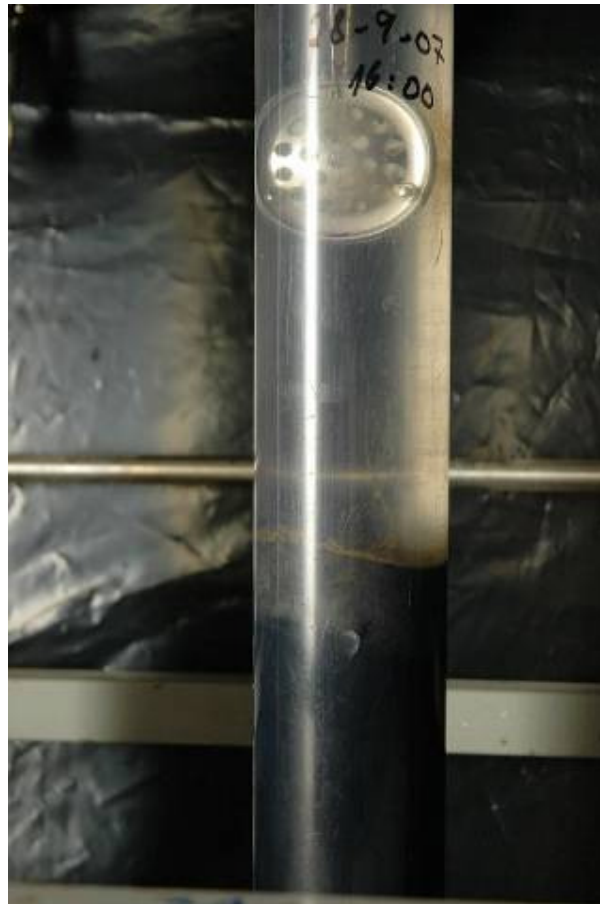


# Schatting van *in situ* fluxen van organische microverontreinigingen uit waterbodems

A.A. Koelmans, A. Poot, F. Gillissen



*Wageningen Universiteit*  
*Leerstoelgroep Aquatische Ecologie en Waterkwaliteitsbeheer (AEW)*  
Juli, 2008

## **Voorwoord**

Dit rapport beschrijft de resultaten van een onderzoek naar naleveringsfluxen van organische microverontreinigingen, ten behoeve van het Deltares koploperproject “Biobeschikbaarheid en gedrag van stoffen”, deelproject A “Nalevering van stoffen uit waterbodems”.

Afstemming met de andere deelprojecten verliep via Peter Korytar en Ilona Velzeboer van IMARES en Marieke de Lange en Joop Harmsen van Alterra.

De PCB en PAK analyses aan extracten uit de flux-experimenten zijn verricht door Hans Zweers en Laura Buijse-Bogdan. Wij zijn hen daarvoor zeer erkentelijk. Bij de data-analyse is tevens gebruik gemaakt van data van Foppe Smedes, waarvoor dank.

Wij zijn tenslotte Hannie Maas, John Hin en Cor Schipper (het projectteam vanuit de opdrachtgever Waterdienst en Deltares, voorheen RIZA en RIKZ) dank verschuldigd voor de prettige samenwerking en de gelegenheid die zij ons boden om aan een dergelijk geïntegreerd onderzoek mee te werken.

*Dit rapport vervangt een eerder versie uit juni 2008*

Tbv RIZA Afdeling WIW  
ATB Nummer 10098850

## Inhoud

	pagina
Voorwoord	2
1. Inleiding	4
2. Opzet meetprogramma en wijzigingen ten opzichte van het meetplan	4
3. Informatie met betrekking tot kwaliteitscontrole	4
4. Specificatie van gebruikte analysevoorschriften	5
5. Theoretisch principe	6
6. Resultaten	7
6.1 Fluxen bij maximale concentratie gradient	7
6.2 Poriewater concentraties gemeten met POM-SPE	7
6.3 Massaoverdrachtscoëfficiënten	14
6.4 Fluxen in het veld	15
Literatuur	17

## 1. Inleiding

In het Deltares koploperproject “Biobeschikbaarheid en gedrag van stoffen”, onderdeel A: “Nalevering van stoffen uit waterbodems” (NSW) wordt het belang van nalevering voor de kwaliteit van het oppervlaktewater onderzocht. Dit project moet leiden tot inzicht in de situaties waarin nalevering van stoffen uit de waterbodem naar het oppervlaktewater een significante (secundaire) verontreinigingsbron vormt. Dit met het oog op normoverschrijding in het oppervlaktewater (chemische doelstelling KRW), of het niet bereiken van een goede ecologische toestand (ecologische doelstelling KRW).

De vakgroep AEW van Wageningen Universiteit (WU) is gespecialiseerd in processen die de nalevering vanuit waterbodems bepalen, en meetmethoden om deze te karakteriseren. Vanuit deze expertise heeft WU-AEW een bijdrage geleverd aan twee eerdere delen van het Deltares koploperproject: (a) een voorbereidend literatuuronderzoek en (b) een ontwerp van een meetplan om nalevering vanuit waterbodems te karakteriseren (zie De Lange et al, 2007).

In het onderzoek door WU worden metingen en experimenten aangeboden ten behoeve van het karakteriseren van nalevering vanuit waterbodems. De resultaten worden in vervolgonderzoek door Deltares geïntegreerd met resultaten uit parallelle projecten (Deltares, Alterra, IMARES), met het oog op de vraag of nalevering een probleem vormt.

In het voorliggende rapport worden de resultaten van kolom flux-experimenten besproken. Aan de orde komen: (a) opzet meetprogramma voorzover afwijkend van het meetplan, (b) informatie met betrekking tot kwaliteitscontrole, (c) specificatie van gebruikte analysevoorschriften (d) analyseresultaten met korte toelichting

## 2. Opzet meetprogramma en wijzigingen ten opzichte van het meetplan

In dit rapport wordt gerapporteerd:

- lab meting  $K_L$  (waarbij berekening & interpretatie flux- en  $K_L$  metingen)
- POM/SPE: 18 monsters; (BHIJ in duplo, KGT en ADW in triplo)

*Wijzigingen ten opzichte van het meetplan*

- een aantal monsters is later aangeleverd dan gepland
- er zijn parallelle (extra) cores gestoken ten behoeve van de POM-SPE extracties (onderdeel validatie en berekening naleverings flux  $K_L$  experimenten)
- Er is extra gebiedseigen water bemonsterd ten behoeve van de naleverings flux ( $K_L$ ) experimenten
- Er zijn ten behoeve van de naleveringsflux  $K_L$  berekening drie extra punten in de tijd gemeten (zeven in plaats van vier).

## 3. Informatie met betrekking tot kwaliteitscontrole

Voor informatie op het gebied van quality assurance wordt verwezen naar de methode-beschrijvingen. In deze paragraaf worden de belangrijkste aspecten samengevat.

POM-SPE extractie: Standaard protocol. Gerepliceerde metingen. PCB/PAK analyses van extracten zijn door Alterra uitgevoerd. De n=3 relatieve standaarddeviaties voor met POM bepaalde concentraties in water voor PCBs 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180 waren 13.9, 8.7, 7.7, 10.0, 11.4, 10.6 en 10.2%. Voor PAKs waren deze percentages 10-30% m.u.v. BHIJ1. Voor deze locatie was de spreiding tussen triplos 60-90%.

Fluxmetingen (K<sub>L</sub>-bepaling): Standaard protocol. Onderliggende PCB/PAK analyses zijn door Alterra uitgevoerd. PBDE analyses zijn door IMARES uitgevoerd. Gradiëntmetingen met behulp van IVPS zijn door Deltares uitgevoerd, i.s.m. IMARES. QA via ANOVA op resultaten van model fits. Om de betrouwbaarheid te vergroten is de geplande hoeveelheid metingen (n=4) verhoogd tot n=7. Fluxen zijn berekend uit de (lineaire regressie) helling van de eerste 4 meetpunten. Correlatiecoëfficiënten r<sup>2</sup> (gemiddelde voor 15 PAKs) voor BHIJ1-6, KGT en ADW waren respectievelijk: 0.96, 0.92, 0.93, 0.92, 0.95, 0.51, 0.92 en 0.86. Bij BHIJ6 was dus geen lineaire flux te meten (r<sup>2</sup>=0.51) waardoor de resultaten voor deze locatie onbetrouwbaar zijn.

#### **4. Specificatie van gebruikte analysevoorschriften**

##### Bepaling porie-water concentraties met POM strips

Sedimentmonsters werden geschud in water met een strip polyoxymethylene (POM). Na ca 1 maand werden de strips uit de suspensie gehaald, en geëxtraheerd ten behoeve van PCB, PAK, HBCD en PBDE analyses. Uit de gehalten in de strips kunnen voor de PCBs en de PAKs de concentraties in het water worden berekend. Voor een gedetailleerde beschrijving wordt verwezen naar Jonker & Koelmans, Environmental Science & Technology, 2001, 35(18), 3742-3748.

##### Fluxmetingen (K<sub>L</sub>-bepaling)

De metingen zijn gebaseerd op: Koelmans, A.A., R.T. Oosterhoff, & M.T.O. Jonker, *in prep.* Impact of bioturbation and black carbon on sediment to water fluxes of polychlorinated biphenyls.

##### *Meetopstelling*

Gestoken sedimentkolommen (binnen-diameter 6 cm) werden in een meetopstelling geplaatst zoals geïllustreerd in Figuur 1 (zie ook de omslag van dit rapport). In het bovenstaande water werden Empore disks (Empore™ discs, 47 mm, J.T. Baker, Nederland) geplaatst, op 10 cm hoogte vanaf het sediment-water grensvlak. Deze disks draaiden met gelijke snelheid van 22 rpm, de maximale rotatie-snelheid waarbij geen resuspensie optreed. Disks werden vervangen door schone disks na 4, 24, 72, 168, 336, 504 en 1008 h<sup>1,2</sup>.

##### *Voorbehandeling van de Empore disks*

De disks werden 4 h geëxtraheerd met methanol (Soxhlet) en intensief gespoeld met Barnstead Nanopure water.

---

<sup>1</sup> Laatste 3 tijdstippen betreffen extra meetpunten van WU-AEW.

<sup>2</sup> Op het moment van verschijnen van deze nota moet het monster bij 1008 h nog genomen worden.

### *Extractie & opwerking van Empore disks*

Disks werden 4 h Soxhlet geëxtraheerd met hexaan. Extracten werden gereduceerd tot 3-4 ml in een Kuderna-danish opstelling en gravimetrisch gesplitst in een PAK/HBCD fractie (25 %) en een PCB/PBDE fractie (75%). De PAK/HBCD fractie werd omgezet in acetonitril, gereduceerd tot 0.5 ml en voorzien van een interne standaard (methylchryseen). De PCB/HBCD fractie werd gereduceerd tot 1,5 ml, gereinigd over silica/alumina kolom, behandeld met Cu poeder (30 min in ultrasoon bad), gereduceerd tot 0,5 ml en voorzien van een interne standaard (PCB143).



**Figuur 1:** Opstelling voor fluxmetingen (AEW labs).

## **5. Theoretisch principe**

In situ fluxen  $\Phi$  in het veld kunnen worden geschat met behulp van:

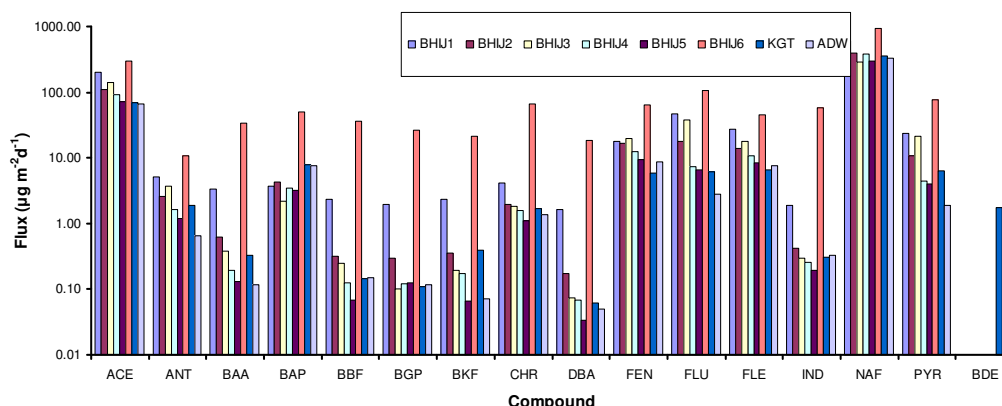
$$\Phi = K_L \times (C_{\text{pore water}} - C_{\text{overlying water}}) \quad (1)$$

$K_L$  is de massaoverdrachts-coëfficiënt (meter per dag) en wordt gemeten in het laboratorium, bij condities waar net geen resuspensie optreed. De aanname is dat die  $K_L$  als beste benadering van de waarde onder veldcondities kan gelden. De gradient ( $C_{\text{pore water}} - C_{\text{overlying water}}$ ) wordt gemeten met passieve samplers in poriewater (schudproeven in het lab) en in de waterkolom in het veld. Als passieve samplers zijn beschikbaar: POM-SPE, siliconen rubbers en sediment zelf (snelle fractie gemeten via 6 h Tenax). In dit rapport worden vooral de POM resultaten gebruikt. Deze zijn uitgevoerd met dezelfde cores als waar ook de fluxexperimenten zijn uitgevoerd.

## 6. Resultaten

### 6.1 Fluxen bij maximale concentratie gradient

In het laboratorium is de concentratie in het water op nul gebracht. Dit brengt nalevering op gang. De naleveringsfluxen voor PAK en BDE-209 zijn weergegeven in Figuur 2. De fluxen voor PCBs waren beneden de detectielimiet.



**Figuur 2:** De naleveringsfluxen bij maximale concentratiegradient voor PAK en BDE-209.

Het blijkt dat acenaftyleen en naftaleen de grootste bijdragen aan de flux leveren.  $\Sigma$ PAH fluxen nemen af in de volgorde BHIJ 1  $\rightarrow$  5 (respectievelijk: 941, 577, 533, 520, 409  $\mu\text{g}\times\text{m}^{-2}\times\text{dag}^{-1}$ ). Tegen verwachting levert BHIJ6 een flux die twee keer zo hoog is (1845  $\mu\text{g}\times\text{m}^{-2}\times\text{dag}^{-1}$ ) dan die op BHIJ1. In paragraaf 3 is al gemeld dat voor deze locatie geen lineaire begin-fluxen werden waargenomen. Wellicht is hier sprake van een afwijkende porie structuur, bioturbatie of resuspensie van sediment. KGT en ADW laten  $\Sigma$ PAH fluxen van 468 en 428  $\mu\text{g}\times\text{m}^{-2}\times\text{dag}^{-1}$  zien. BDE-209 had een flux van 1.76  $\mu\text{g}\times\text{m}^{-2}\times\text{dag}^{-1}$ . De andere PBDEs en HBCD hadden fluxen beneden de detectielimiet. Dit betekent dat de flux voor vlamvertragers in dit geval gelijk is aan die voor BDE-209.

### 6.2 Poriewater concentraties gemeten met POM-SPE

Voor PAKs, hexachloorbenzeen en 19 PCBs zijn poriewater concentraties gemeten met POM-SPE. Voor 15 PAKs en 5 PCBs zijn deze uitgewerkt.

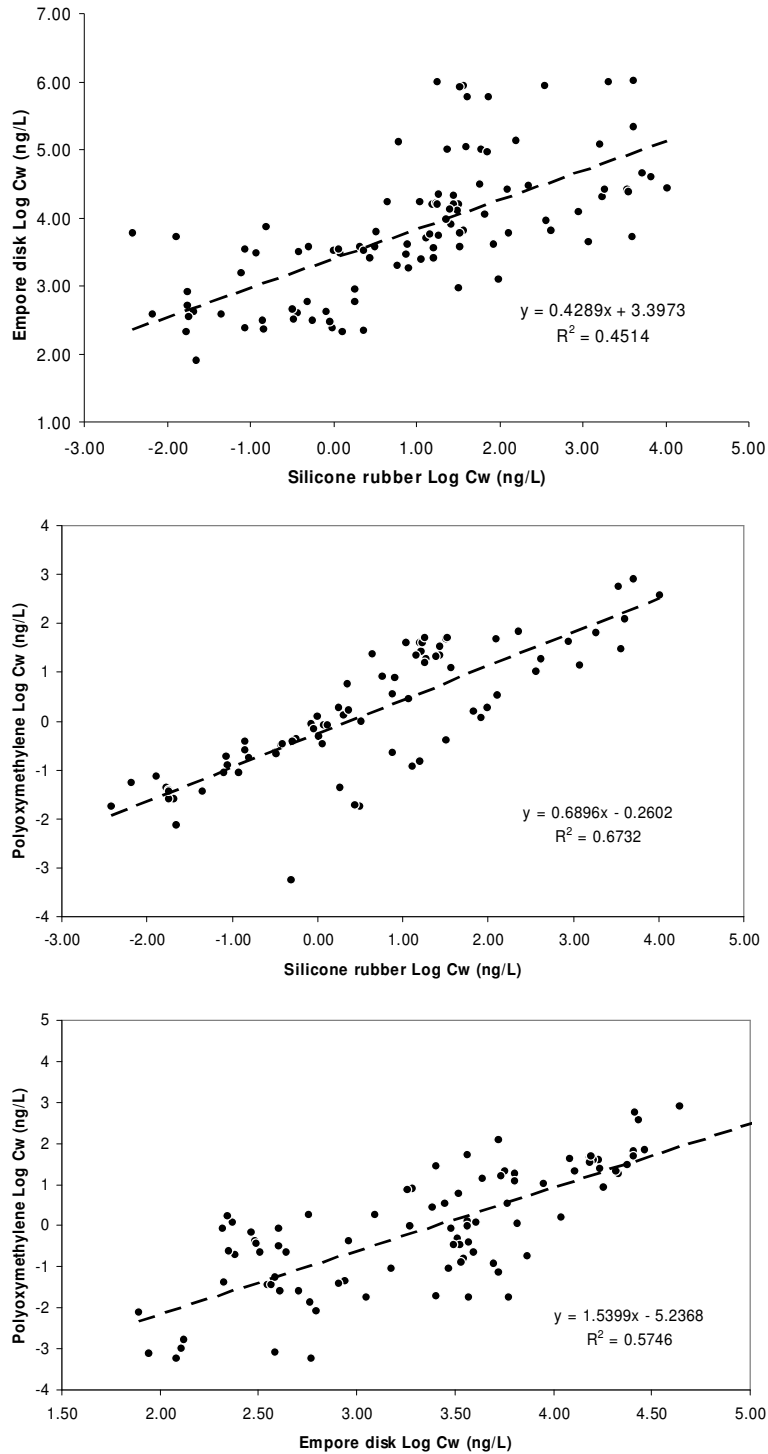
#### *Validatie door middel van vergelijking met andere technieken*

Poriewater concentraties  $C_w$  gemeten met POM-SPE kunnen worden vergeleken met die uit de siliconen rubber metingen<sup>3</sup> en met  $C_w$  waarden uit de initiële helling van de laboratorium flux experimenten (Extract bovenliggend watervolume met Empore disk). Resultaten voor PAK zijn weergegeven in de Figures 3a, b en c. Resultaten voor PCBs zijn weergegeven in Figuur 4.

De methoden geven resultaten die significant gecorreleerd zijn, maar de verkregen concentraties kunnen niettemin vele ordes van grootte verschillen. De volgorde in hoogte van gemeten concentraties is Empore disks > siliconenrubber > POM-SPE.

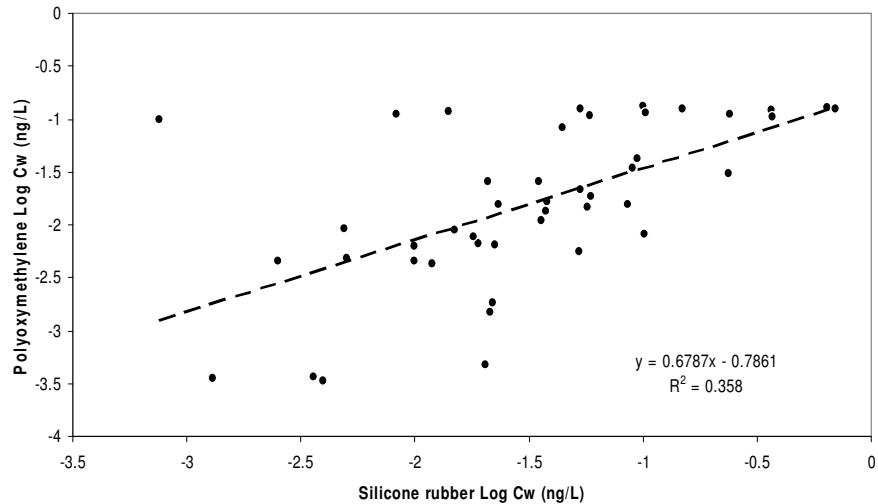
<sup>3</sup> IVPS data zijn van april – mei 2008. Daarna zijn nog hermetingen beschikbaar gekomen.

Misschien zijn bij de opname door Empore disks sediment-gebonden fracties meegenomen. De beste correlatie wordt verkregen tussen POM- en siliconen rubber samplers (Fig. 3b). POM (hard plastic) is relatief ongevoelig voor opname van roet- of andere nanodeeltjes, hetgeen de lagere concentraties kan verklaren.



**Figuur 3.** Vergelijking van de drie gebruikte manieren om de concentratie van PAK in poriewater (Cw) te bepalen.





**Figuur 4.** Vergelijking van Cw voor PCBs, bepaald met POM-SPE en met siliconnen rubber.

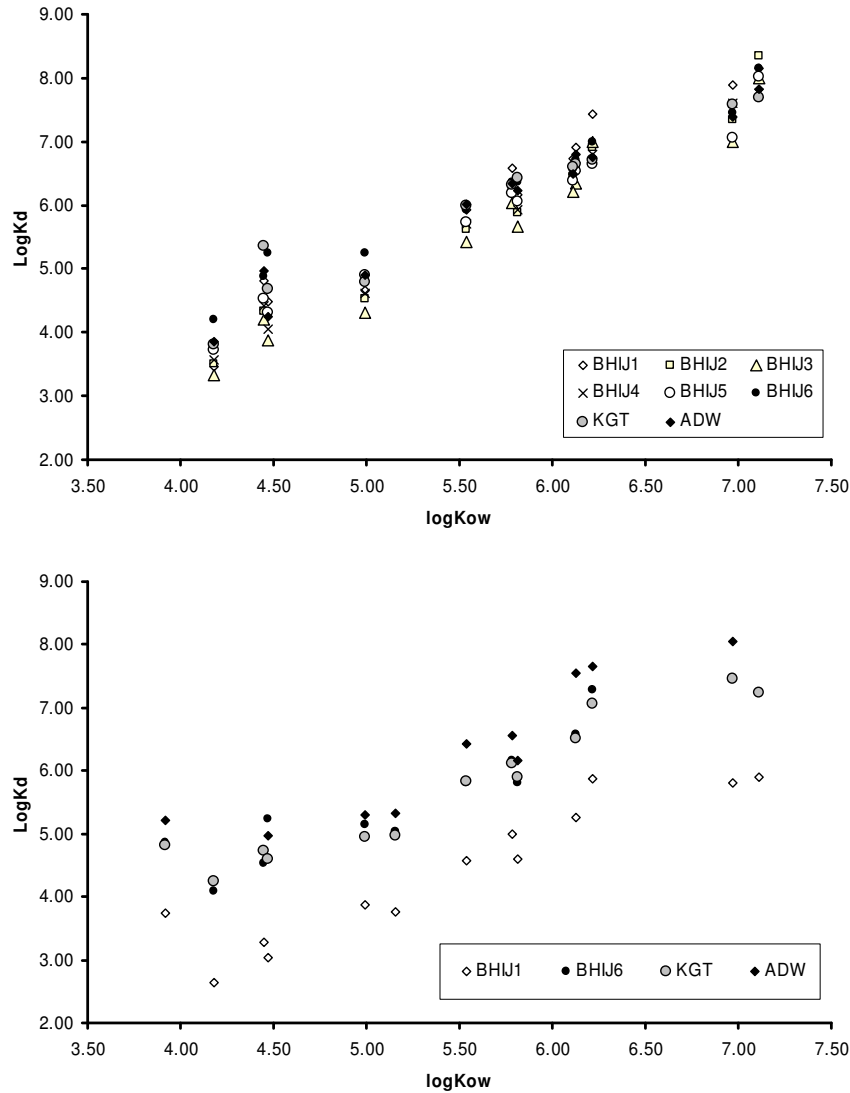
*Validatie door berekenen en toetsen distributiecoëfficiënten.*

Distributiecoëfficiënten  $K_d$  voor PAKs zijn weergegeven in Figuur 5. Het blijkt dat de (log)  $K_d$ 's naar verwachting correleren met de (log) octanol water verdelingsconstante (log $K_{ow}$ ).

Uit de distributiecoëfficiënten  $K_d$  zijn  $K_{oc}$  waarden berekend door de  $K_d$  te delen door het organisch koolstof gehalte. Lineaire regressie resultaten van POM-log $K_{oc}$  versus Log  $K_{ow}$  (Figuur 7) zijn samengevat in Tabel 1. Het blijkt dat de helling voor PAKs afneemt in de volgorde BHIJ1 → 6. De helling is een maat voor de polariteit van het organisch materiaal. Black carbon en C/N ratio nemen (ongeveer) ook af in die volgorde. Een laag black carbon gehalte en een lage C/N ratio zijn indicatoren voor een hogere polariteit. Uit de literatuur is bekend dat sediment met een hogere polariteit, een lagere  $K_{oc}$  heeft.

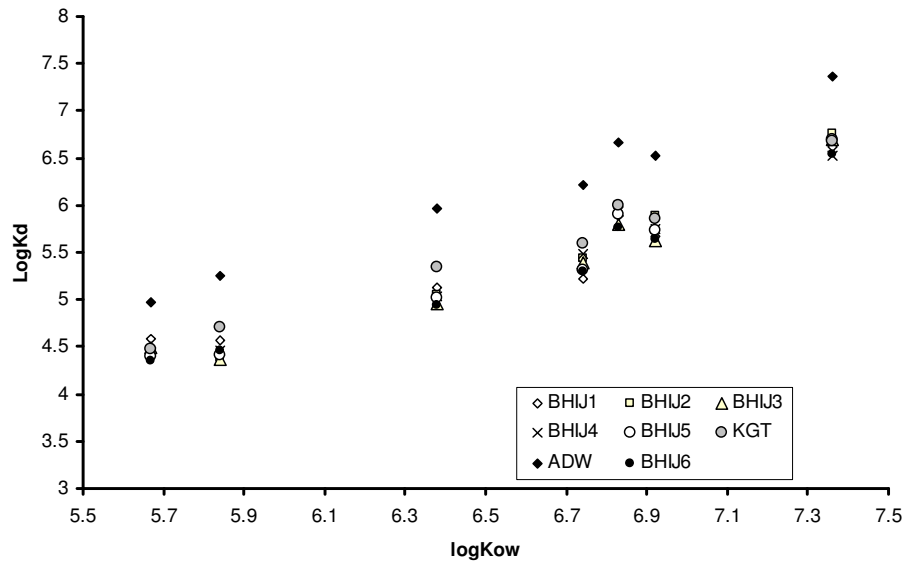
**Tabel 1** Regressie resultaten van POM-log $K_{oc}$  versus Log  $K_{ow}$  plots.

PAH				PCB			
locatie	slope	intercept	r <sup>2</sup>	locatie	slope	intercept	r <sup>2</sup>
BHIJ1	1.4962	-0.72459	0.9538	BHIJ1	1.1461	-0.48149	0.897
BHIJ2	1.4704	-1.09906	0.9677	BHIJ2	1.3816	-2.23606	0.9498
BHIJ3	1.4576	-1.24842	0.9558	BHIJ3	1.2835	-1.68832	0.9252
BHIJ4	1.4184	-0.82641	0.9832	BHIJ4	1.2467	-1.39691	0.9641
BHIJ5	1.2895	-0.00733	0.9718	BHIJ5	1.3289	-1.89623	0.9395
BHIJ6	1.1586	0.968589	0.9633	BHIJ6	1.2419	-1.49251	0.9489
KGT	1.1871	0.804728	0.9306	KGT	1.2388	-1.11787	0.9754
ADW	1.2673	0.229454	0.9632	ADW	1.3454	-1.25125	0.9778



**Figuur 5:** Log Kd versus LogKow plots voor native PAK. Cw bepaald met POM-SPE (boven). Cw bepaald met siliconen rubbers (onder). Cs bepaald met NEN schud-extractie.

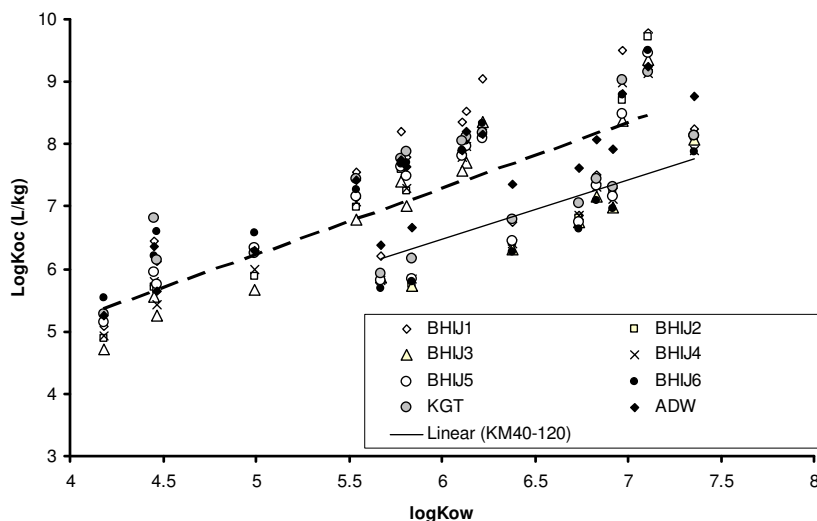
De distributiecoëfficiënten Kd voor PCBs zijn weergegeven in Figuur 6. Het blijkt dat de (log) Kd's (poriewater concentratie met POM-SPE bepaald) conform de verwachting correleren met de (log) octanol water verdelingsconstante (logKow). De regressie parameters van POM-logKoc versus Log Kow zijn samengevat in Tabel 1. Voor PCBs is geen trend in de helling met sediment eigenschappen te zien. De PCBs zijn niet planair. Dat betekent dat ze relatief minder gevoelig zijn voor adsorptie aan black carbon. Dit kan een verklaring zijn voor het verschil tussen de gevonden LogKoc – LogKow hellingen voor PAKs en PCBs.



**Figuur 6:** Log Kd versus LogKow plots voor native PCBs. Cw bepaald met POM-SPE.

*Validatie door vergelijking Koc waarden met POM-SPE gebaseerde literatuurwaarden voor verwante sedimenten*

In Figuur 7 zijn de Koc's voor PAKs en PCBs (Cw bepaald met POM-SPE) samengevat en vergeleken met regressielijnen gebaseerd op Koc's voor Ketelmeer sediment (Jonker & Smedes, 2000). De waarden voor het Ketelmeer zijn gemeten met POM-SPE zowel als met de RIKZ co-solvent methode (deze gaven dezelfde resultaten voor dit sediment) (Jonker & Koelmans, 2001).



**Figuur 7:** LogKoc waarden voor native PAKs (bovenste data) en PCBs, vergeleken met regressie lijnen voor native PAKs (-----) en PCBs (—) in Ketelmeer sediment (diepte 40-120 cm).

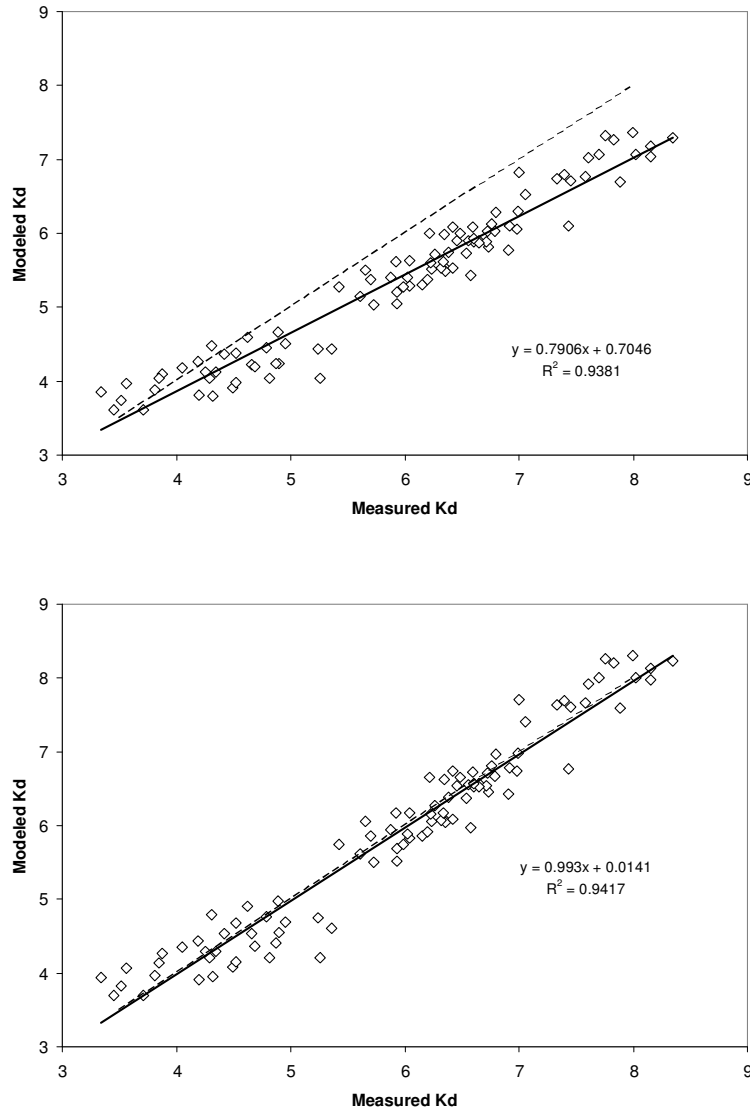
*Interpretatie van in situ distributiecoëfficiënten voor native PCBs en PAKs met BC-inclusive dual domain sorptie model*

De POM-SPE gebaseerde PAK en PCB concentraties in het porie-water ( $C_w$ ) zijn gebruikt in een recent model om de concentratie die gebonden is aan het sediment ( $C_s$ ) te schatten. Daaruit wordt vervolgens de distributie coefficient (Fig 4a en 5) geschat die vergeleken kan worden met de gemeten waarden. In formule:

$$K_d = \frac{C_s}{C_w} = f_{oc} K_{oc} + f_{BC} K_{F,BC} C_w^{n_{F,BC}-1} \quad (2)$$

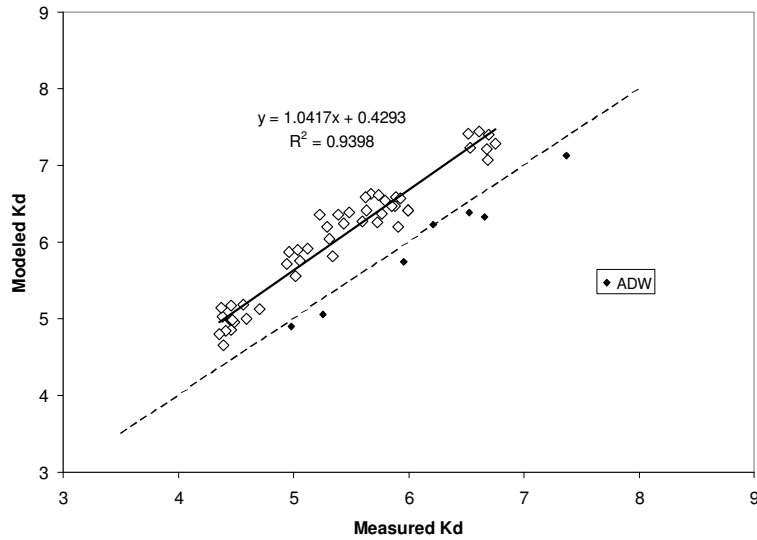
Met:  $K_{oc}$  de organic carbon normalised partition coefficient voor lineaire sorptie aan ‘normaal’ amorf organische stof,  $f_{oc}$  en  $f_{BC}$  de fracties (niet-BC) organische – en black carbon,  $K_{F,BC}$  de Freundlich constante en  $n_{F,BC}$  de Freundlich exponent. Het model telt de binding aan organisch material (eerste term) op bij de binding aan black carbon (tweede term). De variabelen  $C_w$ ,  $f_{oc}$  en  $f_{BC}$  zijn gemeten. Voor de parameters  $K_{oc}$ ,  $K_{F,BC}$  en  $n_{F,BC}$  zijn twee scenario's gebruikt: (a) default waarden uit Koelmans et al, 2006, en (b) optimalisatie van  $K_{F,BC}$  en  $n_{F,BC}$ . Deze laatste parameters zijn relatief onzeker, terwijl  $K_{oc}$  goed als constrained parameter kan worden ingegeven. Een goede model fit bij (vrijwel de) default waarden is een extra aanwijzing voor consistentie van de metingen in het sediment en waterfase. Met het model kan de relatieve bijdrage (het belang) van binding aan black carbon worden gekwantificeerd. Een verbeterde model-parametrisering (specifiek op deze locaties) kan gebruikt worden voor schatting van poriewater concentraties en beschikbaarheid. Die laatste kunnen met de verbeterde parameters gebruikt worden om de waargenomen lage bioaccumulatie te verklaren (Cornelissen et al, 2005; Koelmans et al, 2006).

De kwaliteit van de model-fit is voor PAKs geïllustreerd in Figuur 8. De fit met default waarden (Fig 8a) is al redelijk goed; het blijkt dat de adsorptie iets sterker met de hydrofobiciteit toeneemt dan het model voorspeld. Dit kan verklaard worden door een afwijkend BC type ten opzichte van dat in de default parameter set. In Fig 8b zijn de Freundlich parameters in vergelijking (2) geoptimaliseerd. Met relatief kleine aanpassingen wordt een goede fit verkregen. Uit de model analyse blijkt dat de PAKs voor 94-99% aan BC gebonden zijn.



**Figuur 8.** Vergelijking van gemeten PAK Kd waarden en Kd waarden berekent op basis van  $C_w$ ,  $f_{oc}$  en  $f_{BC}$  (vgl 2), voor default parameter waarden (boven) en geoptimaliseerde  $\log K_f - \log K_{ow}$  regressie coëfficiënten. (onder). (-----) = 1:1 lijn. (—) = regressielijn.

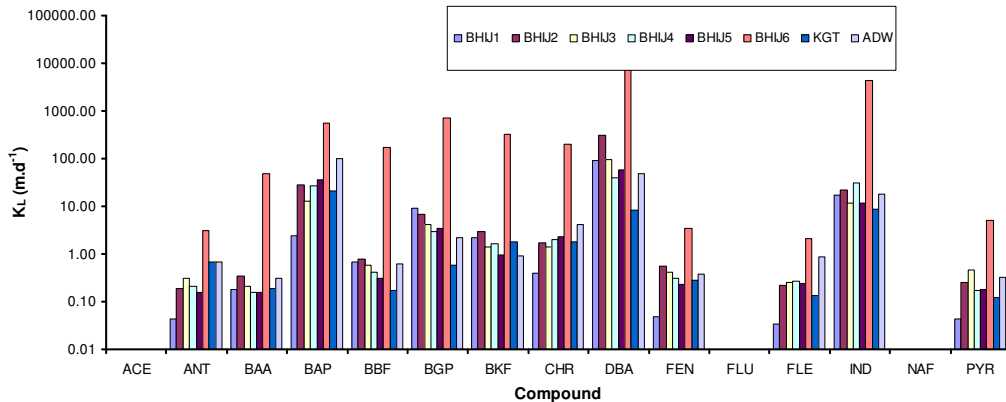
De kwaliteit van de model-fit is voor PCBs geïllustreerd in Figuur 9. De fit met default waarden is goed voor ADW sediment: de data vallen op de 1:1 lijn. Voor de IJmuiden en KGT sedimenten blijkt het model de binding een factor 2-3 te overschatten ( $\text{LogKd}_{\text{modeled}} = \text{LogKd}_{\text{measured}} + 0.43$ ). Dit versterkt de hypothese van een afwijkend BC type ten opzichte van dat in de default parameter set. Die set is (mede) gebaseerd op ADW data (Moermond et al, 2005). Uit de model analyse blijkt dat de PCBs voor 82-99% aan BC gebonden zijn.



**Figuur 9.** Vergelijking van gemeten PCB  $K_d$  waarden en  $K_d$  waarden berekend op basis van  $C_w$ ,  $f_{oc}$  en  $f_{BC}$  (vgl 2). (----) = 1:1 lijn. (—) = regressielijn voor BHIJ en KGT sedimenten (open symbolen).

### 6.3 Massaoverdrachtscoëfficiënten

Massaoverdrachtscoëfficiënten  $K_L$  (Figuur 10) zijn berekend door de naleveringsfluxen bij maximale concentratiegradiënt (Figuur 2) te delen door de concentraties bepaald met POM-SPE.



**Figuur 10.** Massaoverdrachtscoëfficiënten voor PAKs.

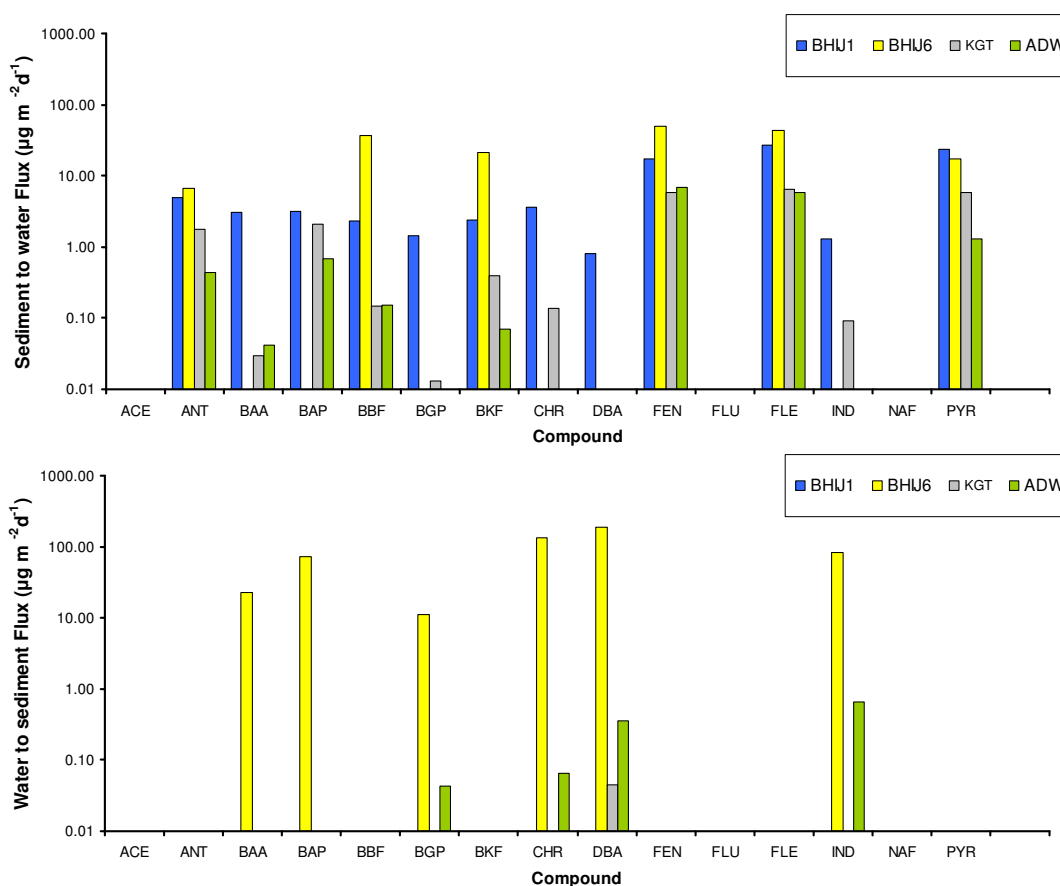
De coëfficiënten variëren tussen de locaties maar zijn (BHIJ6 buiten beschouwing gelaten) minder variabel dan de fluxen (Fig 2). Per stof is het patroon tussen de locaties ongeveer gelijk. BHIJ1 heeft steeds een lage  $K_L$  terwijl  $K_L$  waarden voor de andere locaties meestal van dezelfde orde van grootte zijn.

## 6.4 Fluxen in het veld

Een schatting van de fluxen in het veld (*in situ* fluxen) is gegeven in Figuur 11. De fluxen zijn berekend met de volgende formule (gebaseerd op formule 1):

$$\Phi = \frac{Labflux}{C_{porewater}} (C_{porewater} - C_{overlyingwater}) \quad (2)$$

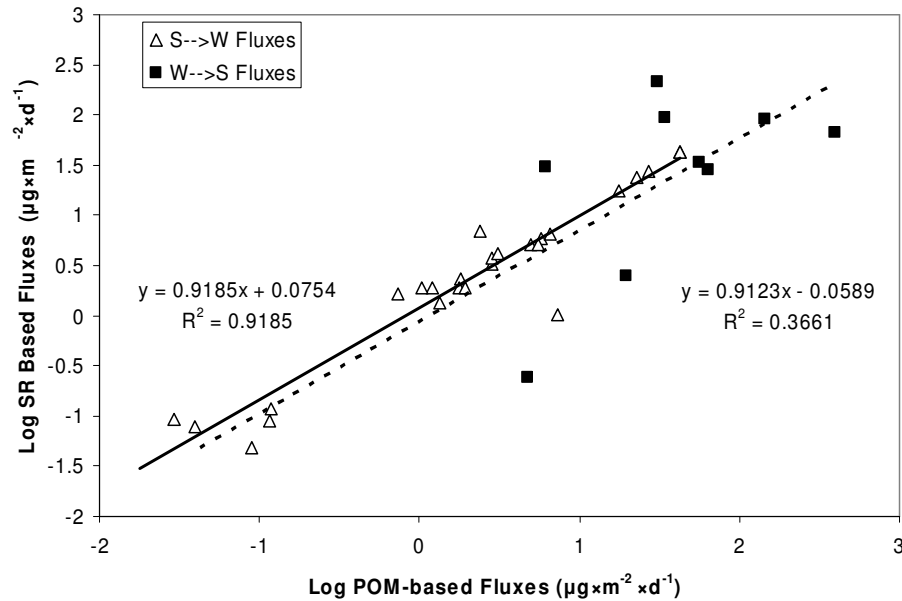
*Labflux* is gebaseerd op de Empore disk flux metingen in het laboratorium. Voor  $C_{porewater}$  zijn de POM-SPE metingen gebruikt. Voor  $C_{overlyingwater}$  zijn geen POM-SPE metingen beschikbaar en zijn de siliconen rubber gebaseerde metingen gebruikt. ΣPAK (ANT, BAA, BAP, BBF, BGP, BKF, CHR, DBA, FEN, FLE, IND, PYR) sediment → water fluxen (Fig 11a) voor BHIJ1, KGT en ADW zijn geschat op respectievelijk 91, 35 en 14  $\mu\text{g}\times\text{m}^{-2}\times\text{dag}^{-1}$ . De gegevens suggereren dat een aantal PAKs op locaties KGT en ADW (BHIJ6 is buiten beschouwing gelaten) van het water naar het poriewater diffunderen. De bijbehorende ΣPAK fluxen zijn berekend op 0.05 en 1.1  $\mu\text{g}\times\text{m}^{-2}\times\text{dag}^{-1}$ . Opgemerkt wordt dat deze schattingen een substantiële onzekerheid kunnen hebben omdat de onzekerheden in onderliggende variabelen (vergelijking 1) accumuleren.



**Figuur 11.** Schattingen voor *in situ* fluxen van PAKs (a) sediment → water, (b) water → sediment

*Vergelijking schatting in situ fluxen gebaseerd op POM-SPE en fluxen gebaseerd op siliconen rubber*

De *in situ* fluxen kunnen zowel berekend worden met de porie water concentraties en concentratiegradiënten zoals bepaald met POM-SPE, als met siliconen rubbers. Een vergelijking van beide benaderingen is gegeven in Figuur 12. Alleen PAKs die met beide methoden gemeten zijn, zijn gebruikt voor de correlatie. Het blijkt dat de sediment  $\rightarrow$  water (S $\rightarrow$ W) fluxen goed overeenkomen ( $y=0.92x+0.08$ ;  $R^2=0.92$ ;  $n=25$ ). De overeenkomst is te verklaren uit het feit dat de veld concentraties in het bovenstaande water laag waren ten opzichte van de concentraties in het porie water. Als  $C_{\text{overlying water}}$  in formule 2 laag is ten opzichte van  $C_{\text{pore water}}$  dan wordt de *in situ* flux gelijk aan de Labflux, ongeacht de meetmethode voor de concentratiegradient. Voor de water  $\rightarrow$  sediment fluxen worden vergelijkbare regressie parameters gevonden, maar is de spreiding veel groter en de correlatie slechter. Van 3 PAKs zijn geen POM-SPE  $C_w$  waarden gemeten. Omdat de correlatie voor S $\rightarrow$ W fluxen goed is, kan de regressie vergelijking gebruikt worden om missende waarden voor die individuele PAKs te berekenen. De totale  $\Sigma 15$ -PAK *in situ* S $\rightarrow$ W fluxen voor BHIJ1, KGT en ADW zijn dan geschat op respectievelijk 880, 430 en 340  $\mu\text{g}\times\text{m}^{-2}\times\text{dag}^{-1}$ .



**Figuur 12:** Vergelijking van *in situ* fluxen gebaseerd op POM metingen en fluxen gebaseerd op siliconen rubber (SR) metingen. S $\rightarrow$ W fluxen ( $\Delta$ ); W  $\rightarrow$  S fluxen ( $\blacksquare$ ).



## Literatuur

- Cornelissen G., Ö. Gustafsson, T.D. Bucheli, M.T.O. Jonker, A.A. Koelmans and P.C.M. van Noort. 2005. Critical Review. Extensive Sorption of Organic Compounds to Black Carbon, Coal, and Kerogen in Sediments and Soils: Mechanisms and Consequences for Distribution, Bioaccumulation and Biodegradation. *Environ. Sci. Technol.* 39, 6881-6895.
- Eelkema, E. Verspreidingsrisico's door waterbodemdynamiek. Achtergronddocument bij de Richtlijn Nader Onderzoek van verontreinigde waterbodems. RIZA rapport 06.XXX.
- H.J. de Lange, C.C.F. de Wit, J. Harmsen en A.A. Koelmans 2006. Nalevering van verontreinigende stoffen uit waterbodems, deelrapport A: Een literatuurstudie naar processen. Alterra-rapport 1404, ISSN 1566-7197.
- H.J. de Lange, J. Harmsen, A.A. Koelmans, Nalevering van verontreinigende stoffen uit waterbodems, deelrapport B: Beoordelingsstrategie om nalevering te meten. 2006. Alterra-rapport , Alterra-rapport 1405, ISSN 1566-7197.
- H.J. de Lange, J.J.C. van der Pol, P. Korytar, J. Harmsen en A.A. Koelmans, 2007. Meetplan Nalevering waterbodems
- Jonker, M.T.O., Smedes, F., 2000. Preferential sorption of planar contaminants in sediments from Lake Ketelmeer, the Netherlands. *Environ. Sci. Technol.* 34, 1620-1626.
- Jonker M.T.O. and A.A. Koelmans. 2001. Polyoxymethylene solid phase extraction as a partitioning method for hydrophobic organic chemicals in sediment and soot. *Environ. Sci. Technol.* 35:3742-3748.
- Koelmans A.A., M.T.O. Jonker, G. Cornelissen, T.D. Buchelli, P.C.M. Van Noort and Ö. Gustafsson. 2006. Black Carbon: The Reverse of its Dark Side. *Chemosphere*, 63: 365-377.
- Moermond C.T.A., J.J.G. Zwolsman and A.A. Koelmans. 2005. Black Carbon and Ecological Factors affect *in situ* biota sediment accumulation factors for hydrophobic organic compounds in flood plain lakes. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 3101-3109.