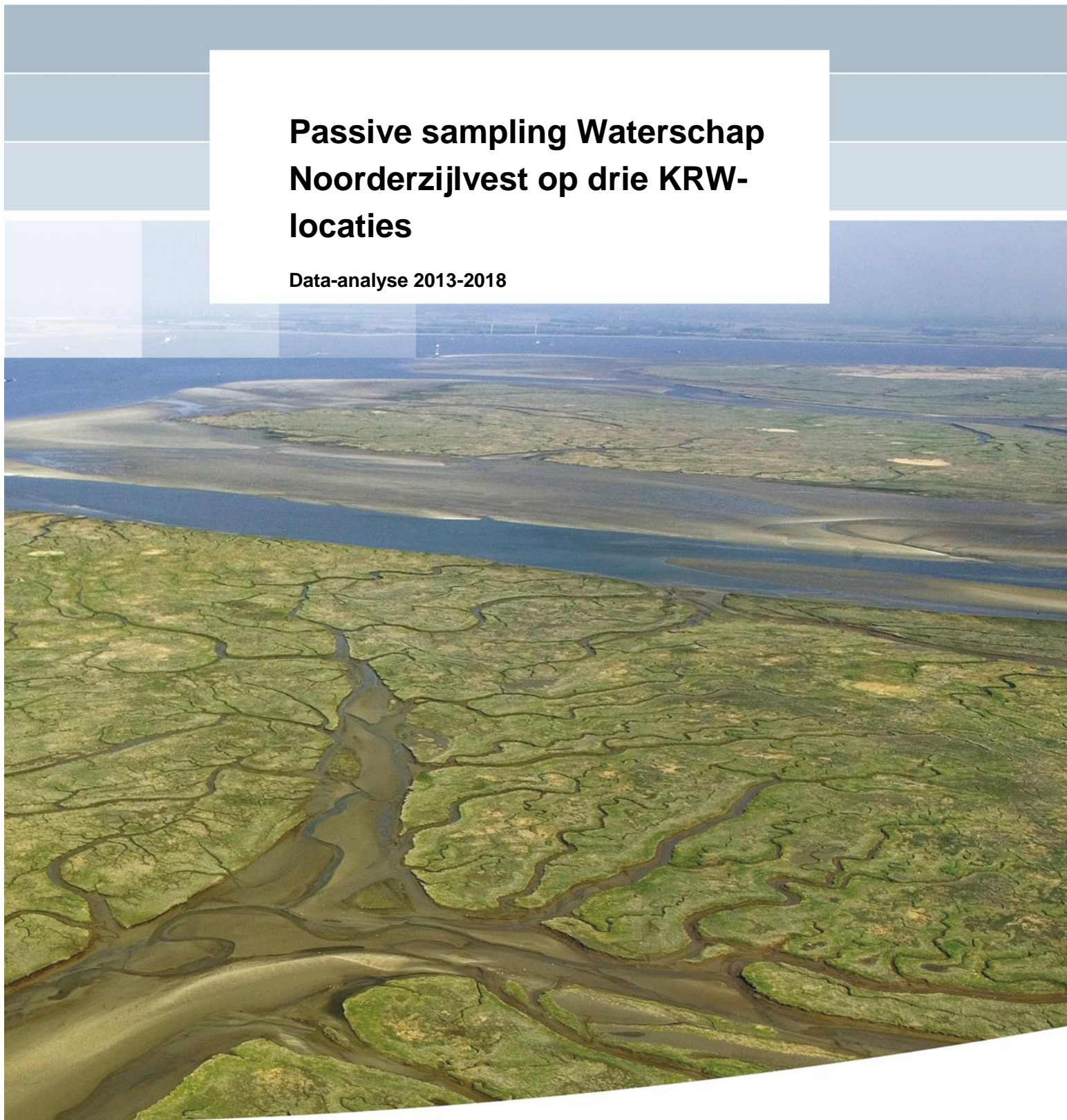


Passive sampling Waterschap Noorderzijlvest op drie KRW- locaties

Data-analyse 2013-2018



Passive sampling Waterschap Noorderzijlvest op drie KRW- locaties

Data-analyse 2013-2018

Titel

Passive sampling Waterschap Noorderzijlvest op drie KRW-locaties

Project

11203459-002

Kenmerk

11203459-002-BGS-0003

Pagina's

32

Trefwoorden

Passive sampling, Siliconenrubber, KRW-monitoring, trend-analyses

Samenvatting

Monitoring van oppervlaktewater vindt veelal plaats door het nemen van steekmonsters, omdat dit is voorgeschreven binnen de kaderrichtlijn water (KRW). Er zijn echter stoffen die in dusdanig lage concentraties voorkomen dat ze zelden boven de detectielimiet worden aangetoond. Voor een deel van deze stoffen geldt bovendien dat de norm lager is dan de detectielimiet, en in dat geval is onbekend is of de waterkwaliteit voldoet aan de gestelde normen.

Er zijn alternatieve methodes beschikbaar, zoals passive sampling met siliconenrubber, waarmee lagere concentraties gemeten kunnen worden. Door waterschap Noorderzijlvest is van 2013 tot en met 2018 monitoring uitgevoerd op drie KRW-locaties waarbij PCB's, OCB's en PAK's zijn gemeten. Het betrof de locaties Damsterdiep, Paterswoldsemeer en Reitdiep. Doordat er 6 jaar lang gedurende dezelfde periode van het jaar op dezelfde manier is gemeten, is een dataset verkregen die inzicht oplevert in de toestand van deze stoffen. Met behulp van de dataset zijn trendanalyses uitgevoerd en is verkend wat de mogelijkheden van passive sampling zouden kunnen zijn binnen de KRW-monitoring.

Uit de data blijkt dat stoffen die in steekmonsters veelal onder detectielimiet worden gemeten in de metingen met passive samplers wel boven de detectielimiet liggen. Dit geldt ook voor stoffen zoals benzo(a)pyreen die een norm hebben die lager is dan de detectielimiet en waarbij een meting boven de detectielimiet direct leidt tot een normoverschrijding. Deze stoffen zijn eigenlijk niet goed toetsbaar.

Binnen de KRW blijken er mogelijkheden voor de toepassing van de passive sampling data met name in de trendanalyse en de onderbouwing van maatregelen. Doordat er zes jaar op rij consistent is gemeten en de stoffen met passive sampling ook veelal boven de detectielimiet werden aangetoond, konden voor nagenoeg alle stoffen trendanalyses worden uitgevoerd. Met deze trendanalyses is name voor de prioritaire stoffen beter inzicht verkregen of de waterkwaliteit inderdaad verbetert en de goede toestand bereikt kan worden of dat de toestand juist achteruit gaat en er eventueel maatregelen genomen dienen te worden. In de factsheets kan op basis hiervan een beter onderbouwde prognose afgegeven worden of stoffen de juiste toestand gaan halen in de toekomst en of het nemen van maatregelen noodzakelijk is.

Uit de trendanalyses komt naar voren dat een groot deel van de trends (39 van de 125 uitgevoerde trendanalyses) neerwaarts zijn en dit geldt met name voor PAK's en PCB's. Het aantal significant neerwaartse trends is veel hoger in het Paterswoldsemeer (20x) en Reitdiep (14x) dan in het Damsterdiep (5x). Twee trends waren significant opwaarts ($P < 0,05$): 2,4-DDE en PCB28 en die zijn gemeten in het Damsterdiep.

Daarnaast biedt het gewijzigde protocol Monitoring en Toestandsbeoordeling KRW (nog in concept) ook meer ruimte voor toepassing van passive sampling. Hierin is namelijk opgenomen dat een alternatieve meetmethode zoals passive sampling gebruikt kan worden om te constateren dat er geen sprake kan zijn van een normoverschrijding. Op basis hiervan kan

Titel

Passive sampling Waterschap Noorderzijlvest op drie KRW-locaties

Project

11203459-002

Kenmerk

11203459-002-BGS-0003

Pagina's

32

gerapporteerd worden dat een stof aan de norm voldoet. In dit gewijzigd protocol is echter niet uitgewerkt hoe de normtoetsing van passieve sampling data dan moet plaatsvinden.

Passive sampling data kunnen officieel niet gebruikt worden voor normtoetsing omdat normtoetsing uitgaat van totaal water en met passieve sampling vrij-opgeloste concentraties worden bepaald. De ruimte tussen de norm en de vrij-opgeloste concentratie levert wel inzicht in de kans dat de norm in totaal water overschreden zal worden.

Er zijn enkele mogelijkheden om passieve sampling data geschikt te maken voor normtoetsing:

- De vrij-opgeloste concentraties worden direct vergeleken met de totaal norm. Bij overschrijding is er zeker een probleem omdat waarden in totaal water vergelijkbaar of hoger zullen zijn.
- De vrij-opgeloste concentraties worden omgerekend worden naar een concentratie in totaal water. Hierbij kan gebruik gemaakt worden van rekenregels die door het ook RIVM worden gebruikt om normen voor opgeloste stoffen om te rekenen naar norm en voor totaal water (bijvoorbeeld voor specifiek verontreinigende stoffen). Een alternatief is om de concentraties om te rekenen met zwevend stof en DOC-concentraties die kenmerkend zijn voor de meetlocatie.
- De normen worden omgerekend naar een norm voor vrij opgeloste concentraties. Voor een aantal stoffen bestaat al een norm voor de opgeloste stof; veel andere normen zijn afgeleid van toxiciteitstesten die uitgaan van opgeloste concentraties.

Wat de beste manier is om normtoetsing uit te voeren met passieve sampling data, zal nader moeten worden uitgewerkt.

Referenties

Waterschap Noorderzijlvest (2019) Passive Sampling op drie KRW-locaties van Waterschap Noorderzijlvest. Deltares-rapport 11203459-002-BGS-0003.

Versie	Datum	Auteur	Paraaf	Review	Paraaf	Goedkeuring	
	Mei 2019						

Status

definitief

Inhoud

1	Introductie	1
2	Monitoringsgegevens en data-analyse	2
2.1	Monitoringslocaties	2
2.2	Blootstellingsperiode	2
2.3	Extractie en analyses	2
2.4	Berekening vrij-opgeloste concentraties	3
2.5	Analyse data	3
2.6	Trendanalyse	3
3	Kader Richtlijn Water en passive sampling	5
3.1	KRW-monitoring	5
3.1.1	Projectie en beoordeling	5
3.1.2	Monitoring Waterschap Noorderzijlvest op de drie KRW-meetlocaties	6
3.2	Potentie voor passive sampling	6
3.2.1	Normtoetsing en passive sampling	6
3.2.2	Trendanalyse en passive sampling	7
4	Resultaten	8
4.1	Vergelijking passive sampling data met resultaten van steekmonsters	8
4.2	Trendanalyses	13
4.3	Passive sampling resultaten in relatie tot normen	15
4.4	Toepassingsmogelijkheden passive sampling voor overige stoffen	17
5	Conclusies en aanbevelingen	19
6	Referenties	22
	Bijlage(n)	
A	Overzicht geanalyseerde stoffen in passive Sampling extracten	A-1
B	Uitleg trendanalyse	B-1
C	Resultaat trendanalyse	C-1
D	Omrekening opgeloste norm naar totaal norm	D-1

1 Introductie

Van 2013 tot en met 2018 is op drie hoofdmeetpunten (Toestand en Trend) van Waterschap Noorderzijlvest monitoring verricht met passive sampling. Hierbij zijn in twee periodes in het jaar siliconenrubber passive samplers uitgehangen om polychloorbifenylnyl (PCB's), polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK's) en organochloorbestrijdingsmiddelen (OCB's) te meten in het oppervlaktewater. Jaarlijks is er een korte brieffrapportage gemaakt waarin de vrij opgeloste concentraties werden gerapporteerd en een summier vergelijking van de locaties onderling en de resultaten van de voorgaande jaren. Omdat nu zes jaar op vergelijkbare wijze is bemonsterd, heeft Waterschap Noorderzijlvest aan Deltares de opdracht verleend om een uitgebreidere data-analyse uit te voeren om te bekijken hoe de resultaten zich verhouden tot steekmonster data en wat de mogelijkheden zijn om passive sampling toe te passen in het kader van de Kaderrichtlijn Water (KRW).

Deze analyse bevat de volgende aspecten:

- 1) Vergelijking van steekmonsterdata en passive sampling data van de overeenkomstige stoffen op dezelfde locaties.
- 2) Of en hoe monitoring met passive sampling binnen de Kader Richtlijn Water kan worden toegepast.
- 3) Inzichtelijk maken of deze wijze van monitoring geschikt is voor andere (prioritaire en/of specifiek verontreinigde) stoffen.

Een uitgebreide analyse van de resultaten over meerdere jaren en de mogelijkheden die dat wellicht kan bieden binnen de KRW-monitoring is niet eerder uitgevoerd.

2 Monitoringsgegevens en data-analyse

2.1 Monitoringslocaties

De samplers zijn uitgehangen geweest op de Toestand- en Trendmeetpunten van de KRW-waterlichamen Paterswoldsemeer (M114), Reitdiep-Kommerzijl (M102) en Damsterdiep-Nieuwediep (M100). In Tabel 2.1 staat een overzicht van de locaties met de codering van de bemonsteringslocaties.

Tabel 2.1 Locaties waar monitoring met siliconenrubber passive samplers heeft plaatsgevonden van 2013-2018.

Locatienaam	Code waterlichaam	Code bemonsteringslocatie
Paterswoldsemeer	NL34M114	5527
Reitdiep	NL34M102	2120
Damsterdiep	NL34M100	7318

2.2 Blootstellingsperiode

Om de data zo goed mogelijk te kunnen vergelijken zijn de samplers elk jaar in dezelfde periode uitgehangen. De eerste uithangperiode was van eind april tot eind juni/begin juli en de tweede van eind juni/begin juli tot eind augustus/begin september. De blootstellingsduur was over het algemeen 60 tot 66 dagen, met enkele uitzonderingen. In 2013 zijn de samplers bij het Paterswoldsemeer en het Reitdiep 67 tot 73 dagen uitgehangen geweest en bij het Damsterdiep maar 59 dagen. De kortste blootstellingsperiode van de samplers was in het Reitdiep in de twee bemonsteringsperiode van 2014. Toen hebben de samplers 57 dagen in het water gehangen. De precieze gegevens van de blootstellingsperiodes en –duur staan beschreven in de afzonderlijke briefrapportages die jaarlijks zijn opgesteld met de resultaten van de monitoring.

De variatie in blootstelling heeft nauwelijks effect op de resultaten omdat er bij het omrekenen van de gehalten op de samplers naar vrij-opgeloste waterconcentraties rekening wordt gehouden met de blootstellingsperiode en de mate waarin de siliconenrubber in evenwicht was voor de stof.

2.3 Extractie en analyses

De extracties en analyses zijn alle jaren uitgevoerd met dezelfde methodes door het milieuchemisch laboratorium van TNO-Environmental Modelling, Sensing and Analysis binnen Utrecht Castel.

De siliconenrubbersheets zijn geëxtraheerd door middel van koude extractie (dialyse) waarbij de sheets 2 x 48 uur met acetonitril zijn geschud. De extracten zijn overgebracht naar hexaan en geanalyseerd met GC-MSMS of GC-MSEI.

Er zijn 48 stoffen geanalyseerd in de extracten van de samplers verdeeld over 3 stofgroepen:

- zeven PCB's inclusief PCB-118, een dioxine-achtige stof van de lijst prioritaire stoffen van de KRW;
- 16 VROM PAK's, inclusief de prioritaire stoffen naftaleen, anthraceen, fluorantheen benzo(a)pyreen, benzo(b)fluoranteen, benzo(g,h,i)peryleen, benzo(k)fluoranteen en

indeno(1,2,3-cd)pyreen waarbij benzo(a)pyreen dient als marker en gemonitord moet worden.

- 25 OCB's, inclusief de prioritaire stoffen aldrin, dieldrin, endrin, isodrin, DDT's, hexachloorbenzeen, 1,3-hexachloorbutadieen, pentachloorbenzeen, heptachloor en heptachloor-epoxide.

Een overzicht van alle geanalyseerde stoffen staat opgenomen in Bijlage A.

2.4 Berekening vrij-opgeloste concentraties

De gehalten van de stoffen geanalyseerd op de siliconenrubber samplers zijn omgerekend naar vrij-opgeloste concentraties in water door gebruik te maken van de afgifte van Performance Reference Compounds (PRC's). PRC's zijn stoffen die voor het uithangen van de samplers op de siliconenrubbersheets zijn gebracht. Gedurende de blootstelling in het water worden deze stoffen aan het water afgegeven op dezelfde manier als stoffen uit het water worden opgenomen door de samplers. Door middel van een model beschreven door Rusina et al. in 2010, kan het bemonsterde volume en daarmee de vrij-opgeloste concentratie in water voor de stoffen berekend worden.

Siliconenrubber is een evenwichtssampler en afhankelijk van de polariteit van de stof komt deze al dan niet in evenwicht met de sampler. Erg hydrofobe stoffen zoals benzo(a)pyreen en de PCB's zullen ver van evenwicht blijven en stoffen die meer hydrofiel zijn zoals alfa-, beta- en gamma-hexachloorcyclohexaan (α -, β -, en γ -HCH) zullen binnen enkele dagen evenwicht bereiken of binnen enkele weken zoals pentachloorbenzeen. De tijdsduur waarover voor de sampler een tijdsgemiddelde concentratie is berekend wordt Time Weighted Average (TWA) genoemd. Bij de rapportage van de vrij-opgeloste concentraties worden deze vermeld omdat het inzicht geeft over de periode waarvoor de tijdsgemiddelde concentratie geldt. Voor stoffen waarvoor de TWA korter is dan de blootstellingsperiode heeft de opname van de stof in de laatste periode van de bemonstering plaatsgevonden. Bij een TWA van 14 dagen betreft dit dus de laatste twee weken van de bemonstering.

2.5 Analyse data

De vrij-opgeloste concentraties gemeten met de siliconenrubber samplers zijn vergeleken met concentraties in steekmonsters die over de verschillende jaren zijn geanalyseerd. Op basis van de resultaten zijn de gemeten stoffen ingedeeld in categorieën op basis van de volgende criteria:

- Al dan niet gemeten (steekmonsters en/of passive samplers);
- Al dan niet meetbare concentraties in steekmonsters (stoffen die in minimaal 10% van de steekmonsters boven de detectielimiet zijn aangetroffen, worden als meetbaar aangeduid);
- Al dan niet mogelijk met passive sampling.

Bij de data-analyses is ook aanvullend onderscheid gemaakt in stoffen die met steekmonsters niet op normniveau gemeten kunnen worden.

2.6 Trendanalyse

Op de passive sampling data van de verschillende jaren is een trendanalyse uitgevoerd. Hierbij zijn de data uit alle jaren per locatie vergeleken om inzichtelijk te krijgen wat de trend in concentraties is geweest. Dit is uitgevoerd met dezelfde trendstatistiek die in de Richtlijn KRW

Monitoring Oppervlaktewater en Protocol Toetsen & Beoordelen is opgenomen (Ohm et al. 2014) en die ook wordt gebruikt om de trends in nutriëntenconcentraties te bepalen (Klein et al., 2012). Bij het bepalen van de trends zijn twee robuuste statistische methodes gebruikt. Deze methodes zijn niet gevoelig voor uitschieters in de data en kunnen ook in onregelmatige korte tijdseries trends aangeven.

1. De Mann-Kendall trendtest (Mann 1945, Kendall 1975, Gilbert 1987) is een statistische test die bepaalt of er een opwaartse of neerwaartse trend aanwezig is. Deze test bepaalt daarnaast of de trend significant is of niet. Hiervoor gebruiken wij 0,05 als grenswaarde. Als $p < 0,05$ is de trend significant. Deze test kan echter niet aantonen wat de helling van de trend is. Wanneer p groter is dan 0,4 is het verloop als 'geen trend' beoordeeld.
2. De LOWESS-trendlijn (Cleveland, 1979) trekt een kromme, een soort lokale mediaan, door de meetgegevens. Hierbij tellen de datapunten dicht bij het centrale datapunt (de mediaan van de meetresultaten) zwaarder mee. Het resultaat is een trendlijn die kan afvlakken of juist toenemen in de tijd.

Een uitgebreidere uitleg van de gebruikte methodes is opgenomen in Bijlage B. De gebruikte methodes zijn beschreven in de internationale wetenschappelijke literatuur en worden veelvuldig gehanteerd zowel in de hydrologie als in andere disciplines. Op basis hiervan kan inzicht verkregen worden of de concentraties stabiel zijn, toenemen of afnemen; op dit inzicht kan vervolgens de gewenste monitoringsfrequentie gebaseerd worden.

3 Kader Richtlijn Water en passive sampling

3.1 KRW-monitoring

Binnen de KRW vindt er toestand en trendmonitoring (T&T-monitoring) en operationele monitoring plaats (Ohm et al. 2014).

Het doel van de T&T-monitoring voor chemische parameters is om lange termijn trends vast te stellen en te beoordelen of op termijn de kwaliteit dusdanig verbetert dat de doelen van de KRW worden gehaald of dat er sprake van een stijgende trend waardoor eventuele maatregelen nodig zijn. T&T monitoring vindt plaats op de KRW-monitoringslocaties. Prioritaire stoffen en specifiek verontreinigende stoffen moeten eens in de zes jaar (periode van een stroomgebiedsbeheersplan) gedurende een jaar worden gemonitord; voor prioritaire stoffen moet hiervoor eens per maand een meting worden verricht en voor specifiek verontreinigende stoffen eens per kwartaal.

Indien onderbouwd kan worden dat een prioritaire stof in een stroomgebied niet voorkomt hoeft de stof niet in elke planperiode maar om de planperiode (dus eenmaal in de 12-jaar) gemeten te worden. Uitsluiting voor een periode van 18 jaar (3 plan periodes) kan alleen als het waterlichaam de goede toestand heeft bereikt en er geen bronnen zijn.

Het doel van de operationele monitoring is om de toestand van die waterlichamen vast te stellen waarvan is gebleken dat ze mogelijk de milieudoelstellingen niet bereiken. Het is verplicht operationele monitoring uit te voeren als één of meerdere kwaliteitselementen niet voldoen. Alleen die prioritaire en specifiek verontreinigende stoffen moeten worden gemeten waarvan bekend is of verwacht wordt dat ze in het betreffende waterlichaam niet aan de norm voldoen. Deze stoffen moeten elk jaar gemeten worden binnen een planperiode van 6 jaar. De frequentie is gelijk aan die van T&T-monitoring: eens per maand voor prioritaire stoffen en eens per kwartaal voor specifiek verontreinigende stoffen.

Om een inschatting te maken of al dan niet maatregelen genomen moeten worden om de chemische waterkwaliteit te verbeteren, kan gebruik gemaakt worden van trendanalyse om daarmee te bepalen in welke richting de toestand van de chemische waterkwaliteit van deze stof zich ontwikkeld.

3.1.1 Projectie en beoordeling

Over het algemeen vindt niet in alle waterlichamen monitoring van alle prioritaire en specifiek verontreinigende stoffen plaats. Om toch een oordeel te kunnen vellen over de kwaliteit van het waterlichaam kan er projectie van data plaatsvinden van waterlichamen waar wel monitoring heeft plaatsgevonden. Hierbij krijgt het waterlichaam het oordeel van het 'leen-waterlichaam' toegewezen.

Voor prioritaire stoffen en specifiek verontreinigde stoffen geldt dat als een van de stoffen niet aan de norm voldoet de chemische toestand niet goed is (one out-all out).

Sommige stoffen kunnen met steekmonsters niet op normniveau gemeten worden. Bij de beoordeling van deze stoffen in de factsheets over de toestand van de waterlichamen kan op basis van expert-judgement toch een beoordeling goed gegeven ondanks dat niet met zekerheid te zeggen is de stof al dan niet de norm overschrijdt, zoals ook gebeurd door waterschap Noorderzijlvest (Factsheet_OW_34_Waterschap Noorderzijlvest_2018-10-16-02-55-24).

3.1.2 Monitoring Waterschap Noorderzijlvest op de drie KRW-meetlocaties

Op de drie T&T-meetlocaties waar vanaf 2013 ook monitoring met passive sampling is toegepast, hebben 12 bemonsteringen plaatsgevonden in 2005 of 2008 en 2014/2015. In de tussen liggende jaren is er variërend 4 tot 6 keer gemeten.

In 2019 worden op deze meetlocaties geen prioritaire stoffen in steekmonsters gemeten met uitzondering van het Damsterdiep. Daar worden PAK gemeten. De focus ligt in 2019 op de monitoring van een aantal andere hoofdmeetpunten waarop de resultaten van de T&T locaties tot nu toe werden geprojecteerd en dan met name op PAK, metalen en gewasbeschermingsmiddelen.

3.2 Potentie voor passive sampling

De voorgeschreven manier voor monitoring binnen de KRW is het nemen van steekmonsters. Voor enkele hydrofobe stoffen die nauwelijks te meten zijn in water, is een norm afgeleid voor biota waarbij een lidstaat de flexibiliteit heeft om een MKN (milieukwaliteitsnorm) toe te passen voor een alternatieve matrix, zoals ook sediment, of, voor zover relevant, een alternatief biotataxon. De voorwaarde hierbij is dat het beschermingsniveau dat wordt geboden door de MKN en het monitoringssysteem even hoog is als het beschermingsniveau van de MKN en de matrix uit de KRW (Anoniem 2013). In Artikel 18 van de richtlijn van 2013 staat ook vermeld dat nieuwe technieken zoals passive sampling veelbelovend zijn voor de toekomst, maar als monitoringstechniek nog niet zijn opgenomen in de richtlijn. In 2019 gaat de KRW herzien worden en mogelijk komt er dan meer ruimte voor het toepassen van passive sampling. In de Mariene Strategie voor het Nederlandse deel van de Noordzee 2012-2020 (Deel 1) staat passive sampling van totaalwatermonsters genoemd als alternatieve methode om stoffen die accumulerende in biota in beeld te brengen.

Voor stoffen die in biota gemeten moeten worden, omdat de detectielimiet van watermonsters te hoog is, is Rijkswaterstaat aan het verkennen of hiervoor passive sampling met siliconenrubber ingezet kan worden. In 2017 en 2018 is een project uitgevoerd waarbij passive sampling parallel aan biotamonitoring is uitgevoerd. Het resultaat is een afwegingskader gericht op het toepassen van passive sampling op het moment dat de biotanorm wordt overschreden (De Weert 2017 en 2018).

3.2.1 Normtoetsing en passive sampling

Er zijn verschillende soorten normen van toepassing. Binnen de KRW bestaan de jaargemiddelde norm (JG-MKN) voor langdurige blootstelling en de maximaal aanvaardbare concentratie (MAC-MKN) voor kortdurende blootstelling. Voor de JG-MKN worden alle metingen binnen een jaar gemiddeld voor de toetsing; alle monsters worden individueel getoetst aan de MAC-MKN. Voor enkele hydrofobe stoffen zijn biotanormen afgeleid. Daarnaast is voor een groot aantal stoffen het maximaal toelaatbaar risiconiveau (MTR) afgeleid waar beneden geen negatief effect te verwachten valt.

De waternormen zijn eigenlijk afgeleid voor opgeloste concentraties. De gehanteerde norm voor prioritaire stoffen betreft ook een norm voor de opgeloste concentratie. Echter, de KRW schrijft voor dat organische contaminanten in het totale monster (inclusief zwevend stof) worden geanalyseerd. Voor organische prioritaire stoffen wordt dus een totaal concentratie getoetst aan een norm voor een opgeloste concentratie. Het effect van het zwevend stof mag niet meegenomen in de norm voor prioritaire stoffen. Bij de bepaling of maatregelen genomen dienen te worden bij normoverschrijding kan dit wel aangedragen worden in de argumentatie om al dan niet een maatregel te moeten nemen om uiteindelijk de concentraties omlaag te brengen.

Voor specifiek verontreinigde stoffen is de norm voor opgeloste stoffen wel omgerekend naar een totaal norm waarbij is gerekend met een zwevend stof gehalte van 30 mg/l (RIVM 2015). In Bijlage D staan de formules waarmee de omrekening is uitgevoerd.

Met passive sampling wordt de vrij-opgeloste concentratie gemeten. Dit is het deel dat biobeschikbaar is en een effect op organismen kan veroorzaken. In wezen geeft dit dus een beter inzicht in de waterkwaliteit voor de ecologie. Echter omdat met passive sampling de vrij-opgeloste concentratie gemeten wordt en de normtoetsing is gebaseerd op totaal water, is het niet mogelijk om de gemeten concentraties direct te gebruiken voor normtoetsing. Voor de prioritaire stoffen niet omdat wordt voorgeschreven dat een totaal water monster moet worden genomen en voor specifiek verontreinigde stoffen niet omdat dit een totaal norm betreft.

Echter, als de detectielimiet in steekmonsters hoger is dan de norm, kan passive sampling aanvullende informatie verschaffen. Als de vrij-opgeloste concentraties zoals met passive sampling gemeten de norm overschrijden, zal ook normoverschrijding van de totaal concentraties optreden. Ligt de vrij-opgeloste concentraties ruim onder de norm dan is normoverschrijding in totaal water minder waarschijnlijk, tenzij de stof dusdanig hydrofoob is dat het hoofdzakelijk geadsorbeerd zit aan zwevend stof. Hoe ruim de vrij-opgeloste concentratie onder de norm zou moeten liggen, is afhankelijk van de stofeigenschappen; dit komt in paragraaf 4.3 nog aan de orde. De gemeten vrij-opgeloste concentratie kan worden omgerekend naar een totaal concentratie op vergelijkbare wijze als voor specifiek verontreinigde stoffen de opgeloste norm wordt omgerekend naar een totaal norm.

In het gewijzigde protocol monitoring en toestandsbeoordeling KRW (nog in concept) staat dat als voor een stof in een oppervlaktewaterlichaam geen oordeel is verkregen, wordt vastgelegd van welke situatie(s) sprake is. Eén van de beschreven situaties betreft de volgende:

“Op grond van eerdere metingen is geconstateerd dat er geen sprake kan zijn van normoverschrijding. Er kan bijvoorbeeld sprake zijn geweest van een éénmalige meting in de beschouwde (plan)periode of in de periode daarvoor, of er kan een alternatieve meetmethode toegepast zijn (zoals passive sampling) die niet aan gestelde eisen voor de toestandsbeoordeling voldoet. De waterbeheerder kan in dit geval rapporteren dat de stof aan de norm voldoet.” (Hojtink, et al, concept 2019). In dit gewijzigd protocol is echter niet uitgewerkt hoe de normtoetsing van passive sampling data dan moet plaatsvinden.

Desalniettemin biedt deze toevoeging perspectief voor stoffen die in steekmonsters steeds onder de detectielimiet zijn gemeten, waarvan de detectielimiet hoger is dan de norm en die met passive sampling wel boven de detectielimiet liggen. Er kan een betere onderbouwing van het oordeel ‘goed’ gegeven worden voor stoffen die nu niet op normniveau gemeten kunnen worden en waarvoor dus eigenlijk niet bekend is of deze stoffen de norm werkelijk niet overschrijden.

3.2.2 Trendanalyse en passive sampling

Voor een deel van de stoffen kan geen trend bepaald worden doordat ze over het algemeen onder of zeer dicht tegen de detectielimiet aan worden gemeten. .

Met passive sampling worden lagere concentraties wel gemeten. Met voldoende data, zoals beschikbaar voor de drie KRW-punten die zes jaar op rij met siliconenrubber samplers zijn bemonsterd, kunnen trends van deze stoffen worden bepaald. Met de data kan worden vastgesteld of er sprake is van een dalende dan wel stijgende trend. Hiermee kan in de factsheets op basis van deze trendanalyse een beter onderbouwde prognose afgegeven worden of voor deze stoffen de juiste toestand in de toekomst gehaald gaat worden. Tevens kunnen de trendbepalingen gebruikt worden om in te schatten en te beargumenteren of het nemen van maatregelen al dan niet noodzakelijk is om de gewenste toestand te halen.

4 Resultaten

4.1 Vergelijking passieve sampling data met resultaten van steekmonsters

In totaal zijn 43 stoffen zowel op de passieve samplers als in de steekmonsters geanalyseerd; in deze paragraaf worden de resultaten onderling vergeleken. Daarnaast worden ook de resultaten van vijf stoffen die alleen op de passieve samplers zijn geanalyseerd beschreven. De stoffen zijn in categorieën ingedeeld waarbij is gekeken of de stoffen in de steekmonsters en/of siliconenrubber samplers al dan niet boven de detectielimiet zijn aangetoond. De indeling van de 48 stoffen die op de siliconenrubber samplers zijn geanalyseerd is weergegeven in Tabel 4.1.

Onder de tabel staat een korte beschrijving van de stoffen per categorie met daarbij een figuur met het verloop van de concentraties in de steekmonsters en passieve samplers van een van de betreffende stoffen als voorbeeld. In het Excel-bestand behorende bij dit rapport is de indeling opgenomen samen met informatie over de detectielimieten, normen en het resultaat van de trendanalyse (paragraaf 4.2). Met deze file kunnen op eenvoudige wijze de figuren van andere stoffen bekeken worden vergelijkbaar met Figuur 4.1 tot en met Figuur 4.6. In de file staat ook een tabblad met een overzicht van alle stoffen met de indeling in de verschillende categorieën.

Tabel 4.1 Indeling in categorieën van de stoffen die op de siliconenrubber samplers zijn geanalyseerd. Rood gemarkeerd zijn stoffen waarvan >90% van de metingen onder de detectielimiet (DL) liggen, groen gemarkeerd stoffen die goed gemeten kunnen worden.

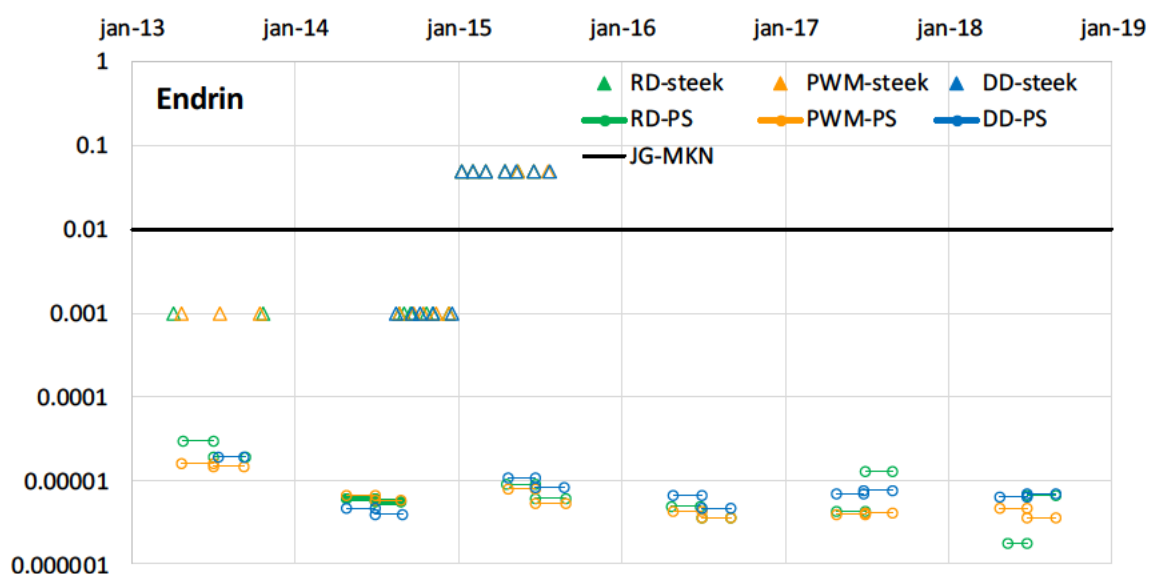
Cat.	Gemeten		Kwaliteit		# stoffen
	steek	PS	steek	PS	
1	X	X	< DL	< DL	3
2A	X	X	< DL, geen norm	> DL	8
2B	X	X	< DL en DL < norm	> DL	17
2C	X	X	< DL en DL > norm	> DL	11
3	X	X	Meetbaar*	> DL	4
4	-	X	Niet geanalyseerd	> DL	5

* Met 'meetbaar' wordt aangeduid dat minimaal 10% van de metingen in steekmonsters boven de detectielimiet liggen.

Categorie 1: Steekmonsters en passieve samplers onder de detectielimiet.

Dit betreft de stoffen beta-endosulfan, endrin en telodrin. Er is geen norm voor beta-endosulfan, maar wel voor de som van beide isomeren (JG-MKN). De drins zijn als som genormeerd op 0,1 µg/l (JG-MKN); voor telodrin bestaat daarnaast een MTR van $1,4 \times 10^{-6}$ µg/l in opgeloste fase.

De detectielimiet in steekmonsters ligt voor alle stoffen soms (endrin, zie Figuur 4.1) of altijd (beide andere stoffen) boven de norm. Telodrin kan net zoals met steekmonsters ook met passieve sampling niet op normniveau gemeten worden; de detectielimiet ligt gemiddeld een factor vier hoger. Voor beide som-parameters geldt dat met passieve sampling een detectielimiet wordt bereikt die een factor 100 tot 1000 onder de norm ligt. Gezien de concentraties van alle drins samen en beide endosulfan isomeren, lijkt normoverschrijding voor deze beide som-parameters niet waarschijnlijk.



Figuur 4.1 Verloop van de endrin concentraties ($\mu\text{g/l}$) in steekmonsters (driehoekjes) en met passieve sampling (rondjes). Gesloten symbolen geven concentraties boven de detectielimiet weer; voor concentraties beneden de detectielimiet zijn met open symbolen de detectielimieten weergegeven. In groen het Reitdiep (RD), in oranje het Paterswoldsemeer (PWM) en in blauw het Damsterdiep (DD). De zwarte lijn geeft de laagste norm weer, in de legenda staat weergegeven of dit een JG-MKN, MAC-MKN of een MTR betreft. Wanneer het een opgeloste norm betreft, is dit specifiek aangegeven. De periode dat de samplers stoffen hebben opgenomen (TWA) zijn weergegeven door de lengte van het balkje. Dit balkje is dus maximaal de lengte dat de samplers hebben uitgehangen, het minimum is minder dan 1 dag (de punten worden dan op elkaar geplot).

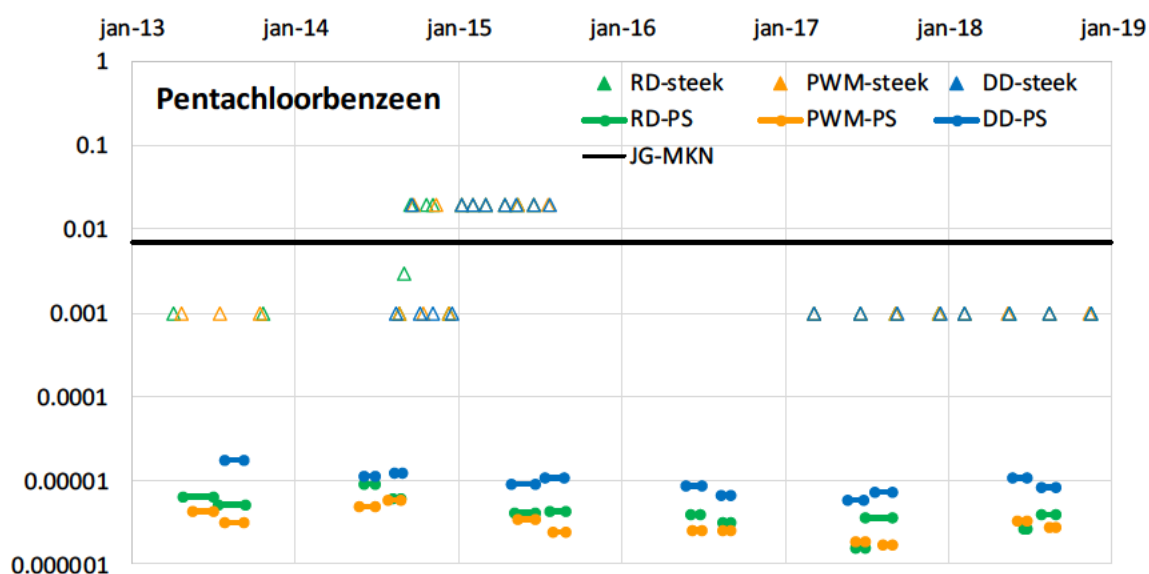
Categorie 2: In de steekmonsters < detectielimiet, passieve samplers meetbaar.

In categorie 2 bevinden zich 5 van de 6 DDT-verbindingen, 12 van de 16 PAK's, 9 gechlloreerde verbindingen, 3 van de drins (aldrin, dieldrin en isodrin) en 7 PCB's.

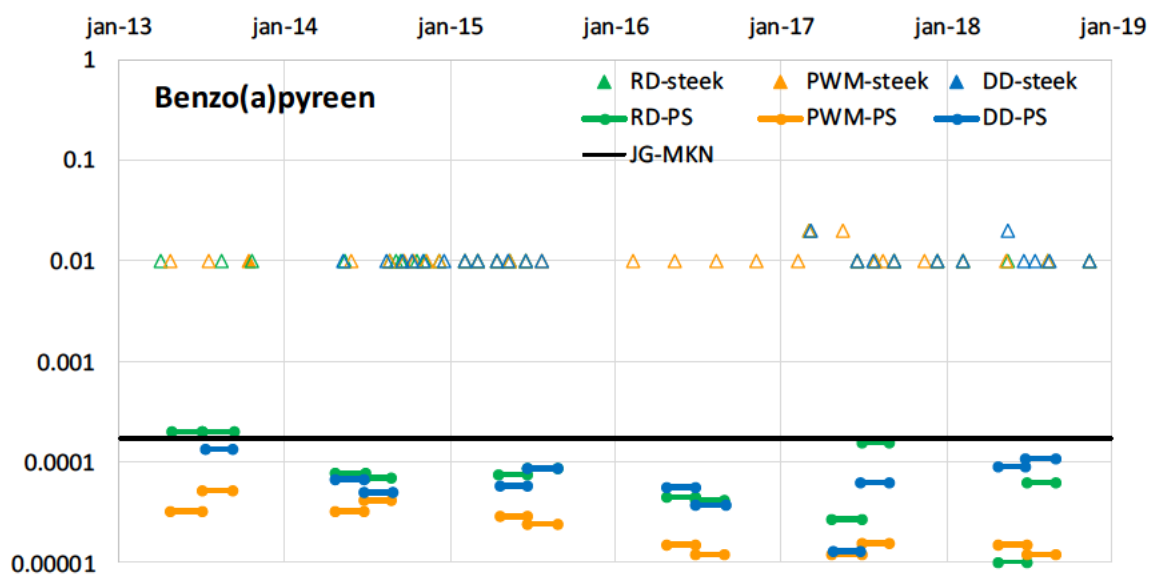
Binnen categorie 2 is het interessant om te weten of de detectielimiet in de steekmonsters voldoet om normoverschrijding te signaleren of dat deze boven de norm ligt. Vandaar dat binnen categorie 2 een onderverdeling is aangebracht tussen:

- 2A: stoffen zonder norm (de PCB's en indeno(1,2,3-cd)pyreen),
- 2B: stoffen waarvan de detectielimiet in steekmonsters over het algemeen onder de norm ligt (2 DDT-verbindingen, 3 drins, de 4 hexachloorhexaan-isomeren, pentachloorbenzeen, alfa-endosulfan en 6 PAK's)
- 2C: stoffen waarvan de detectielimiet hoger dan de norm is en het aantreffen van de stof in een steekmonster dus direct tot normoverschrijding leidt (3 DDT-verbindingen, 5 PAK's en een drietal gechlloreerde verbindingen).

In Figuur 4.2 is het verloop van de pentachloorbenzeenconcentraties weergegeven (categorie 2B). Op basis van de steekmonsters kan de conclusie getrokken worden dat normoverschrijding waarschijnlijk niet voorkomt (er is een periode dat de detectielimiet boven de norm ligt, en normoverschrijding niet kan worden uitgesloten); uit de resultaten van de passieve sampling blijkt dat de vrij-opgeloste concentraties gemiddeld een factor 1200 onder de norm liggen. In Figuur 4.3 is het verloop van de benzo(a)pyreen concentraties weergegeven (categorie 2C). Op basis van de steekmonsters is onbekend of er sprake is van normoverschrijding. Uit de resultaten van de passieve sampling komt naar voren dat de vrij-opgeloste concentraties boven of dicht tegen de norm liggen bij het Reitdiep en Damsterdiep en gemiddeld een factor 7 onder de norm bij het Paterswoldsemeer.



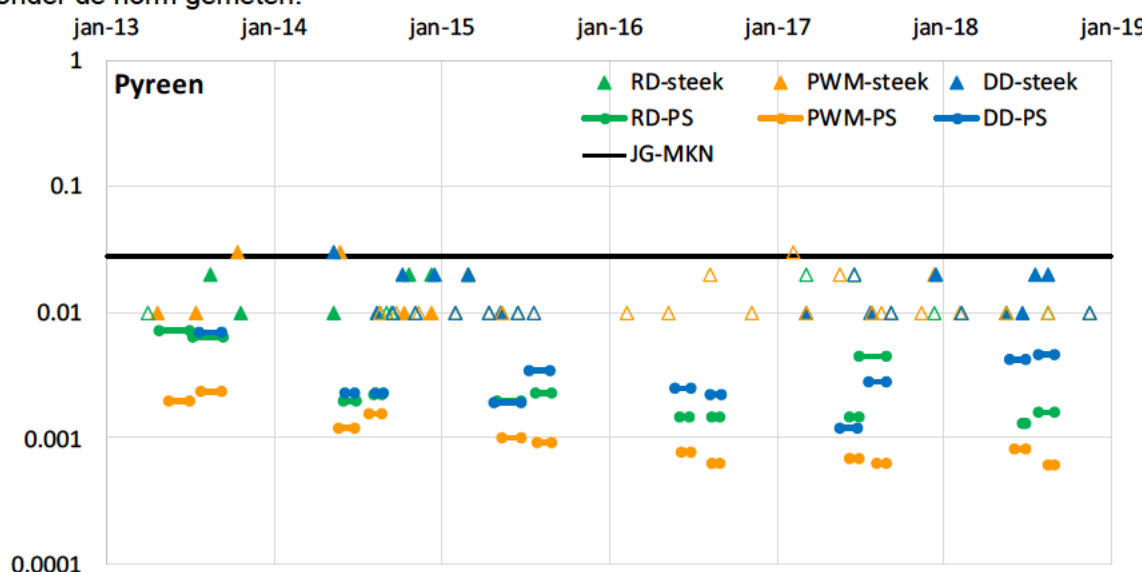
Figuur 4.2 Verloop van de pentachloorbenzeenconcentraties in steekmonsters en met passieve sampling (voor nadere toelichting zie Figuur 4.1).



Figuur 4.3 Verloop van de benzo(a)pyreen concentraties in steekmonsters en met passieve sampling (voor nadere toelichting zie Figuur 4.1).

Categorie 3: Zowel in steekmonsters als passive samplers in meetbare concentraties.

In categorie 3 zitten de overige PAK's naftaleen, fenantreen, fluorantheen en pyreen. Deze zijn regelmatig (gevulde driehoekjes; meer dan 10% van de metingen) in de steekmonsters boven de detectielimiet waargenomen. In Figuur 4.4 zijn de resultaten van pyreen opgenomen. Hoewel in een deel van de steekmonsters pyreen boven de detectielimiet (0,01-0,03 µg/l) wordt aangetroffen, levert de beperkte ruimte tussen de detectielimiet en de norm (0,023 µg/l JG-MKN en MAC-MKN opgelost; 0,028 µg/l JG-MKN en MAC-MKN totaal afkomstig van RIVM¹; in de richtlijn 2013/39/EU wordt geen norm gegeven) weinig inzicht op in de aanwezigheid van de stof. Met de passive samplers is pyreen boven de detectielimiet en gemiddeld een factor 12 onder de norm gemeten.



Figuur 4.4 Verloop van de pyreen concentraties in steekmonsters en met passive sampling (voor nadere toelichting zie Figuur 4.1).

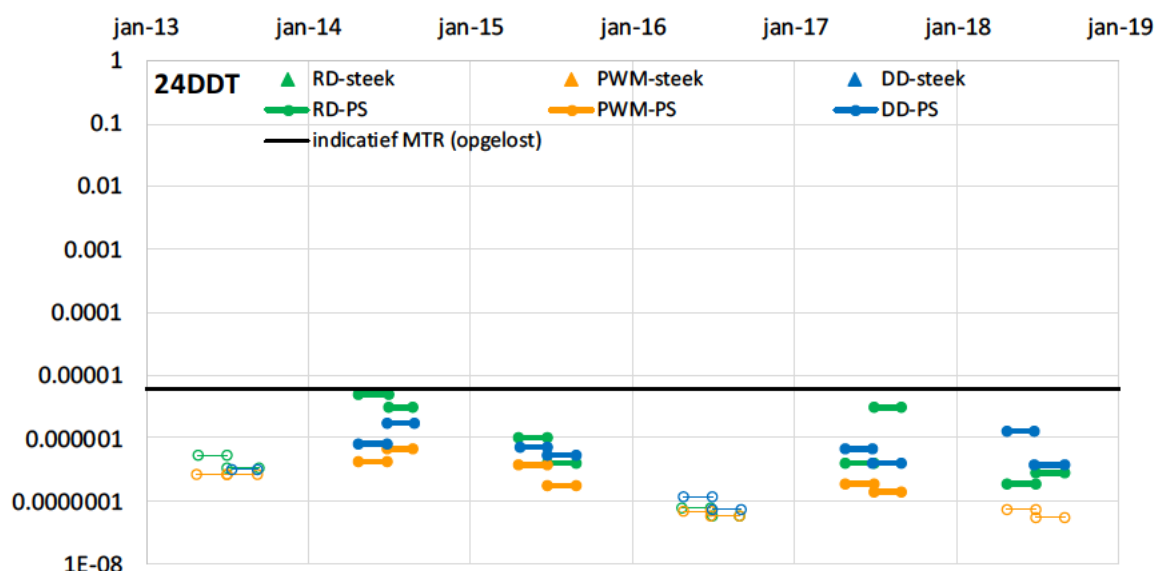
In principe zitten in deze categorie de stoffen waarvan de concentraties in de steekmonsters kunnen worden vergeleken met de concentraties op de passieve samplers, wanneer we deze laatste omrekenen naar totaalconcentraties. In praktijk blijkt deze vergelijking toch niet mogelijk. De meetwaarden van naftaleen die boven de detectielimiet zijn gerapporteerd, liggen in praktijk op de detectielimiet of maximaal een factor twee hoger. De nauwkeurigheid van deze metingen zal daarmee beperkt zijn. Fenantreen, fluorantheen en pyreen zijn incidenteel iets ruimer boven de detectielimiet aangetroffen (tot een factor vijf), maar deze steekmonsters zijn voor het overgrote deel niet in een periode waarin de samplers uithingen en actief opnamen (afhankelijk van de TWA) genomen. Het algemene beeld is dat alleen de hoogste meetwaarden op de passieve samplers vergelijkbaar zijn met de meetwaarden in de steekmonsters, maar dat het merendeel van de passieve sampling resultaten ongeveer een factor tien lager ligt. Deze factor tien kan niet verklaard worden door de omrekening van vrij-opgelost naar totaal water, maar gezien de onzekerheid in de resultaten van de steekmonsters, is een verdere evaluatie op basis van deze data niet mogelijk.

Categorie 4: Niet geanalyseerd in steekmonsters, wel in extracten passieve samplers.

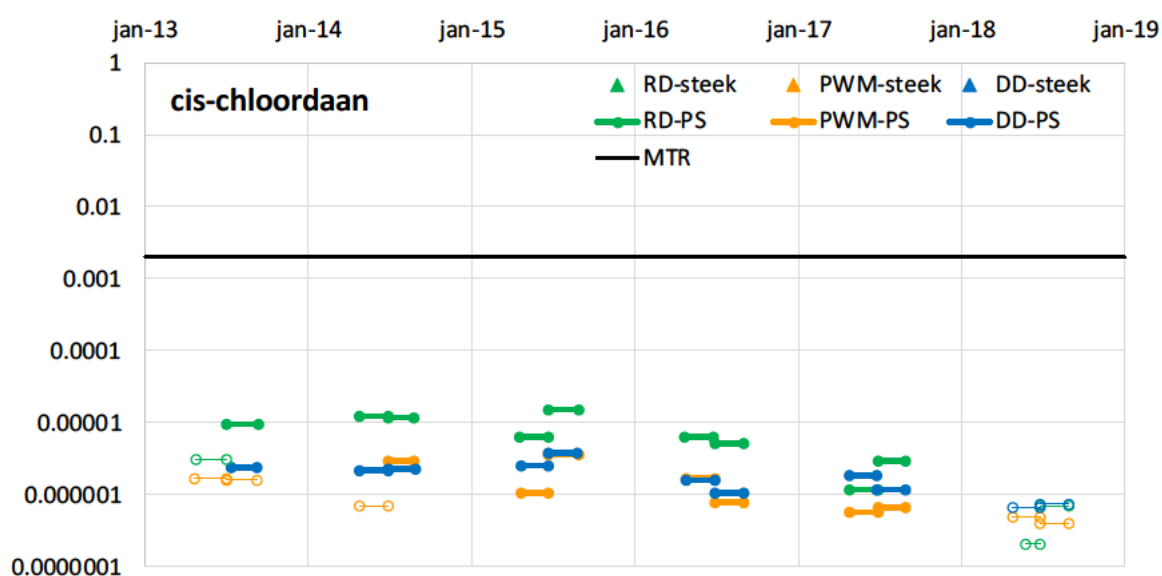
In categorie 4 zitten vijf stoffen die wel op de siliconenrubber maar niet in de steekmonsters zijn geanalyseerd. Het betreft 2,4-DDT, beta-heptachloorepoxide, cis- en trans-chloordaan en endosulfansulfaat. Van deze stoffen staan 2,4-DDT en chloordaan (som) op de lijst met zeer

¹ <https://rvszoekstelsysteem.rivm.nl/>

zorgwekkende stoffen; het verloop van de concentraties van deze twee stoffen staat weergegeven in Figuur 4.5 en Figuur 4.6. Trans-chloordaan vertoont een vergelijkbaar verloop als het cis-isomeer.



Figuur 4.5 Verloop van de 2,4-DDT concentraties met passieve sampling (voor nadere toelichting zie Figuur 4.1). De indicatief MTR is een opgeloste norm.



Figuur 4.6 Verloop van de cis-chloordaan concentraties met passieve sampling (voor nadere toelichting zie Figuur 4.1). De weergegeven MTR geldt voor de som van cis en trans.

De concentraties van 2,4-DDT liggen vrij dicht tegen de norm aan; omrekening naar totaalconcentraties leidt tot normoverschrijdende concentraties, met name in het Reitdiep. De cis- en trans-chloordaanconcentraties vertonen een afname over de jaren (eindigend in concentraties onder de detectielimiet in 2018), waardoor de toch al ruime afstand tot de norm nog verder wordt verruimd.

4.2 Trendanalyses

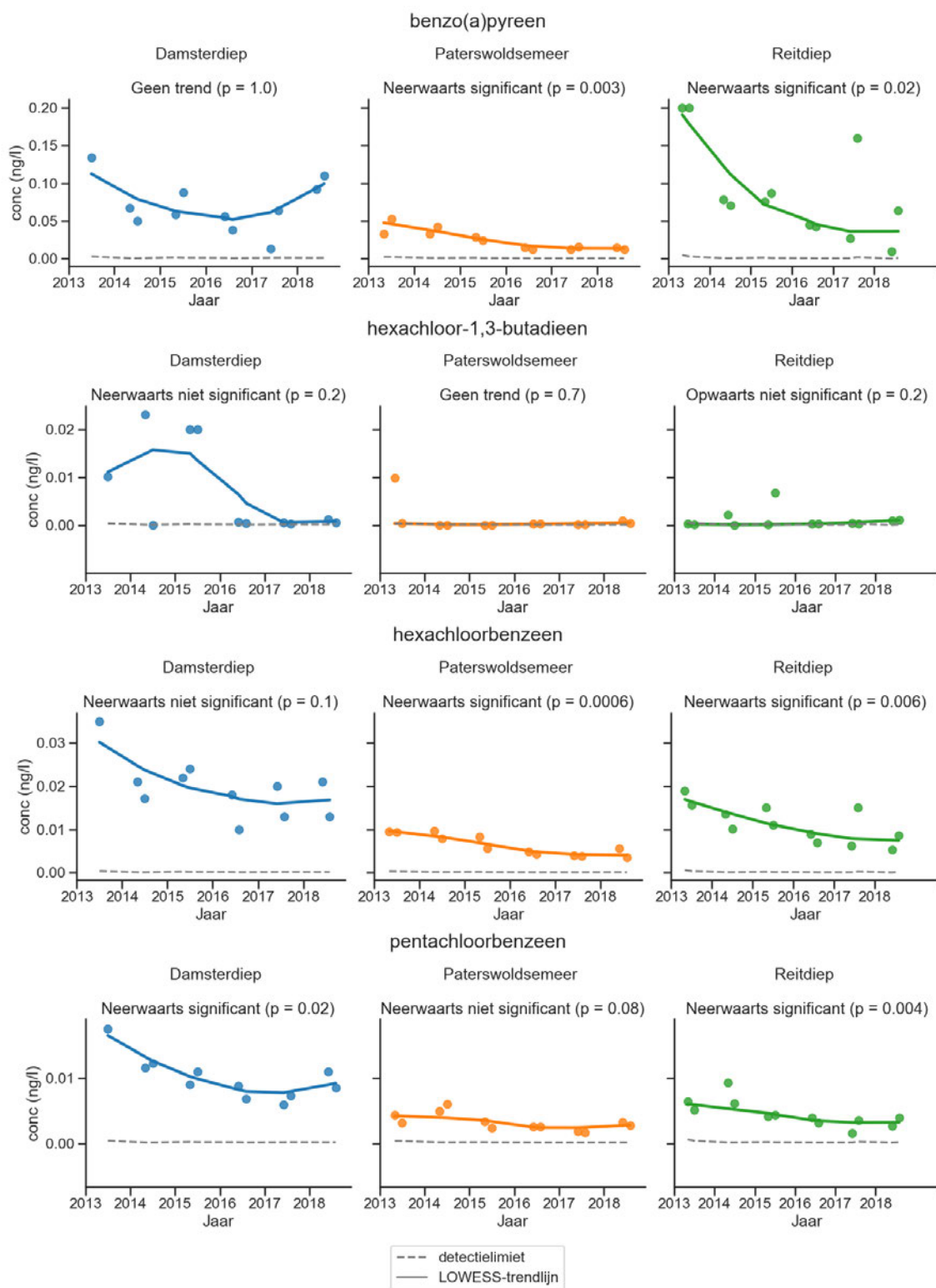
De trendanalyses zijn alleen uitgevoerd voor alle stoffen die met de passieve samplers zijn geanalyseerd en waarvan per locatie minimaal de helft van de metingen boven de detectielimiet is. Hierdoor was voor alfa- en beta-endosulfan, endrin, isodrin en telodrin helemaal geen trendanalyse mogelijk, voor beta-hexachloorcyclohexaan alleen voor de locatie Reitdiep en voor heptachloor alleen voor het Damsterdiep. Voor de overige stoffen is per stof per locatie een figuur gemaakt waarin de LOWESS-trendlijn te zien is. Alle figuren zijn als aparte bestanden opgeleverd met het rapport. Figuur 4.7 laat de meetwaarden en de trendbepaling zien van vier stoffen benzo(a)pyreen, hexachloor-1,3-butadieen, hexachloorbenzeen en pentachloorbenzeen. Het betreft prioritaire stoffen waarvan de meetwaarden in de steekmonsters allemaal onder de detectielimiet liggen, die voor een deel van de stoffen boven de norm ligt. Bij deze stoffen liggen de gemeten waarden via passieve sampling ruim boven de detectielimiet (stippellijn) en is een trendbepaling mogelijk.

Voor benzo(a)pyreen is te zien dat voor de locaties Paterswoldsemeer en Reitdiep de concentraties significant afnemen gedurende de monitoringsjaren. Bij het Damsterdiep is geen trend te zien en nemen de concentraties het laatste jaar zelfs toe. De concentraties van hexachloor-1,3-butadieen laten geen significante trends zien; in het Damsterdiep lijken ze af te nemen, in het Paterswoldsemeer is geen trend te ontdekken, en in het Reitdiep lijkt sprake van een toename. De concentraties voor hexachloorbenzeen nemen af bij alle locaties. De trend bij het Damsterdiep is echter niet significant ($p=0,1$) door de grote spreiding van de gemeten waarden. Ook de pentachloorbenzeenconcentraties nemen af; voor deze stof is de trend in het Paterswoldsemeer echter niet significant ($p=0,08$).

Er is een duidelijk verschil tussen de drie locaties wat betreft het aantal stoffen dat een opwaartse of neerwaartse trend laat zien (Tabel 4.2). De enige significant opwaartse trends worden aangetroffen in het Damsterdiep. Het betreft PCB28 en 2,4DDE, waarbij opgemerkt moet worden dat de meetwaarden van 2,4DDE maar net boven de detectielimiet liggen. Het Damsterdiep heeft verder voor slechts vijf stoffen een significant neerwaartse trend, terwijl in het Paterswoldsemeer en het Reitdiep respectievelijk 20 en 14 stoffen een significant neerwaartse trend vertonen. De trend per stof per locatie is opgenomen in Bijlage C.

Tabel 4.2 Per locatie het aantal stoffen dat een op- of neerwaartse trend vertoont. Wanneer meer dan 50% van de metingen onder de detectielimiet ligt, is trendanalyse niet mogelijk.

Trend	Damsterdiep	Paterswoldsemeer	Reitdiep
Opwaarts significant	2	0	0
Opwaarts niet significant	7	1	1
Geen trend	16	9	18
Neerwaarts niet significant	12	11	9
Neerwaarts significant	5	20	14
Meer dan 50% < DL	6	7	6



Figuur 4.7 Trendbepaling van de stoffen benzo(a)pyreen, hexachloor-1,3-butadien, hexachloorbenzeen en pentachloorbenzeen bij de drie verschillende locaties: Damsterdiep (blauw), Paterswoldsemeer (oranje) en Reitdiep (groen). De passieve sampling meetwaarden zijn weergegeven (bolletjes) evenals de LOWESS-trendlijn (lijn) en de detectielimiet (stippellijn). Boven de grafiek staan de uitkomsten van de Mann-Kendall trendtest $p < 0,05$ is significant, $p > 0,4$ is geen trend.

4.3 Passive sampling resultaten in relatie tot normen

Om de vrij-opgeloste passieve sampling concentraties te vergelijken met een norm die is bedoeld voor totaal water, kunnen de vrij-opgeloste concentraties worden omgerekend naar totaalconcentraties. Dit zou kunnen op vergelijkbare wijze als de omrekening van een opgeloste norm naar een totaal norm op basis van de formules die zijn weergegeven in Bijlage D. Echter in die omrekening wordt uitgegaan van een zwevend stof concentratie van 30 mg/l (en een fractie organisch koolstof in zwevend stof van 10%). Voor het Reitdiep en het Damsterdiep zijn zwevend stof concentraties bekend; deze zijn gemiddeld over alle jaren respectievelijk 17,6 en 12,6 mg/l en daarmee veel lager en meer in lijn met de concentratie van 15 mg/l zoals in de KRW wordt gebruikt. In de berekening zijn daarom voor zover mogelijk de gemiddelde concentraties gebruikt. Voor het Paterswoldsemeer zijn geen meetgegevens bekend en is wel gerekend met de standaardwaarde van 30 mg/l, ook om een indruk te krijgen van het effect van dit verschil in zwevend stof concentratie. De berekening van totaalconcentraties is uitgevoerd voor benzo(a)pyreen (uit Categorie 2) en pyreen (uit Categorie 3) volgens de formules uit Bijlage D.

De berekende totaalconcentraties voor benzo(a)pyreen overschrijden in vier jaar (in één of beide perioden) de norm in het Reitdiep, drie jaar in het Damsterdiep en één jaar in het Paterswoldsemeer. De mate van normoverschrijding is beperkt; slechts drie metingen overschrijden met meer dan een factor 2 (en minder dan drie). Voor pyreen leidt het omrekenen naar totaalconcentraties tot een verhoging van de (passive sampling) concentraties met 10 tot 20% (afhankelijk van de gehanteerde zwevend stof concentratie); de berekende concentraties blijven daarmee ruimschoots onder de norm.

Wat opvalt is dat er bij de omrekening van normen geen rekening wordt gehouden met DOC (dissolved organic carbon). Op het moment dat concentraties na filtratie worden omgerekend naar totaal water klopt dit, omdat DOC ook na filtratie nog aanwezig is. Maar als er vrij-opgeloste concentraties worden bepaald, is een correctie voor de aanwezigheid van DOC wel van belang. De gemiddelde DOC-concentratie op de drie locaties is 19 mg/l. Ten opzichte van de hoeveelheid organisch koolstof in de vorm van zwevend stof ($30 \text{ mg/l} \times 0,1 = 3 \text{ mg/l C}$) is het aannemelijk dat het effect van DOC veel groter is dan het effect van zwevend stof.

Het effect van zwevend stof en DOC hangt, behalve van de concentraties van zwevend stof en DOC, sterk af van de K_{OC} . Een combinatie van een zwevend stof concentratie, een DOC-concentratie en een K_{OC} in onderstaande formule (gedeelte tussen haakjes, toelichting formule in Bijlage D) levert een vermenigvuldigingsfactor op om van vrij-opgelost naar totaal water te gaan.

$$C_{org,tot} = C_{org,diss} * (1 + K_{OC} * (f_{OC} * C_{susp} + C_{DOC}) * 10^{-6})$$

Voor pyreen ($\log K_{OC}$ van 4,74) is deze vermenigvuldigingsfactor 1,2 wanneer alleen rekening wordt gehouden met 30 mg/l zwevend stof, en 2,3 als zowel 30 mg/l zwevend stof als 20 mg/l DOC in de formule wordt ingevuld. Voor benzo(a)pyreen ($\log K_{OC}$ van 5,82) zijn de factoren respectievelijk 3,3 en 16,5. In Tabel 4.3 zijn de vermenigvuldigingsfactoren voor een range aan $\log K_{OC}$ waarden weergegeven. Rond een $\log K_{OC}$ van 4 à 4,5 begint het effect van de combinatie van zwevend stof en DOC een rol te spelen, terwijl het effect van alleen zwevend stof pas bij een $\log K_{OC}$ van 5 van belang begint te worden.

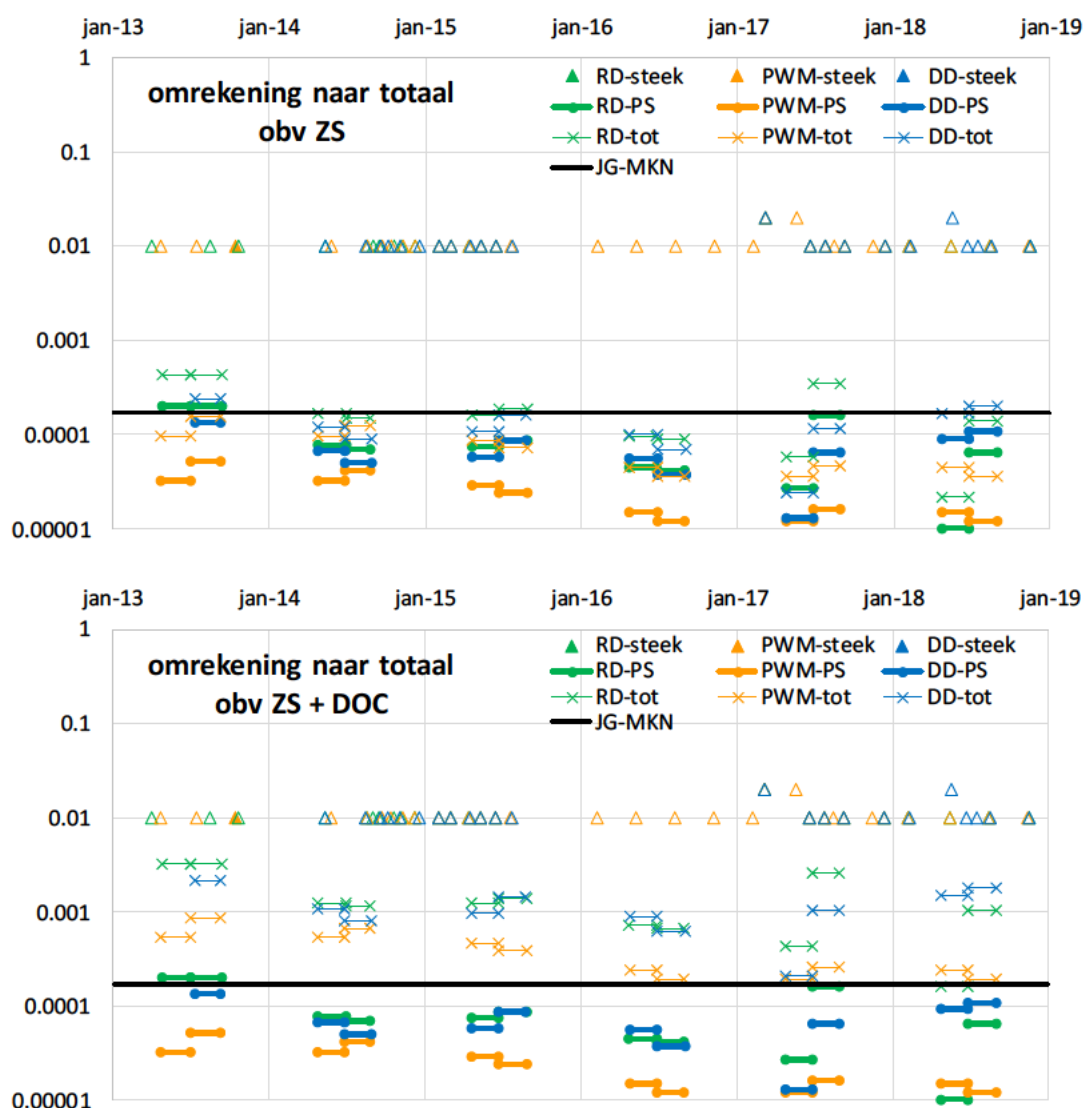
Tabel 4.3 Vermenigvuldigingsfactor van vrij-opgelost naar totaal water, uitgaande van alleen 30 mg/l zwevend stof (tweede kolom) en van 30 mg/l zwevend stof in combinatie met 20 mg/l DOC (derde kolom).

logK _{oc}	Omrekeningsfactor zwevend stof	Omrekeningsfactor zwevend stof + DOC
3	1,00	1,02
4	1,03	1,23
4,5	1,11	1,74
5	1,35	3,35
5,5	2,10	8,43
6	4,48	24
6,5	12	75
7,5	111	744

De vrij-opgeloste concentraties van heptachloor en beta-heptachloorepoxide overschrijden (iedere stof voor zich) frequent de JG-MKN voor de som van de heptachloorverbindingen (van 2×10^{-7} µg/l). Van een aantal PAK's (benzo(a)antraceen, benzo(a)pyreen en fluoranteen) en hexachloorbenzeen overschrijdt de vrij-opgeloste concentratie incidenteel de norm, en dan met name in het eerste monitoringsjaar.

Omrekening naar totaalconcentraties op basis van zwevend stof levert niet een wezenlijk ander beeld op. Het aantal normoverschrijdende concentraties van de incidenteel overschrijdende stoffen neemt iets toe, zo gaat het aantal voor benzo(a)pyreen van 2 naar 6 (op een totaal van 35 monsters).

Omrekening op basis van zowel zwevend stof als DOC zorgt voor een aantal stoffen wel voor een forse verschuiving. De norm voor hexachloorbenzeen wordt na omrekening 12 keer overschreden. Incidentele overschrijdingen treden op voor 4,4-DDD, 4,4-DDE, 2,4-DDT en benzo(ghi)peryleen. Voor de PAK's benzo(a)antraceen, benzo(a)pyreen en chryseen worden frequent of altijd normoverschrijdende concentraties berekend; het aantal normoverschrijdende concentraties voor fluoranteen blijft beperkt tot 4. In Figuur 4.8 wordt voor benzo(a)pyreen getoond wat het effect van de omrekening is ten opzichte van de norm. De vrij-opgeloste concentraties liggen tegen de norm aan tot een factor tien onder de norm. Correctie voor zwevend stof levert een verschuiving op richting de norm, maar leidt over het algemeen nog niet tot normoverschrijding, terwijl correctie met DOC in alle monsters leidt tot normoverschrijdende concentraties.



Figuur 4.8 Omrekening van vrij-opgeloste concentraties benzo(a)pyreen naar concentraties in totaal water (in µg/l). In de bovenste figuur omrekening op basis van de lokale zwevend stof concentraties; in de onderste figuur omrekening op basis van de lokale zwevend stof en DOC-concentraties. Steekmonsters zijn weergegeven met driehoekjes (open symbolen onder de detectielimiet), vrij-opgeloste concentraties van passieve samplers met rondjes, concentraties omgerekend naar totaal water met kruisjes. De zwarte lijn geeft de JG-MKN weer.

4.4 Toepassingsmogelijkheden passieve sampling voor overige stoffen

In totaal zijn er 301 verschillende stoffen in steekmonsters geanalyseerd; hiervan zijn slechts 43 stoffen in de extracten van de passieve samplers geanalyseerd. Van de overige stoffen, aangevuld met 19 prioritaire stoffen die ook niet in de steekmonsters zijn geanalyseerd en 5 somparameters, is nagegaan of passieve sampling met een siliconenrubber of met een adsorptiesampler mogelijkheden biedt. Voor een toelichting ten aanzien van de verschillende typen samplers, zie STOWA-rapport 2014-42 (De Weert en Smedes, 2014). De categorieën die in dit STOWA-rapport worden onderscheiden, zijn overgenomen in Tabel 4.4.

Tabel 4.4 Verklaring categorieën toepassingsmogelijkheden voor siliconenrubber (SR) en adsorptiesamplers (op basis van indeling STOWA-rapport (De Weert en Smedes, 2014)).

Categorie	Siliconenrubber	Adsorptiesamplers
A - kwantitatief	Diffusie in SR is toereikend, K_{pw}^a is bekend en $>2,5$.	- (komt niet voor)
B - semi-kwantitatief	K_{pw} onbekend. Goede diffusie heel waarschijnlijk + $\log K_{ow}^b > 3$.	Sterke opname in lab aangetoond.
C - indicatief	Opname in het veld is aangetoond, maar door gebrek aan diffusie- en $\log K_{pw}$ -gegevens of een aangetoonde lage diffusie is alleen onderlinge vergelijking mogelijk.	Opname in het veld is aangetoond, maar de capaciteit voor de stof is nog niet bevestigd.
D - onzeker/onbekend	Stof valt niet in bovenstaande categorieën maar heeft wel een $\log K_{ow} > 2$ en kan daarom mogelijk worden opgenomen.	Toepassing van adsorptiesamplers is onbekend. Mogelijk specifieke materialen noodzakelijk.
E - niet mogelijk	De stof valt niet in bovenstaande categorieën en is dermate hydrofiel ($\log K_{ow} < 2$) dat bemonstering met siliconenrubber onwaarschijnlijk is.	Stoffen die vrijwel nergens aan adsorberen, aantoonbaar onvoldoende sorptie aan speedisk materiaal (maar adsorberen mogelijk wel aan andere materialen).

^a K_{pw} is de verdelingscoëfficiënt tussen siliconenrubber en water.

^b K_{ow} is de verdelingscoëfficiënt tussen octanol en water.

De stoffen die wel in de steekmonsters en niet in samplers zijn geanalyseerd, zijn in deze categorieën ingedeeld; in het Excel-bestand behorende bij dit rapport staat per stof weergegeven in welke categorie de stof valt.

Van de 53 prioritaire stoffen die in deze studie niet op de passieve samplers zijn geanalyseerd, kunnen er 32 (semi-)kwantitatief met siliconenrubber geanalyseerd worden, en daarnaast nog 8 stoffen met een adsorptiesampler. Van de overige 13 stoffen kunnen er 2 waarschijnlijk met siliconenrubber geanalyseerd worden; voor de andere is de geschiktheid van passieve sampling nog onbekend.

Daarnaast zijn er nog 223 stoffen alleen in de steekmonsters geanalyseerd. Hiervan worden 31 stoffen regelmatig (meer dan 10% van de monsters) in meetbare concentraties aangetroffen. De overige stoffen worden zelden in meetbare concentraties aangetroffen in de steekmonsters. Van de 223 stoffen kunnen 71 stoffen (semi-)kwantitatief met siliconenrubber geanalyseerd worden, aangevuld met 51 stoffen die semi-kwantitatief met een adsorptiesampler kunnen worden bepaald. Van 43 stoffen kan een indicatieve concentratie worden verkregen. Van de overige 58 stoffen is de geschiktheid van passieve sampling nog onbekend.

5 Conclusies en aanbevelingen

Conclusies

Gedurende 6 jaar zijn 45 stoffen zowel in steekmonsters als met passieve sampling op siliconenrubber samplers geanalyseerd. Daarnaast zijn op de passieve samplers vijf additionele stoffen geanalyseerd. Van de 45 stoffen worden in de steekmonsters slechts vier stoffen (fenantreen, fluoranteen, naftaleen en pyreen) frequent, d.w.z. in minimaal 10% van de monsters, boven de detectielimiet aangetroffen. Het gros van de stoffen komt in meetbare concentraties in de extracten van de passieve samplers voor. Alleen de concentraties van beta-endosulfan, endrin, heptachloor en telodrin zijn dusdanig laag dat deze ook met passieve sampling regelmatig niet boven de detectielimiet uitkomen. Voor beta-endosulfan en endrin liggen de detectielimieten ruim onder de norm voor de som van alfa- en beta-endosulfan en de som van de drins. Voor telodrin is de norm dusdanig laag (MTR van 1×10^{-6} µg/l) dat ook met siliconenrubber niet op normniveau gemeten kan worden (detectielimiet is gemiddeld een factor vier hoger). Voor heptachloor ligt de detectielimiet in de buurt van de norm. Voor het gros van de stoffen levert passieve sampling dus goed inzicht in de aanwezige (vrij-opgeloste) concentraties. Ook meer dan de helft van de andere stoffen die door Waterschap Noorderzijlvest zijn geanalyseerd in steekmonsters, kunnen (semi-)kwantitatief met passieve sampling worden geanalyseerd.

Binnen de KRW zijn er mogelijkheden voor de toepassing van de passieve sampling data en door aanpassingen in het protocol monitoring en toestandsbeoordeling KRW (nog in concept) kunnen mogelijk in de nabije toekomst passieve sampling data officieel gebruikt worden ter onderbouwing van de toestand voor stoffen waarvan de detectielimiet in steekmonsters boven de norm is.

Normtoetsing

Hoewel passieve sampling officieel niet gebruikt kan worden voor normtoetsing, is een vergelijking met de norm uiteraard wel mogelijk. De ruimte tussen de gemeten vrij-opgeloste concentraties en de norm, levert inzicht in de kans dat de norm overschreden wordt. Daarnaast is het mogelijk om de vrij-opgeloste concentraties om te rekenen naar een concentratie in totaal water; op die manier is de toetsing aan de norm beter vergelijkbaar met de toetsing van de steekmonsters. Ten aanzien van de uitvoering van de omrekening, volgen enkele aanbevelingen op de volgende pagina. De norm voor de som van de heptachloorverbindingen wordt in alle monsters overschreden doordat de vrij-opgeloste concentratie van β -heptachloorepoxide de norm al overschrijdt en ook heptachloor regelmatig in (vrij-opgeloste) normoverschrijdende concentraties voorkomt. Voor een drietal PAK's en hexachloorbenzeen geldt dat de vrij-opgeloste concentraties de norm incidenteel overschrijden. Wanneer de concentraties in totaal water worden berekend op basis van de lokale zwevend stof en DOC-concentraties, treden er frequent normoverschrijdende concentraties op voor benzo(a)anthraceen, benzo(a)pyreen, chryseen en hexachloorbenzeen. Daarnaast treedt na omrekening naar totaalwater incidenteel een overschrijding op voor 44DDD, 44DDE, 24DDT, benzo(ghi)peryleen en fluoranteen. Fluoranteen voldoet bij de toetsing (met steekmonsters) vaak niet. Doordat de detectielimiet onder de norm ligt, levert elke meetwaarde boven de detectielimiet een normoverschrijding op.

Trendanalyses

De passive sampling data bieden de mogelijkheid om trendanalyses uit te voeren dankzij de lagere detectielimiet. Hiermee is voor stoffen die normaal niet gemeten kunnen worden bepaald of er sprake is van een opwaartse dan wel een neerwaartse trend. Met deze trendanalyses wordt beter inzicht verkregen of de kwaliteit inderdaad verbeterd en de goede toestand bereikt kan worden of dat de toestand juist achteruit gaat en er eventueel maatregelen genomen dienen te worden. Voor 41 stoffen is voor alle locaties een trendanalyse uitgevoerd, voor beta-hexachloorcyclohexaan alleen voor de locatie Reitdiep en voor heptachloor alleen voor het Damsterdiep, omdat op de andere locaties te weinig metingen boven de detectielimiet uitkwamen. In totaal zijn er 2 significant opwaartse trends berekend, beiden in het Damsterdiep, en 39 significant neerwaartse trends. Het aantal stoffen met een neerwaartse trend is hoger op de locaties Paterswoldsemeer en Reitdiep.

Maatregelen

Doordat de meeste stoffen met passive sampling op normniveau gemeten kunnen worden, is er beter inzicht in de waterkwaliteit en kan daardoor beter dan in steekmonsters bepaald worden of het al dan niet noodzakelijk is om maatregelen te nemen om de waterkwaliteit te verbeteren.

Aanbevelingen

Binnen het Protocol monitoring en toestandsbeoordeling oppervlaktewaterlichamen KRW (nog in concept) lijkt er ruimte te zijn voor het gebruik van passive sampling data voor stoffen waarvoor geen oordeel te verkrijgen is met steekmonsters. Hierbij is echter nog niet aangegeven hoe normtoetsing met passive sampling plaats zou moeten vinden. Er zijn ons inziens drie mogelijkheden.

De vrij-opgeloste concentraties worden getoetst

Voor prioritaire stoffen is dit goed te verdedigen, omdat de norm een opgeloste concentratie betreft. De praktijk is echter dat er voor organische microverontreinigingen in totaal water wordt geanalyseerd, dus bij toetsing van de vrij-opgeloste concentraties zal minder snel normoverschrijding optreden. Indien echter de norm wordt overschreden dan is dit voor een totaal monster zeker het geval.

Voor specifiek verontreinigde stoffen wordt juist getoetst aan een totaal norm doordat deze is omgerekend met Nederlandse standaard zwevende stof concentratie. Toetsing van de vrij-opgeloste concentraties kan hierbij leiden tot een onterecht positief oordeel als de vrij-opgeloste concentratie onder de norm ligt en de concentratie in totaal water erboven. Dit zal met name voorkomen bij slecht oplosbare (meer hydrofobe) stoffen, omdat voor deze stoffen het verschil tussen de vrij-opgeloste en de totaal concentratie het grootste is.

De vrij-opgeloste concentraties worden omgerekend naar een totaal concentratie

De vrij-opgeloste concentraties kunnen worden omgerekend naar een totaal concentratie op vergelijkbare wijze als opgeloste nomen voor (organische) specifiek verontreinigende stoffen worden omgerekend naar een totaal norm. Vervolgens kan deze waarde getoetst worden aan de norm. Bij de standaard omrekening wordt uitgegaan van 30 mg/l zwevend stof met een organisch koolstof fractie van 0,1. Het heeft de voorkeur om de aanname ten aanzien van de zwevend stof concentratie te vervangen door een gemeten jaargemiddelde zwevend stof concentratie (indien beschikbaar). Daarnaast lijkt het wenselijk om bij de omrekening ook rekening te houden met de (jaargemiddelde) DOC-concentratie, omdat de hoeveelheid organisch koolstof aanwezig in de vorm van DOC de hoeveelheid organisch koolstof in zwevend stof over het algemeen ruim overschrijdt.

De normen worden omgerekend naar een vrij-opgeloste concentratie

De omrekening van vrij-opgeloste concentraties naar totaal concentraties vergt aannames ten aanzien van de zwevend stof concentratie (en eventueel de DOC-concentratie) en de fractie organisch koolstof in zwevend stof. Normen zijn veelal gebaseerd op toxiciteitsgegevens op basis van vrij-opgeloste concentraties, waarna een omrekening heeft plaatsgevonden naar totaal water. Zonder deze omrekening blijft een norm voor vrij-opgeloste concentraties over die even stringent is als de omgerekende norm voor totaal water.

6 Referenties

Anoniem 2013 Richtlijn 2013/39/EU van het Europees Parlement en de raad van 12 augustus 2013 tot wijziging van Richtlijn 2000/60/EG en Richtlijn 2008/105/EG wat betreft prioritair stoffen op het gebied van het waterbeleid.

Baggelaar, P.K., Meulen, van der E.C.J, 2012. Trendanalyse op maat voor een meetnet waterkwaliteit. Stromingen 18 (2012), nummer 2.

Cleveland, W.S., 1979. Robust locally weighted regression and smoothing scatterplots. J. Am. Stat. Ass. 74, 829–836.

Gilbert, R.O. 1987. Statistical Methods for Environmental Pollution Monitoring, Wiley, NY.

Hoijsink, R., Vroege, M, Schreuders, R. (2019, concept) Protocol monitoring en toestandsbeoordeling oppervlaktewaterlichamen KRW. Rijkswaterstaatsrapport, concept 30 januari 2019.

Kendall, M.G. 1975. Rank Correlation Methods, 4th edition, Charles Griffin, London.

Klein, J., Rozemeijer, J.C., Broers, H.P., Van der Grift, B., 2012b. Meetnet Nutriënten Landbouw Specifiek Oppervlaktewater. Deelrapport B: Toestand en trends. Bijdrage aan de Evaluatie Meststoffenwet 2012. Deltares rapport 1202337-000-BGS-0008, Utrecht.

Mann, H.B. 1945. Non-parametric tests against trend, Econometrica 13:163-171.

Ohm, M., D. ten Hulscher, R. Smits, 2014. Richtlijn KRW Monitoring Oppervlaktewater en Protocol Toetsen & Beoordelen. Rijkswaterstaatsrapport, 3 juli 2014.

RIVM (2015) Guidance for the derivation of environmental risk limits; part 9. Recalculation of standards to Dutch characteristics; Equilibrium partitioning method version 1.0

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

Weert, de J. en Smedes, F. (2014). Overzicht toepassingsmogelijkheden van passieve sampling. STOWA-rapport 2014-42.

Weert, de J. (2017) KPP Efficiënte Monitoring: Passive sampling – meetstrategie RWS Biota. Deltares-rapport 11200531-005-ZKS-0004, 23 oktober 2017

Weert, de J. (2018) Meetstrategie RWS Biota. Deltares-rapport 11202183-005-ZKS-0009, september 2018

A Overzicht geanalyseerde stoffen in passive Sampling extracten

PCB's	CAS-nummer	OCB's	CAS-nummer
PCB-28	7012-37-5	aldrin	309-00-2
PCB-52	35693-99-3	chloordaan-cis (alfa)	5103-71-9
PCB-101	37680-73-2	chloordaan-trans (gamma)	5103-74-2
PCB-118	31508-00-6	DDD-o,p'	53-19-0
PCB-153	35065-27-1	DDD-p,p'	72-54-8
PCB-138	35065-28-2	DDE-o,p'	3224-82-6
PCB-180	35065-29-3	DDE-p,p'	72-55-9
		DDT-o,p'	789-02-6
		DDT-p,p'	50-29-3
PAK's	CAS-nummer		
naftaleen	91-20-3	dieldrin	60-57-1
acenaftyleen	208-96-8	endosulfan I (alfa)	959-98-8
acenaftteen	83-32-9	endosulfan II (beta)	115-29-7
fluoreen	86-73-7	endosulfan sulfaat	1031-07-8
fenantreen	85-01-8	endrin	72-20-8
antraceen	120-12-7	HCH-alfa	319-84-6
fluoranteen	206-44-0	HCH-beta	319-85-7
pyreen	129-00-0	HCH-delta	319-86-8
benzo(a)antraceen	56-55-3	HCH-gamma (lindaan)	58-89-9
chryseen	218-01-9	heptachloor	76-44-38
benzo(b)fluoranteen	205-99-2	heptachloor exo-epoxide (B)	1024-57-3
benzo(k)fluoranteen	207-08-9	hexachloorbenzeen	118-74-1
benzo(a)pyreen	50-32-8	hexachloor-1,3-butadien	309-00-2
indeno(123-cd)pyreen	193-39-5	isodrin	5103-71-9
dibenzo(ah)antraceen	53-70-3	pentachloorbenzeen	5103-74-2
benzo(ghi)peryleen	190-86-3	telodrin	53-19-0

B Uitleg trendanalyse

Om patronen te ontdekken in de gegevens gebruiken we statistische testen. Door middel van een trendanalyse kan inzicht verkregen worden of de concentraties stabiel zijn, toenemen of afnemen. Met het begrip trend wordt een verandering van de kansverdeling van de meetwaarden over meerdere jaren bedoeld. Toevallige uitschieters of seizoensinvloeden vallen daar niet onder.

Er zijn veel verschillende statistische methodes aanwezig waaruit gekozen kan worden. Aangezien het bij waterkwaliteitsgegevens vaak gaat om data met uitschieters (relatief hoge waarden ten opzichte van het gemiddelde) en ontbrekende waarden is het van belang dat de statistische test daar niet teveel door beïnvloedt wordt. Daarom zijn bij het bepalen van de trends twee robuuste statistische methodes gebruikt; de Mann-Kendall trendtest en de LOWESS-trendlijn. Deze methodes zijn niet gevoelig voor uitschieters in de data en kunnen ook in onregelmatige korte tijdseries trends aangeven.

De **Mann-Kendall trendtest** wordt gebruikt om aan te tonen of er een opwaartse of neerwaartse trend aanwezig. Daarnaast bepaalt de test of deze trend significant is of niet. Significantie wordt bij statistische testen vaak gebruikt om aan te geven dat de verkregen trend niet louter op toeval is gebaseerd. Om dat aan te tonen wordt binnen de statistiek gebruik gemaakt van de p-waarde. De p-waarde of overschrijdingskans is in dit geval de kans dat de trend op toeval is gebaseerd. Het is een waarde tussen de 1 (puur toeval) en 0 (geen toeval). In de praktijk wordt vaak de waarde van 5% (oftewel 0,05) aangehouden als grens. Baggelaar (2012) beschrijft de daadwerkelijke berekening van de Mann-Kendall trendtest en de berekening van de p-waarde. Om te bepalen of de test significant is, is 5% als grenswaarde aangehouden. De Mann-Kendall test vergelijkt alle waarden in de serie met elkaar en bekijkt of de waarde hoger of lager is. Aan de hand hiervan wordt berekend, met behulp van het aantal meetwaarden, of er een opwaartse/ neerwaartse significante trend is.

Daarnaast maken we ook gebruik van de **LOWESS-trendlijn**. Deze lijn geeft inzicht of de trend over de gemeten periode afneemt of toeneemt. Het kan bijvoorbeeld voorkomen dat de meetwaarden in het begin gelijk blijven maar juist in de laatste periode sterk toenemen. De LOWESS (LOcally WEighted Scatterplot Smoothing) is een kromme trendlijn gebaseerd op 'lopend' fitten van polynomen (krommen) op een steeds opschuivend gedeelte van de meetreeks (Cleveland, 1979). Het principe lijkt op een lopend gemiddelde of een lopende mediaan, waarbij voor een steeds één tijdstap opschuivend deel van de meetreeks het gemiddelde of de mediaan wordt berekend.

C Resultaat trendanalyse

Aquocode stof	Damsterdiep	Paterswoldsemeer	Reitdiep
24DDD	Geen trend (p = 0.5)	Neerwaarts niet significant (p = 0.2)	Neerwaarts niet significant (p = 0.3)
24DDE	Opwaarts significant (p = 0.02)	Opwaarts niet significant (p = 0.06)	Geen trend (p = 0.5)
24DDT	Geen trend (p = 0.5)	Neerwaarts niet significant (p = 0.09)	Geen trend (p = 0.5)
44DDD	Geen trend (p = 1.0)	Geen trend (p = 0.4)	Geen trend (p = 0.8)
44DDE	Geen trend (p = 0.4)	Geen trend (p = 0.5)	Geen trend (p = 0.8)
44DDT	Geen trend (p = 0.9)	Geen trend (p = 0.8)	Geen trend (p = 0.7)
AcNe	Neerwaarts niet significant (p = 0.1)	Neerwaarts niet significant (p = 0.2)	Neerwaarts niet significant (p = 0.4)
AcNy	Geen trend (p = 0.6)	Neerwaarts niet significant (p = 0.3)	Geen trend (p = 0.5)
aedsfn	meer dan 50% < DL	meer dan 50% < DL	meer dan 50% < DL
aHCH	Opwaarts niet significant (p = 0.09)	Geen trend (p = 0.5)	Geen trend (p = 0.5)
aldn	Neerwaarts niet significant (p = 0.09)	Neerwaarts niet significant (p = 0.08)	Neerwaarts niet significant (p = 0.06)
Ant	Opwaarts niet significant (p = 0.2)	Geen trend (p = 1.0)	Geen trend (p = 0.4)
BaA	Geen trend (p = 0.9)	Neerwaarts significant (p = 0.002)	Neerwaarts significant (p = 0.02)
BaP	Geen trend (p = 1.0)	Neerwaarts significant (p = 0.003)	Neerwaarts significant (p = 0.02)
BbF	Geen trend (p = 0.4)	Neerwaarts significant (p = 0.006)	Neerwaarts niet significant (p = 0.2)
bedsfn	meer dan 50% < DL	meer dan 50% < DL	meer dan 50% < DL
BghiPe	Geen trend (p = 0.6)	Neerwaarts significant (p = 0.003)	Neerwaarts significant (p = 0.007)
bHCH	meer dan 50% < DL	meer dan 50% < DL	Neerwaarts significant (p = 0.04)
bHpClepO	Neerwaarts niet significant (p = 0.3)	Neerwaarts significant (p = 0.03)	Neerwaarts significant (p = 0.002)
BkF	Geen trend (p = 0.5)	Neerwaarts significant (p = 0.0007)	Neerwaarts niet significant (p = 0.09)
cCldn	Neerwaarts significant (p = 0.02)	Neerwaarts niet significant (p = 0.09)	Neerwaarts significant (p = 0.03)
chCH	Neerwaarts significant (p = 0.04)	Neerwaarts significant (p = 0.007)	Neerwaarts significant (p = 0.002)
Chr	Opwaarts niet significant (p = 0.4)	Neerwaarts significant (p = 0.02)	Neerwaarts niet significant (p = 0.3)
DBahAnt	Neerwaarts niet significant (p = 0.2)	Neerwaarts significant (p = 0.01)	Neerwaarts significant (p = 0.009)
dHCH	Neerwaarts niet significant (p = 0.3)	Neerwaarts niet significant (p = 0.1)	Neerwaarts niet significant (p = 0.2)
dieldn	Neerwaarts niet significant (p = 0.4)	Neerwaarts niet significant (p = 0.4)	Geen trend (p = 0.7)
endn	meer dan 50% < DL	meer dan 50% < DL	meer dan 50% < DL
endsfSO4	Neerwaarts significant (p = 0.004)	Neerwaarts niet significant (p = 0.2)	Neerwaarts significant (p = 0.006)
Fen	Neerwaarts niet significant (p = 0.2)	Geen trend (p = 0.8)	Geen trend (p = 0.5)
Fle	Neerwaarts niet significant (p = 0.09)	Geen trend (p = 0.9)	Geen trend (p = 0.6)
Flu	Geen trend (p = 0.9)	Neerwaarts significant (p = 0.02)	Neerwaarts niet significant (p = 0.3)
HCB	Neerwaarts niet significant (p = 0.1)	Neerwaarts significant (p = 0.0006)	Neerwaarts significant (p = 0.006)
HpCl	Neerwaarts niet significant (p = 0.4)	meer dan 50% < DL	meer dan 50% < DL
HxCIBtDen	Neerwaarts niet significant (p = 0.2)	Geen trend (p = 0.7)	Opwaarts niet significant (p = 0.2)
idn	meer dan 50% < DL	meer dan 50% < DL	meer dan 50% < DL
InP	Neerwaarts niet significant (p = 0.4)	Neerwaarts significant (p = 0.007)	Neerwaarts significant (p = 0.007)

Aquocode stof	Damsterdiep	Paterswoldsemeer	Reitdiep
Naf	Geen trend (p = 0.9)	Neerwaarts niet significant (p = 0.3)	Geen trend (p = 0.7)
PCB101	Opwaarts niet significant (p = 0.4)	Neerwaarts significant (p = 0.002)	Geen trend (p = 0.5)
PCB118	Opwaarts niet significant (p = 0.4)	Neerwaarts significant (p = 0.004)	Geen trend (p = 0.6)
PCB138	Geen trend (p = 0.6)	Neerwaarts significant (p = 0.0003)	Neerwaarts niet significant (p = 0.4)
PCB153	Opwaarts niet significant (p = 0.2)	Neerwaarts significant (p = 0.04)	Geen trend (p = 1.0)
PCB180	Geen trend (p = 0.6)	Neerwaarts significant (p = 0.0008)	Geen trend (p = 0.8)
PCB28	Opwaarts significant (p = 0.007)	Geen trend (p = 1.0)	Geen trend (p = 0.7)
PCB52	Opwaarts niet significant (p = 0.09)	Neerwaarts significant (p = 0.0006)	Geen trend (p = 0.6)
PeClBen	Neerwaarts significant (p = 0.02)	Neerwaarts niet significant (p = 0.08)	Neerwaarts significant (p = 0.004)
Pyr	Geen trend (p = 0.7)	Neerwaarts significant (p = 0.0006)	Neerwaarts significant (p = 0.04)
tCldn	Neerwaarts significant (p = 0.008)	Neerwaarts significant (p = 0.01)	Neerwaarts significant (p = 0.02)
teldn	meer dan 50% < DL	meer dan 50% < DL	meer dan 50% < DL

D Omrekening opgeloste norm naar totaal norm

Uit RIVM rapport 2015: Guidance for the derivation of environmental risk limits; part 9. Recalculation of standards to Dutch characteristics; Equilibrium partitioning method version 1.0.

2.3 Recalculation of standards from dissolved to total concentrations

In case the ERLs derived using this guidance should be expressed as total concentrations, use the following equation.

2.3.1 Organic compounds

$$Q S_{\text{water, total}} = Q S_{\text{water, dissolved}} \cdot (1 + K_{p, \text{ susp-water}} \cdot C_{\text{susp, Dutch standard}} \cdot 10^{-6}) \quad (12)$$

In this equation, characteristics for Dutch standard suspended matter should be used: $C_{\text{susp, Dutch st.}} = 30 \text{ mg/L}$. $K_{p, \text{ susp-water}}$ is calculated using

$$K_{p, \text{ susp-water}} = K_{oc} \times f_{oc, \text{ susp, REACH}} \quad (1)$$

If the standard should be expressed using EU characteristics, $C_{\text{susp, WFD}}$ is 15 mg/L for freshwater and $C_{\text{susp marine, WFD}}$ is 3 mg/L for marine water.

In vergelijking 12 is:

$Q S_{\text{water, totaal}}$	Norm voor totaalwater
$Q S_{\text{water, dissolved}}$	Norm opgelost
$K_{p, \text{ susp-water}}$	Verdelingscoëfficiënt van een stof tussen zwevend stof en water
$C_{\text{susp, Dutch Standard}}$	Concentratie zwevend stof van 30 mg/l

In formule 1 voor de berekening van $K_{p, \text{ susp-water}}$ is:

K_{oc}	verdelingscoëfficiënt van een stof tussen organisch koolstof in zwevend stof en water
$f_{oc, \text{ susp, REACH}}$	fractie organisch koolstof zoals vastgesteld in REACH. Voor $f_{oc, \text{ susp, REACH}}$ wordt een waarde van 0,1 gebruikt (dit betekent dat 10% van het zwevend stof uit organisch koolstof bestaat).

In dit rapport worden de vrij-opgeloste concentraties met een tweetal formules omgerekend naar totaalconcentraties. Wanneer alleen rekening wordt gehouden met zwevend stof:

$$C_{org, tot} = C_{org, diss} \cdot (1 + K_{oc} \cdot (f_{oc} \cdot C_{susp}) \cdot 10^{-6})$$

En wanneer er zowel met zwevend stof als met DOC rekening wordt gehouden:

$$C_{org, tot} = C_{org, diss} \cdot (1 + K_{oc} \cdot (f_{oc} \cdot C_{susp} + C_{DOC}) \cdot 10^{-6})$$

$C_{org, tot}$	totaalconcentratie organische verbinding
$C_{org, diss}$	vrij-opgeloste concentratie
K_{oc}	verdelingscoëfficiënt van een stof tussen organisch koolstof en water
f_{oc}	fractie organisch koolstof in zwevend stof (standaard 0,1 gebruikt)
C_{susp}	concentratie zwevend stof (per locatie gemiddelde, voor Paterswoldsemeer geen data en daarom 30 mg/l (gelijk aan omrekening normen))
C_{DOC}	DOC-concentratie (per locatie gemiddelde over alle jaren)