

# Resultaten van het Rijkswaterstaat JAMP 2010 monitoringsprogramma van bot (*Platichthys flesus* L.). Biologische gegevens van bot

M. Hoek-van Nieuwenhuizen en E. van Barneveld

Rapport C059/11A, C059/11 vervalt [Vertrouwelijk, openbaar na 6 maanden]



# IMARES Wageningen UR

(IMARES - Institute for Marine Resources & Ecosystem Studies)

Opdrachtgever:

Dhr. M. van der Weijden  
RWS Waterdienst  
Postbus 17, 8200 AA Lelystad

Publicatiedatum:

4 januari 2012

**IMARES** is:

- een onafhankelijk, objectief en gezaghebbend instituut dat kennis levert die noodzakelijk is voor integrale duurzame bescherming, exploitatie en ruimtelijk gebruik van de zee en kustzones;
- een instituut dat de benodigde kennis levert voor een geïntegreerde duurzame bescherming, exploitatie en ruimtelijk gebruik van zee en kustzones;
- een belangrijke, proactieve speler in nationale en internationale mariene onderzoeksnetwerken (zoals ICES en EFARO).

P.O. Box 68  
1970 AB IJmuiden  
Phone: +31 (0)317 48 09 00  
Fax: +31 (0)317 48 73 26  
E-Mail: imares@wur.nl  
www.imares.wur.nl

P.O. Box 77  
4400 AB Yerseke  
Phone: +31 (0)317 48 09 00  
Fax: +31 (0)317 48 73 59  
E-Mail: imares@wur.nl  
www.imares.wur.nl

P.O. Box 57  
1780 AB Den Helder  
Phone: +31 (0)317 48 09 00  
Fax: +31 (0)223 63 06 87  
E-Mail: imares@wur.nl  
www.imares.wur.nl

P.O. Box 167  
1790 AD Den Burg Texel  
Phone: +31 (0)317 48 09 00  
Fax: +31 (0)317 48 73 62  
E-Mail: imares@wur.nl  
www.imares.wur.nl

© 2010 IMARES Wageningen UR

IMARES is onderdeel van Stichting DLO  
KvK nr. 09098104,  
IMARES BTW nr. NL 8113.83.696.B16

De Directie van IMARES is niet aansprakelijk voor gevolgschade, noch voor schade welke voortvloeit uit toepassingen van de resultaten van werkzaamheden of andere gegevens verkregen van IMARES; opdrachtgever vrijwaart IMARES van aanspraken van derden in verband met deze toepassing.

Dit rapport is vervaardigd op verzoek van de opdrachtgever hierboven aangegeven en is zijn eigendom. Niets uit dit rapport mag weergegeven en/of gepubliceerd worden, gefotokopieerd of op enige andere manier gebruikt worden zonder schriftelijke toestemming van de opdrachtgever.

A\_4\_3\_1-V11.2

## Inhoudsopgave

1.	Inleiding .....	5
2.	Taakomschrijving IMARES .....	5
3.	Materialen en methoden .....	5
3.1	Uitvoering visserij bot.....	5
3.2	Bemonstering bot .....	6
3.2.1	Algemeen werkplan.....	6
3.2.2	Bemonstering voor visziekten registraties .....	7
3.2.3	Galbemonstering .....	7
3.2.4	Bemonstering voor analyses van PCB's, HCB, HCBd, PBDE's en metalen.....	7
3.2.5	Bemonstering voor leeftijdsopbouw .....	8
3.2.6	Bemonstering voor conditieberekening .....	8
3.2.7	Bemonstering voor bestandsopnamen.....	8
3.3	Analysemethoden .....	9
3.3.1	PCB's en OCP's .....	9
3.3.2	Kwik .....	9
3.3.3	Cadmium, zink, koper en lood uitgevoerd door TNO Kwaliteit van Leven in Zeist.....	9
3.3.4	Droge stof .....	9
3.3.5	Vet .....	9
3.2.6	PBDE's .....	10
3.4	Kwaliteitsborging .....	10
4.	Resultaten .....	11
	Verantwoording .....	16
	Bijlagen 1 t/m 16 .....	1 t/m 38

## **Samenvatting**

In opdracht van Rijkswaterstaat zijn in 2010 door IMARES werkzaamheden uitgevoerd in het kader van het Joint Assessment and Monitoring Program van de OSPARCOM. De werkzaamheden bestonden uit het verzamelen van monsters bot waarvan biologische parameters werden bepaald. Tevens werden in deze botten milieukritische stoffen geanalyseerd. De verzamelde gegevens en analyse-uitkomsten worden aangeleverd in dit rapport.

De werkzaamheden zijn volgens protocol uitgevoerd. Het aantal vereiste botten voor chemisch onderzoek was dit jaar afwijkend van voorgaande jaren (12 monsters per locatie, i.p.v. 25). In 2010 is het chemisch onderzoek op de locaties Westerschelde, Waddenzee en Eems-Dollard uitgevoerd. Het visziekten onderzoek is dit jaar op één locatie, namelijk de Waddenzee, uitgevoerd.

De resultaten van deze opdracht zijn in tabelvorm als bijlagen achter in dit rapport bijgevoegd. De gerapporteerde resultaten voldoen aan de kwaliteitsborging, zoals gesteld in paragraaf 3.4, behalve voor de PBDE's. Voor de analyse van de PBDE's is afgeweken van de geaccrediteerde methode, aangezien er te weinig monstermateriaal aanwezig was om de opwerking geheel gescheiden te doen van de PCB's en OCP's.

## **1. Inleiding**

De in dit rapport beschreven werkzaamheden zijn in 2010 door IMARES uitgevoerd op basis van een opdracht van Rijkswaterstaat in het kader van het Joint Assessment and Monitoring Program van de OSPARCOM.

De opdracht hield in het verkrijgen van biologische gegevens van bot (visziekten). De benodigde monsters bot werden verzameld door IMARES. Tevens werd materiaal van bot verzameld voor chemisch onderzoek en geanalyseerd.

De opdracht is gebaseerd op het werkdocument "Monitoring visziekten en chemische stoffen in botten, projectplan chemisch meetnet 2010", van 6 mei 2010.

Vanuit RWS werd het project geleid door dhr. M. van der Weijden en vanuit IMARES fungeerde M. Hoek-van Nieuwenhuizen als projectleider.

De veldwerkzaamheden vonden plaats aan boord van diverse schepen en werden verricht door J. Jol (IMARES-Yerseke, beoordeling visziekten) en E. van Barneveld (IMARES-IJmuiden). Bij IMARES werden de organisch chemische analyses en de analyses van kwik, vocht en vet uitgevoerd (afd. Milieu) en de leeftijden afgelezen (afd. Visserij). De analyses van cadmium, zink, koper, lood en vocht in de botlevers zijn uitgevoerd door TNO Kwaliteit van Leven, Utrechtseweg 48, 3704 HE te Zeist.

De bepaling van PAK-metabolieten in het gal van de botten wordt uitgevoerd door de Waterdienst Lelystad en wordt derhalve niet in dit rapport behandeld.

## **2. Taakomschrijving IMARES**

In het kader van de hierboven genoemde opdracht werden aan IMARES de volgende werkzaamheden opgedragen:

1. Het uitvoeren van visserij
2. Het bemonsteren van de gehele vangsten
3. Het bemonsteren van bot
4. Het uitvoeren van biologisch onderzoek (visziekten)
5. Het verzamelen van materiaal voor chemische analyses
6. Het uitvoeren van chemische analyses
7. Het rapporteren van de verkregen resultaten.

## **3. Materialen en methoden**

### **3.1 Uitvoering visserij bot**

De visserij vond plaats in september 2010 met behulp van ingehuurde kotters. Dit jaar werden de Westerschelde, Eems-Dollard en Waddenzee bemonsterd voor chemisch onderzoek en de Waddenzee voor visziekten.

De visserij verliep op de locaties Waddenzee en Eems-Dollard zeer goed en op de locatie Westerschelde goed. Er werd gevist op de oorspronkelijk gekozen locaties, zoals weergegeven in tabel 1.

Tabel 1. Locaties waar in 2010 gevist is op bot

Gebied	Locatiecode conform DONAR en ICES	Coördinaten X en Y conform DONAR	Onderzoek
Waddenzee	WIERBASDP	X 5000000 Y 52570000 OL 5°00'00" NB 52°57'00" OL 5,0000 NB 52,9500	Biologisch en Chemisch
Westerschelde	MIDDGBWPLPT	X 3570000 Y 51260000 OL 3°57'00" NB 51°26'00" OL 3,9500 NB 51,4333	Chemisch
Eems-Dollard	PAAPGTGRDPT	X 6540000 Y 53230000 OL 6°54'00" NB 53°23'00" OL 6,9000 NB 53,3833	Chemisch

Alle visserijgegevens zijn samengevat in bijlage 1, de beviste posities worden op kaartjes aangegeven in bijlage 2.

### 3.2 Bemonstering bot

#### 3.2.1 Algemeen werkplan

Bij iedere trek voor het biologisch onderzoek werden relevante visserijgegevens, als posities en trekduur, genoteerd. Er werd weinig tijd besteed aan oriënterende trekken op uiteenlopende plaatsen. De ervaring uit eerdere jaren leverde een voldoende beeld over de verspreiding van de bot en van de plaatsen waar de bodem voldoende schoon was om niet te veel obstakels of bodemvuil op te vissen. De bot verspreidt zich in het algemeen bij opkomend water over de dan onderlopende platen en verplaatst zich als het water gaat zakken naar de diepere geulen. Op de platen kan vanwege de geringe waterdiepte meestal niet worden gevist en in de geulen bevinden zich de meeste obstakels. Om deze reden werd bij voorkeur tijdens afgaand water vlak langs de rand van de platen gevist. Incidenteel werd bij hoog water op een plaat of bij laag water in een geul gevist. De bot werd vervolgens op visziektes (3.2.2) onderzocht. Bij de voor chemische analyses bewaarde vis vond het onderzoek op ziektes in een later stadium plaats.

Op de locatie voor biologisch onderzoek, de Waddenzee, werd van een aantal trekken de volledige vangst verwerkt, hetgeen dan materiaal voor de bestandsopname (3.2.7) opleverde. Tevens werd materiaal voor leeftijdsopbouw- (3.2.5) en conditiebepaling (3.2.6) verzameld. Naarmate het onderzoek vorderde en de benodigde aantallen voor de diverse onderdelen compleet raakten, werd alleen nog bot uit ontbrekende groepen (van lengte of geslacht) uit de vangst genomen en werd de rest teruggezet. Op de locatie Waddenzee werden tevens botten gevangen voor chemisch onderzoek. Op de locaties Westerschelde en Eems-Dollard werden botten gevangen voor alleen het chemische onderzoek.

### 3.2.2 Bemonstering voor visziekten registraties

Bij het onderzoek op visziekten was het van belang dat dit at random geschiedde. Daarom werden van alle vissen, die eerder voor diverse onderzoeksdoeleinden selectief uit de vangst waren gezocht, in een later stadium alsnog de ziektegegevens genoteerd.

De vis werd voor het onderzoek eerst schoongespoeld, vervolgens werden van diverse lengtegroepen volgens protocol vastgelegde aantallen onderzocht. Als het vereiste aantal van een bepaalde lengtegroep bereikt was, werd de desbetreffende trek verder afgemaakt, maar werd deze lengtegroep in de volgende trekken doorgaans teruggezet.

De voorgeschreven en onderzochte aantallen staan vermeld in tabel 2.

Tabel 2. Onderzochte aantallen bot

Lengteklasse	Norm	Waddenzee WIERBASDP
20.0-24.9 cm	100	116
25.0-29.9 cm	100	97
≥30 cm	50	71

Alle bot werd uitwendig onderzocht op het voorkomen van wratziekte (Lymphocystis), epidermale papilloma's en -zweren, vinrot en skeletafwijkingen, benevens vangwonden en helingen. De vis van 25 cm en groter werd bovendien inwendig onderzocht op de aanwezigheid van levertumoren (> 2 mm), Glugea sp., leverwormen en cysten.

Naast het voorkomen werd tevens naar plaats en mate van infectie (stadium) gekeken. Indien huidzweren werden gevonden, werden aantal en afmeting van de grootste zweer genoteerd. Bij eventuele vinrot werden het aantal aangetaste vinstralen en percentage infectie hiervan genoteerd. Het stadium van eventuele wratziekte werd vastgesteld op basis van het aangetaste oppervlak. Als biologische parameters werden lengte, geslacht en draaiing genoteerd. Een registratie van de verzamelde ziekte- en biologische gegevens wordt gegeven in bijlage 3, een overzicht per locatie van visziekten in bijlage 4.

In 2010 werden, evenals in de laatste voorafgaande jaren, weinig zieke vissen aangetroffen. Totaal is er 1 vis met afwijkingen aangetroffen van de in totaal 284 onderzochte vissen (0.4 %).

### 3.2.3 Galbemonstering

Gal werd bemonsterd op de locaties Westerschelde, Waddenzee en Eems Dollard in aparte vissen (15 vrouwtjes en 15 mannetjes). De galmonsters voor PAK-metabolieten zijn verstuurd naar het laboratorium van de Waterdienst in Lelystad.

### 3.2.4 Bemonstering voor analyses van PCB's, HCB, HCBd, PBDE's en metalen

Voor de analyse van PCB's, HCB, HCBd, PBDE's en metalen werd een aantal uitwendig gezonde mannen uit diverse lengteklassen geselecteerd.

Tabel 3. Aantal gevangen botten voor chemische analyse per locatie en lengteklasse

Locatie	klasse 1 20.0-24.9 cm	klasse 2 25.0-29.9 cm	klasse 3 ≥30 cm
Westerschelde MIDDGBWMLPT	20	20	4
Waddenzee WIERBASDP	20	20	4
Eems-Dollard PAAPGTGRDPT	20	20	4

Voor de chemische analyse werd gestreefd om op elke locatie van de lengteklassen 20.0-24.9, 25.0-29.9 en ≥30 cm respectievelijk 20, 20 en 4 gezonde mannelijke exemplaren te verzamelen. Zoals aangegeven in tabel 3 werden deze normgetallen gehaald voor alle drie de locaties.

Het geslacht werd bepaald door een korte incisie net achter de buikholte waardoor de vis minimaal werd beschadigd. De hele vissen werden vervolgens afzonderlijk in aluminiumfolie gewikkeld, in droogijs ingevroren en hierna nog enige tijd (enkele weken) gescheiden per gebied in tempex dozen diepgevroren bewaard. Op deze wijze werd de benodigde lever niet papperig en kan na ontdooien nog goed worden uitgerepareerd. De folie diende om aanheven te voorkomen zodat een partij snel (in stromend water) kan worden ontdooid.

Bij de verdere verwerking werd de vis in het laboratorium na ontdooien op inwendige aandoeningen onderzocht voor de ziekte registratie, vervolgens werden lever en/of spierweefsel uitgerepareerd voor nadere analyses. In de levers werd Cd, Zn, Cu, Pb, vocht, vet, PCB's, PBDE's, HCB en HCBD bepaald, in de filets (spierweefsel) alleen Hg en vocht. Als biologische parameters werden lengte, geslacht, vol gewicht, leeftijd en levergewicht bepaald. De gegevens zijn, met bijbehorende analysenummers, vermeld in bijlage 5.

### 3.2.5 Bemonstering voor leeftijdsopbouw

Op de locatie Waddenzee werd van vijf botten per cm-klasse geslacht en leeftijd bepaald. Dit materiaal werd uitgebreid met de voor chemische analyses verwerkte dieren. Een overzicht van het verzamelde materiaal wordt gegeven in bijlage 6. Vervolgens werd hieruit voor mannen en vrouwen apart een lengte-leeftijd sleutel berekend als zijnde een procentuele verdeling van de leeftijden binnen elke cm-klasse.

Bij de omrekening van een bestand van lengte- naar leeftijdsklassen werd in geval van ontbrekende gegevens de leeftijdsverdeling van een cm-klasse uit de omliggende klassen geschat. De lengte-leeftijd sleutels worden gegeven in bijlage 7.

### 3.2.6 Bemonstering voor conditieberekening

Van een 25-tal mannen en een 25-tal vrouwen werd zo mogelijk uit de 25.0-29.9 cm klasse de conditiefactoren berekend, vis met duidelijk verminderd gewicht (bijvoorbeeld door wratziekte) of met vergroeiingen (skeletafwijkingen) werd niet gebruikt.

De berekening geschiedde volgens 100 maal gestript gewicht (g) gedeeld door lengte (cm) tot de derde macht. De conditiefactoren worden gegeven in bijlage 8.

### 3.2.7 Bemonstering voor bestandsopnamen

De berekende botbestanden dienen te worden beschouwd als ruwe schattingen.

In bijlage 9 worden de aantallen per hectare, voor mannen en vrouwen afzonderlijk en totaal, gegeven in lengte (cm)- en leeftijdsklassen.



### 3.3 Analysemethoden

#### 3.3.1 PCB's en OCP's

De monsters worden opgewerkt door middel van een Soxhlet-extractie die simultaan is voor de verschillende halogeenverbindingen. De halogeenverbindingen worden uit de vetfractie geïsoleerd door een tweevoudige kolomchromatografische scheiding, waarna analyse plaatsvindt met behulp van gaschromatografie. De monsters worden gemeten tegen een kalibratiecurve en gedetecteerd met GC-ECD of met MS.

De te rapporteren analyses van HCB en de PCB's zijn geaccrediteerd door de Raad voor Accreditatie (testlaboratoriumnummer L097, verrichting nummer 9). De som van PCB66+95 en van PCB138+163 zullen worden gerapporteerd vanwege overlap van componenten.

IMARES is geregistreerd als referentielab bij de Europese Commissie-Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM) voor de bepaling van PCB's.

#### 3.3.2 Kwik

Voor de bepaling wordt het monster gedroogd en verast in een oven om kwik vrij te maken uit het monster. De vrijgekomen verbindingen worden d.m.v. zuurstof naar een catalyst tube geleid, waar oxidatie plaatsvindt en halogenen en stikstof- en zwaveloxiden worden verwijderd. De overige ontledingsproducten worden d.m.v. zuurstof naar een amalgamator geleid, waar de kwikverbindingen worden omgezet in metallisch kwik. Het gehalte aan kwik wordt vervolgens d.m.v. vlamloze atoomabsorptie spectrometrie bepaald. De monsters worden gemeten tegen een kalibratiecurve, die gemaakt is door het meten van verschillende hoeveelheden van een gecertificeerd referentiemateriaal. Op 21 oktober 2010 is betreffende methode aangeboden aan de Raad voor Accreditatie als uitbreiding op de huidige accreditatie. De analyse van kwik met de SMS100 is reeds door de Raad voor Accreditatie opgenomen bij de geaccrediteerde verrichtingen op hun website (geldig van 21/12/2010 t/m 01/04/2013), echter het officiële certificaat hebben wij nog niet ontvangen (testlaboratoriumnummer L097, verrichting nummer 5).

#### 3.3.3 Cadmium, zink, koper en lood uitgevoerd door TNO Kwaliteit van Leven in Zeist

Het gehalte aan droge stof wordt bepaald door het monster botlever te homogeniseren en in duplo te drogen bij 103°C tot constant gewicht. Het gedroogde monster wordt in duplo ontsloten met salpeterzuur, volgens TNO voorschrift LSP/108. In de verkregen oplossing wordt het gehalte aan Cd, Zn, Cu en Pb bepaald met ICP-MS volgens TNO voorschrift LSP/055. De kwantificering vindt plaats aan de hand van externe kalibratiestandaarden en om te corrigeren voor fluctuaties in de apparatuur wordt gebruik gemaakt van een interne standaard (rhodium).

TNO Kwaliteit van Leven in Zeist is geaccrediteerd voor de bepaling van cadmium, zink, koper en lood (testlaboratoriumnummer L027, verrichting nummer 30).

#### 3.3.4 Droge stof

Voor de bepaling wordt het monster gemengd met een oppervlakte vergrotende stof (hyflo), vervolgens gedroogd in een stoof (105°C, 3 uur) en na afkoelen in een exsiccator gewogen. Indien zeer weinig monstermateriaal voorhanden is, zoals bij de botlevers het geval is, wordt de bepaling in enkelvoud uitgevoerd (volgens overleg met de opdrachtgever, zoals vastgelegd in brief 17 januari 2008 met uw kenmerk WGML 130).

De methode is geaccrediteerd door de Raad voor Accreditatie (testlaboratoriumnummer L097, verrichting nummer 2).

#### 3.3.5 Vet

De bepaling van vrij extraheerbaar vet wordt uitgevoerd als onderdeel van de PCB analyse. Na de Soxhlet extractie wordt een deel van het extract drooggedampt en het residu gewogen.

De totaal vet bepaling geschiedt volgens een aangepaste versie van de Bligh en Dyer methode, gebaseerd op een koude chloroform-methanol extractie.

De Bligh en Dyer methode is geaccrediteerd door de Raad van Accreditatie (testlaboratoriumnummer L097, verrichting nummer 1).

### 3.2.6 PBDE's

De monsters worden opgewerkt door middel van een Soxhlet-extractie (hexane:aceton), gevolgd door het aanzuren van het extract. Vervolgens vindt een clean-up met GPC (PL-gel columns), een zwavelzuur behandeling en een fractionering met silica gel plaats. Het extract wordt geanalyseerd met GC-MS in de NCI mode voor PBDE's.

De toegepaste methode is geaccrediteerd door de Raad voor Accreditatie voor de gevraagde PBDE's (testlaboratoriumnummer L097, verrichting nummer 6).

## 3.4 Kwaliteitsborging

### IMARES

De kwaliteit van de analysemethoden van de afdeling Milieu wordt op verschillende manieren gewaarborgd. De methoden zijn uitvoerig gevalideerd. Enkele resultaten van de validatiegegevens zijn weergegeven in bijlage 16.

De juistheid van de analysemethoden wordt regelmatig getoetst door deelname aan ringonderzoeken waaronder aan het QUASIMEME-project. Resultaten van de rondes zijn weergegeven in bijlage 16.2. Daarnaast worden de resultaten van elke (serie van) meting(en) gecontroleerd door het gebruik van gecertificeerd en/of intern referentiemateriaal. De "gecertificeerde" gehalten en de waarden van de waarschuwingsgrens (tweemaal standaarddeviatie) van de gebruikte referentiematerialen zijn weergegeven in bijlage 16.1. Deze gegevens worden in kwaliteitscontrolekaarten bijgehouden conform NPR 6603.

IMARES beschikt over een ISO 9001:2008 gecertificeerd kwaliteitsmanagementsysteem (certificaatnummer: 57846-2009-AQ-NLD-RvA). Dit certificaat is geldig tot 15 december 2012. De organisatie is gecertificeerd sinds 27 februari 2001. De certificering is uitgevoerd door DNV Certification B.V. Daarnaast beschikt het chemisch laboratorium van de afdeling Milieu over een NEN-EN-ISO/IEC 17025:2005 accreditatie voor testlaboratoria met nummer L097. Deze accreditatie is geldig tot 27 maart 2013 en is voor het eerst verleend op 27 maart 1997; deze accreditatie is verleend door de Raad voor Accreditatie.

De volgende Interne Standaard Werkvoorschriften (ISWs) zijn gebruikt:

Tabel 4. Gebruikte interne standaard werkvoorschriften

Kwik	ISW 2.10.3.025 "De bepaling van kwik in voeding en milieumatrices met behulp van de SMS100 mercury analyzer"
PCB's, OCP's	ISW 2.10.3.001 "Vis en visserijproducten. Bepaling van PCB's en andere gehalogeneerde microverontreinigingen in vis"
PBDE's	ISW 2.10.3.017 "Vis, visserijproducten en sediment. Bepaling van het gehalte aan gebromeerde vlamvertragers met behulp van GC-NCI-MS en HPLC-ECI-MS"
Vetgehalte	ISW 2.10.3.002 "Vis en visserijproducten. Bepaling van het totaal vetgehalte volgens Bligh and Dyer"
Vochtgehalte	ISW 2.10.3.011 "Visserijproducten. Bepaling van het gehalte aan vocht (droogstoofmethode)"

#### *TNO Kwaliteit van Leven*

Het TNO laboratorium beschikt over een geldig ISO/IEC 17025 certificaat voor testlaboratoria met nummer L027 en is geaccrediteerd voor de bepaling van de te analyseren metalen cadmium, zink, koper en lood.

Om de kwaliteit van de analyses te waarborgen en eventuele trendbreuk met metingen van voorgaande jaren inzichtelijk te maken is door IMARES een intern referentiemateriaal (IRM) meegestuurd.

Het IRM (gevriesdroogde schol) zal bij iedere meetserie botlever monsters geanalyseerd worden.

Ten aanzien van de resultaten zal IMARES de volgende toetsingscriteria toepassen:

- De gehalten in het IRM zullen gecontroleerd worden met betrekking tot overschrijdingen van de 2s- en 3s-grenzen van de door IMARES intern gehanteerde kwaliteitscontrolekaarten voor de betreffende elementen. Wat betreft deze kwaliteitscontrolekaarten is een grote historie opgebouwd en hierop heeft jaarlijks een controle plaatsgevonden door de Raad van Accreditatie.

Indien er in een serie een overschrijding blijkt te zijn van bovengestelde eisen, zal TNO overgaan tot opnieuw analyseren van de betreffende serie monsters voor het metaal waarvoor de overschrijding heeft plaatsgevonden.

TNO Kwaliteit van Leven in Zeist hanteert het volgende werkvoorschrift:

Het gehalte aan Cd, Zn, Cu en Pb wordt bepaald met behulp van ICP-MS volgens TNO voorschrift LSP/055.

## **4. Resultaten**

De resultaten vermeld in dit rapport zijn alleen van toepassing op de geanalyseerde monsters.

De chemische analyses hebben plaatsgevonden in de periode van januari t/m maart 2011.

Het visziekteonderzoek heeft plaatsgevonden in september 2010.

De verzamelde gegevens en analyse-uitkomsten worden aangeleverd in tabelvorm en volgens opdracht tevens in spreadsheetvorm digitaal, via de e-mail. De gegevens over visziekten worden bovendien aangeleverd in een file voor opslag in ICES data systemen, de analyse-uitkomsten en bijbehorende biologische gegevens als DIF file voor opslag in DONAR.

De tabellen worden gepresenteerd op aparte, volgens onderwerp gescheiden, bijlagen (zie tabel 5).

In 15 monsters botlever, die gebruikt zijn voor de analyse van metalen door TNO Kwaliteit van Leven, kon geen vet B&D meer worden gemeten, aangezien het monstermateriaal op was. In de tabellen in de bijlagen 10.1, 10.2 en 10.3 zijn de resultaten als nb (niet bepaald) opgegeven.

Tabel 5. Bijlagen

JAMP Bot 2010 / Bijlage 1: Visserijgegevens
JAMP Bot 2010 / Bijlage 2.1: Kaarten en posities / Locatie Westerschelde: MIDDGBWMLPT
JAMP Bot 2010 / Bijlage 2.2: Kaarten en posities / Locatie Westelijke Waddenzee: WIERBASDP
JAMP Bot 2010 / Bijlage 2.3: Kaarten en posities / Locatie Eems-Dollard: PAAPGTGRDPT
JAMP Bot 2010 / Bijlage 3.1: Registratie visziektes / Totaalvangst Locatie Waddenzee: WIERBASDP / Groep 20.0-24.9 cm (alleen uitwendig onderzocht)
JAMP Bot 2010 / Bijlage 3.2: Registratie visziektes / Totaalvangst Locatie Waddenzee: WIERBASDP / Groep 25.0-29.9 cm (uit- en inwendig onderzocht)
JAMP Bot 2010 / Bijlage 3.3: Registratie visziektes / Totaalvangst Locatie Waddenzee: WIERBASDP / Groep >29.9 cm (uit- en inwendig onderzocht)
JAMP bot 2010 / Bijlage 4: Overzichtstabel visziekten
JAMP Bot 2010 / Bijlage 5.1: Biologische parameters vis PCB's, OCP's, PBDE's en spoorelementen / Locatie Westerschelde: MIDDGBWMLPT
JAMP Bot 2010 / Bijlage 5.2: Biologische parameters vis PCB's, OCP's, PBDE's en spoorelementen / Locatie Waddenzee: WIERBASDP
JAMP Bot 2010 / Bijlage 5.3: Biologische parameters vis PCB's, OCP's, PBDE's en spoorelementen / Locatie Eems-Dollard: PAAPGTGRDPT
JAMP Bot 2010 / Bijlage 6: Basismateriaal leeftijdopbouw / Locatie Westelijke Waddenzee: WIERBASDP
JAMP Bot 2010 / Bijlage 7: Lengte-leeftijd sleutels / Locatie Westelijke Waddenzee: WIERBASDP
JAMP Bot 2010 / Bijlage 8: Conditiefactoren / Locatie Westelijke Waddenzee: WIERBASDP
JAMP Bot 2010 / Bijlage 9.1: Dichtheden bot / a-select bestand bot / Volgens lengteklassen, in aantallen per hectare
JAMP Bot 2010 / Bijlage 9.2: Dichtheden bot / a-Select bestand bot / Volgens leeftijden, in aantallen per hectare
JAMP Bot 2010 / Bijlage 10.1: Metaalgehalten botlever, kwikgehalten botspierweefsel / Locatie Westerschelde: MIDDGBWMLPT
JAMP Bot 2010 / Bijlage 10.2: Metaalgehalten botlever, kwikgehalten botspierweefsel / Locatie Westelijke Waddenzee: WIERBASDP
JAMP Bot 2010 / Bijlage 10.3: Metaalgehalten botlever, kwikgehalten botspierweefsel / Locatie Eems-Dollard: PAAPGTGRDPT
JAMP Bot 2010 / Bijlage 11.1: PCB's en OCP's gehalten bot / Locatie Westerschelde: MIDDGBWMLPT
JAMP Bot 2010 / Bijlage 11.2: PCB's en OCP's gehalten bot / Locatie Westelijke Waddenzee: WIERBASDP
JAMP Bot 2010 / Bijlage 11.3: PCB's en OCP's gehalten bot / Locatie Eems-Dollard: PAAPGTGRDPT
JAMP Bot 2010 / Bijlage 12.1: PBDE gehalten bot / Locatie Westerschelde: MIDDGBWMLPT
JAMP Bot 2010 / Bijlage 12.2: PBDE gehalten bot / Locatie Westelijke Waddenzee: WIERBASDP
JAMP Bot 2010 / Bijlage 12.3: PBDE gehalten bot / Locatie Eems-Dollard: PAAPGTGRDPT
JAMP Bot 2010 / Bijlage 13: a-selecte bijvangst vis
JAMP Bot 2010 / Bijlage 14: a-selecte bijvangst geen vis
JAMP Bot 2010 / Bijlage 15: Registratie opgevist afvalmateriaal
JAMP bot 2010/bijlage 16.1: Validatiegegevens analysemethoden / Resultaten referentiematerialen
JAMP bot 2010/bijlage 16.2: Validatiegegevens analysemethoden / Resultaten ringonderzoeken in biota
JAMP bot 2010/bijlage 16.3: Validatiegegevens analysemethoden / Rapportagegrenzen en meetonzekerheid

Ten aanzien van de resultaten van IMARES kan opgemerkt worden dat ze voldoen aan de kwaliteitseisen, zoals genoemd in 3.4 kwaliteitsborging Wageningen IMARES. Er zijn geen afwijkingen van de kwaliteitscriteria, zoals gesteld in de geaccrediteerde werkvoorschriften, geconstateerd, behalve voor de bepaling van de PBDE's.

Er was namelijk onvoldoende levermateriaal aanwezig om de botlevers geheel volgens de geaccrediteerde methode voor PBDE's te analyseren. Daarom is het extract voor meting van PCB's/OCP's opgesplitst voor verdere opwerking en meting van PBDE's op GC-MS (opwerking niet geheel volgens accreditatie, maar de meting wel). De afwijking van de offerte is vastgelegd en goedgekeurd door de Waterdienst in een e-mail d.d. 24 januari 2011. De betrouwbaarheid van de resultaten blijft met deze werkwijze echter wel gewaarborgd, maar de resultaten voor de PBDE's mogen vanwege een geringe afwijking van de methode derhalve niet met Q worden gerapporteerd.

Voor het eerstvolgende project zou het in behandeling nemen van meer vissen een optie kunnen zijn om toch volgens de geaccrediteerde methode te kunnen meten.

De resultaten van de IRM's, gemeten door IMARES, zijn gecontroleerd met betrekking tot overschrijdingen van de 2s- en 3s-grenzen van de door IMARES intern gehanteerde kwaliteitscontrolekaarten voor de betreffende elementen. Dit is weergegeven in bijlage 16.1. Indien de 3s-grens wordt overschreden wordt daarop, vastgelegd in ons kwaliteitssysteem, adequaat actie ondernomen. Bijlage 16.1 toont echter dat aan de metingen, in 2010 uitgevoerd door IMARES in de IRM's, de kwalificatie goed kan worden toegekend, behalve voor de component PCB52 waaraan de kwalificatie twijfelachtig is toegekend.

De resultaten van Quasimeme ringonderzoeken zijn weergegeven in bijlage 16.2.

Indien een z-score de kwalificatie 'unsatisfactory' heeft gekregen wordt daarop, vastgelegd in ons kwaliteitssysteem, adequaat actie ondernomen. Hierop vindt jaarlijks controle plaats door de Raad voor Accreditatie.

De betekenissen van de kwalificaties, zoals door Quasimeme toegekend, zijn als volgt:

Satisfactory:	$ Z  < 2$ , resultaat voldoet
Unsatisfactory:	$ Z  > 3$ , resultaat voldoet niet (adequate actie vereist)
Questionable:	$ Z  < 3$ , resultaat is twijfelachtig (geen actie vereist)
Consistent:	er is een waarde (x) < rapportagegrens door het deelnemend lab gerapporteerd, deze waarde was in overeenstemming met de assigned value (consensus waarde), bv. < 0.03 gerapporteerd, terwijl assigned value 0.02 is
Inconsistent:	er is een waarde (x) < rapportagegrens door het deelnemend lab gerapporteerd, deze waarde was niet in overeenstemming met de assigned value (consensus waarde), bv. < 0.03 gerapporteerd, terwijl assigned value 0.06 is
Blanc:	geen z-score bepaald door Quasimeme (mogelijke oorzaken: te weinig laboratoria hebben resultaten gerapporteerd of de spreiding van de resultaten tussen de laboratoria onderling was te groot)

Bijlage 16.2 toont dat er slechts één keer de kwalificatie unsatisfactory is toegekend, nl. voor kwik in monster QTM086BT, hetgeen een vrij hoog gehalte betreft.

Ten aanzien van de toetsingscriteria op de resultaten van TNO Kwaliteit van Leven, zoals genoemd in 3.4 kwaliteitsborging TNO Kwaliteit van Leven, kan het volgende gezegd worden:

De resultaten van het IRM, gemeten door TNO Kwaliteit van Leven, zijn gecontroleerd met betrekking tot overschrijding van de 2s- en 3s-grenzen van de door IMARES intern gehanteerde kwaliteitscontrolekaarten voor cadmium, zink, koper en lood en vergeleken met de gecertificeerde waarde. Dit is weergegeven in bijlage 16.1. De gehalten in het IRM, gemeten door TNO-voeding vertonen geen overschrijdingen van de 2s-grenzen van de gecertificeerde waarden en voldoen daarmee aan het gestelde toetsingscriterium.

TNO Kwaliteit van Leven neemt niet deel aan de ringonderzoeken van Quasimeme, de kwaliteit van hun analyses wordt echter wel geborgd door deelname aan andere ringonderzoeken.

TNO Kwaliteit van Leven hanteert een maximum toelaatbare relatieve standaard deviatie (rsd) van 15 % voor metalen tussen de duplowaarden van een monster. Voor de volgende monsters werd dit criterium overschreden (zie tabel 6).

Tabel 6. Monsters waarvan het criterium voor de rsd tussen de gemeten waarden werd overschreden

monster	Cd	Cu	Pb	Zn
2011/035/LSPE03			16% (n=3)	
2011/035/LSPE05			20% (n=2)	16% (n=2)
2011/035/LSPE08	19% (n=4)			
2011/035/LSPE09	20% (n=4)		42% (n=4)	
2011/035/LSPE10	51% (n=4)	27% (n=4)	33% (n=4)	27% (n=4)
2011/034/LSPE01	43% (n=3)			
2011/034/LSPE02			55% (n=3)	
2011/034/LSPE03		21% (n=4)	38% (n=4)	
2011/034/LSPE06	18% (n=4)		21% (n=4)	
2011/034/LSPE08			21% (n=2)	
2011/034/LSPE09			18% (n=3)	
2011/034/LSPE10		22% (n=3)	28% (n=3)	
2011/036/LSPE04	17% (n=3)			
2011/036/LSPE07			22% (n=3)	

In tabel 6 is de rsd tussen de gemeten waarden weergegeven met daarachter het aantal uitgevoerde metingen in het monster. De levers zijn over het algemeen slierterig en moeilijk te homogeniseren. Bovendien kan voor het bepalen van metalen in de vette levers niet veel monstermateriaal in bewerking genomen worden. Bij inhomogeniteit van het monster zal dit de spreiding tussen de resultaten in een monster niet ten goede komen. De hoeveelheid beschikbaar monstermateriaal is echter te gering om de betreffende analyses nogmaals te laten uitvoeren. Het gemiddelde van de gemeten waarden is gerapporteerd. Bij een rsd boven de 25% (geel gemarkeerd) wordt geadviseerd het resultaat als indicatief te beschouwen.

In bijlage 16.3 zijn de rapportagegrenzen en meetonzekerheden weergegeven.

De rapportagegrenzen voor de anorganische componenten en voor de metalen zijn vaste rapportagegrenzen die zijn vastgesteld uit de historie van de blanco bepalingen.

De rapportagegrenzen voor de organische componenten worden vastgesteld aan de hand van de laagst gemeten standaard.

De rapportagegrens is afhankelijk van de hoeveelheid ingewogen monster en is dus eigenlijk voor ieder monster verschillend, de compromis rapportagegrenzen zijn in bijlage 16.3 weergegeven.

De RMS (root mean square) wordt berekend volgens NEN 7779 als basis voor de gecombineerde meetonzekerheid (standard uncertainty) uit de resultaten van verschillende ringonderzoeken (verschillende matrices) van meerdere rondes ( $n > 8$ ). De relatieve uitgebreide meetonzekerheid (expanded uncertainty) is gedefinieerd als twee maal de relatieve standard uncertainty. De relatieve standard uncertainty is weergegeven in bijlage 16.3. Hierin zijn de reproduceerbaarheid, de tussenmonster-spreiding en de methode juistheid verwerkt. Eventuele inhomogeniteit van het monster is hier niet in verwerkt, maar is bij ringonderzoekmonsters niet van toepassing.

Voor de rapportage aan OSPAR dient bij iedere meetwaarde de expanded uncertainty (95% betrouwbaarheidsinterval) berekend te worden. De expanded uncertainty is gedefinieerd als tweemaal de standaard deviatie. Voor OSPAR dient dus een absolute meetonzekerheid gerapporteerd te worden. De berekening van de absolute expanded uncertainty is gebaseerd op onderstaande formules uit de OSPAR guideline voor de bepaling van de meetonzekerheid. De relative standard uncertainty (uitgedrukt in %) wordt door IMARES als maat voor de  $v_c$  gehanteerd. In bijlage 16.3 zijn zowel de relative standard uncertainty ( $=v_c$ ) als de constant error ( $=d_c$ ) opgenomen. Beide dienen als input in de formules voor de berekening van de absolute expanded uncertainty.

Formules uit de OSPAR guideline:

$$s_c = \sqrt{d_c^2 + \left(\frac{v_c}{100}\right)^2 C^2}$$

waarin:

$S_c$  = standard deviation (eenheid = eenheid van concentratie component)

$d_c$  = "combined constant error" (eenheid = eenheid van concentratie component)

$v_c$  = variatie coëfficiënt (eenheid= percentage)

$C$  = concentratie van de component in het monster (meetwaarde)

$$U_c = 2s_c$$

waarin:

$U_c$  = (absolute) expanded uncertainty (eenheid = eenheid van concentratie component)

Voor componenten waarvoor geen deelname plaatsvindt aan ringonderzoeken is, indien mogelijk, de meetonzekerheid vastgesteld op basis van juistheidsbepaling en monsterinhomogeniteit. Voor componenten waarvoor zowel geen ringonderzoeken als geen referentiematerialen voorhanden zijn, kan de meetonzekerheid niet worden vastgesteld. Voor componenten waarvoor het aantal deelgenomen rondes aan ringonderzoeken minder bedraagt dan 8, kan nog geen meetonzekerheid worden vastgesteld volgens NEN 7779.

De componenten die met Q aangegeven zijn voldoen aan de kwaliteitskenmerken volgens ISO 19025.

## Verantwoording

Rapport C059/11A  
Projectnummer: 4305106301

Dit rapport is met grote zorgvuldigheid tot stand gekomen. De wetenschappelijke kwaliteit is intern getoetst door een collega-onderzoeker en het betreffende afdelingshoofd van IMARES.

Akkoord: Msc. Bsc. S.T. Glorius  
Projectleider



Handtekening:

Datum: 4 januari 2012

Akkoord: Drs. J.H.M. Schobben  
Afd. hoofd Milieu



Handtekening:

Datum: 4 januari 2012