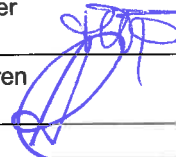
Kenmerk

1206124-000-BGS-0002

Pagina's

21

Dit document beschrijft de uitvoering van passieve sampling met siliconenrubber samplers; vanaf de voorbereiding van de samplers tot aan de extractie en instrumentele analyse van het extract. Tevens wordt de vertaling van de analyse resultaten naar vrij opgeloste concentraties in de waterfase behandeld.

Versie	Datum	Auteur	Paraaf	Review	Paraaf	Goedkeuring	Paraaf
	okt. 2012	Foppe Smedes		Michiel T.O. Jonker (IRAS, UU)		Hilde Passier	
		Kees Booij				Toon Segeren	

Status

definitief

Inhoud

1 Inleiding	1
2 Prepareren, uithangen en binnen halen	3
2.1 Prepareren van de sheets	3
2.2 Dosering van PRCs	5
2.3 Benodigd aantal samplers	6
2.4 Samplerkooi en –houder	6
2.5 Voorbereiding van de blootstelling	8
2.6 Samplers uithangen	8
2.7 Binnenhalen van de samplers na blootstelling	9
3 Analyse	10
3.1 Extractie	10
3.2 Verwijdering van mogelijke oligomeer residuen; optioneel	10
3.3 Wisselen van oplosmiddel	11
3.4 Cleanup en analyse	11
4 Blanco's en controle samplers	12
5 Berekeningen	13
5.1 Partiticoëfficiënten	13
5.2 Controle PRC resultaten	13
5.3 Berekening van de sampling rate	14
5.4 Concentraties in de waterfase	15
5.5 Begrijpen en controleren	15
5.6 Periode van tijdsgewogen gemiddelde	16
5.7 Optionele correctie voor productie blanco	16
5.8 Data rapportage	17
6 Referenties	18
7 Afkortingen en symbolen	21

1 Inleiding

Passive sampling wordt steeds meer gebruikt voor de monitoring van hydrofobe, en dus bioaccumuleerbare, stoffen in water. Hiervoor zijn verschillende types passive samplers in omloop, waaronder "semipermeable membrane devices" (SPMDs) (Huckins et al., 1990), low-density polyethylene (LDPE) samplers (Adams et al., 2007; Booij et al., 1998; Müller et al., 2001), siliconenrubber samplers (Smedes, 2007; Yates et al., 2007), Chemcatchers (Kingston et al., 2000), en een aantal andere samplers (ITRC, 2006; Kot et al., 2000; Stuer-Lauridsen, 2005; Vrana et al., 2005).

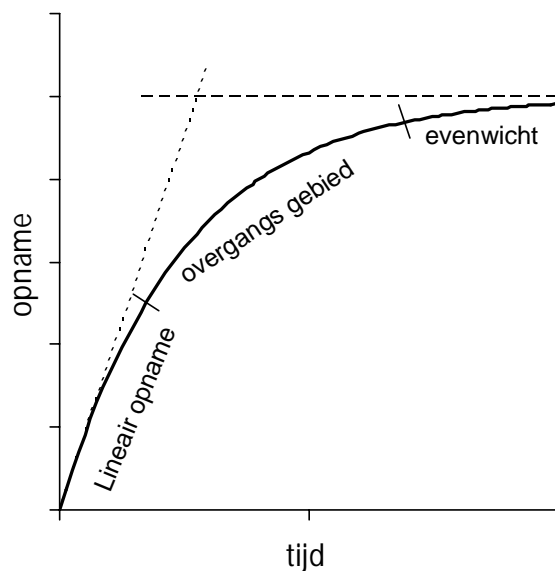
Hydrofobe stoffen houden niet van water en accumuleren daarom in de samplers. Het opnameproces is gebaseerd op de passieve diffusie van stoffen vanuit de waterfase naar de sampler. Als een sampler in het water wordt gehangen, is de opnamesnelheid van hydrofobe stoffen in de sampler in eerste instantie proportioneel met de concentratie in de waterfase (lineaire opname traject; Figuur 1). Naarmate het opnameproces verstrijkt en de evenwichtssituatie wordt benaderd, neemt de opnamesnelheid af, totdat de netto opname geheel stopt als evenwicht is bereikt. Bij een bepaalde concentratie in water is de evenwichtsconcentratie in de sampler hoger naarmate de stof hydrofober is, maar is er voor die hydrofobere stof ook meer tijd nodig om evenwicht te bereiken. Als de tijd benodigd voor het bereiken van evenwicht veel langer is dan de bemonsteringsperiode, zal de opname zich nog in het lineaire opname traject bevinden en kan de sampler eventuele concentratieschommelingen integreren, met als resultaat een tijdsgewogen gemiddelde over de bemonsteringsperiode. Als de tijd om evenwicht te bereiken voor een stof echter veel korter is als de bemonsteringsperiode, zal een verhoogde opname door een kortstondige concentratiepiek in het water aan het begin van de bemonstering, weer zijn afgegeven, en dus zijn "vergeten", aan het eind van de bemonsteringsperiode. De periode waarover de concentraties kunnen worden geïntegreerd, varieert van dagen (voor stoffen met een $\log K_{ow} \approx 4$) tot jaren (voor stoffen met $\log K_{ow} \approx 7$). Vanwege het tijdsintegrerende karakter, kan monitoring met passieve samplers kortdurende temporele variatie reduceren (in vergelijking tot steekmonsters), waardoor de detectie van lange termijn trends verbetert.

Passive samplers bemonsteren de vrij opgeloste concentratie van hydrofobe stoffen. Dit is de meest relevante concentratie voor de risk assessment van deze stoffen (Lohmann et al., 2012), omdat het de beschikbaarheid voor opname weergeeft en dus het veroorzaken van effecten. Het is daarom niet verwonderlijk dat resultaten van passieve sampling sterk gerelateerd zijn aan die van biomonitoring. De opname van hydrofobe stoffen in passieve samplers is echter simpeler en beter begrepen dan de opname in organismen. Opname in organismen is complexer vanwege de bijdrage van opname via voedsel, biotransformatie en de fysiologische toestand van het organisme. Natuurlijk hangt ook bij passieve sampling de opname af van externe factoren. Zo gaat de opname bijvoorbeeld sneller bij een hoge waterbeweging en een hogere temperatuur. De opnamesnelheid van passieve samplers kan echter worden gekalibreerd op basis van de afgiftesnelheid van 'performance reference compounds' (PRCs); stoffen die voor de bemonstering aan de samplers zijn toegediend (Huckins et al., 2002).

In de wetenschappelijke en grijze literatuur is veel geschreven over passieve sampling en uitgebreide informatie over de werkingsprincipes zijn bijvoorbeeld te vinden in Huckins et al. (2006) en Greenwood et al. (2007). De *British Standards Institution* en de *International Organization for Standardization* hebben algemene richtlijnen uitgebracht voor het gebruik van passieve sampling in watermonitoring (BSI, 2006; ISO, 2011). Dit document beschrijft de passieve sampling methode gebruik makend van siliconenrubber sheets (Altesil™ translucent). Dit materiaal wordt inmiddels 10 jaar toegepast voor de monitoring van PCBs, PAKs en HCB,

parallel aan de actieve biomonitoring met mosselen (Smedes, 2007). Verder is dit materiaal toegepast in een internationale survey en intercalibratie studie, waaraan 13 laboratoria uit 9 Europese landen en één uit Australië deelnamen. (Smedes et al., 2007a; Smedes et al., 2007b; Smedes et al., 2007c).

Voor het genoemde materiaal zijn nauwkeurig bepaalde siliconenrubber-water partiticoëfficiënten (K_{pw}) beschikbaar voor veel contaminanten. (Smedes et al., 2009). Verder is voor dit materiaal een betere overeenstemming gevonden tussen de experimentele sampling rate en de op basis van de hydrodynamica verwachte sampling rate (Rusina et al., 2010) dan voor SPMDs (Huckins et al., 2006) en Chemcatchers (Vrana et al., 2007). Overwegingen met betrekking tot de nauwkeurigheid van de uitkomsten van passieve sampling zijn onder andere te vinden in Lohmann et al. (2012)



Figuur 1. Opname van contaminanten in een passieve sampler volgt de getrokken lijn. Het lineaire benaderingsmodel is weergegeven door een stippellijn en de evenwichtsfase door een gestreepte lijn.

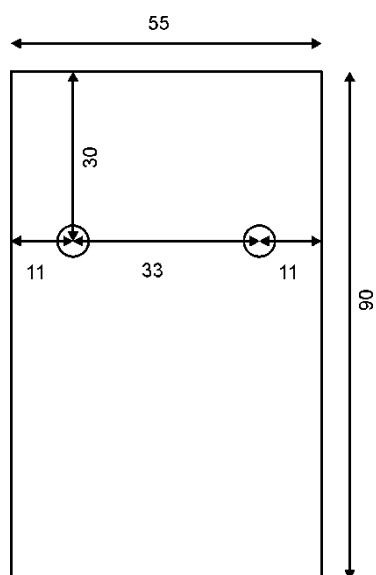
2 Prepareren, uithangen en binnen halen

2.1 Prepareren van de sheets

Voor passive sampling met siliconenrubbers wordt veelal gebruikt gemaakt van de Altesil™ translucet rubbersheets van 0.5 mm dik (Altecweb, www.altecweb.com). Deze sheets worden geleverd in de afmetingen van 30×30 cm en 60×60 cm. Van deze vellen worden kleinere sheets gesneden. Binnen RWS is de grootte van deze sheets gestandaardiseerd op 5.5×9.0 cm. Om de sheets op te kunnen hangen, worden er twee gaatjes in gemaakt met een papierperforator. Deze worden gemaakt door vanaf beide lange zijden een gaatje te maken op ongeveer 1/3 van de bovenkant. De gaatjes komen hiermee ca. 11 mm uit de kant (Figuur 2), wat resulteert in een hart-tot-hart afstand van ~33 mm. De gaatjes zijn nodig om de samplersheets te bevestigen op een sheethouder (sectie 2.4, Figuur 3). Andersoortige bevestigingen, maten en siliconenrubbersoorten zijn echter allemaal mogelijk. Indien een ander siliconenrubbersoort gebruikt wordt, is het wel belangrijk dat van de gebruikte soort de sampler-water verdelingscoëfficiënten voor de te bemonsteren stoffen nauwkeurig bekend zijn. Ook moet bedacht worden dat langere sheets mogelijk verstrengeld raken. Het blootgestelde oppervlak bij een sheet van 5.5×9.0 cm is ongeveer 100 cm². Passive samplers voor hydrofobe stoffen hebben meestal een blootgesteld oppervlak dat ligt tussen de 300 en de 600 cm². Bij deze blootstellingsoppervlakken worden voldoende lage detectiegrenzen bereikt en kunnen meer stofgroepen worden geanalyseerd. Bij de door voorgestelde sheetmaten vormen sets van 3 tot 6 parallel blootgestelde sheets daarmee één sampler.

Industrieel geproduceerde siliconenrubber bevat kortere polymeerketens (oligomeren) die, indien niet vooraf verwijderd, dramatisch kunnen storen tijdens de extractie en de instrumentele analyse. Een Soxhletextractie van de sheets met ethylacetaat gedurende minimaal 100 uur, verwijdert deze oligomeren echter afdoende. De lange extractietijd is nodig, omdat de diffusie van de grote moleculen uit het polymeer erg traag is. De soxhletextractie kan eventueel 's nachts worden onderbroken als dat om veiligheidsredenen nodig is. Als de Soxhletextractor, waarin de sheets zitten, vol blijft staan met vloeistof, gaat de diffusie van oligomeren uit de siliconerubber gedeeltelijk door. De sheets dienen wel los gepakt te zijn in de extractor, om een goede extractie-efficiëntie te bereiken. Bij dikkere pakking kan eventueel gekozen worden voor een langere extractietijd van bijvoorbeeld een week. Om te testen of de oligomeren voldoende zijn verwijderd, dienen willekeurig 6 sheets genomen te worden, die de geselecteerde extractie procedure voor de te analyseren stoffen dienen te doorlopen (zie 3.1). Uit het extract mag na droogdampen geen significant residu achterblijven in vergelijking tot een oplosmiddel blanco. Als het gewicht van het residu meer is dan 1 mg en niet oplost in methanol, was de voorextractie mogelijk onvoldoende.

Na de voorextractie worden de sheets verzameld in een wijdhalspot. Verwijdering van de ethylacetaat gebeurt door de sheets tweemaal gedurende 8 uur met methanol te schudden en daarbij tenminste 4 mL per sheet te gebruiken. Als de fles vacuüm bestendig is, kan de ethylacetaat ook onder vacuüm worden afgedampt, waarbij de pot met sheets in een waterbad van ±50-60 °C dient te worden geplaatst. Eénmaal spoelen met methanol is daarna nog steeds wenselijk.



Figuur 2. Maten van de standaard siliconenrubbersheets (mm).

Tabel 1: PRCs in gebruik bij Waterdienst en Deltares

Stof	K_{pw} (L kg ⁻¹)	Molmassa	N_0^a (ng)	Rs range ^{b)} (L d ⁻¹)
Biphenyl-D10	3.63	164	1000	0.5 - 3
PCB001	4.22	189	800	2 - 13
PCB003	4.36	189	600	2 - 18
PCB002	4.41	189	600	3 - 20
PCB010	4.58	223	400	4 - 29
PCB014	5.11	223	200	14 - 99
PCB030	5.22	258	200	17 - 130
PCB021	5.38	258	100	26 - 180
PCB050	5.71	292	50	55 - 390
PCB055	5.99	292	50	100 - 750
PCB078	6.07	292	50	120 - 890
PCB104	6.15	327	50	150 - 1 100
PCB145	6.62	361	50	-
PCB204	7.59	430	50	-

a) praktische spike hoeveelheid op een sampler.

b) samplingrate voor sampler van 20 g bij 42 dagen blootstelling, waarbij de afgifte van de PRC optimaal kwantificeerbaar is (tussen 20 en 80%)

2.2 Dosering van PRCs

De afgifte van PRCs tijdens de blootstelling van de samplers geeft de mogelijkheid om de gemiddelde sampling rate vast te stellen (Sectie 5.3). Het is wenselijk om tenminste 6 PRCs te gebruiken, die qua $\log K_{pw}$ evenredig verdeeld zijn over de range 3.5 -5.5, idealiter toenemend in stapjes van ongeveer 0.3 logeenheden. Ook moet één PRC worden gekozen, die naar verwachting geheel verdwijnt tijdens blootstelling (met een $\log K_{pw} < 3.3$) en één PRC die helemaal niet wordt afgegeven tijdens de blootstelling ($\log K_{pw} > 6$). Stoffen die in aanmerking komen als PRC, zijn alle gedeutereerde PAKs, gedeutereerd biphenyl en een aantal PCBs die niet in industriële mengsels voorkomen (te weten IUPAC nummers 1, 2, 3, 4, 10, 14, 21, 29, 30, 50, 55, 78, 104, 112, 143, 145, 155, 198 en 204). Voor de gedeutereerde PAKs en de cursief gedrukte PCBs zijn experimentele K_{pw} waarden beschikbaar. (Smedes et al., 2009, Smedes en Beeltje, 2010). Merk op dat enkele PAKs lichtgevoelig zijn en dat deze daardoor een grotere afname kunnen laten zien dan door alleen passieve afgifte.

De hoeveelheden te doseren PRCs worden zo gekozen dat de concentraties in het eindextract in het lineaire bereik van de instrumentele calibratie lijn vallen, maar ook zo hoog dat een restconcentratie van 10% nog goed te kwantificeren is. In de praktijk betekent dit dat voor stoffen met een lage $\log K_{pw}$, die grotendeels uit de sampler verdwijnen, het nodig is een grotere hoeveelheid PRCs te doseren om zodoende de restconcentratie nog goed te kunnen meten. Table 1 geeft een suggestie voor de te gebruiken PRCs en hun doseringsniveau.

Het doseren van de PRCs gebeurt in het laboratorium door middel van een versnelde "passive sampling". De sheets worden in een fles met methanol samengebracht met de PRCs. Stapsgewijze toevoeging van water zorgt er vervolgens voor dat de sheets steeds meer PRCs opnemen, totdat ook de meest hydrofiele PRC (grotendeels) door de sheets zijn opgenomen. In methanol-water mengsels hebben de stoffen een veel lagere $\log K_{pw}$ en is dus de tijd om evenwicht te bereiken veel korter.

Hieronder is een voorbeeld procedure beschreven voor een praktische hoeveelheid sheets maar opschaling naar grotere hoeveelheden is uiteraard mogelijk): Voor de dosering van PRCs wordt in een 2.5 L wijdhalsfles 0.6 L methanol samengebracht met 0.6 kg sheets. Uitgaande van de eerdergenoemde maten zijn dat ± 200 sheets. Na het toevoegen van het PRC mengsel, wordt de fles op een schudmachine geplaatst (110-120 rpm roterende schudbeweging en een 2-3 cm amplitude) en wordt volgens het schema in Tabel 2 stapsgewijs water toegevoegd tot een uiteindelijk percentage van 50%. Na deze procedure wordt de vloeistof afgegoten in een afvalvat en worden de sheets na uitlekken nat verpakt in amberkleurige glazen potjes met een aluminium of rvs folie inlage in de dop. Met goed gesloten dop worden de potten (3 of 6 sheets per pot) in de vriezer (-20°C) bewaard. Hoewel tijdens de procedure het merendeel van de PRCs door de sheets zal zijn opgenomen, blijft er ook een deel achter in de vloeistof. Het deel in oplossing is verwaarloosbaar voor stoffen met een hoge $\log K_{pw}$, maar neemt toe naarmate de stof een lagere $\log K_{pw}$ heeft. Voor biphenyl-D₁₀ ligt het bijvoorbeeld zo rond de 30%. De variatie in de hoeveelheden PRCs op samplers uit dezelfde doseringsprocedure is ca. 5%. De potjes dienen te worden voorzien van een etiket met een uniek batch nummer, dat de doseringsprocedure identificeert om later de juiste referenties bij de blootgestelde samplers mee te kunnen analyseren.

Tabel 2: Stapsgewijze verdunning met water bij de dosering van PRCs aan 0.6 kg sheets

Tijd (uur)	Volume MeOH (mL)	Toe te voegen water volume (mL)	Totaal water volume (mL)	water gehalte (% v/v)	Schud tijd (uur)
0	600	0	0	0	8
24	600	74	74	11	24
48	600	76	150	20	24
72+	600	107	257	30	> 24
120+	600	143	400	40	> 48
168+	600	200	600	50	> 48

2.3 Benodigd aantal samplers

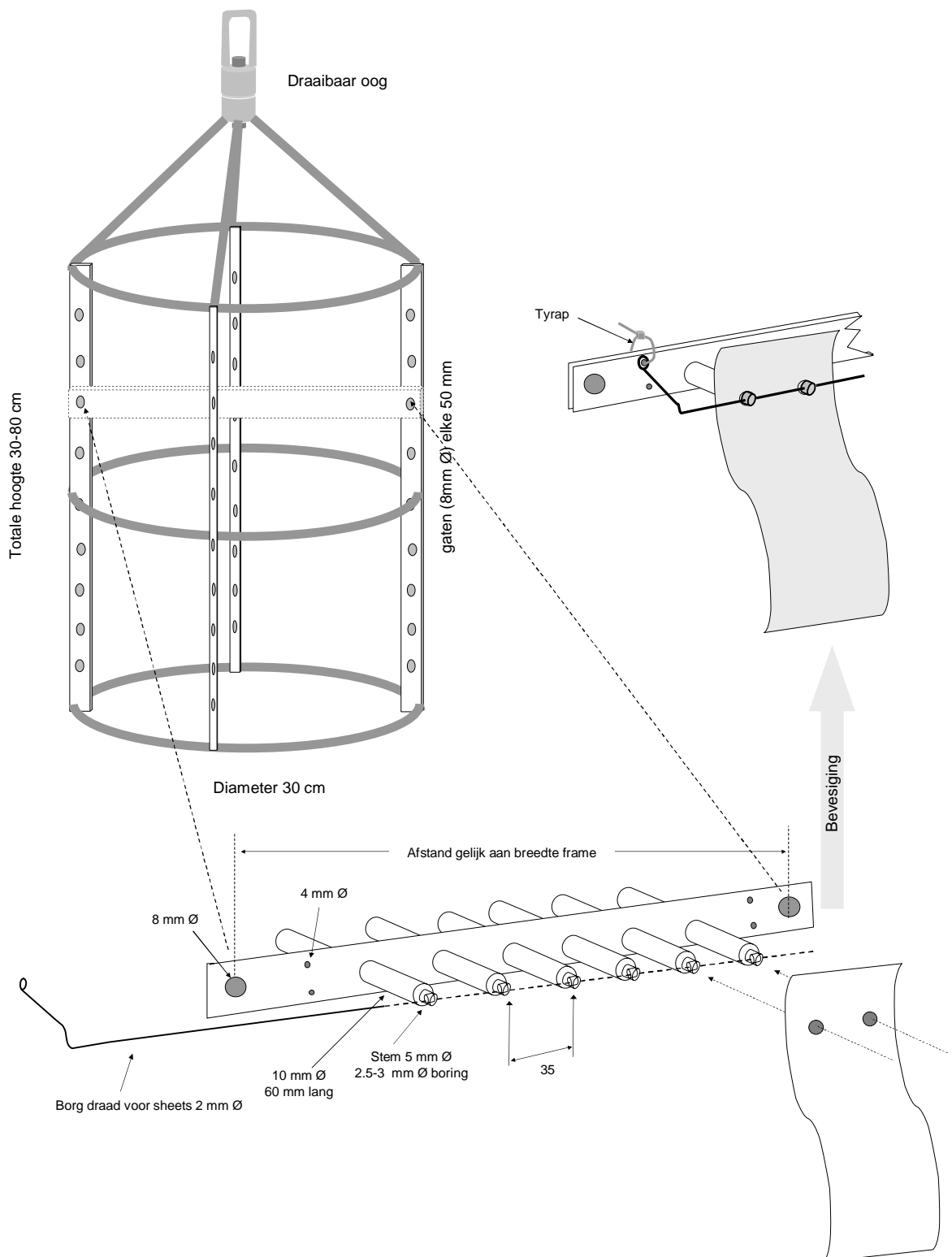
Het aantal samplers binnen een doseringsprocedure moet voldoende zijn voor het totaal aantal geplande meetstations, waarbij circa 10% meer samplers moet worden gedoseerd (minimaal 4 stuks). De extra samplers zijn bedoeld als referentie om de initiële PRC concentraties in te bepalen, alsmede de blanco concentraties van de te analyseren stoffen. Blanco concentraties kunnen ontstaan door opname tijdens het productie – extractie en spike - proces (referentie sampler is dus ook de productieblanco). Verder wordt aanbevolen om een aantal veldcontroles mee te nemen (10-20% van het totale aantal). Een veldcontrole is een sampler, die aan de lucht wordt blootgesteld tijdens alleen het plaatsen en later tijdens het binnenhalen van de samplers. Middels deze controles wordt vastgesteld wat de eventuele opname van de samplers is, zonder aan het te bemonsteren water te zijn blootgesteld. Omdat het niet praktisch is deze controles op alle stations uit te voeren, wordt dit in de regel slechts gedaan op een representatieve selectie van relatief schone en meer vervuilde locaties.

Het totaal benodigde aantal sheets (n_{sheets}) kan uit het aantal stations (n_{station}) berekend worden volgens:

$$n_{\text{sheets}} = [1.2n_{\text{station}} + \text{MAX}(n_{\text{station}} / 10, 4)] \cdot n_{\text{sheets per sampler}} \quad 1$$

2.4 Samplerkooi en –houder

De samplers worden op locatie uitgehangen in speciaal gemaakte samplerkooien. In Figuur 3 zijn de kooien, zoals die door de Waterdienst en Deltares worden gebruikt, schematisch weergegeven. De figuur laat tevens de samplerhouder zien en hoe de sheets daarop bevestigd worden. Op een houder kunnen aan elke zijde drie sheets worden bevestigd, die worden geborgd met een RVS staafje of draad, welke op zijn beurt weer is vastgezet met een kabelbinder (tyrap). Op een samplerkooi kunnen meerdere houders worden geplaatst voor bijvoorbeeld duplo sampling of in tijd verschoven parallelle bemonsteringen. De samplerkooi heeft bovenaan een roteerbaar oog, waaraan een touw of ketting kan worden vastgemaakt, waarmee de kooi bevestigd kan worden aan een vast object, zoals een steiger, boei, boom of een stelling op de bodem. Alle bevestigingen dienen te worden geborgd met pennen, tyrap en/of tape. Het ontwerp in Figuur 3 is gebruikt in de ICES Passive Sampling Trial survey (Smedes et al., 2007a) en is sindsdien door veel deelnemende landen gekopieerd. Uiteraard is het mogelijk de samplers op andere manieren te bevestigen, zolang er maar voor gezorgd wordt dat het gekozen materiaal geschikt is voor de media waarin de samplers worden blootgesteld. Voor zout water is het bijvoorbeeld noodzakelijk om RVS 316L te gebruiken.



Figuur 3. Schematische tekening van de samplerkooi en samplerhouder, zoals die door de Waterdienst en Deltares worden toegepast.

2.5 Voorbereiding van de blootstelling

Het doel van de monitoring bepaalt meestal de stationskeuze, maar bij passieve sampling moeten daarin ook de praktische mogelijkheden worden betrokken, zoals de beschikbaarheid van bevestigingspunten en gevaar voor diefstal. Bij gebruik van verkeersboeien moet verder rekening gehouden worden met mogelijke toepassing van aangroei werende middelen en het schoonmaakschema van de boeien. Tevens moet ervoor worden gezorgd dat het touw, waarmee de kooi is bevestigd, niet rond de ankerketting of kabel van de boei kan slingeren.

In kustwateren is een typische uithangdiepte 1.5-2 m onder het wateroppervlak. Bij een systeemdiepte van minder dan 3 meter, wordt gekozen voor halve diepte. In getijdesystemen moet worden uitgegaan van de laagste waterstand. De sampler moet namelijk ten allen tijde onder water blijven. Het risico van diefstal kan worden teruggebracht door gebruik te maken van een stevige bevestiging, eventueel met sloten, en door de sampler zo onzichtbaar mogelijk te plaatsen.

De lengte van de blootstellingperiode hangt af van de eigenschappen van de te monitoren stoffen, hun concentratie in de waterfase, het doel van de monitoring en de lokale hydrodynamische condities. Met een aangenomen sampling rate (R_s) kan de bemonsterde hoeveelheid water worden geschat als zijnde het minimum van $R_s t$ en $K_{pw} m_s$, waarin t de blootstellingstijd is en m_s het gewicht van de sampler. Dit bemonsterd volume maal de gewenste detectielimiet (DL) in de waterfase geeft de door de sampler opgenomen hoeveelheid op DL niveau. Vergelijking met wat instrumenteel kan worden bepaald geeft een inschatting in hoeverre deze DL ook kan worden gehaald onder de gegeven omstandigheden (samplingrate, blootstellingstijd en sampler gewicht). In turbulente kustwateren heeft een sampler met een oppervlak van 600 cm² (6 sheets) sampling rates variërend van 20-60 L dag⁻¹. Naarmate de turbulentie afneemt, kan de sampling rate dalen tot 2 L dag⁻¹ in bijvoorbeeld een meer, waar alleen waterbeweging is door wind.

Voor de uiteindelijke interpretatie van de data is het belangrijk de onderstaande metagegevens vast te leggen voor tenminste het moment van uithangen en ophalen:

- Geografische positie, lokale waterdiepte, uithangdiepte;
- Datum en tijd;
- Saliniteit / geleidbaarheid;
- Watertemperatuur;
- Foto van de locatie.

Het tegelijk met de samplers uithangen van dataloggers voor temperatuur, en/of saliniteit/geleidbaarheid, kan een goede meerwaarde geven bij de interpretatie van de data.

2.6 Samplers uithangen

Tijdens het uithangen moet zoveel mogelijk de blootstelling van de samplers aan de lucht en contact met andere objecten worden vermeden, om contaminatie te voorkomen. Daarom dienen eerst de bevestigingen aan de kooi te worden gemaakt en alles klaar te worden gezet voor het monteren van de samplers. Alle benodigde materialen, inclusief het werkoppervlak, behoren schoon te zijn. Het werkoppervlak kan bestaan uit een RVS schaal, een glasplaat of een grote glazen petrischaal. Sheets kunnen soms vastplakken op een glad oppervlak, wat eenvoudig kan worden voorkomen door deze nat te maken met lokaal water. Een praktisch alternatief is werken op grofmazig RVS gaas (~1 cm maaswijdte).

Het uithangen van de sheets dient als volgt te worden uitgevoerd: Verwijder de borgdraad als die in de samplerhouder zit. Gebruik vervolgens een stompe pincet om de sheets uit het potje te halen en scheidt de sheets van elkaar met twee stompe pincetten. Hang ze daarna met de korte zijde boven op de samplerhouder en fixeer ze met de borgdraad. Zet als laatste de borgdraad vast met een tyrap en plaats de kooi daarna zo snel mogelijk in het water.

Op een locatie die is uitgekozen voor blootstelling van de veldcontrole, moeten de daarvoor bedoelde samplers uit hun potje worden gehaald, net voor dat dit gebeurt met de daadwerkelijk in het water bloot te stellen samplers. Nadat de bloot te stellen samplers in het water zijn gehangen, moeten de veldcontrole sheets direct weer in het potje worden geplaatst. Gedurende hun blootstelling aan de lucht, liggen de sheets van de veldcontrole los van elkaar in een RVS bak op een stukje RVS gaas.

2.7 Binnenhalen van de samplers na blootstelling

Bij het binnenhalen van de samplers behoren dezelfde gegevens verzameld te worden als bij het uithangen. Hier dient een kwalitatieve beschrijving van de aangroei aan toe te worden gevoegd, welke mogelijk kan helpen bij de interpretatie van de gegevens in een later stadium. Het maken van een foto van de sampler na blootstelling is de meest objectieve methode hiervoor.

Opnieuw dient een zo schoon mogelijk werkoppervlak te worden gebruikt voor de verwerking van de samplers. Schoonmaken van de samplers gaat goed op een RVS dienblad, in een RVS of glazen ovenschaal of in een keramische of glazen (petri)schaal. Lokaal water kan worden gebruikt voor het spoelen en schoonmaken van het materiaal. Indien het water dermate is vervuild dat huidcontact vermeden moet worden, kunnen onderzoekshandschoenen worden gedragen; in andere gevallen zijn gewassen en goed (met lokaal water) gespoelde handen voldoende. Samplers zonder aangroei kunnen met een tissue worden drooggedept en lichte aanslag kan met een natte tissue worden verwijderd. Bij zware aangroei wordt de aangroei met een spatel weggeschrapt en dienen de sheets daarna met een nylon schuurpad (zonder zacht sponsje) te worden geboend op een zelfde wijze als men een aangebakken pan reinigt. Bij dit proces moeten de sheets zoveel mogelijk onder lokaal water worden gehouden. Het schuurpad dient vooraf 2 maal 24 uur in (m)ethanol gedrenkt te zijn, waarna het oplosmiddel met veel Millipore water is weggespoeld. Bij de planning van het uithaalproces dient dus al rekening te worden gehouden met zwaar aangegroeide samplers. Het schoonmaken van de samplers moet zo vlot mogelijk (bij voorkeur binnen 5 min) gebeuren om deze niet onnodig lang aan de lucht bloot te stellen. Opgemerkt moet worden dat na uithangen en schoonmaken siliconenrubbersamplers nooit exact dezelfde verschijningsvorm hebben als voor de blootstelling; door de blootstelling verkleuren ze vaak enigszins gelig tot groen. De drooggedekte sheets worden vervolgens opgerold en in de daarvoor bestemde schone amberkleurige glazen potjes gebracht (machine gewassen en gespoeld met aceton). De samplers en de eventuele veldcontroles worden als laatste in een koelbox geplaatst en dienen daarna zo snel mogelijk in een vriezer (-20°C) te worden opgeslagen tot aan de analyse.

3 Analyse

3.1 Extractie

Er zijn verschillende mogelijkheden om de samplers na blootstelling te extraheren. Hier worden twee methoden beschreven: **Soxhletextractie** en een **koude extractie** methode.

Voorafgaande aan de extractie moeten de sheets goed drooggedept worden, indien dat nog niet eerder is gebeurd. Interne standaarden om de terugvinding te bepalen (RIS) kunnen op de sheets worden gespiked of worden toegevoegd in de Soxhletextractor of de extractiekolf. Referentiemonsters, productie blanco's en veldcontroles worden net zo behandeld als monsters. Hetzelfde geldt voor recoverybepalingen, waarbij een standaardoplossing met alle te analyseren stoffen wordt toegevoegd aan een al geëxtraheerde sampler. Ook de procedurele of oplosmiddel blanco volgt dezelfde weg, maar dan zonder sheets. .

Bij een **Soxhletextractie** worden de 3 tot 6 sheets los van elkaar of harmonicagewijs opgevouwen in de Soxhletextractor geplaatst en geëxtraheerd met methanol/acetonitril (1:2 v/v) gedurende tenminste 8 uur. Het is ook goed mogelijk pure methanol of acetonitril te gebruiken maar het genoemde mengsel heeft een aantal voordelen:

- acetonitril kookt bij 82°C maar met toevoeging van tenminste 19 volume % methanol vormt zich een azeotrope met een kookpunt van 64°C wat zelfs lager is dan dat van methanol;
- acetonitril vormt ook een azeotrope met water, zodat bij het Kuderna Danish indampen na de extractie ook nog eventueel aanwezige sporen water uit het extract verwijderd worden;
- Als het methanolgehalte van het extractiemengsel groter is dan 19% (v/v), eindigt een Kuderna Danish concentrering in methanol, wat goed aansluit op een eventuele cleanup (sectie 3.2).

Als de sheets van één sampler niet allemaal tegelijk in één extractor passen, kunnen deze opeenvolgend worden geëxtraheerd met dezelfde portie oplosmiddel.

De doelstoffen kunnen ook met een **koude extractie** uit de sampler worden geëxtraheerd, door de sampler in een 300 of 500 mL Erlenmeyer met glazen stop te brengen en deze overnacht op een (roterend) schudapparaat te zwenken met 150 mL methanol, acetonitril, of een mengsel daarvan. Deze extractie dient wel minimaal één maal herhaald te worden met vers oplosmiddel, waarna de extracten samengevoegd worden.

Na de extractie is het belangrijk de sheets aan de lucht te drogen, zodat het drooggewicht bepaald kan worden van de sheets die samen een sampler vormen.

Het wordt afgeraden om een meer apolair oplosmiddel te gebruiken voor de extractie. Met hexaan zwelt siliconenrubber bijvoorbeeld tot circa 4 maal zijn eigen volume en met ethyacetaat tot circa 2 maal. Dit heeft een onvolledige terugwinning van het extractie oplosmiddel tot gevolg met daarin de nog de te isoleren doelstoffen en tevens neemt de kans toe dat alsnog een kleine hoeveelheid oligomeren door de siliconenrubber worden afgegeven.

3.2 Verwijdering van mogelijke oligomeer residuen; optioneel

Als de voor-extractie goed heeft gefunctioneerd zijn oligomeren afdoende verwijderd. Zonder de voor-extractie kan het extract van de blootgestelde sheets een hoeveelheid oligomeren bevatten, die leidt tot verstopping van de kolomingang bij HPLC en neerslag in de liner bij GC analyse. Zelfs na een succesvolle voor-extractie kan het desalniettemin echter voorkomen dat er nog oligomeersporen in het extract van blootgestelde sheets aanwezig zijn. Als de aanwezigheid van deze oligomeren na de extractie wordt vastgesteld (een vertroebeling van

het extract na indampen kan een aanwijzing zijn), is een additionele cleanup over een glazen C₁₈-gebonden silica kolom een mogelijkheid om deze, maar ook andere sterk hydrofobe organische storende componenten, zoals vetten en zware olie, te verwijderen.

Voorafgaande aan de zuivering dient het methanolextract eerst ingedampt te worden tot < 2 mL. De glaskolom, die 300-500 mg C₁₈-gebonden silica moet bevatten, wordt eerst voor-geëluëerd met 6-10 mL methanol/acetonitril (1:2), waarna het extract op de kolom wordt gebracht en wordt geëluëerd met 6-10 mL methanol/acetonitril. Met deze methode worden HCB, PCBs en PAKs geëluëerd. Exacte volumes kunnen worden bepaald door het opnemen van een elutiepatroon. Dit is ook nodig als het om andere dan de genoemde stoffen gaat. Of er inderdaad sprake was van oligomeren en/of hydrofoob materiaal kan onderzocht worden door de kolom te na-elueren met achtereenvolgens 5 mL aceton en 5 mL hexaan en de indamprest van het eluaat te bepalen.

3.3 Wisselen van oplosmiddel

Tijdens alle indampstappen moet het droogvallen of bijna droogvallen van het extract ten alle tijde worden voorkomen, omdat dit verlies van met name de vluchtige doelstoffen veroorzaakt. Door gebruik te maken van azeotropen voor oplosmiddel wisselingen is indampen naar een klein volume echter niet nodig, zodat de kans op droogdampen afneemt.

Na het Kuderna Danish indampen van het bovenbeschreven extract tot circa 2 mL, bestaat het oplosmiddel uit alleen methanol, zelfs als geëxtraheerd is met methanol/acetonitril (1:2; sectie 3.1). Het omzetten van methanol naar hexaan (nodig voorafgaande aan een cleanup op bv silica) gaat eenvoudig door 10 mL hexaan toe te voegen voor elke mL methanol die over is na indampen. Het ontstane twee fasen mengsel wordt vervolgens weer ingedampt met behulp van Kuderna Danish tot <2 mL, waarna het extract uit alleen hexaan zal bestaan. Als toch nog twee fasen zichtbaar zijn, dient de bovenstaande procedure te worden herhaald. Indien hierna nog steeds twee fasen aanwezig zijn, is de onderste fase hoogstwaarschijnlijk geen methanol maar water. In dit geval dient nogmaals 20 mL hexaan te worden toegevoegd. Na menging, bijvoorbeeld door middel van vortexen gedurende 1 minuut, kan de waterfase verwijderd worden met een pasteurpipet en dient opnieuw ingedampt te worden tot <2 mL. De methode hierboven werkt ook in de omgekeerde richting, voor omzetting van acetonitril of methanol naar hexaan; Azeotropische omzettingen werken alleen bij indamping door koken en niet bij indampen met een stikstofstroom.

Een minder praktische methode om methanol (of acetonitril) om te zetten naar hexaan is vloeistofextractie in een 500 of 1000 mL scheitrechter. In dit geval dient het methanol extract tot <50 mL te worden ingedampt en kwantitatief over te worden gebracht in de scheitrechter. Na toevoegen van Millipore water en het daarmee verdunnen van het methanolgehalte tot <20%, kan de water/methanolfase geëxtraheerd worden door twee maal met 100 mL hexaan te schudden. Eventuele ontstane emulsies kunnen worden opgeheven door er wat methanol op te druppelen. Voorafgaande aan verdere verwerking dient het samengevoegd hexaan extract te worden ingedampt met behulp van Kuderna Danish.

3.4 Cleanup en analyse

Verdere opzuivering van het extract kan met behulp van de gangbare cleanup procedures voor water, biota of sediment extracten. Ook de instrumentele analyse kan uitgevoerd worden volgens standaarden die gelden voor de genoemde matrices. Uiteraard moeten de PRCs toegevoegd worden aan de calibratietabel.

4 Blanco's en controle samplers

Bij de dataverwerking is het belangrijk om onderscheid te maken tussen procedurele blanco's, productieblanco's en veldcontroles (section 2.3). De productieblanco's zijn voornamelijk bedoeld om de referentiewaarden te bepalen van de gedoseerde PRCs (N_0), maar ze laten ook zien in hoeverre de samplers met doelstoffen zijn verontreinigd tijdens de productie en/of het bewaren van de samplers. De veldcontroles geven informatie over of doelstoffen zijn opgenomen of dat PRCs zijn afgegeven door deze sampler tijdens het uithangen en binnenhalen van de samplers.

De hoeveelheid doelstoffen bepaald in de procedureblanco kan worden afgetrokken van de hoeveelheid bepaald in blootgestelde samplers, productieblanco's, en veldcontroles. Het streven is om de procedureblanco's verwaarloosbaar of zo laag mogelijk te houden en om de productieblanco's voor de doelstoffen niet hoger te laten zijn. Resultaten van de productieblanco's kunnen worden gebruikt om de detectielimiet (DL) of de kwantificeringslimiet (QL) vast te stellen. Als de productieblanco's (veel) hoger zijn dan de procedurele blanco's en aanleiding geven tot een te hoge DL, dan is het van belang de oorzaak te zoeken en de procedure voor de productie te verbeteren.

Correctie van de gemeten hoeveelheden doelstoffen in de samplers voor de productieblanco's is geen directe aftreksom. Voor doelstoffen die evenwicht hebben bereikt gedurende de blootstelling, wordt de hoeveelheid in de sampler niet beïnvloed door de hoeveelheid die er bij de productie is ingekomen. De blancohoeveelheid is als het ware door de sampler afgegeven en het aftrekken van de blancowaarde is in dit geval niet gewenst. In het geval van sterk hydrofobe doelstoffen, die nog ver van evenwicht zijn, geldt weer wel dat de productieblanco in zijn geheel mag worden afgetrokken, omdat deze stoffen nagenoeg niet worden afgegeven tijdens de periode van blootstelling. Als vuistregel geldt daarom dat als de hoeveelheid in de productieblanco minder is dan 10% van de hoeveelheid gemeten in de blootgestelde samplers, een correctie achterwege kan blijven.

Veldcontroles kunnen verhoogde gehalten laten zien (in vergelijking met de productieblanco's) voor met name de laag-moleculaire PAKs. Dit geldt vooral in industriële gebieden, aan boord van schepen, dichtbij snelwegen en andere plaatsen waar sprake is van een hoge concentratie aan uitlaatgassen, omdat PAKs hun oorsprong onder andere vinden in verbrandingsprocessen. Omdat deze verhogingen erg locatiespecifiek kunnen zijn, is het niet goed mogelijk om de resultaten te gebruiken voor correctiedoeleinden of de berekening van een DL of QL. Als gehalten in veldcontroles van dezelfde orde zijn als blootgestelde monsters moeten deze geïnterpreteerd worden als detectiegrenswaarden. Verhoogde gehalten in veldcontroles moeten aanleiding zijn om de procedures aan te scherpen.

Als er sprake is van een productieblanco die gelijk is aan de veldcontroles is het mogelijk daarvoor te corrigeren, waarbij de eventuele afgifte van deze blanco tijdens blootstelling moet worden meegenomen in de berekening. Aan het eind van het volgende hoofdstuk wordt een mogelijkheid beschreven om voor gehalten in productieblanco's te corrigeren. Over de toepassing ervan is echter nog geen overeenstemming binnen de passive sampling gemeenschap. Momenteel is de veiligste aanpak om alleen waarden uit blootgestelde samplers te gebruiken, die tenminste 5 maal hoger zijn dan productieblanco's of veldcontroles, en andere resultaten te vlaggen als indicatief of "kleiner dan". Als de hoeveelheden in de productieblanco en/of veldcontroles te hoog zijn om de meetdoelstellingen te halen, moet onderzocht worden welke maatregelen dit kunnen verbeteren.

5 Berekeningen

De berekening van de vrij opgeloste concentraties in de waterfase wordt gedaan in meerdere stappen. Eerst worden de sampling rates berekend uit de fracties PRCs, die in de sampler zijn achtergebleven na blootstelling. Dit zijn de verhoudingen tussen de hoeveelheden PRC op de sampler na blootstelling en de hoeveelheden voor aanvang van de blootstelling. De sampling rate is hoger als de achtergebleven fracties kleiner zijn én naarmate de afname plaatsvindt voor PRCs met een hogere K_{pw} . De berekende sampling rates worden vervolgens gebruikt om de vrij opgeloste concentraties van de doelstoffen in de waterfase te berekenen. Naast een algemene formule voor deze berekening, worden in de navolgende paragrafen ook de formules besproken, die alleen gelden in geval van evenwicht en voor de situatie waarin opname alleen bepaald wordt door de sampling rate. Deze formules verschaffen naast inzicht ook de mogelijkheid tot controle van de juistheid van de berekeningen. Verder wordt in het onderstaande nog ingegaan op de tijdsperiode, waarover de sampler de concentraties heeft geïntegreerd. Verder wordt er beschreven hoe te corrigeren voor een productieblanco.

5.1 Partiticoëfficiënten

Voor de berekeningen speelt de sampler-water partiticoëfficiënt, de K_{pw} ($L\ kg^{-1}$), een belangrijke rol. De K_{pw} geeft de verhouding weer tussen de evenwichtsconcentraties in de sampler en in water. Voor verschillende siliconenrubbers zijn waarden voor de K_{pw} in puur water bij 20°C beschikbaar (Smedes et al., (2009). Vooralsnog worden binnen RWS deze waarden voor de berekening van concentraties in de waterfase gebruikt, hoewel bekend is dat de waarden toenemen met afnemende temperatuur en toenemende ionsterkte (saliniteit). In het marine milieu zorgt de verhoogde ionsterkte voor een “uitzoutings” effect waardoor de K_{pw} waarden iets hoger zullen zijn volgens:

$$\log K_{pw} = \log K_{pw}^0 + k_s I \quad 2$$

waarin I de molaire ionsterkte is, $\log K_{pw}^0$ de partiticoëfficiënt bij $I=0$, en k_s de Setschenow constante. Jonker en Muijs (2010) vonden voor PAKs met 3 to 6 aromatische ringen een k_s van ca. $0.35\ L\ mol^{-1}$, wat in overeenstemming is met de bevindingen van Xie et al. (1997), die in een review concludeerden dat k_s relatief constant is voor de wat grotere moleculen. De ionsterkte van zeewater met een saliniteit van $35.17\ g\ L^{-1}$ is gelijk aan $0.715\ mol\ L^{-1}$. Wanneer dit gegeven wordt gecombineerd met een constante k_s van 0.35, kan vergelijking 2 worden herschreven als:

$$\log K_{pw} = \log K_{pw}^0 + 0.007115 S_i \quad 3$$

Waarmee de actuele K_{pw} waarde geschat kan worden uit de experimenteel bepaalde K_{pw} waarden (bij $I=0$) als functie van de saliniteit van het systeem.

Op een correctie voor de temperatuur wordt in deze leidraad nog niet ingegaan.

5.2 Controle PRC resultaten

Bij de meting van de PRCs hangt de DL vaak af van de aanwezigheid van andere stoffen in het extract. Een lage hoeveelheid PRCs betekent een hoge sampling rate en dus vaak ook een hoge opname van andere, soms storende stoffen. Het is daarom belangrijk goed op te letten of er mogelijk sprake is van coëlutie. In de model fitting procedure voor de bepaling van de sampling rate, zoals hieronder beschreven, is elke PRC, die geen interferentie vertoont,

bruikbaar; ook de waarden onder de detectiegrens moeten worden meegenomen. Het afwezig zijn van een PRC stuurt het model ook.

5.3 Berekening van de sampling rate

De achtergebleven fractie van een PRC (f) verhoudt zich tot de sampling rate volgens:

$$f = \frac{N_t}{N_0} = \exp\left(-\frac{R_s t}{K_{pw} m}\right) \quad 4$$

waar N_0 de hoeveelheid gemeten in niet blootgestelde samplers is, N_t de hoeveelheid in de sampler na blootstelling, R_s de sampling rate ($L d^{-1}$), t de blootstellingsduur (d) en m het gewicht van de sampler (kg).

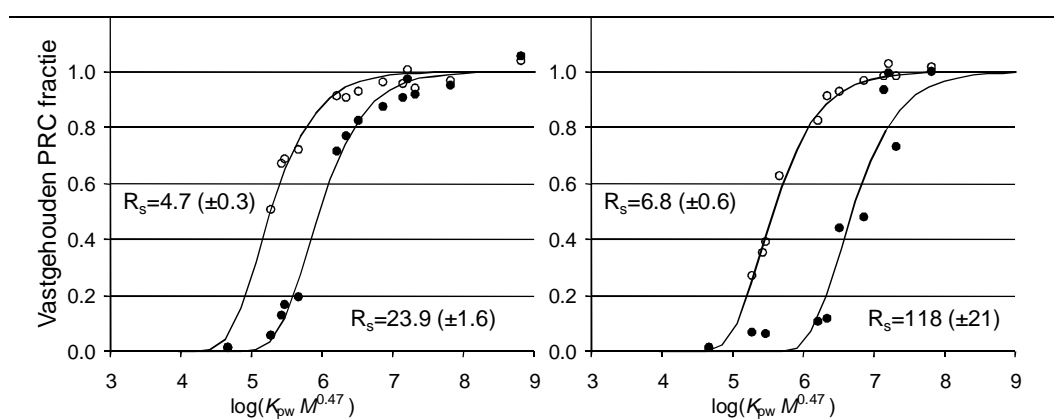
R_s wordt bepaald door de transportsnelheid (diffusie) door de stilstaande waterige grenslaag aan het oppervlak van de sampler en die in het sampler materiaal. Metingen hebben aangetoond (Rusina et al., 2007; 2010) dat de R_s voor PAKs en PCBs volledig door de waterige grenslaag wordt bepaald en dat de R_s enigszins afneemt met toenemend molgewicht (M) van de stof, doordat de diffusiecoëfficiënt afneemt. Dit geeft de volgende relatie tussen R_s en M :

$$R_s = \frac{FA}{M^{0.47}} \quad 5$$

waar F een proportionaliteitsconstante is, die afhangt van de hydrodynamische condities op de monsterlocatie en A het totale oppervlak van de sampler (twee zijden). Verder bevat F een factor voor afstemming van de eenheden. Omdat A constant kan deze samen genomen worden met F tot FA die hierna als proportionaliteitsconstante *wordt bepaald*. Na combineren van vgl. 4 en 5, wordt de achtergebleven PRC fractie weergegeven door:

$$f = \exp\left(-\frac{FA t}{K_{pw} M^{0.47} m}\right) \quad 6$$

Hoewel verschillende eenheden gebruikt kunnen worden in vgl. 6, is het aan te bevelen vast te houden aan wat gebruikelijk is in de passieve sampling literatuur: t in dagen, K_{pw} in $L kg^{-1}$, m in kg, en M in $g mol^{-1}$. De proportionaliteitsconstante FA wordt vervolgens bepaald door vergelijking 6 te fitten op de gemeten waarden voor f als functie van $K_{pw} M^{0.47}$, waarbij m en t constanten zijn en FA als aanpasbare parameter (Booij and Smedes, 2010). De methode maakt gebruik van alle beschikbare PRC data en is redelijk ongevoelig voor uitbijters. Figuur 4 laat twee voorbeelden zien van het resultaat van de fitting procedure. Omdat de constante FA niet goed interpreteerbaar is, wordt aanbevolen om voor iedere locatie met vgl. 5 een waarde voor de sampling rate uit te rekenen voor een stof met een molgewicht (M) van $300 g mol^{-1}$. Deze R_s^{300} is voor station Eijsden bijvoorbeeld circa 20 maal hoger dan voor locatie Grevelingenmeer, wat de veel grotere waterbeweging bij Eijsden reflecteert (extreem hoge afvoer). De verschillen tussen de door het model berekende waarden en de meetwaarden geven via de NLS methode ook een waarde voor de precisie van de sampling rate. Voor de voorbeelden in Figuur 4 ligt de precisie tussen de 5% en 20%.



Figuur 4. Vastgehouden PRC fracties als functie van $\log(K_{pw}M^{0.47})$. De doorgetrokken lijn is de modelfit volgens vgl. 6. In de linker grafiek zijn data weergegeven voor locaties Grevelingenmeer (o) en Hansweert (•) en in de rechter voor Ijmuiden (o) en Eijsden (•). De R_s is de R_s^{300} in L/d. Weergegeven voorbeelden komen uit het monitoringprogramma van de Waterdienst.

5.4 Concentraties in de waterfase

De hoeveelheid opgenomen doelstoffen tijdens de blootstelling (N_t) wordt weergegeven door (Huckins et al., 2006; Booij et al., 2007):

$$N_t = K_{pw} m C_w \left(1 - \exp\left(-\frac{R_s t}{K_{pw} m}\right) \right) \quad 7$$

Hierin is C_w de vrij opgeloste concentratie in de waterfase. Merk op dat het product van $K_{pw}C_w$ gelijk is aan de concentratie in de sampler als die volledig in evenwicht zou zijn met het water. De term tussen haakjes geeft de mate van evenwicht aan als fractie; de term gaat naar 1 er evenwicht benaderd wordt. Na omschrijven en combineren van vgl. 7 en vgl. 5 kan C_w berekend worden uit de opgenomen hoeveelheid volgens:

$$C_w = \frac{N_t}{K_{pw} m \left(1 - \exp\left(-\frac{FA t}{K_{pw} M^{0.47} m}\right) \right)} \quad 8$$

Veel K_{pw} waarden voor siliconenrubber zijn beschikbaar in de literatuur (Smedes et al., 2009; Smedes en Beeltje, 2010). Nauwkeurige K_{pw} waarden zijn zeer belangrijk voor de PRCs en de doelstoffen die evenwicht benaderen. Voor stoffen die ver van evenwicht blijven, is een nauwkeurige R_s belangrijker en zijn K_{pw} waarden geschat op basis van een regressie met bijvoorbeeld K_{ow} voldoende nauwkeurig.

5.5 Begrijpen en controleren

Het is illustratief te zien hoe vgl. 7 vereenvoudigt in situaties waarin de sampler zich nog ver van evenwicht bevindt (lineaire opname fase) en in situaties waarin evenwicht is bereikt (zie Figuur 1). Als voor een doelstof de term $K_{pw} m$ (de zogenaamde watervolumecapaciteit van de sampler) veel groter is dan het bemonsterd volume ($R_s t$), en er dus nog lang geen evenwicht is bereikt, dan is $[R_s t]/[K_{pw} m] \ll 1$. Omdat wiskundig geldt dat $1 - \exp(-a)$ gelijk wordt aan a , als a 0 benadert, kan in dit geval vgl. 7 worden omgeschreven naar:

$$C_w \approx \frac{N_t}{R_s t} \quad 9$$

Als dus de K_{pw} hoog is of $R_s t$ laag, zodat $[K_{pw} m] \gg [R_s t]$, is de C_w ongevoelig voor onzekerheid in de toegepaste K_{pw} waarden.

Bij benadering van de evenwichtssituatie daarentegen, als $[R_s t]/[K_{pw} m] \gg 1$, nadert de term tussen haakjes in vgl. 7 de waarde 1, waardoor de vergelijking vereenvoudigt tot:

$$C_w = \frac{N_t}{K_{pw} m} \quad 10$$

Het zal duidelijk zijn dat de evenwichtssituatie het gemakkelijkst benaderd wordt voor stoffen met een lage K_{pw} en op locaties met een hoge $R_s t$ en dat de berekende C_w in deze situaties ongevoelig is voor onzekerheid in de R_s waarde. Voor de berekening van C_w wordt echter altijd vgl. 8 gebruikt, omdat die voor alle situaties toepasbaar is. Vergelijkingen 9 en 10 zijn echter wel heel nuttig om de berekening uitgevoerd met vgl. 8 te controleren, door enkele concentraties uit te rekenen voor respectievelijk een stof met een lage en hoge K_{pw} . Voor de laatste kan de benodigde R_s berekend worden met vgl. 5.

5.6 Periode van tijdsgewogen gemiddelde

Bij interpretatie van de berekende C_w 's, kan het van belang zijn de tijdsperiode (τ ; in d) te kennen waarover de sampler potentieel variabele concentraties integreert (tijdsgewogen middelt). Deze periode waarvoor de concentratie is gemiddeld kan worden uitgerekend met:

$$\tau = \frac{K_{pw} m}{R_s} \quad 11$$

Voor een R_s van $\sim 10 \text{ L d}^{-1}$ en een sampler van 0.006 kg, is deze tijdsperiode gelijk aan 7.7 d voor bijvoorbeeld fenanthreen ($\log K_{pw} = 4.11$), terwijl hij $> 1100 \text{ d}$ is voor PCB101 ($\log K_{pw} = 6.28$). Bij een bemonsteringsperiode van 6 weken worden voor PCB101 de concentraties dus over de gehele periode geïntegreerd, terwijl voor fenanthreen dat maar voor de laatste 8 dagen geldt. Een eventuele hoge piekconcentratie aan het begin van de bemonsteringsperiode is de sampler dan dus inmiddels weer "vergeten", omdat die weer (deels) is afgegeven.

5.7 Optionele correctie voor productie blanco

De productieblanco kan in principe worden afgetrokken van N_t na blootstelling, als de veldcontroles geen verhoging laten zien en de periode voor het bereiken van evenwicht veel langer is dan de bemonsteringsperiode. Als de periode voor het bereiken van evenwicht echter veel korter is dan de bemonsteringsperiode, is de sampler zijn begin concentratie "vergeten" en moet geen correctie worden uitgevoerd. Rekening houdend met deze afgifte kan een correctie worden uitgevoerd volgens:

$$N_t^{corr} = N_t - N_0 \exp\left(-\frac{FA t}{K_{pw} M^{0.47} m}\right) \quad 12$$

waarin N_0 gelijk is aan de hoeveelheid in de productieblanco. In vgl. 8 wordt dan N_t^{corr} ingevuld, in plaats van N_t .

5.8 Data rapportage

Bij het rapporteren van de resultaten voor de C_w is het van belang ook de gegevens over de locatie vast te leggen, alsmede de waarnemingen tijdens uithangen en binnenhalen. Samengevat zijn dit:

- Geografische positie, waterdiepte, uithangdiepte;
- Object waar de samplerkooi aan bevestigd was;
- Datum, tijd, saliniteit en watertemperatuur bij uithangen en binnenhalen;
- Een beschrijving van de biofouling (indien mogelijk vergezeld van een foto), zoals aangetroffen bij binnenhalen.

Verder is het belangrijk om de ruwe data en de QA data goed toegankelijk te bewaren. Dit is belangrijk om eventueel de C_w opnieuw te kunnen berekenen, indien een verbeterde berekeningsmethode of verbeterde K_{pw} waarden beschikbaar komen. De volgende gegevens dienen daarom te worden vastgelegd:

- Gebruikte K_{pw} waarden;
- Sampler gewicht;
- PRC en doelstof hoeveelheden in de blootgestelde samplers en alle controles en blanco's; fracties achtergebleven PRCs;
- waarde berekend voor FA , inclusief onzekerheid.

6 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. *Environ. Sci. Technol.* 41, 1317-1323.

Booij, K., Sleiderink, H.M., Smedes, F., 1998. Calibrating the uptake kinetics of semipermeable membrane devices using exposure standards. *Environ. Toxicol. Chem.* 17, 1236-1245.

Booij, K., Smedes, F., 2010. An improved method for estimating in situ sampling rates of nonpolar passive samplers. *Environ. Sci. Technol.* 44, 6789-6794.

Booij, K., Vrana, B., Huckins, J.N., 2007. Theory, Modelling and Calibration of Passive Samplers Used in Water Monitoring. In R. Greenwood, G.A. Mills, and B. Vrana (Eds.): *Passive Sampling Techniques in Environmental Monitoring*, Ch. 7. Elsevier, Amsterdam.

BSI, 2006. Determination of Priority Pollutants in Surface Water Using Passive Sampling. PAS: 61:2006. British Standards Institution, London.

Greenwood, R., Mills, G., Vrana, B., 2007. *Passive Sampling Techniques in Environmental Monitoring*. Elsevier, Amsterdam, p. 1-453

Huckins, J.N., Petty, J.D., Booij, K., 2006. *Monitors of Organic Chemicals in the Environment: Semipermeable Membrane Devices*. Springer, New York, p. 1-223

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. *Environ. Sci. Technol.* 36, 85-91.

Huckins, J.N., Tubergen, M.W., Manuweera, G.K., 1990. Semipermeable membrane devices containing model lipid: a new approach to monitoring the bioavailability of lipophilic contaminants and estimating their bioconcentration potential. *Chemosphere* 20, 533-552.

ISO, 2011. *Guidance on Passive Sampling in Surface Waters*. ISO 5667-23:2011(E). International Organization for Standardization, Geneva.

ITRC, 2006. *Technology Overview of Passive Sampler Technologies*. DSP-4. Interstate Technology & Regulatory Council, Authoring Team., Washington, D.C. www.itrcweb.org.

Jonker, M.T.O., Muijs, B., 2010. Using solid phase micro extraction to determine salting-out (Setschenow) constants for hydrophobic organic chemicals. *Chemosphere* 80, 223-227.

Kingston, J.K., Greenwood, R., Mills, G.A., Morrison, G.M., Persson, L.B., 2000. Development of a novel passive sampling system for the time-averaged measurement of a range of organic pollutants in aquatic environments. *J. Environ. Monit.* 2, 487-495.

Kot, A., Zabiegala, B., Namiesnik, J., 2000. Passive sampling for long-term monitoring of organic pollutants in water. *TRAC-Trend. Anal. Chem.* 19, 446-459.

- Lohmann, R., Booij, K., Smedes, F., Vrana, B., 2012. Use of passive sampling devices for monitoring and compliance checking of POP concentrations in water. *Environ. Sci. Pollut. Res.* DOI:10.1007/s11356-012-0748-9,
- Müller, J.F., Manomanii, K., Mortimer, M.R., McLachlan, M.S., 2001. Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in the polyethylene/water system. *Fres. J. Anal. Chem.* 371, 816-822.
- Røe Utvik, T.I., Durell, G.S., Johnsen, S., 1999. Determining produced water originating polycyclic aromatic hydrocarbons in North Sea waters: comparison of sampling techniques. *Mar. Pollut. Bull.* 38, 977-989.
- 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, 362-367.
- Smedes, F., 2007. Monitoring of Chlorinated Biphenyls and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Passive Sampling in Concert With Deployed Mussels. In R. Greenwood, G.A. Mills, and B. Vrana (Eds.): *Passive Sampling Techniques in Environmental Monitoring.*, Ch. 19. Elsevier, Amsterdam.
- Smedes, F., Beeltje, H., 2010. Silicone Rubber-Water Partition Coefficients for Passive Sampling. Report 1201893-000. Deltares, Utrecht.
- Smedes, F., Davies, I.M., Tronczynski, J., 2007a. ICES passive sampling trial survey for water and sediment (PSTS) 2006-2007. Part 1: objectives, design and realization. ICES Annual Science Conference, Helsinki, 17-21 September
- Smedes, F., Geertsma, R.W., van der Zande, T., Booij, K., 2009. Polymer-water partition coefficients of hydrophobic compounds for passive sampling: application of cosolvent models for validation. *Environ. Sci. Technol.* 43, 7047-7054.
- Smedes, F., van der Zande, A., Davies, I.M., 2007b. ICES passive sampling trial survey for water and sediment (PSTS) 2006-2007. Part 3: preliminary interpretation of field data. ICES Annual Science Conference, Helsinki, 17-21 September
- Smedes, F., van der Zande, A., Tixier, C., Davies, I.M., 2007c. ICES passive sampling trial survey for water and sediment (PSTS) 2006-2007. Part 2: laboratory intercomparison, analytical issues and lessons learned. ICES Annual Science Conference, Helsinki, 17-21 September
- Stuer-Lauridsen, F., 2005. Review of passive accumulation devices for monitoring organic micropollutants in the aquatic environment. *Environ. Pollut.* 136, 503-524.
- Vrana, B., Mills, G.A., Allan, I.J., Dominiak, E., Svensson, K., Knutsson, J., Morrison, G., Greenwood, R., 2005. Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *TRAC-Trend. Anal. Chem.* 24, 845-868.
- Vrana, B., Mills, G.A., Kotterman, M., Leonards, P., Booij, K., Greenwood, R., 2007. Modelling and field application of the Chemcatcher passive sampler calibration data for the monitoring of hydrophobic organic pollutants in water. *Environ. Pollut.* 145, 895-904.

Vrana, B., Popp, P., Paschke, A., Schüürmann, G., 2001. Membrane-enclosed sorptive coating. An integrative passive sampler for monitoring organic contaminants in water. *Anal. Chem.* 73, 5191-5200.

Xie, W.H., Shiu, W.Y., Mackay, D., 1997. A review of the effect of salts on the solubility of organic compounds in seawater. *Mar. Environ. Res.* 44, 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. *J. Environ. Monit.* 9, 1116-1121.

7 Afkortingen en symbolen

A	Oppervlak van de sampler (m^2)
C_w	Vrij opgeloste concentratie in water (ng/L of pg/L)
F	Flow-afhankelijke proportionaliteitsconstante, bevat ook factoren voor afstemming van de eenheden.
FA	Oppervlak en flow-afhankelijke proportionaliteitsconstante gecombineerd.
f	Fractie van performance reference compounds achtergebleven in de sampler
K_{ow}	Octanol-water verdelingscoëfficiënt (L/L)
K_{pw}	Sampler-water verdelingscoëfficiënt (kg/kg)
LDPE	Low density polyethylene
m	Gewicht van de sampler (kg)
M	Molmassa van de doelstof ($g\ mol^{-1}$)
NLS	Non lineaire kleinste kwadratenregressie
N_t	Hoeveelheid van een stof (geabsorbeerd) in de sampler (ng)
PRC	Performance reference compound; stof vooraf op samplers gebracht
R_s	Sampling rate van de sampler (L/d)
SPMD	Semi permeable membrane device
t	Blootstellingstijd van de sampler (d)
S	Saliniteit