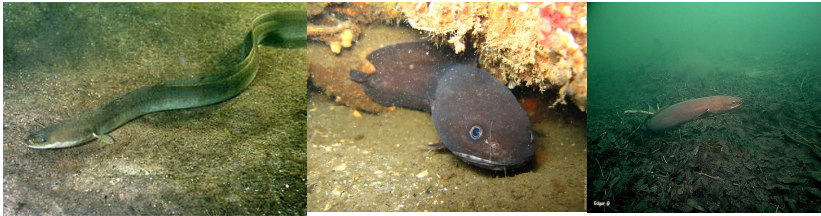


**Risico's van kwik
in het Zwarte Water;
studie naar de relatie tussen gehalten
in paling, zwevend stof en waterbodem**

Sander Glorius, Michiel Kotterman en John H.M. Schobben

Rapport C153/10



IMARES Wageningen UR

(IMARES - Institute for Marine Resources & Ecosystem Studies)

Opdrachtgever:

MOVARES Nederland BV in opdracht van Rijkswaterstaat
Daalseplein 101
3500 GW Utrecht

Publicatiedatum:

30 november 2010

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-V11.1

Inhoudsopgave

Inhoudsopgave	3
Samenvatting	5
1. Inleiding	7
2. Kennisvraag	9
3. Methoden	10
4. Dataset en monsterlocaties	11
Gebruikte datasets	11
Monsterlocaties.....	11
5. Identificatie uitschieters	16
Uitbijters kwikgehalte in paling	16
Uitbijters kwikgehalte in zwevend stof.....	19
6. Resultaten	20
Effect lengteklasse en tijd	20
Lineaire relatie tussen zwevend stof en paling kwikconcentratie	36
Gebruik percentiellijnen	39
Vertaling norm naar waterbodem	40
7. Discussie en conclusies	42
Bijlage A. Overzicht data paling en MWTl dataset.	46
Bijlage B. Ratio kwik in paling tov kwik in zwevend stof voor alle locaties.	51
Bijlage C. Standaardiseren van kwik in zwevend stof.	53

Samenvatting

Uit het Nader Onderzoek naar de saneringsurgentie van de waterbodembodem in het Zwarte Water blijkt dat de MKN-biota norm voor kwik (0,02 mg/kg versgewicht) fors wordt overschreden in paling (factor 4 tot 7). De concentraties kwik in paling blijven wel ruim binnen de consumptienorm van 1,0 mg/kg versgewicht. In het Waterbodemonderzoek Zwarte Water (Movares, 2010) is aannemelijk gemaakt dat de vervuiling in de waterbodembodem een belangrijke rol speelt in het niet halen van de MKN-biotanorm. Dat betekent dat de waterbodembodem gesaneerd zou moeten worden om de paling te laten voldoen aan de MKN-biotanorm. De vraag is echter hoe veel schoner de waterbodembodem moet worden. Gegeven de MKN-biotanorm voor paling; wat is het bijbehorende gehalte in de waterbodembodem?

Om deze vraag te beantwoorden is voor verschillende watersystemen de relatie onderzocht tussen gehalten in paling en gehalten in zwevend stof. Theoretisch gezien bestaat in watersystemen, waar de waterbodembodemkwaliteit in evenwicht is met de zwevend-stofkwaliteit, een vaste verhouding tussen gehalten in paling en gehalten in zwevend stof (en daarmee in waterbodembodem en in voedsel). In watersystemen waar deze ratio hoger is, verklaart de zwevend-stofkwaliteit alleen niet de palingkwaliteit, maar verloopt de blootstelling voor een deel via de waterbodembodem, al dan niet indirect via het voedselweb. Hoe hoger de ratio hoe groter de bijdrage van de waterbodembodemkwaliteit aan de gehalten in de paling. Hierbij wordt er vanuit gegaan dat de voedselweb situatie voor de onderzochte locatie hetzelfde zijn. Ook wordt aangenomen dat, door gehalten kwik in zwevende stof te standaardiseren, de verdeling coëfficiënt tussen kwik in zwevend stof en kwik in water (K_d) voor alle locaties hetzelfde is.

In de RWS- database zijn gehalten in zwevend stof beschikbaar van 1988 tot en met 2009. Deze dataset is afkomstig van het MWTL-programma van Rijkswaterstaat. De andere dataset is van IMARES en bestaat uit kwikmetingen in paling op 10 locaties over dezelfde periode. Met behulp van deze twee datasets is per watersysteem een lineaire relatie tussen kwik in paling en kwik in zwevend stof per watersysteem bepaald en beschreven m.b.v. richtingscoëfficiënten. De resultaten laten in stromende watersystemen als Rijn en Maas een relatief lage ratio paling:zwevend stof zien, dit suggereert dat de waterbodembodem geen grotere bijdrage levert aan de bio-accumulatie-niveaus in de paling dan de waterfase (incl zwevend stof). In andere systemen als bv. het Benedenrivierengebied is de ratio hoger, wat aangeeft dat de blootstelling voor een groter deel via de waterbodembodem en het waterbodembodem gebonden voedselweb loopt.

Het blijkt dat grote paling een hoger kwikgehalte heeft. Dit is conform de theorie; kwik hoopt op in de voedselketen en grote paling staat – vanwege een ander voedselpatroon – hoger in de voedselketen dan kleinere paling. De relatie tussen kwik in paling en kwik in zwevend stof is dan ook lengte specifiek.

De gevonden relatie in de watersystemen waar de zwevend-stofkwaliteit in evenwicht is met de waterbodembodemkwaliteit is vervolgens omgerekend naar een gehalte kwik in de waterbodembodem door te corrigeren voor het lutum en organisch stofgehalte. Dit zijn namelijk factoren die de binding van kwik aan zwevend stof en sediment bepalen. Hieruit volgt dat de MKN-biotanorm in paling groter dan 40 cm (0,02 mg/kg versgewicht) overeenkomt met 0,11 mg/kg ds in sediment. Kleinere paling zal voldoen aan de Hg biotanorm bij een gehalte van 0,14 mg/kg ds. Dit is een zeer lage waarde, zelfs net iets lager dan de achtergrondwaarde van 0,15 mg/kg ds. Daaruit blijkt dat de kwiknorm voor biota zeer hoge eisen stelt aan de kwaliteit van de leefomgeving van de paling. Bovendien geldt dat alle paling in Nederland de biotanorm overschrijdt.

Met dezelfde relatie is ook de visconsumptienorm omgerekend naar een gehalte in de waterbodembodem. Deze ligt veel hoger en correspondeert met een kwikgehalte in het sediment van 5,5 mg/kg ds.

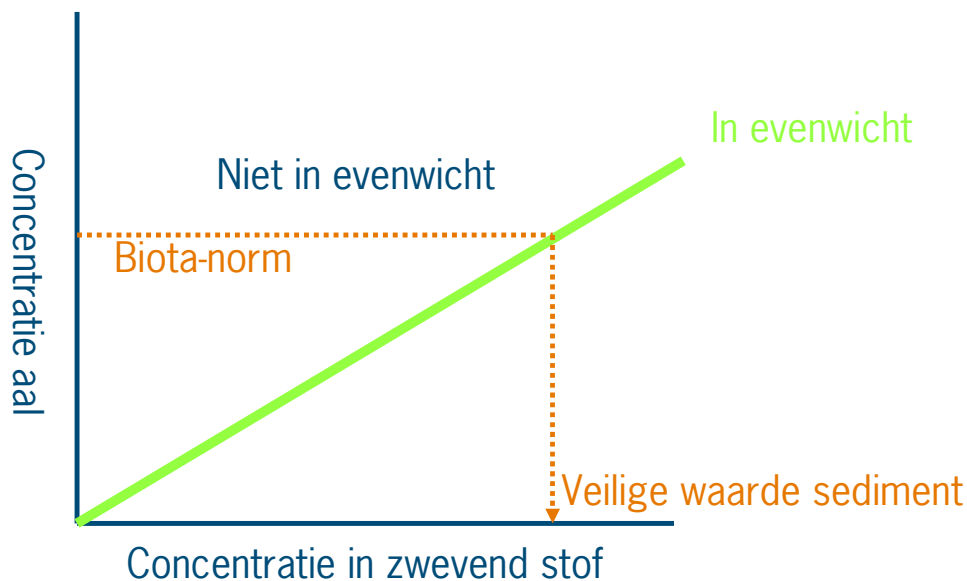
1. Inleiding

Het watersysteem het Zwarte Water is onderhevig aan een nader onderzoek om te bepalen of de kwaliteit van de waterbodem mogelijk een rol speelt bij het al dan niet behalen van de gewenste waterkwaliteit en doelstellingen binnen het onderzoeksgebied. De kwaliteit en doelstellingen zijn gekoppeld aan KRW (Kaderrichtlijn Water) en een aantal lokale gebruiksfuncties. Rijkswaterstaat IJsselmeergebied heeft het nader onderzoek uitbesteed aan MOVARES.

Voor dit onderzoek zijn verschillende werkzaamheden uitgevoerd. Er is een literatuurstudie verricht naar het gedrag van kwik en chroom, er zijn sedimentboringen uitgevoerd en er zijn vissen en mosselen bemonsterd in het onderzoeksgebied welke geanalyseerd zijn op verschillende contaminanten.

Uit deze onderzoeken is gebleken dat de MKN-biota norm voor kwik fors overschreden wordt voor paling (factor 4 tot 7). In het Waterbodemonderzoek Zwarte Water (2010) is aannemelijk gemaakt dat de vervuiling in de waterbodem hier een belangrijke rol in speelt, omdat metingen in het pelagiaal (water, zwevend stof) en driehoeksmosselen, die zich in de waterkolom bevinden, onder de milieunormen liggen (Dijkers, 2010). Om de concentratie kwik in de paling onder de gewenste norm te krijgen moet de waterbodem daarom schoner worden, de vraag is echter hoeveel schoner?

Als een watersysteem in evenwicht is (zwevend stof t.o.v. de waterbodem), zal er een lineaire relatie zijn tussen de concentratie kwik in paling en in zwevend stof, zie figuur 1. Indien de concentratie kwik in zwevend stof afwijkt van de bijbehorende waterbodem, heeft de paling een afwijkende concentratie dan verwacht zou mogen worden op basis van de kwikconcentratie in zwevend stof. Als de relatie bekend is (groene lijn) kan vanuit de biota-norm een veilige concentratie in zwevend stof worden afgelezen. Vervolgens kan dit omgerekend worden naar de waterbodem. De factor voor de omrekening van zwevend stof naar bodem is afhankelijk van de samenstelling van het zwevend stof en de waterbodem. Het gaat dan vooral om het lutum- en organisch stof gehalte. Van der Guchte e.a. (2000) geven hier een methode voor. Voor de interpretatie van de gegevens is locatiekennis een voordeel; veranderingen in de tijd en lokale omstandigheden bepalen de ligging van de meetpunten in de grafiek.



Figuur 1: Theoretische relatie tussen het kwik gehalte in aal en in bodem. De groene lijn geeft de situatie aan waarin het zwevend stof gelijk is (samenstelling en gehalte kwik) aan het sediment.

Het systeem kan ook niet in evenwicht zijn, dit is bijvoorbeeld het geval wanneer de concentratie kwik in zwevend stof afgenomen is (door succesvolle reductiemaatregelen) en er nog geen evenwicht ingesteld is tussen de waterbodem en zwevend stof. De (historisch vervuilde) waterbodem zal in dat geval voor een groter deel de blootstelling van paling bepalen en de ophoping van kwik in paling is hoger dan kan worden verwacht op grond van het kwikgehalte in zwevend stof. Wanneer van deze situatie sprake is zal het datapunt boven de groene lijn komen te liggen. De kwikconcentratie in paling volgt theoretisch gezien namelijk de kwikconcentratie in zwevend stof, met een (onbekende) reactietijd. De relatie tussen kwik in zwevend stof en kwik in paling wordt verklaard doordat paling – naast kwik uit bodemdieren – ook kwik opneemt uit het bovenstaande water en de daarin levende voedselsoorten. In het rapport 'Aal in het Benedenriviereengebied - 1. Feiten: Achtergrondinformatie, trends, relaties en risico's van dioxineachtige stoffen, PCB's en kwik in aal en zijn leefomgeving' is eveneens opgemerkt dat er een relatie zou kunnen bestaan tussen kwik in zwevend stof en kwik in paling (van den Heuvel-Greve e.a., 2009).

Als eerste stap om een veilige bodemconcentratie voor kwik te kunnen bepalen dient de relatie tussen kwik in paling en kwik in zwevend stof bekend te zijn. Deze relatie is op dit moment onbekend. Rijkswaterstaat heeft via Movares aan IMARES gevraagd deze relatie te kwantificeren. Dit rapport beschrijft de werkwijze en het resultaat van deze studie.

2. Kennisvraag

De relatie tussen kwikgehalte in zwevend stof en kwikgehalte in paling is niet bekend. Als eerste stap in het vaststellen van een veilige kwikconcentratie in de waterbodem is het van essentieel belang om deze relatie te kennen.

Deze studie tracht antwoord te geven op de volgende onderzoeksvragen:

- Is er een lineaire relatie te leggen tussen het kwikgehalten in zwevend stof en in paling?
- Hoe kan deze relatie het beste beschreven worden zodat normen voor concentraties in paling omgerekend kunnen worden naar veilige concentraties in de waterbodem?

3. Methoden

De relatie tussen kwik in zwevend stof en kwik in paling kan worden onderzocht met grootschalige experimenten, een uitgebreide monstercampagne of met bestaande data. De benodigde experimenten en/of monstercampagnes zijn duur. Een uitwerking van bestaande data is het meest efficiënte middel om tot een antwoord te komen. Voor deze laatste methode is daarom gekozen.

Data uit twee verschillende databases zijn gebruikt voor het onderzoek, een paling dataset en een zwevend stof dataset, zie ook hoofdstuk 4. De paling dataset wordt beheerd door IMARES, de zwevend stof dataset wordt door Rijkswaterstaat beheerd.

Voor het bepalen van de relatie moeten datapunten zowel in ruimte als in tijd overlappen. Zwevend stof metingen zijn alleen van de rijkswateren bekend, in de palinglocaties komen ook lokale wateren voor. De monsterlocaties van beide programma's komen bovendien niet exact overeen. Een juiste correlatie valt alleen te maken indien de metingen in paling én de meting in zwevend stof in hetzelfde jaar en op een nabije locatie zijn uitgevoerd. Als eerste is daarom bekeken welke locaties het beste met elkaar gekoppeld konden worden. Hierbij is de afstand (hemelsbreed) tussen beide locaties van belang evenals de aanwezigheid van dammen en sluizen (waarbij het debiet laag is). Bovendien heeft het alleen zin locaties in dezelfde waterloop met elkaar te koppelen.

Om de relatie betrouwbaar vast te kunnen stellen is het van belang om zowel vervuilde als schone locaties op te nemen in de analyse en is het belangrijk om data van lange tijdreeksen te gebruiken. De relatie kwik in zwevende stof en kwik in paling is alleen waardevol voor het bepalen van de waterbodembodem kwaliteit als het watersystemen (waterbodembodem en zwevend stof) met elkaar in evenwicht zijn. Wanneer dit niet het opgaat; het zwevend stof is minder met kwik vervuild dan de waterbodembodem, wordt de invloed van het zwevend stof hoger ingeschat dan werkelijk het geval is.

Uit de locaties die gekoppeld konden worden is een selectie gemaakt van locaties waarvan voldoende gegevens bekend zijn. Aanwezigheid van minimaal 5 jaar aan data voor alle lengteklasse is hiervoor als criterium gebruikt.

De concentratie kwik in paling is eenmaal per jaar bepaald terwijl het aantal kwikmetingen in zwevend stof varieert van 4 tot 52 keer. De kwikconcentratie in zwevend stof is daarom per jaar gemiddeld. Na het verwijderen van uitschieters (van de jaargemiddelde concentraties) is de correlatie onderzocht. Hiervoor is gebruik gemaakt van het softwarepakket 'PASW Statistics 17.0'. Dit pakket is tevens gebruikt voor het opstellen van de grafieken.

4. Dataset en monsterlocaties

Gebruikte datasets

Paling dataset

IMARES meet sinds 1977 kwik in palingen van verschillende lengteklassen (<30 cm, 30 – 40 cm en >40 cm). Dat gebeurt jaarlijks één maal op 15 tot 30 locaties. Vanaf 2007 is het een gezamenlijk monitoringprogramma van IMARES en RIKILT. Kwikgehalten in paling vanaf 2000 t/m 2009 zijn verkregen uit de LIMS database (zoals beheerd door IMARES en RIKILT). Voor gegevens van voor 2000 is gebruik gemaakt van data uit (oude) rapporten en projectgegevens.

Zwevend stof wordt vanaf 1988 gemeten. Daarom zijn alleen de palingdata vanaf 1988 van belang. In de periode 1988 t/m 2008 is kwik 1368 keer gemeten, in totaal op 98 locaties. Van 16 locaties zijn kwikgegevens van 15 of meer jaar bekend. De locatie 'Rijn (Lobith)' is het meest frequent gemeten (28 jaar). Naast de locaties uit de grote rivieren zijn ook een aantal schone locaties frequent bemonsterd. De periode 1996 tot en met 2005 is het meest intensief bemonsterd. In die periode zijn tussen de 25 tot 30 locaties per jaar bemonsterd en geanalyseerd op kwik. Alle gemeten concentraties zijn hoger dan de detectiegrens.

Het kwikgehalte in paling wordt uitgedrukt in milligrammen kwik per kilogram versgewicht (mg/kg FW). In tabel 1 van bijlage A wordt een overzicht gegeven van de aanwezige kwikdata in de paling dataset.

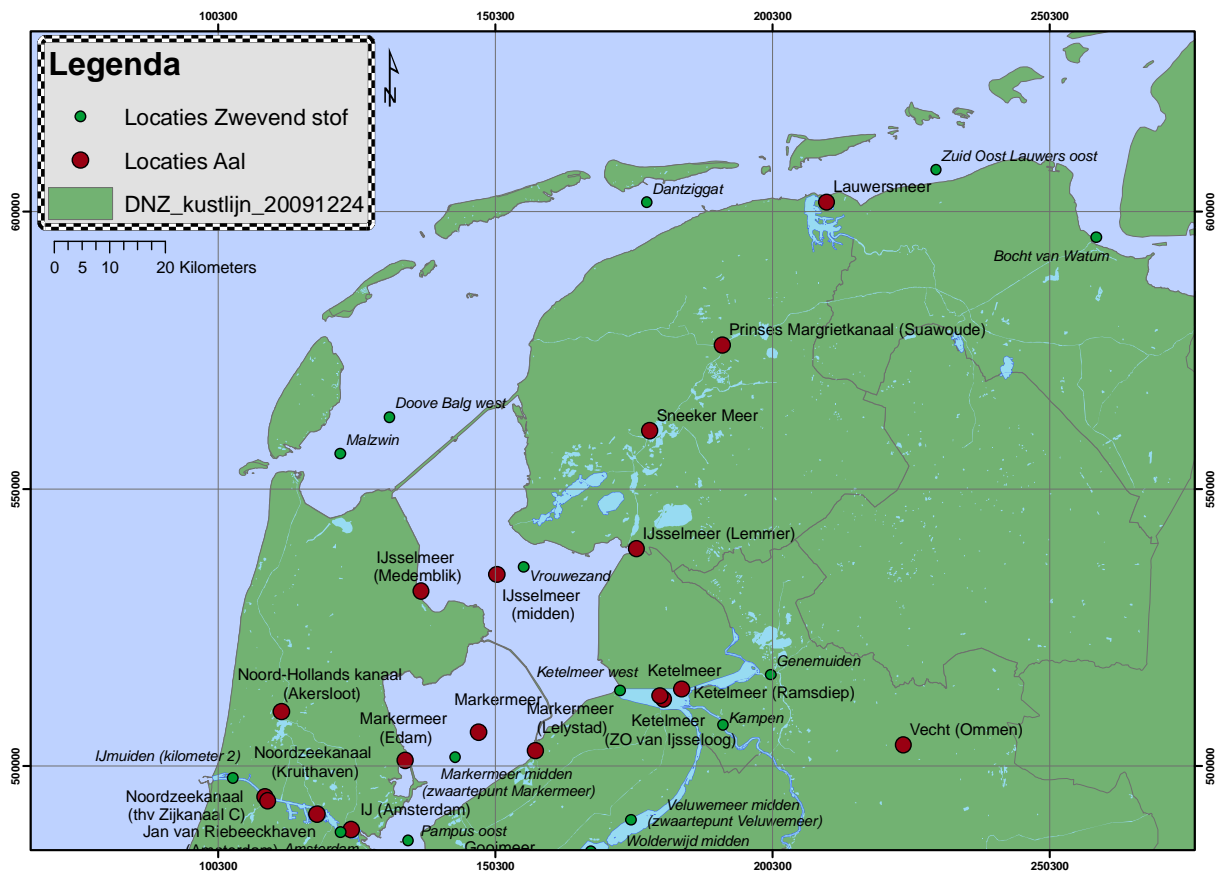
Zwevend stof dataset

Data van kwikgehalten in zwevend stof zijn verkregen uit het programma Monitoring Waterstaatkundige Toestand des Lands (MWTL) uitgevoerd door Rijkswaterstaat. De analyse van kwik in het MWTL-programma is gestart in 1988 en loopt nog steeds. In de periode 1988 t/m 2009 zijn 6495 kwikmetingen in zwevend stof uitgevoerd verspreid over 49 locaties (voor het zoete en zoute water). Hiervan zijn slechts 27 metingen lager dan de detectielimiet. Voor deze waarden is met de detectiegrens gerekend. Eijsden is verreweg het meest frequent gemeten; 888 keer. In totaal zijn er 26 locaties waar meer dan 100 keer kwik in het zwevend stof is bepaald. Per jaar wordt er tussen de 4 en 52 keer per jaar bemonsterd (hangt van de locatie af). Van 36 locaties is een tijdreeks van 10 of meer jaar beschikbaar.

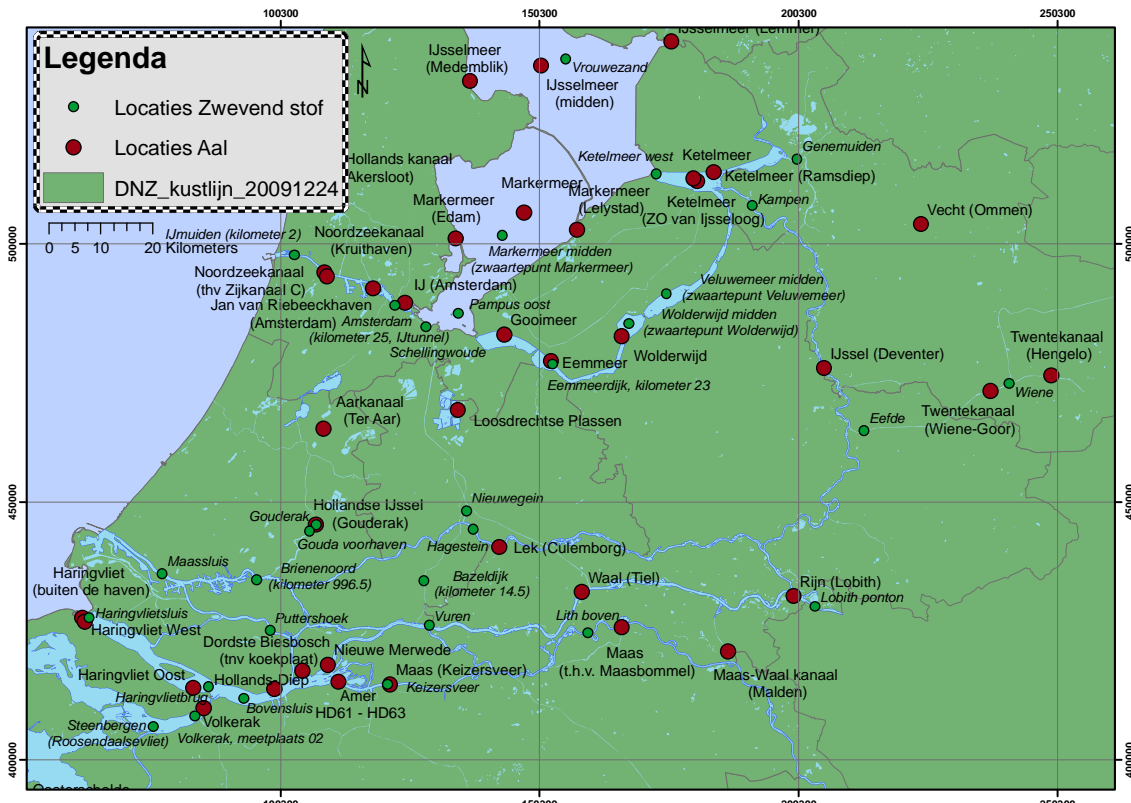
Het kwikgehalte in zwevend stof wordt uitgedrukt in milligrammen kwik per kilogram drooggewicht (mg/kg DW). In tabel 2 van bijlage A wordt een overzicht gegeven van de aanwezige kwikdata in de MWTL dataset.

Monsterlocaties

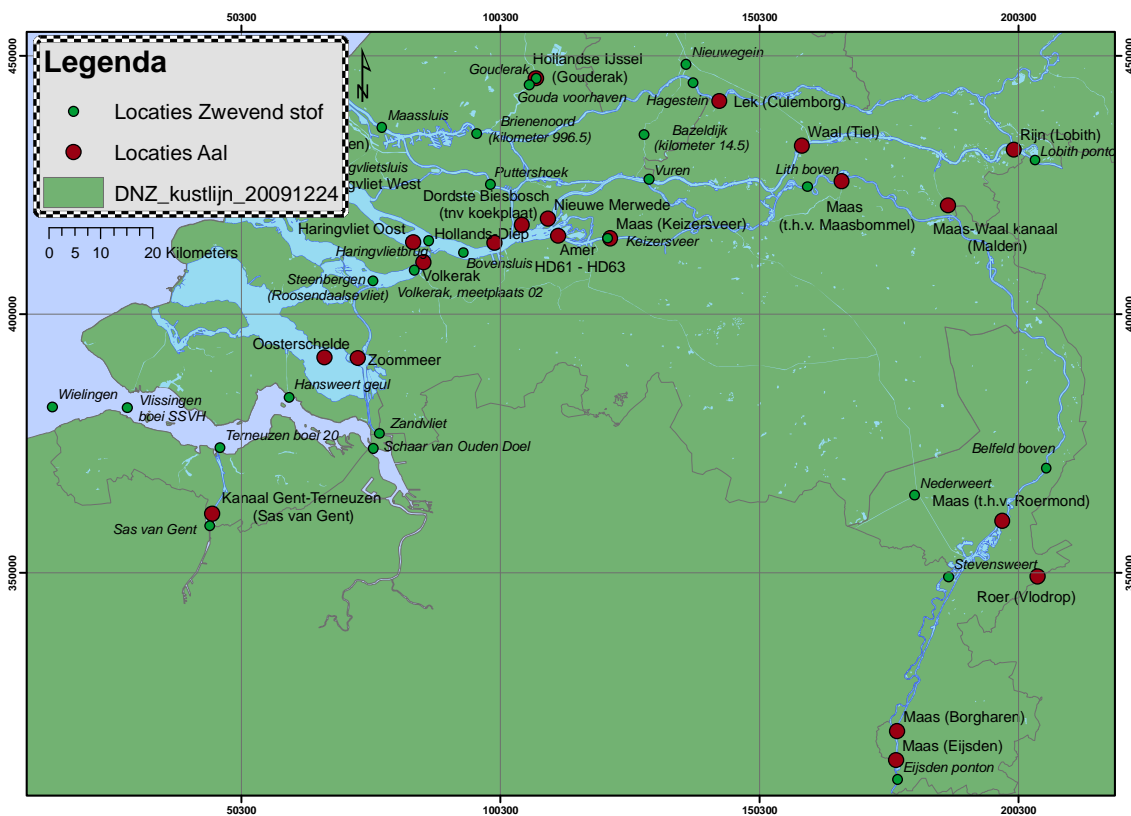
Om de monsterlocaties met elkaar te koppelen zijn alle zwevend stof- en paling monsterlocaties geplot op een kaart, zie figuren 2 t/m 4. Met behulp van GPS coördinaten kan tevens de afstand (hemelsbreed) tussen beide locaties berekend worden, zie tabel 1. Hierbij zijn alleen locaties met elkaar gekoppeld die in hetzelfde watersysteem liggen. De monsterlocatie voor paling kan zich zowel boven- als benedenstrooms van de zwevend stof locatie bevinden. Tevens is er rekening gehouden met de aanwezigheid van sluizen die watersystemen van elkaar scheiden (omdat dan vaak meerdere watersystemen op elkaar uitkomen of het debiet dat door de sluis gaat relatief klein is).



Figuur 2: Monsterlocaties voor paling (rode stippen) en zwevend stof (groene stippen), Noord Nederland.



Figuur 3: Monsterlocaties voor paling (rode stippen) en zwevend stof (groene stippen), Midden Nederland.



Figuur 4: Monsterlocaties voor paling (rode stippen) en zwevend stof (groene stippen), Zuid Nederland.

Tabel 1: Koppeling paling met zwevend stof locaties en onderlinge afstand.

#	Monsterlocatie paling	Monsterlocatie ZS	Afstand (m)*
1	Amer HD61 – HD63	Keizersveer	<10.000
2	Eemmeer	Eemmeerdijk, kilometer 23	<1000
3	Gooimeer	Eemmeerdijk, kilometer 23	<12.000
4	Haringvliet Oost	Haringvlietbrug	<4000
5	Haringvliet West	Haringvlietsluis	<2000
6	Hollands-Diep	Bovensluis	<7000
7	Hollandse IJssel (Gouderak)	Gouda voorhaven	<1000
8	IJ (Amsterdam)	Amsterdam (kilometer 25, IJtunnel)	<6000
9	IJssel (Deventer)	Kampen	<10.000
10	IJsselmeer (Lemmer)	Vrouwezand	<21.000
11	IJsselmeer (Medemblik)	Vrouwezand	<19.000
12	IJsselmeer (midden)	Vrouwezand	<6000
13	Jan van Riebeeckhaven (Amsterdam)	IJmuiden (kilometer 2)	<14.000
14	Ketelmeer	Genemuiden	<21.000
15	Ketelmeer (Rampsdiep)	Genemuiden	<16.000
16	Ketelmeer (Z.O. van IJsseloog)	Ketelmeer west	<12.000
17	Lek (Culemborg)	Hagestein	<7000
18	Maas (Borgharen)	Eijsden ponton	<10.000
19	Maas (Eijsden)	Eijsden ponton	<4000
20	Maas (Keizersveer)	Keizersveer	<1000
21	Maas (t.h.v. Roermond)	Belfeld boven	<14.000
22	Markermeer	Markermeer midden (zwaartepunt Markermeer)	<7000
23	Markermeer (Edam)	Markermeer midden (zwaartepunt Markermeer)	<9000
24	Markermeer (Lelystad)	Markermeer midden (zwaartepunt Markermeer)	<15.000
25	Nieuwe Merwede	Bovensluis	<18.000
26	Noordzeekanaal (Kruithaven)	IJmuiden (kilometer 2)	<7000
27	Noordzeekanaal (thv Zijkanaal C)	IJmuiden (kilometer 2)	<8000
28	Rijn (Lobith)	Lobith ponton	<5000
29	Twentekanaal (Hengelo)	Wiene	<9000
30	Twentekanaal (Wiene-Goor)	Wiene	<4000
31	Volkerak	Volkerak, meetplaats 02	<3000
32	Waal (Tiel)	Vuren	<31.000
33	Wolderwijd	Wolderwijd midden (zwaartepunt Wolderwijd)	<3000
34	Zoommeer	Steenbergen (Roosendaalsevliet)	<16.000

*Hemelsbreed, afgerond op 1000 m.

Uit tabel 1 kan opgemaakt worden dat van de 98 palinglocaties 34 locaties gekoppeld konden worden aan een zwevend stof locatie rekening houdend met de criteria beschreven in hoofdstuk 3. Sommige

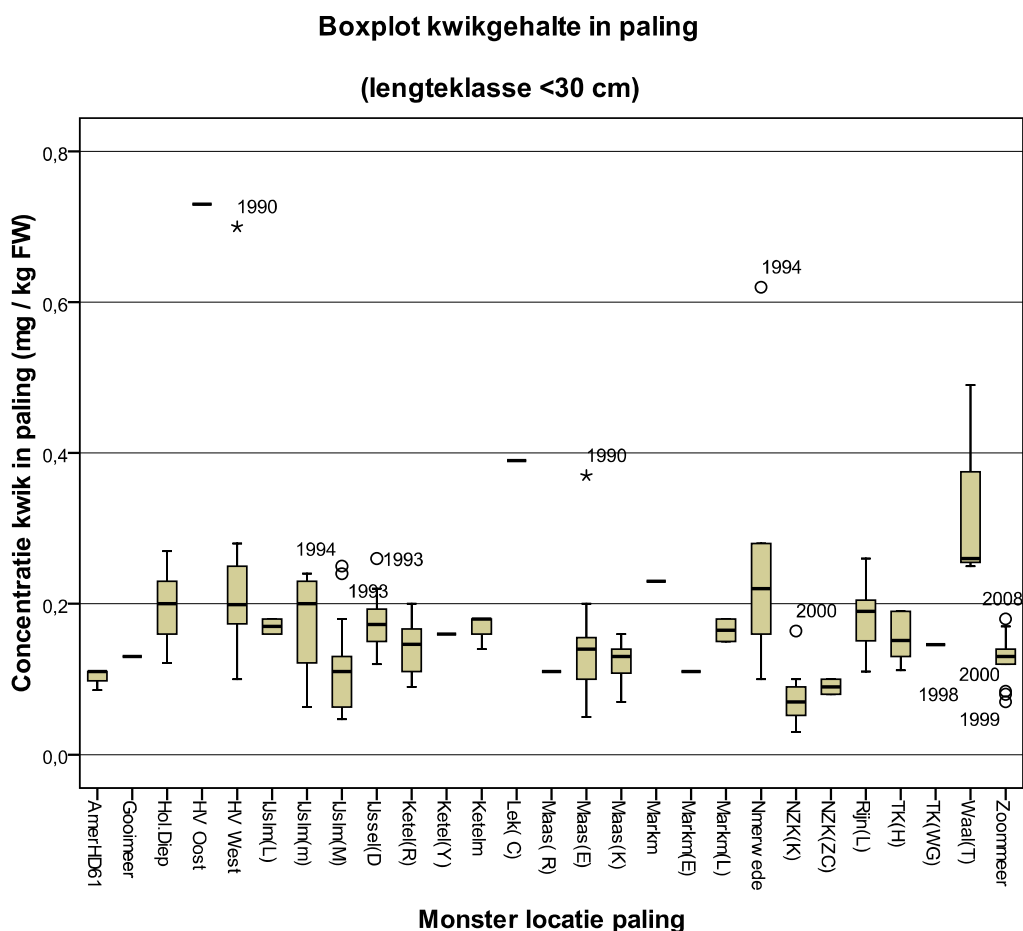
palinglocaties zijn aan dezelfde zwevend stof locatie gekoppeld. Dit resulteert in 706 metingen verdeeld over drie lengteklassen die voor de statistische analyse gebruikt kunnen worden.

5. Identificatie uitschieters

Een boxplot is gebruikt om uitschieters naar zowel boven als beneden te identificeren. Wanneer 3 keer de interkwartielafstand (IKA) overschreden wordt is de betreffende (jaargemiddelde) waarde als uitbijter beschouwd en voor verdere analyse buiten beschouwing gelaten. De interkwartielafstand (IKA) is de lengte van de box tussen de mediaan (waarde van de middelste waarneming) en de waarde waarbinnen 25 (onderste IKA) of 75% (bovenste IKA) van de metingen valt.

Uitbijters kwikgehalte in paling

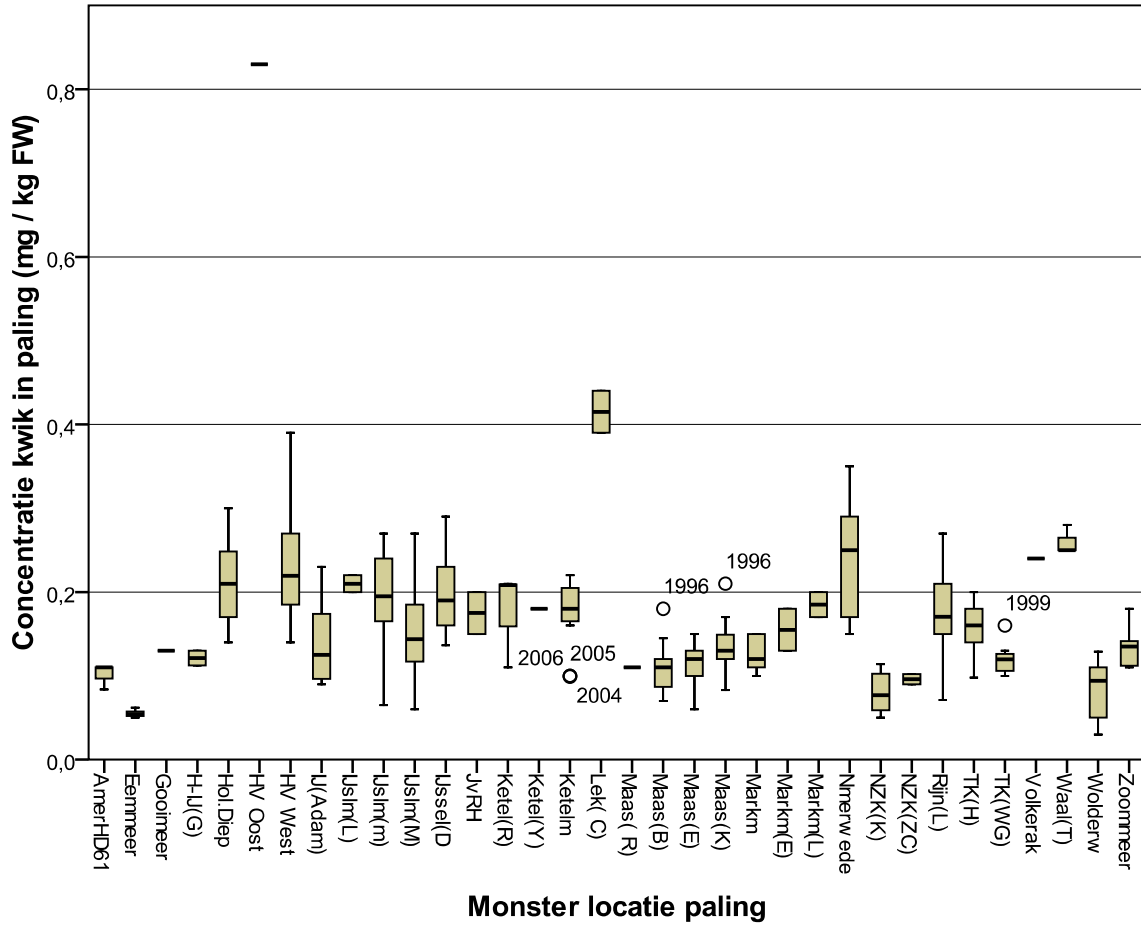
Voor alle locaties is per lengteklasse een boxplot opgesteld. Waarden die tussen de 1,5 en 3,0 keer de IKA zitten worden aangeduid met een bolletje. Datapunten die de waarde van 3 keer de IKA overschrijden worden aangeduid met een sterretje. In de palingdatabase zijn bovendien datapunten geïdentificeerd met een kwikconcentratie van 0,0 mg/kg FW wat in feite betekent dat de betreffende analyse niet uitgevoerd is. Deze datapunten zijn verwijderd voor het opstellen van de boxplot. Dit betreft slechts 12 datapunten. Er zijn geen datapunten gevonden die onder de detectiegrens vallen.



Figuur 5: Boxplot kwikgehalte in paling ter identificatie uitschieters, lengteklasse <30 cm. Getallen bij de uitschieters betreft het jaar.

Boxplot kwikgehalte in paling

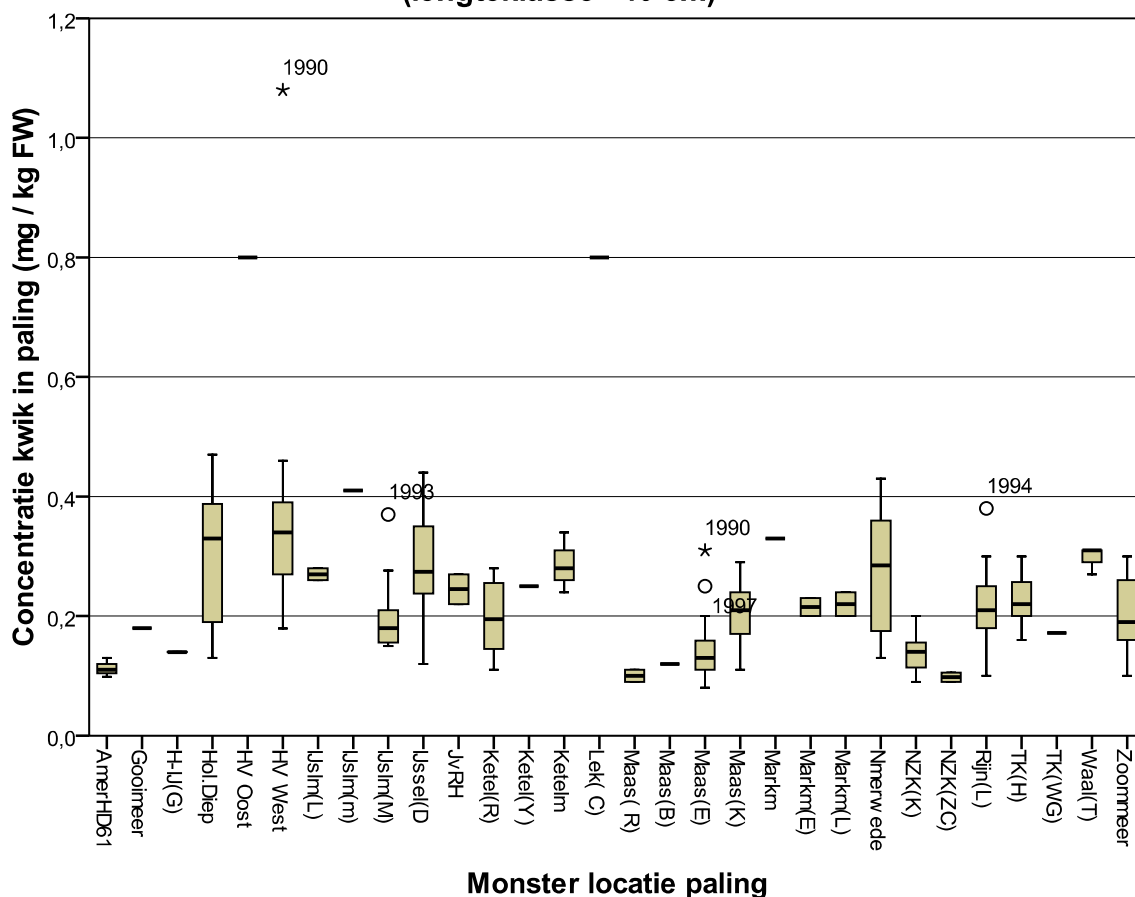
(lengteklasse 30 - 40 cm)



Figuur 6: Boxplot kwikgehalte in paling ter identificatie uitschieters, lengteklasse 30 - 40 cm. Getallen bij de uitschieters betreft het jaar.

Boxplot kwikgehalte in paling

(lengteklasse >40 cm)



Figuur 7: Boxplot kwikgehalte in paling ter identificatie uitschieters, lengteklasse >40 cm. Getallen bij de uitschieters betreft het jaar.

In tabel 2 worden de datapunten aangegeven die als uitschieters geïdentificeerd zijn. Deze zijn verwijderd voor verdere analyse. Haringvliet Oost datapunten worden niet als uitschieter geïdentificeerd in de boxplot. Toch zijn deze datapunten verwijderd omdat deze, in vergelijking tot de andere metingen, zeer hoge waarden laten zien en tevens gebaseerd zijn op slechts één meting per jaar per lengteklasse.

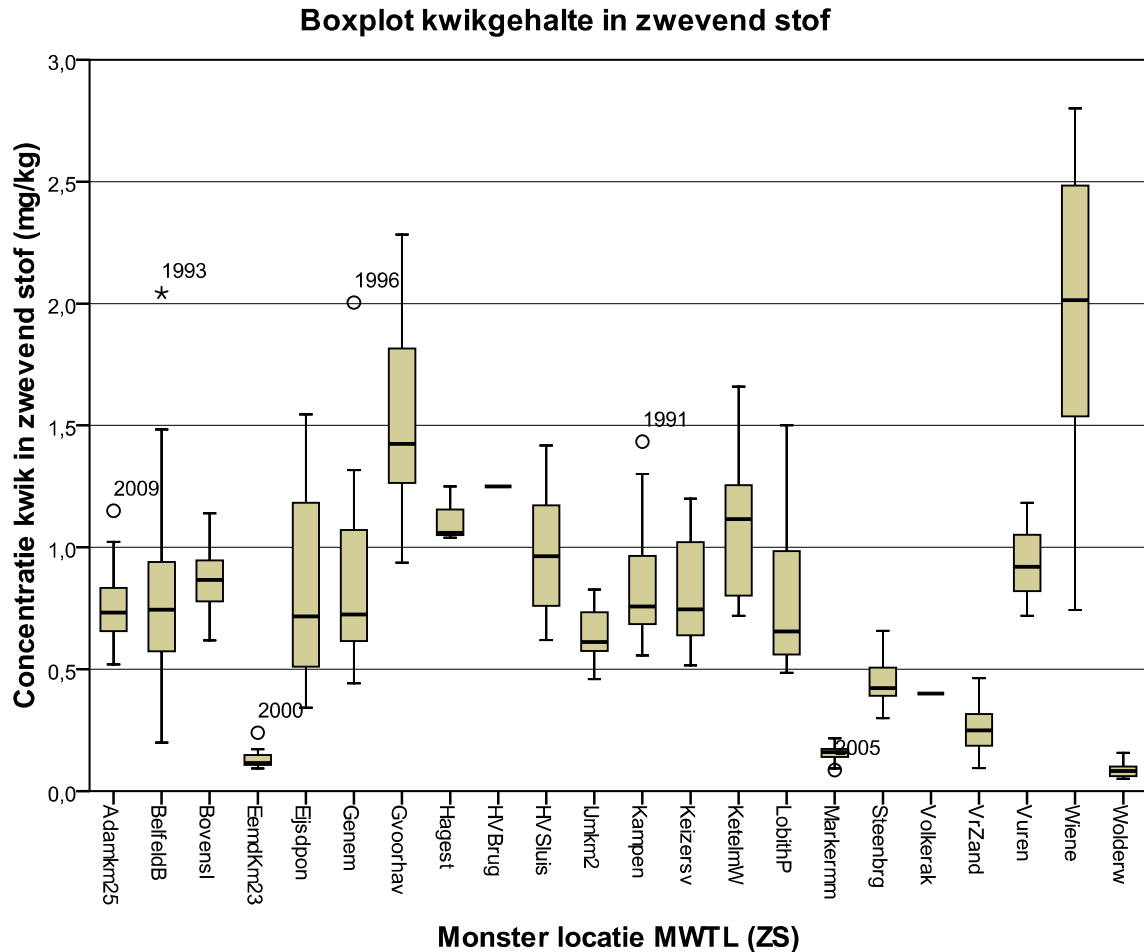
Tabel 2: Geïdentificeerde uitschieters paling datapunten.

Locatie	<30 cm	30 – 40 cm	> 40 cm
Haringvliet West	1990		1990
Maas (Eijsden)	1990		1990
Haringvliet Oost	1992	1992	1992
Nieuwe Merwede	1994*		

*hoewel deze waarde niet de 3X IKA overschrijft is deze waarde toch verwijderd omdat deze niet in het beeld van de overige waarden past.

Uitbijters kwikgehalte in zwevend stof

Ook voor het bepalen van uitschieters in de zwevend stof dataset is gebruik gemaakt van een boxplot.



Figuur 8: Boxplot kwikgehalte(jaargemiddeld) in zwevend stof ter identificatie uitschieters. Getallen bij de uitschieters betreft het jaar.

Er is één datapunt dat de waarde van 3 keer de interkwartiel afstand overschrijdt. Het betreft locatie *Belfeld-boven* in het jaar 1993. Deze waarde is verwijderd voor verdere analyse.

6. Resultaten

De opgeschoonde dataset is gebruikt om de relatie tussen kwik in zwevend stof en kwik in paling te onderzoeken. Als eerste is onderzocht of lengteklasse en tijd bepalend zijn voor de relatie tussen zwevend stof en paling.

Effect lengteklasse en tijd

Om het mogelijke effect van lengteklasse en tijd te onderzoeken is de verhouding tussen het gehalte kwik in paling en in zwevend stof geplot over de tijd voor verschillende locaties en de drie lengteklassen voor paling. Voor deze analyse zijn alleen die locaties gebruikt waarvoor voldoende data aanwezig waren. Als criterium hiervoor is gesteld dat alleen die locaties worden opgenomen waarvoor voor alle drie de lengteklassen tenminste 5 jaar data aanwezig waren. 10 paling locaties voldeden aan dit criterium. In een later stadium zijn nog 2 locaties toegevoegd waar een lage kwikconcentratie werd aangetroffen ondanks dat deze locaties niet aan bovenstaand criterium voldeden. Dit is gedaan om een betere beeld te krijgen in de lagere concentratie range. Het betreft palinglocatie 'Eemmeer' en 'IJsselmeer (midden)' In tabel 3 worden de locaties weergegeven.

Aangezien paling in het bemonsteringsprogramma van IMARES over het algemeen in juni wordt gevangen is het gemiddelde gehalte van zwevend stof van de 12 voorgaande maanden gemiddeld. Dat loopt dus van juli vorig jaar tot en met juni van het jaar waarin de paling is gevangen.

Tabel 3: Monsterlocaties en aantal metingen per lengteklasse.

#	Locatie	Lengteklasse <30 cm	Lengteklasse 30-40 cm	Lengteklasse >40 cm	Afstand meetlocaties*
1	Maas (Keizersveer)	14	15	14	<1000
2	Eemmeer	0	8	0	<1000
3	Haringvliet West	19	20	18	<2000
4	Maas (Eijsden)	19	21	21	<4000
5	Rijn (Lobith)	20	22	21	<5000
6	IJsselmeer (midden)	4	8	1	<6000
7	Hollands-Diep	15	16	15	<7000
8	Twentekanaal (Hengelo)	6	13	10	<9000
9	IJssel (Deventer)	18	19	19	<10000
10	Zoommeer	14	8	14	<16000
11	Nieuwe Merwede	13	12	12	<18000
12	IJsselmeer (Medemblik)	13	20	11	<19000

*Afstand tussen paling- en zwevend stof locatie; tabel gerangschikt in toenemende onderlinge afstand.

Voordat de verhouding tussen kwik in paling en zwevend stof is bepaald, zijn de kwikgehalten in zwevend stof gestandaardiseerd naar lutum- en organisch stofgehalte. Dit is gebeurd volgens de methode van van de Guchte e.a. (2000). Voor een uitgebreide beschouwing van het standaardiseren wordt verwezen naar bijlage C.

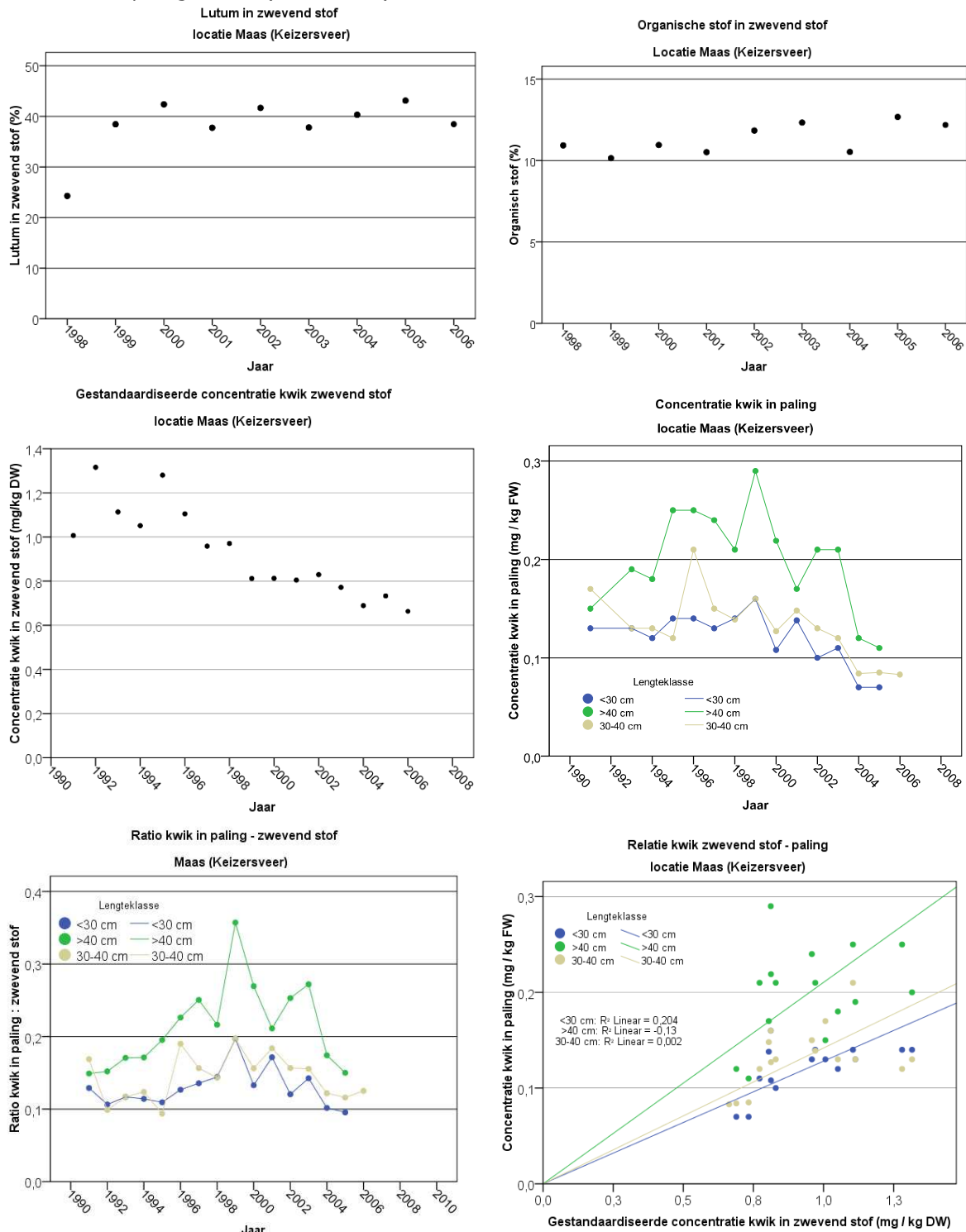
Om effecten op en de relatie van kwik in zwevend stof en in paling te onderzoeken zijn per locatie 6 grafieken opgesteld.

- Grafiek 1: Percentage lutum in zwevend stof (vanaf 1998; daarvoor is lutum met een andere meettechniek bepaald, hetgeen tot een grote trendbreuk heeft geleid)
- Grafiek 2: Percentage organische stof
- Grafiek 3: Concentratie kwik in zwevend stof.

- Grafiek 4: Concentratie kwik in paling per lengteklasse
Grafiek 5: Ratio kwik in paling t.o.v. kwik in zwevend stof, per lengteklasse.
Grafiek 6: Correlatie kwik in zwevend stof en in paling, per lengteklasse.

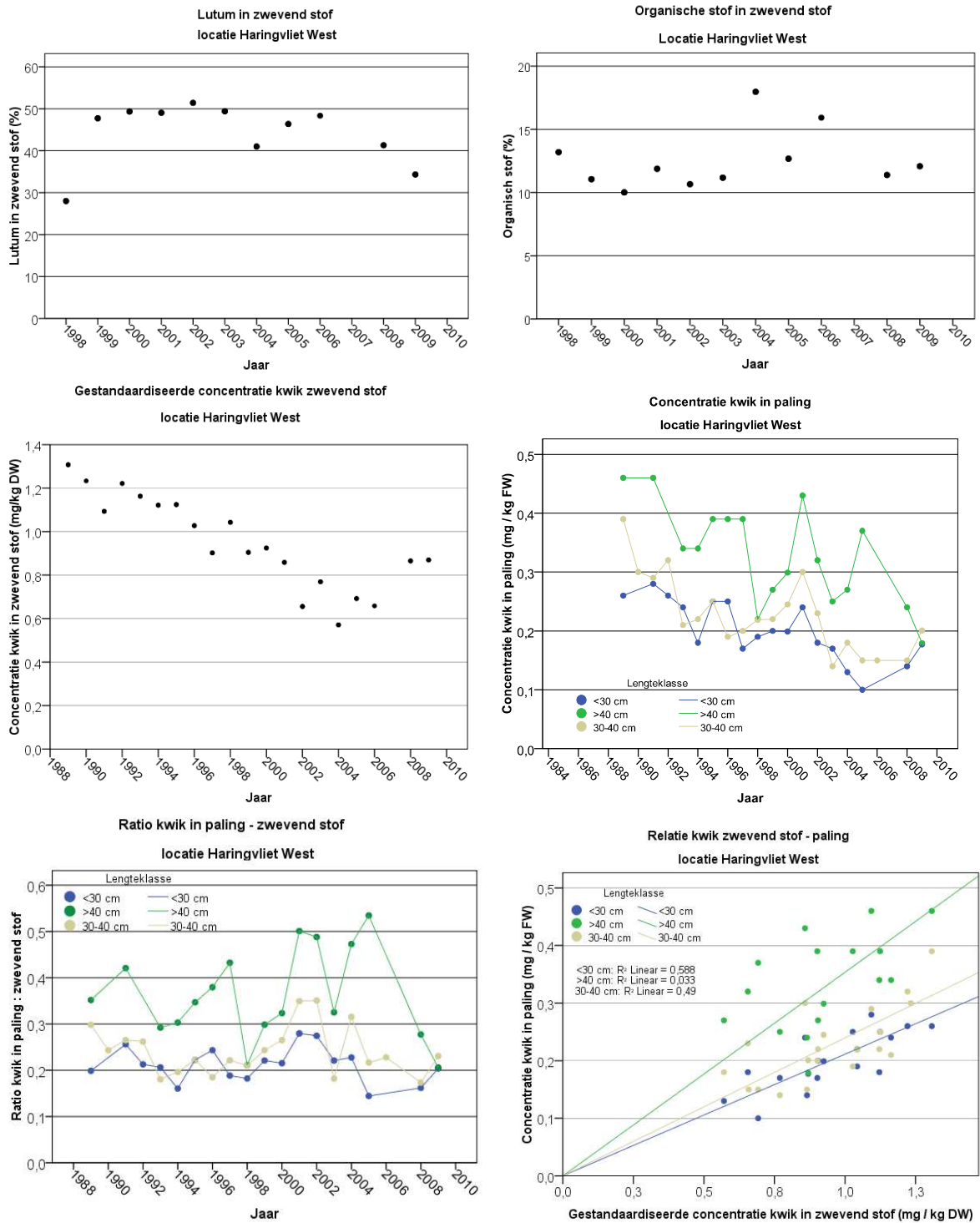
In bijlage B zijn ook de grafieken opgenomen van de ratio kwik in paling t.o.v. kwik in zwevend stof van de overige locaties.

Monsterlocatie paling - Maas (Keizersveer)



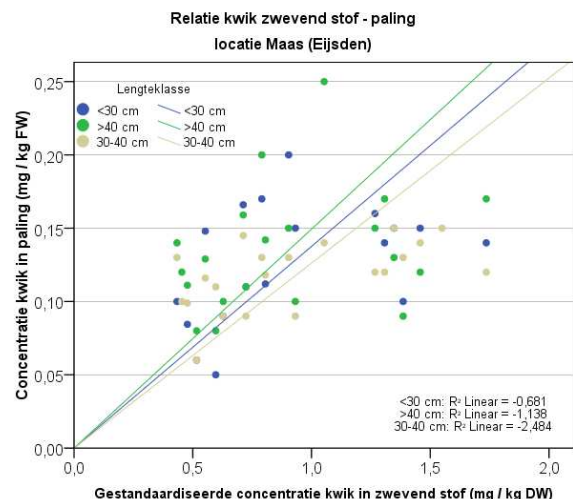
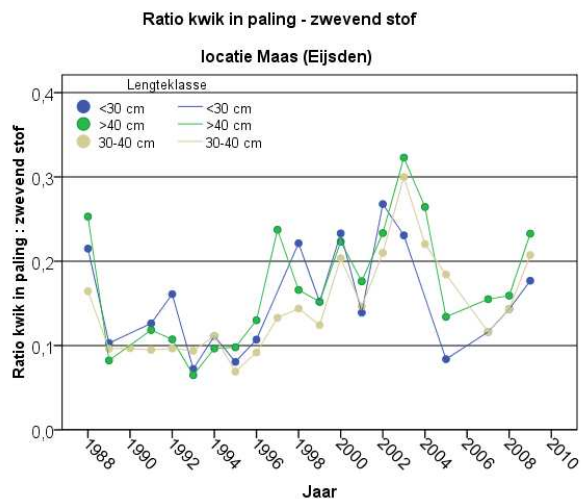
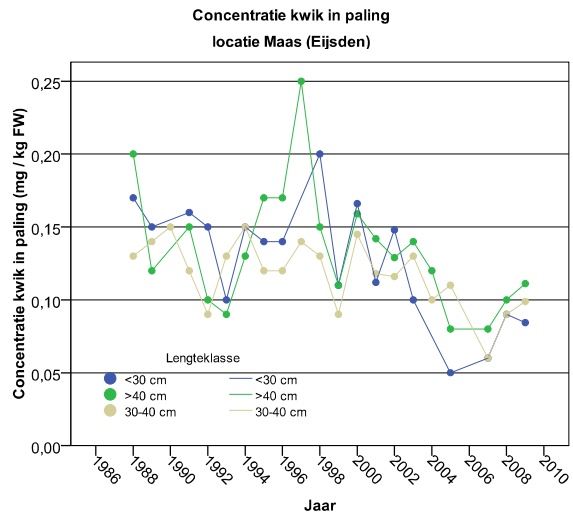
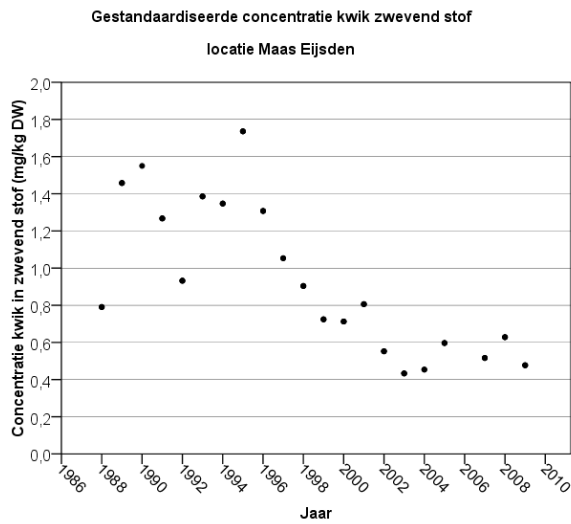
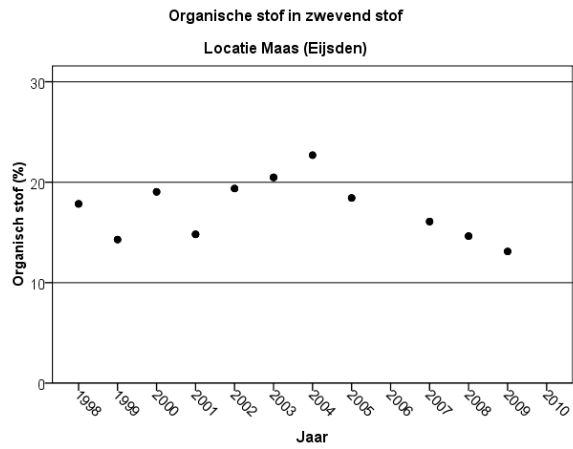
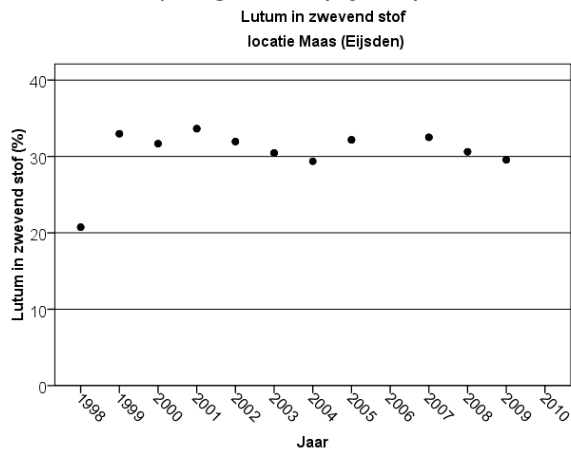
Figuur 9: Grafieken van monsterlocatie paling 'Maas (Keizersveer)' - gekoppeld aan zwevend stof locatie 'Keizersveer' (onderlinge afstand <4000m). Concentratie lutum en org. stof (bovenste 2 grafieken), concentratie kwik in zwevend stof en in paling (middelste 2 grafieken), ratio kwik in paling : zwevend stof (grafiek linksonder) en relatie kwik in zwevend stof en paling (grafiek rechtsonder).

Monsterlocatie paling - Haringvliet West



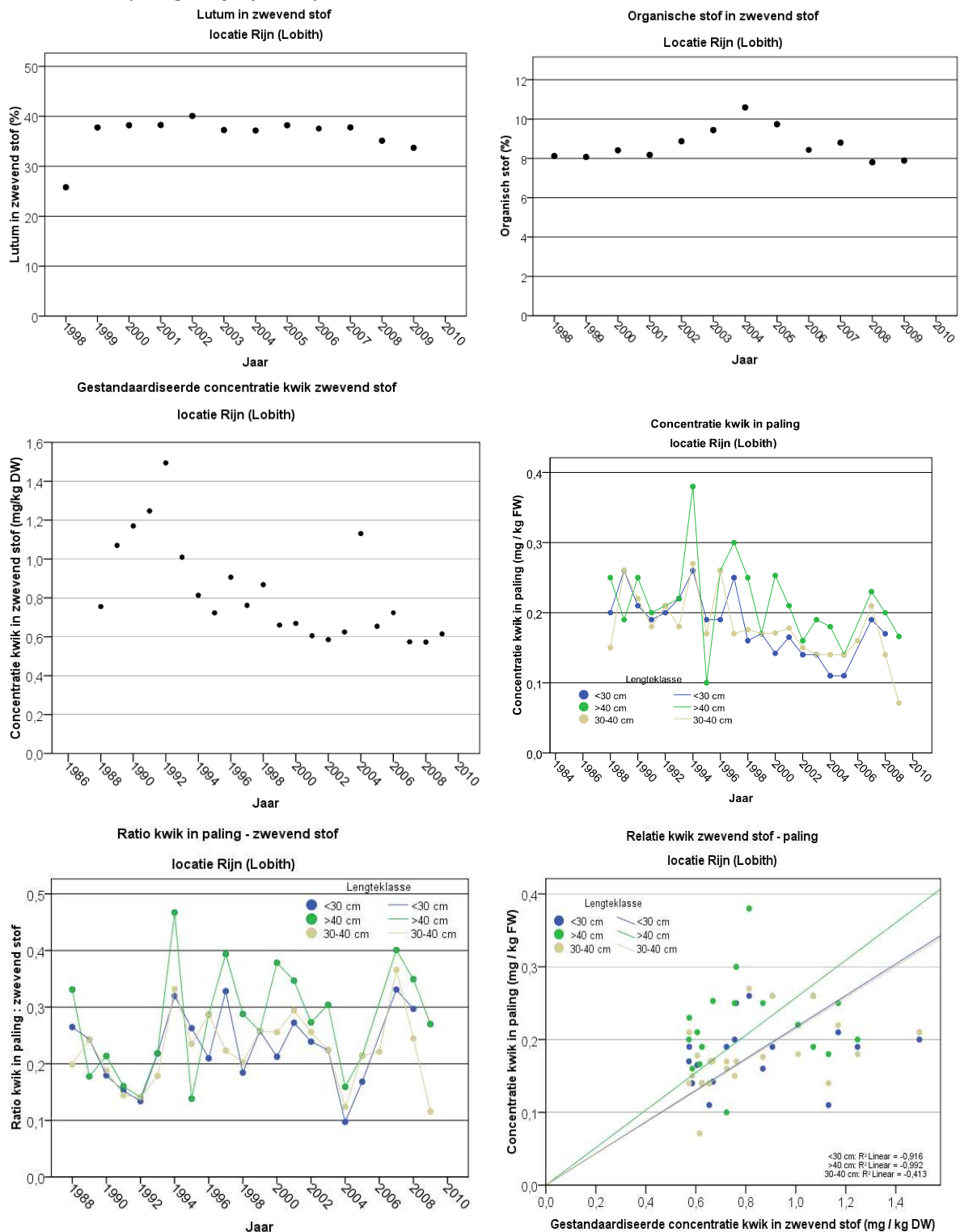
Figuur 10: Grafieken van monsterlocatie paling 'Haringvliet West' - gekoppeld aan zwevend stof locatie 'Haringvlietsluis' (onderlinge afstand <2000m). Concentratie lutum en org. stof (bovenste 2 grafieken), concentratie kwik in zwevend stof en in paling (middelste 2 grafieken), ratio kwik in paling : zwevend stof (grafiek linksonder) en relatie kwik in zwevend stof en paling (grafiek rechtsonder).

Monsterlocatie paling - Maas (Eijsden)



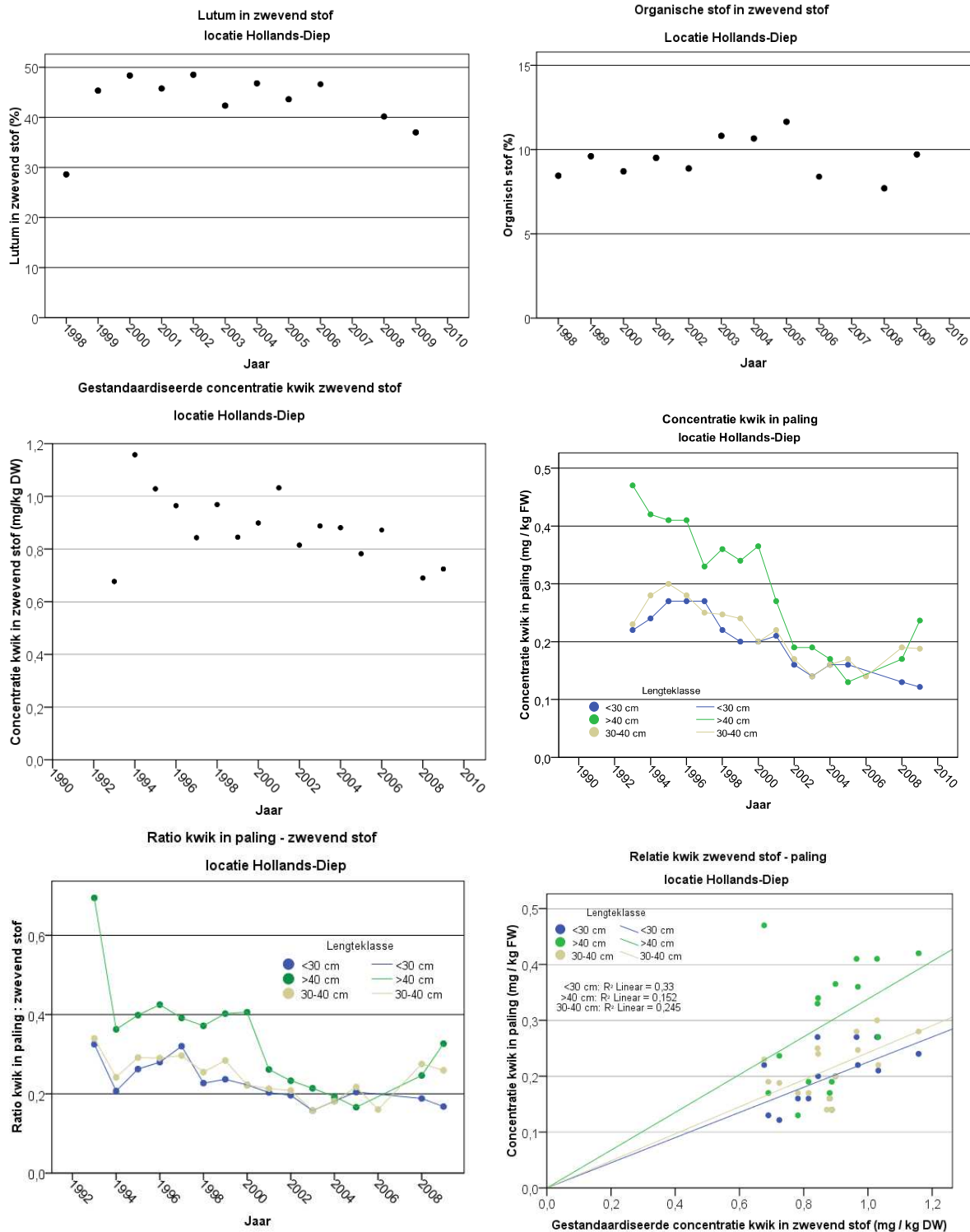
Figuur 11: Grafieken van monsterlocatie paling 'Maas (Eijsden)' - gekoppeld aan zwevend stof locatie 'Eijsden ponton' (onderlinge afstand <4000m). Concentratie lutum en org. stof (bovenste 2 grafieken), concentratie kwik in zwevend stof en in paling (middelste 2 grafieken), ratio kwik in paling : zwevend stof (grafiek linksonder) en relatie kwik in zwevend stof en paling (grafiek rechtsonder).

Monsterlocatie paling - Rijn (Lobith)



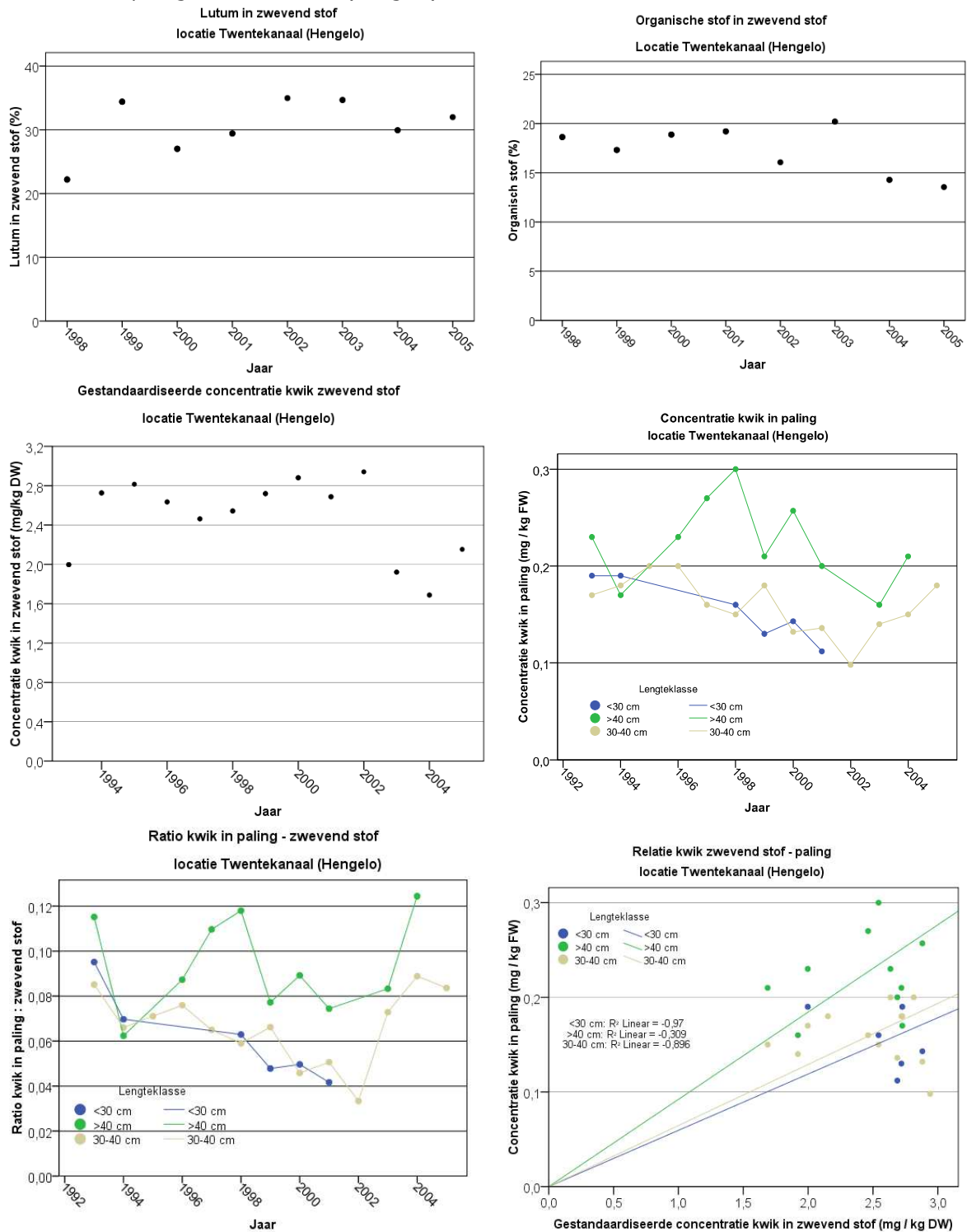
Figuur 12: Grafieken van monsterlocatie paling 'Rijn (Lobith)' - gekoppeld aan zwevend stof locatie 'Lobith ponton' (onderlinge afstand <5000m). Concentratie lutum en org. stof (bovenste 2 grafieken), concentratie kwik in zwevend stof en in paling (middelste 2 grafieken), ratio kwik in paling : zwevend stof (grafiek linksonder) en relatie kwik in zwevend stof en paling (grafiek rechtsonder).

Monsterlocatie paling - Hollands-Diep



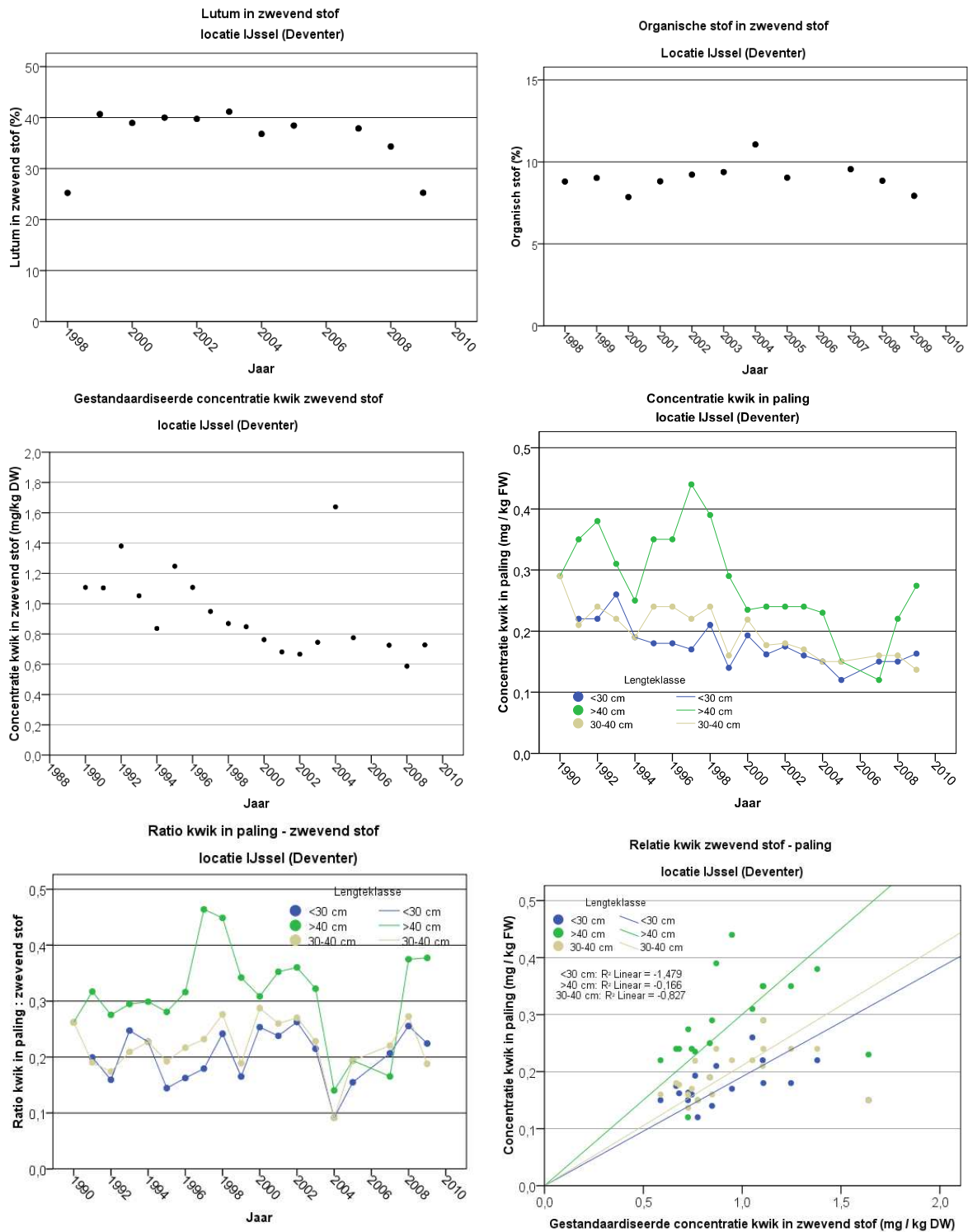
Figuur 13: Grafieken van monsterlocatie paling 'Hollands-Diep' - gekoppeld aan zwevend stof locatie 'Bovensluis' (onderlinge afstand <7000m). Concentratie lutum en org. stof (bovenste 2 grafieken), concentratie kwik in zwevend stof en in paling (middelste 2 grafieken), ratio kwik in paling : zwevend stof (grafiek linksonder) en relatie kwik in zwevend stof en paling (grafiek rechtsonder).

Monsterlocatie paling - Twentekanaal (Hengelo)



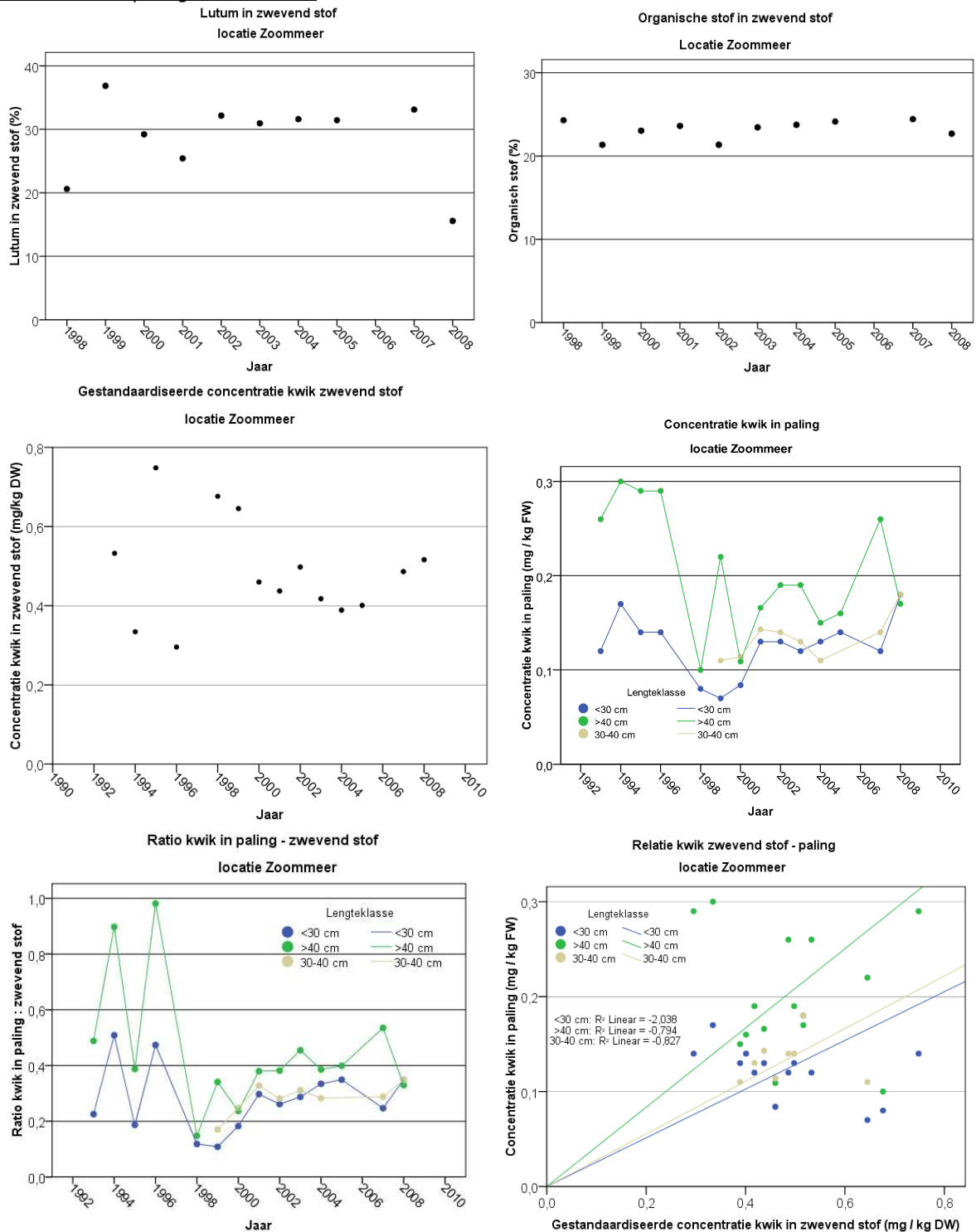
Figuur 14: Grafieken van monsterlocatie paling 'Twentekanaal (Hengelo)' - gekoppeld aan zwevend stof locatie 'Wiene' (onderlinge afstand <9000m). Concentratie lutum en org. stof (bovenste 2 grafieken), concentratie kwik in zwevend stof en in paling (middelste 2 grafieken), ratio kwik in paling : zwevend stof (grafiek linksonder) en relatie kwik in zwevend stof en paling (grafiek rechtsonder).

Monsterlocatie paling - IJssel (Deventer)



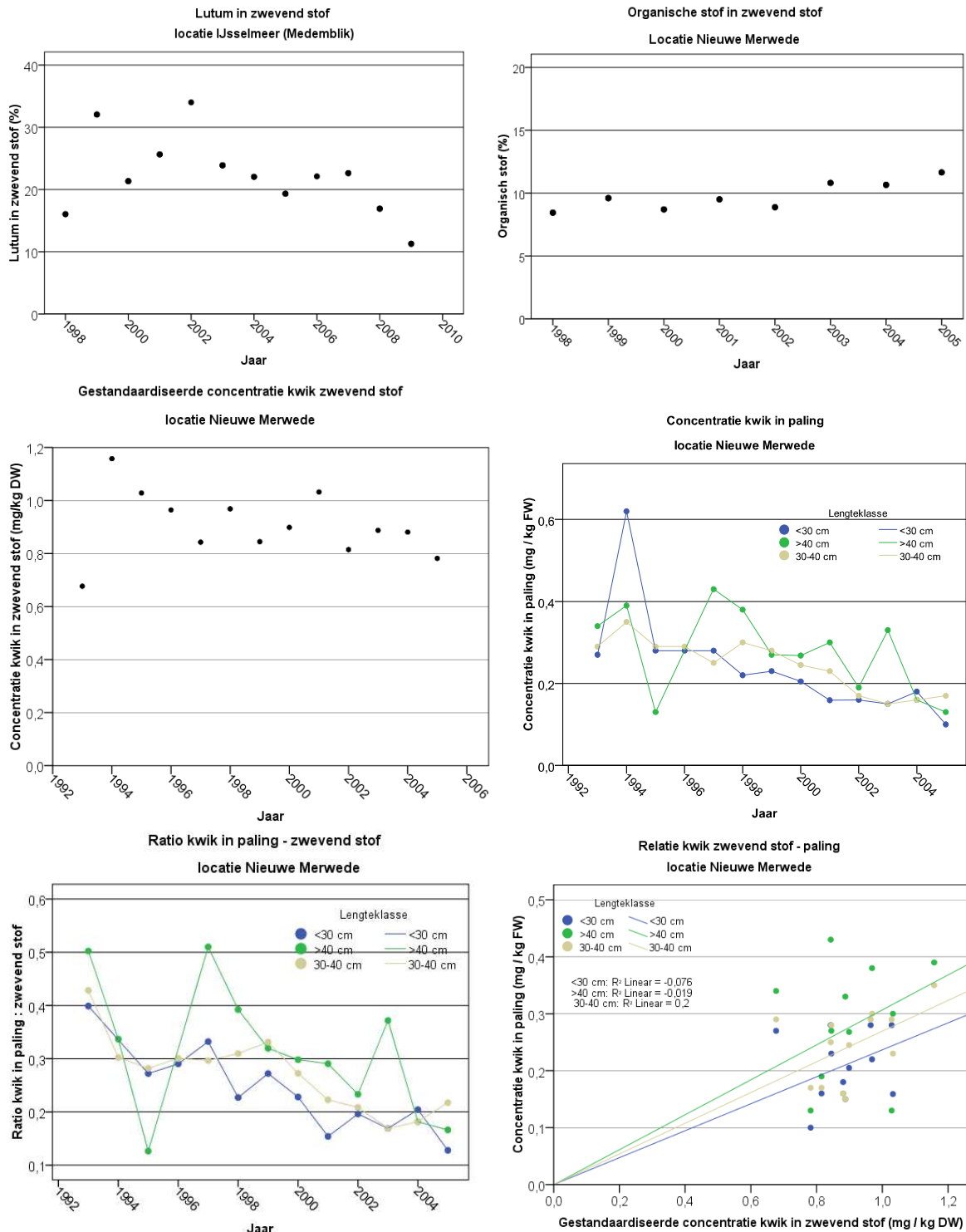
Figuur 15: Grafieken van monsterlocatie paling 'IJssel (Deventer)' - gekoppeld aan zwevend stof locatie 'Kampen' (onderlinge afstand <10.000m). Concentratie lutum en org. stof (bovenste 2 grafieken), concentratie kwik in zwevend stof en in paling (middelste 2 grafieken), ratio kwik in paling : zwevend stof (grafiek linksonder) en relatie kwik in zwevend stof en paling (grafiek rechtsonder).

Monsterlocatie paling – Zoommeer



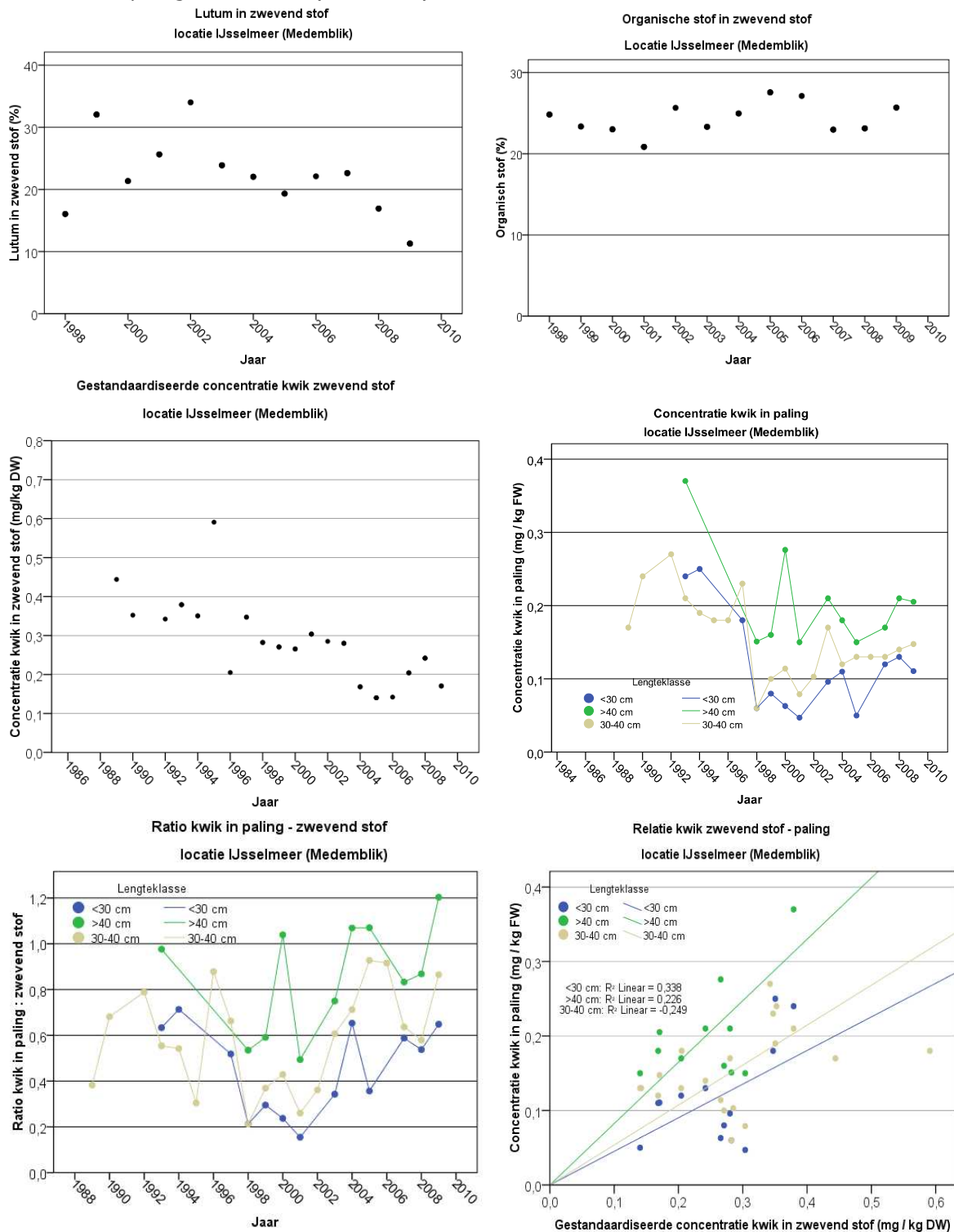
Figuur 16: Grafieken van monsterlocatie paling 'Zoommeer' - gekoppeld aan zwevend stof locatie 'Steenbergen (Roosendaalsevliet)' (onderlinge afstand <16.000m). Concentratie lutum en org. stof (bovenste 2 grafieken), concentratie kwik in zwevend stof en in paling (middelste 2 grafieken), ratio kwik in paling : zwevend stof (grafiek linksonder) en relatie kwik in zwevend stof en paling (grafiek rechtsonder).

Monsterlocatie paling - Nieuwe Merwede



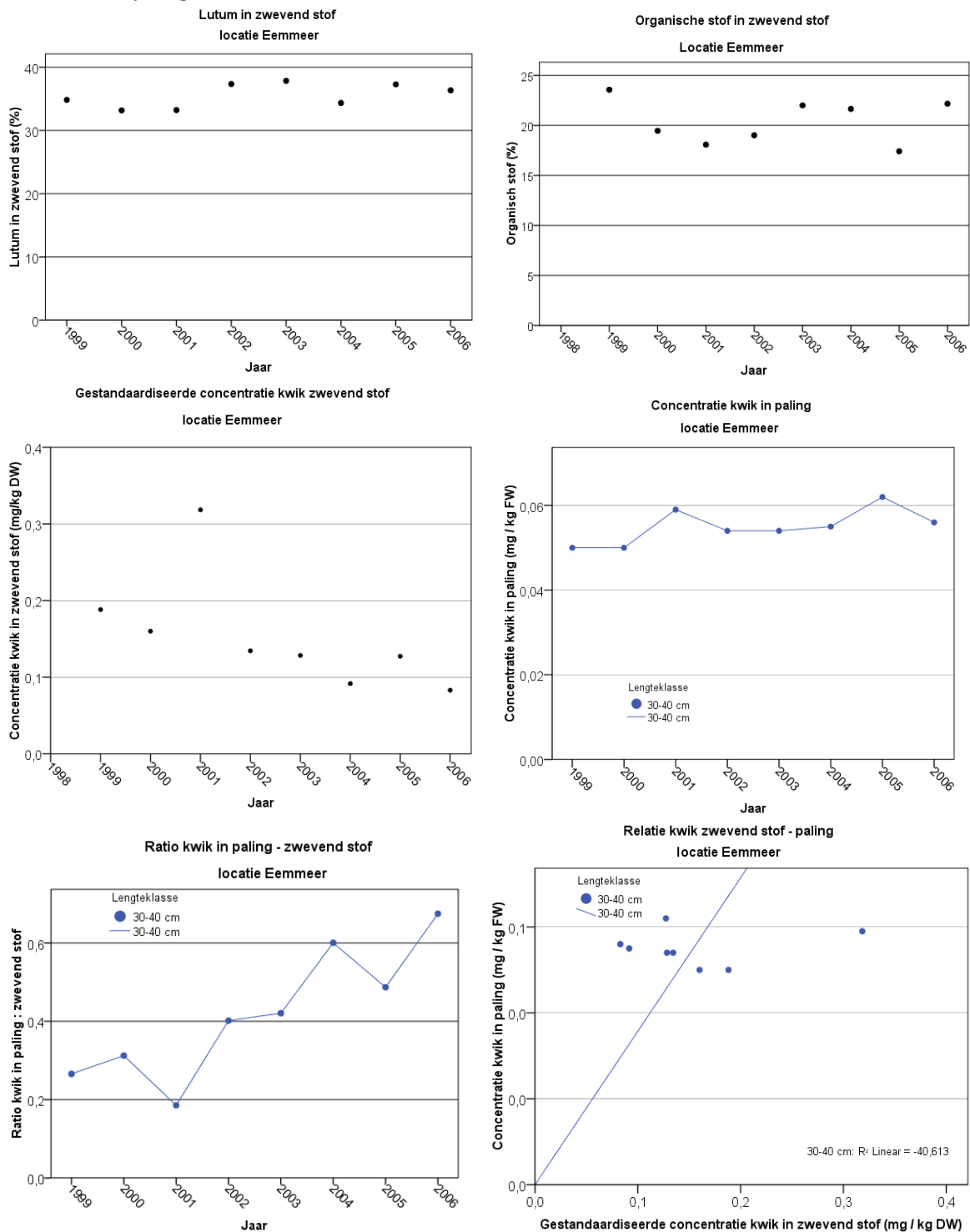
Figuur 17: Grafieken van monsterlocatie paling 'Nieuwe Merwede' - gekoppeld aan zwevend stof locatie 'Bovensluis' (onderlinge afstand <18.000m). Concentratie lutum en org. stof (bovenste 2 grafieken), concentratie kwik in zwevend stof en in paling (middelste 2 grafieken), ratio kwik in paling : zwevend stof (grafiek linksonder) en relatie kwik in zwevend stof en paling (grafiek rechtsonder).

Monsterlocatie paling - IJsselmeer (Medemblik)



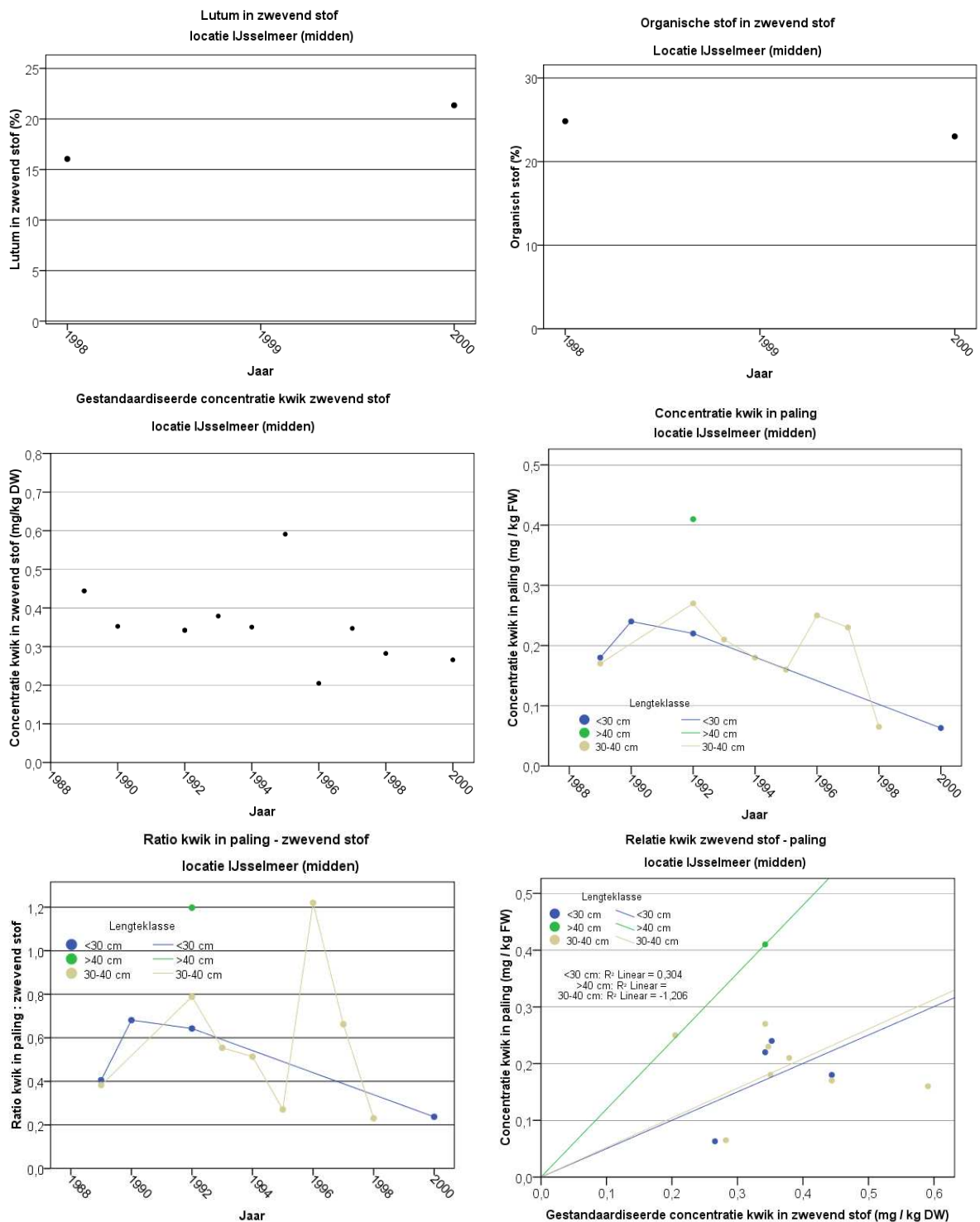
Figuur 18: Grafieken van monsterlocatie paling 'IJsselmeer (Medemblik)' - gekoppeld aan zwevend stof locatie 'Vrouwezand' (onderlinge afstand <math>< 19.000\text{m}</math>). Concentratie lutum en org. stof (bovenste 2 grafieken), concentratie kwik in zwevend stof en in paling (middelste 2 grafieken), ratio kwik in paling : zwevend stof (grafiek linksonder) en relatie kwik in zwevend stof en paling (grafiek rechtsonder).

Monsterlocatie paling – Eemmeer



Figuur 19: Grafieken van monsterlocatie paling 'Eemmeer' - gekoppeld aan zwevend stof locatie 'Eemmeerdijk, kilometer 23' (onderlinge afstand <1.000m). Concentratie lutum en org. stof (bovenste 2 grafieken), concentratie kwik in zwevend stof en in paling (middelste 2 grafieken), ratio kwik in paling : zwevend stof (grafiek linksonder) en relatie kwik in zwevend stof en paling (grafiek rechtsonder).

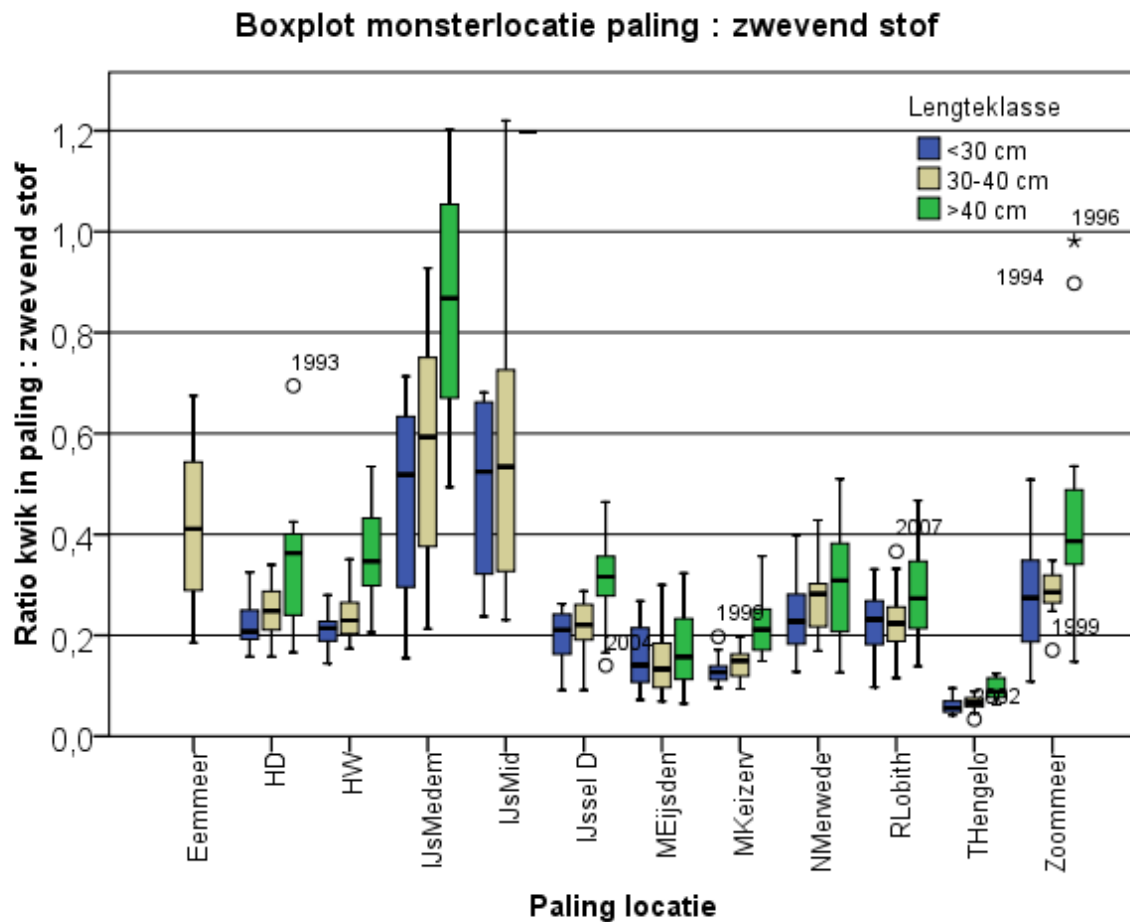
Monsterlocatie paling – IJsselmeer (midden)



Figuur 20: Grafieken van monsterlocatie paling 'IJsselmeer (midden)' - gekoppeld aan zwevend stof locatie 'Vrouwezand' (onderlinge afstand <6.000 m). Concentratie lutum en org. stof (bovenste 2 grafieken), concentratie kwik in zwevend stof en in paling (middelste 2 grafieken), ratio kwik in paling : zwevend stof (grafiek linksonder) en relatie kwik in zwevend stof en paling (grafiek rechtsonder).

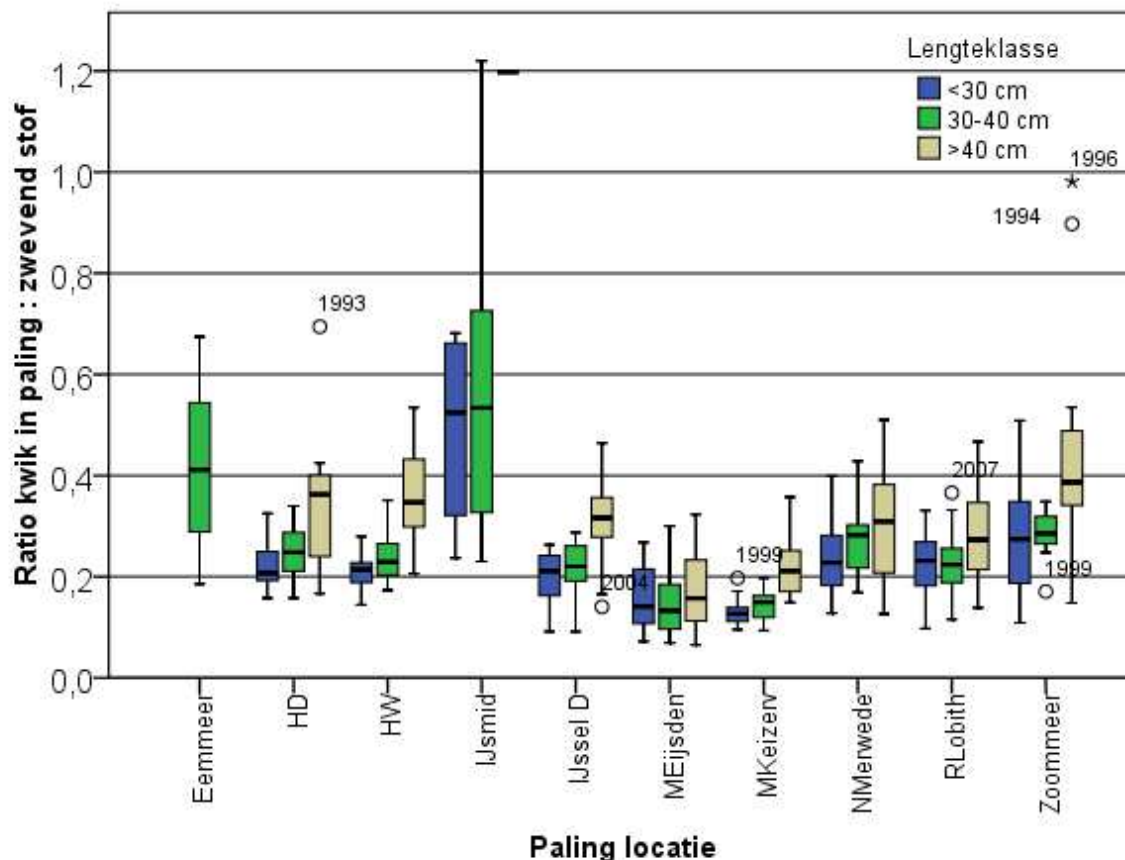
Uit de grafieken 9 t/m 20 valt op dat de spreiding in ratio Hg paling : zwevend stof voor de locaties *IJsselmeer (Medemblik en Midden)*, *Zoommeer* en in mindere mate ook *Nieuwe Merwede* in verhouding tot de andere locaties erg groot is. Dit kan mogelijk verklaard worden door de relatief grote afstand tussen de paling en zwevend stof monitorlocatie waarmee ze gekoppeld zijn. De locaties *IJsselmeer (Medemblik)*, *Zoommeer* en *Nieuwe Merwede* hebben respectievelijk een afstand van <19.000 - <16.000 en <18.000 meter tussen de paling en zwevend stof monsterlocatie terwijl van de overige 9 locaties de afstand <10.000 of minder is. Voor locatie Nieuwe Merwede, gekoppeld aan zwevend stof locatie Bovensluis geldt dat er een grote invloed is van Maaswater. De variatie in de kwik in paling - zwevend stof ratio over de jaren lijkt niet groot.

In het algemeen neemt het kwikgehalte in het zwevend stof af, deze afname in kwikgehalte is ook waar te nemen in de paling. Daarnaast lijken de palingen van de lengteklasse >40 cm over het algemeen een hogere ratio te hebben dan paling van de 30 - 40 en <30 cm lengteklasse. In figuur 21 en 22 is dit gevisualiseerd in een boxplot.



Figuur 21: Boxplot ratio kwik paling : zwevend stof voor de 10 geselecteerde locaties. Lengteklasse <30 cm blauwe bars, 30 - 40 cm gele bars, > 40 cm groene bars.

Boxplot monsterlocatie paling : zwevend stof



Figuur 22: Detail boxplot van figuur 19 (andere schaal y-as); ratio kwik paling : zwevend stof voor de 10 geselecteerde locaties exclusief locatie IJsselmeer (Medemblik). Lengteklasse <30 cm blauwe bars, 30 – 40 cm gele bars, > 40 cm groene bars.

In figuur 21 en 22 wordt duidelijk dat de verhouding tussen kwik in zwevend stof en kwik in paling inderdaad afhankelijk is van de lengteklasse. Paling van de >40 cm klasse heeft de hoogste concentratie kwik ten opzichte van de concentratie in zwevend stof terwijl paling van <30 cm klasse de laagste concentratie heeft. Dit is conform de theorie; kwik hoopt op in spierweefsel en in de voedselketen (Kotterman e.a., 2010). Aangezien grote paling hoger in de voedselketen staat, is het gehalte aan kwik in deze paling hoger. Voor het bepalen van de relatie kwik in zwevend stof ten opzichte van paling is daarom onderscheid gemaakt in lengteklasse.

Palinglocatie IJsselmeer (Medemblik en Midden) en Twentekanaal (Hengelo) vertonen afwijkende resultaten, zie figuur 21 en 22. De palinglocatie IJsselmeer (Medemblik) is afwijkend door zeer grote spreiding en hoge paling – zwevend stof ratio. Zoals aangegeven kan de grote spreiding in de boxplot mogelijk veroorzaakt door de grote afstand tussen de zwevend stof monsterlocatie en monsterlocatie van paling (<19 km) waardoor de relatie tussen beide minder sterk is. Het is mogelijk dat in het midden van het meer de kwikconcentratie in het zwevend stof anders is dan aan de rand. Daarnaast is er op die locatie mogelijk sprake van overbevisving wat de kans op het vangen van paling die op een andere locatie opgegroeid is vergroot. Aangezien IJsselmeer Midden vergelijkbare ratio's laat zien, is bovenstaande theorie over IJsselmeer Medemblik niet helemaal houdbaar. In overleg met

Rijkswaterstaat hebben we gekozen om IJsselmeer Midden mee te nemen als locatie en IJsselmeer Medemblik niet. Beide 'palinglocaties' worden gekoppeld aan dezelfde 'zwevend stof locatie' (Vrouwezand). IJsselmeer Midden ligt echter veel dichterbij Vrouwezand dan Medemblik (respectievelijk 6 en 19 km).

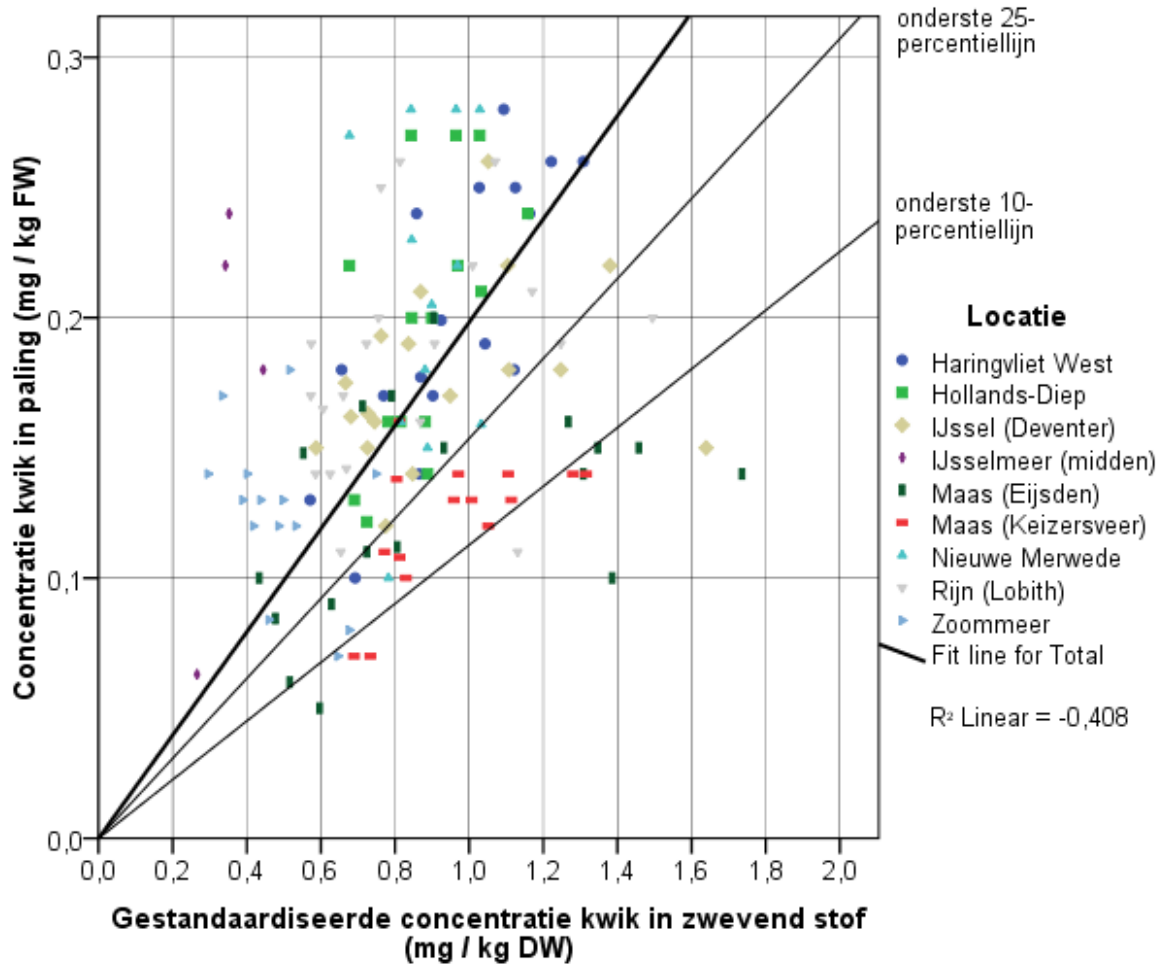
De palinglocatie *Twentekanaal (Hengelo)* is afwijkend door een zeer lage ratio tussen paling en zwevend stof. Deze palinglocatie is gekoppeld aan zwevend stof locatie *Wiene*. Bij nadere inspectie blijkt dat tussen beide monsterpunten een kanaal zit namelijk *Zijkanaal naar Almelo*. De watermassa op de 'palinglocatie' verschilt dus van de locatie waar zwevend stof wordt gemeten. Dit is waarschijnlijk de oorzaak voor de erg lage ratio die gevonden is. Daarmee is het onterecht dat de locaties met elkaar zijn vergeleken.

Zowel de palinglocatie *IJsselmeer (Medemblik)* en *Twentekanaal (Hengelo)* zijn niet gebruikt voor het vaststellen van de correlatie.

Lineaire relatie tussen zwevend stof en paling kwikconcentratie

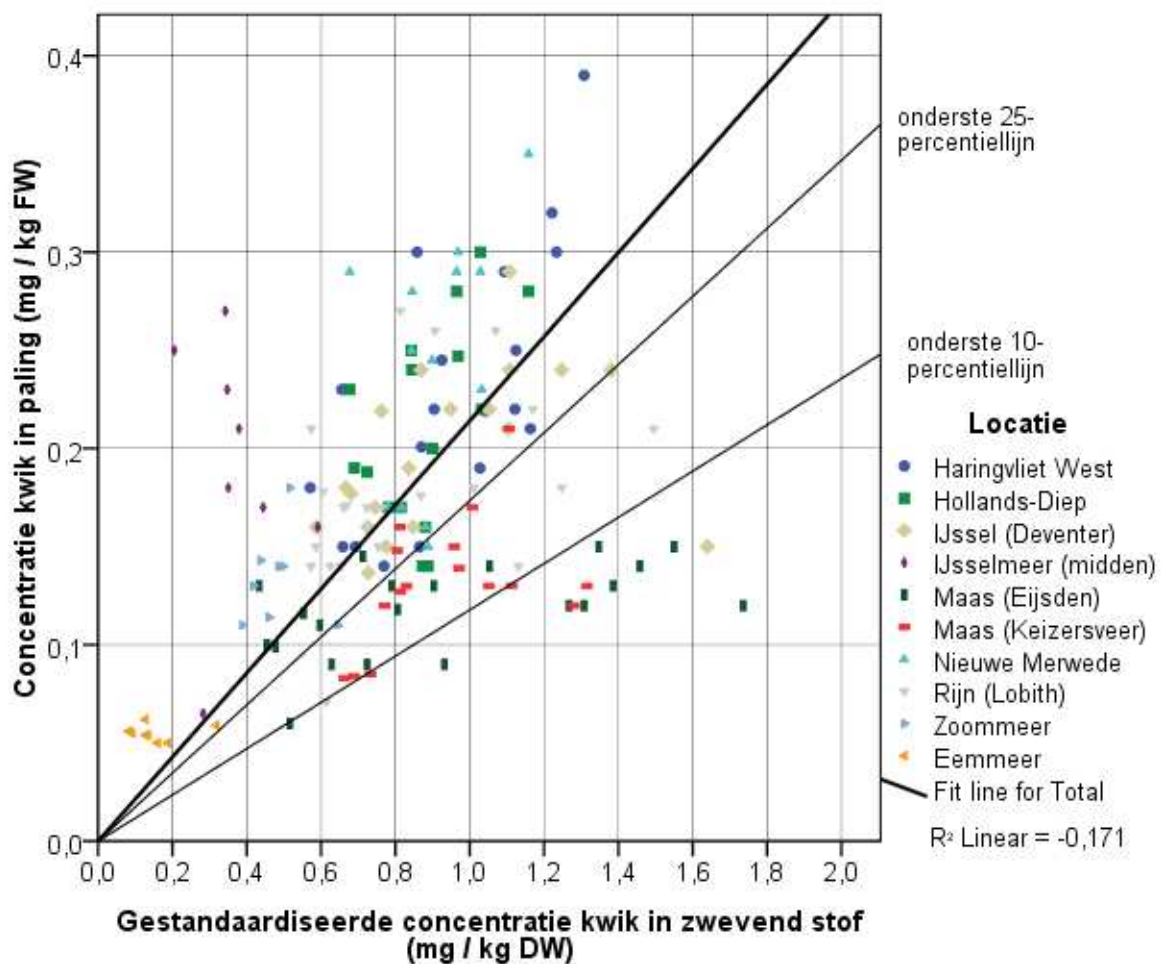
Van de 10 overgebleven locaties is bekeken welke lineaire relatie gevonden kan worden tussen de kwikconcentratie in zwevend stof en kwikconcentratie in paling door deze datapunten samen te nemen. Naast de trendlijn zijn ook de 25- en 10- percentiel lijn geplot.

Relatie kwik in zwevend stof met kwik in paling
(lengteklasse <30 cm)



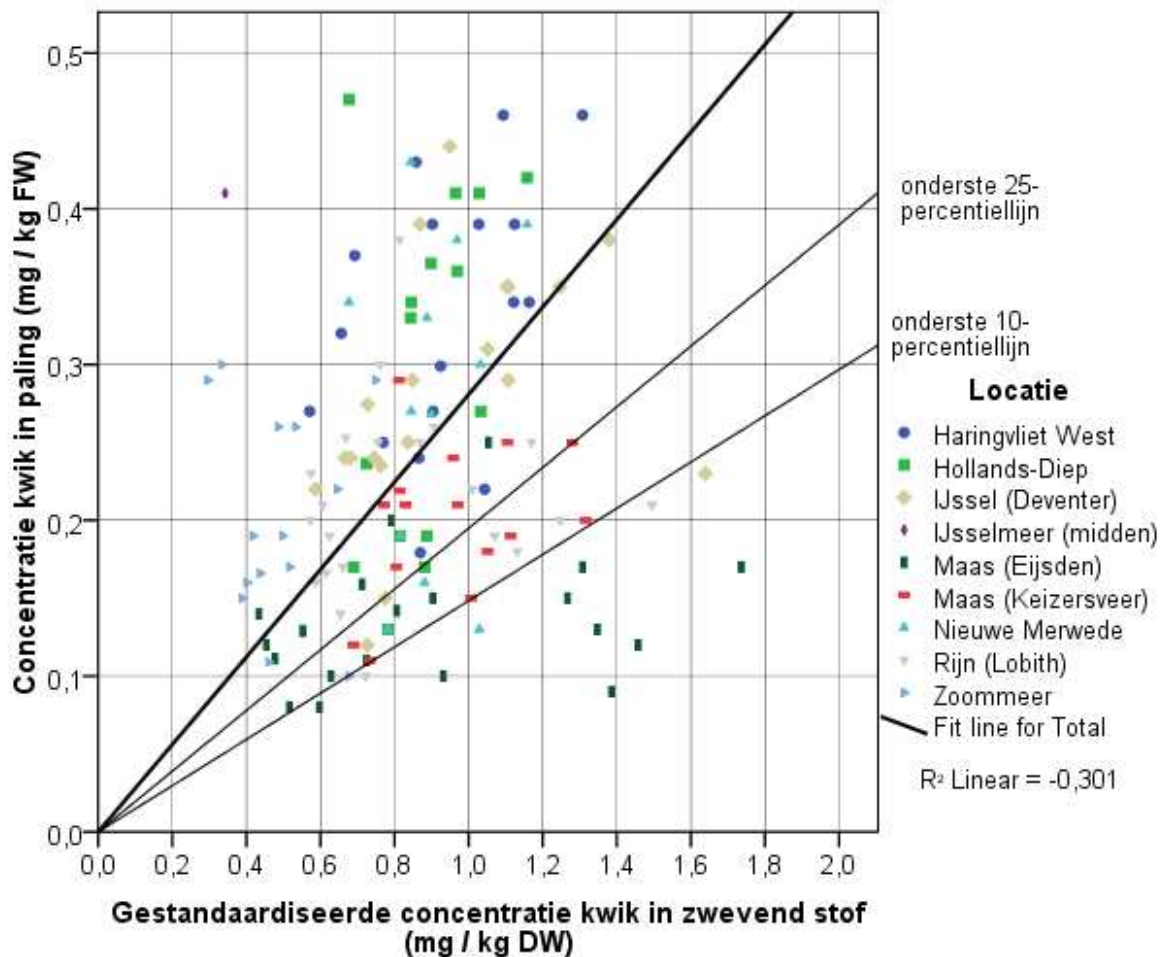
Figuur 23: Lineaire relatie kwikgehalte in zwevend stof en gehalte in paling voor 9 (paling)locaties, lengteklasse <30 cm (deze lengteklasse is niet gemeten in het Eemmeer).

**Relatie kwik in zwevend stof met kwik in paling
(lengteklasse 30-40 cm)**



Figuur 24: Lineaire relatie kwikconcentratie in zwevend stof en concentratie in paling voor 10 (paling)locaties, lengteklasse 30 - 40 cm.

Relatie kwik in zwevend stof met kwik in paling (lengteklasse >40 cm)



Figuur 25: Lineaire relatie kwikconcentratie in zwevend stof en concentratie in paling voor 9 (paling)locaties, lengteklasse >40 cm (deze lengteklasse is niet gemeten in Eemmeer).

In figuur 23 t/m 25 is een lineaire relatie tussen kwikconcentratie in zwevend stof en in paling gefit. De relatie is niet significant, maar wordt ingegeven door de in de inleiding beschreven theorie. Bij de fit is de lijn 'gedwongen' door de oorsprong te gaan. Met name bij de lengteklasse 30-40 cm is de relatie beter dan voor de lengteklasse >40 en <30 cm. Dit komt omdat bij die lengteklasse ook datapunten van het Eemmeer beschikbaar waren. Op deze locatie is het kwikgehalte van het zwevend stof relatief laag en daarmee wordt duidelijk dat de lijn richting oorsprong gaat.

Gebruik percentiellijnen

Om aan de hand van een kwikconcentratie in zwevend stof een veilige bodemconcentratie af te kunnen leiden is, zoals aangegeven, van belang dat er een evenwichtssituatie bereikt is tussen waterbodem en zwevend stof. Punten linksboven de lineaire trendlijn in figuren 23 t/m 25 vertegenwoordigen plekken waarbij er, volgens de theorie beschreven in de inleiding, nog geen evenwicht ingesteld is tussen het

kwikgehalte in zwevend stof en in de waterbodem. Verbeteringen die al wel zichtbaar zijn in de kwikconcentratie in het zwevend stof zijn nog niet vertaald naar de historisch vervuilde waterbodem. Het achterblijven van een evenwichtssituatie tussen bodem en zwevend stof kan verklaard worden door morfologische eigenschappen zoals lage stroomsnelheden waardoor er minder uitwisseling plaatsvindt tussen bodem en zwevend stof. Punten onder de trendlijn zijn punten waarbij het de verwachting is dat deze beter in evenwicht zijn. Kijkend naar de locaties blijkt dat juist rivieren, met grotere stroomsnelheden en daarmee meer uitwisseling tussen sediment en zwevende stof, onder de trendlijn uitkomen en de meren met minder uitwisseling erboven. Het sediment van een stromende rivier bevat minder fijn organisch sediment en klei, en heeft hierdoor een lagere capaciteit om kwik te binden.

Wanneer de historisch vervuilde waterbodem nog niet in evenwicht is met het aan kwaliteit verbeterde zwevend stof kan de relatie tussen kwik in zwevend stof en kwik in paling moeilijk gelegd worden. Bij deze punten is nalevering van de bodem nog buiten proportioneel belangrijk. Punten onder de trendlijn zijn wel in evenwicht en daarom van belang in de vertaling naar een veilige bodemkwaliteit. Om de nadruk juist op deze punten te leggen is niet de lineaire trendlijn gebruikt voor het afleiden van de veilige bodemkwaliteit maar de 10- en 25-percentiel lijnen die respectievelijk de 10% en 25% van de datapunten omvatten.

De relatie tussen kwik in paling en kwik in zwevend stof kan met de onderstaande formule worden omschreven.

$$\text{Formule 1: } (Kwik_{paling}) = (Kwik_{zwevend_stof}) * a$$

Met daarin:

- (kwik_{paling}) = concentratie kwik in paling in mg/kg versgewicht
- (kwik_{zwevend stof}) = concentratie kwik in zwevendstof in mg/kg drooggewicht
- a = richtingscoëfficiënt

De richtingscoëfficiënten (a) van de lijnen in figuren 23 t/m 25 zijn weergegeven in tabel 4.

Tabel 4: Richtingscoëfficiënten voor de 25 en 10 percentielijnen.

Lengteklasse	Richtingscoëfficiënten per Percentielen				
	10	25	50	75	90
<30 cm	0.1127	0.1536	0.2070	0.2557	0.3227
30 - 40 cm	0.1178	0.1734	0.2218	0.2829	0.3493
>40 cm	0.1484	0.1949	0.2893	0.3774	0.4656

Vertaling norm naar waterbodem

Gegeven de onderliggende theorie van het in evenwicht zijn van het watersysteem, wordt gekozen voor het gebruik van het 10-percentiel lijn voor het bepalen van een veilige bodemconcentratie. Deze trendlijn vertegenwoordigd beter de evenwichtssituatie. De richtingscoëfficiënten die bij dit percentiel horen worden gebruikt voor de omrekening van palingconcentraties naar concentraties in zwevend stof en daarna naar waterbodem concentraties.

De MKN-biotanorm voor kwik is 0,02 mg/kg FW. Met behulp van bovenstaande richtingscoëfficiënten kan deze norm worden omgerekend naar een concentratie in 'standaard zwevend stof'. (Standaard zwevend stof heeft een lutum-gehalte van 40% en een organisch stofgehalte van 20%). Vervolgens kan deze

waarde worden omgerekend naar een gehalte voor standaard sediment (25% lutum en 10% organisch stof). De naar zwevend stof en waterbodem omgerekende MKN-biotanorm is dan:

MKN-biotanorm (mg/kg FW)	Lengteklasse	Richtingscoëfficiënt	Norm in zwevend stof (mg/kg DW)	Norm in sediment (mg/kg DW)
0,02	<30 cm	0,113	0,18	0,14
0,02	30 - 40 cm	0,118	0,17	0,14
0,02	>40 cm	0,148	0,13	0,11

- Omrekening van standaard zwevend stof naar standaardbodem is volgens "Normen voor het Waterbeheer" van de CIW uit 2000 gebeurd (Van de Guchte e.a., 2000).
- FW = versgewicht
- DW = drooggewicht

De op deze manier berekende norm in standaard sediment ligt onder de achtergrondconcentratie zoals vermeld in "Normen voor het Waterbeheer" van de CIW uit 2000 (Van de Guchte e.a., 2000). Guchte e.a. vermelden een achtergrond waarde van 0,3 mg/kg dg voor anorganisch kwik. De wettelijke MKN achtergrondwaarde voor anorganisch kwik is 0,15 mg/kg dg waardoor de afgeleiden waterbodemconcentratie rond de achtergrond waarden ligt. Dit geeft aan dat de MKN-biotanorm voor paling zeer hoge eisen stelt aan de chemische kwaliteit van de leefomgeving van de paling.

De consumptienorm voor paling is 1,0 mg kwik/kg FW. Omrekening naar waterbodem komt dan uit op 5,5 tot 7,0 mg/kg DW.

7. Discussie en conclusies

De combinatie van de zwevend stof dataset van Rijkswaterstaat en de palingdataset van IMARES is in dit rapport gebruikt om een eenvoudige kwantitatieve relatie af te leiden om deze vervolgens te kunnen vertalen naar een veilige bodemkwaliteit. De vraag is of de data en het toegepaste model inderdaad geschikt zijn om deze relatie af te leiden en een veilige waterbodembodem concentratie te bepalen. Daar zijn de volgende opmerkingen over te maken:

1. In dit rapport is een deel van de data niet gebruikt. Dit is op verschillende gronden gebeurd; a) niet genoeg waarnemingen in de tijd op één locatie, b) een te grote variatie in de ratio's (locatie Medemblik) of c) een extreem lage ratio t.o.v. de overige locaties (Twenthekanaal Hengelo). Hoewel dit subjectieve criteria zijn, zijn in het rapport argumenten gegeven die redelijk lijken: a) inzicht in de trend op een locatie is nodig om te weten of het systeem in evenwicht is, b) afstand tussen palinglocatie en zwevend stoflocatie is te groot of wordt verstoord door een ander inkomend water. Het resultaat is dat het grootste deel van de data wél gebruikt kon worden (verdeeld over 10 locaties).
2. De gebruikte modelvergelijking is zeer eenvoudig en gaat uit van een recht evenredige relatie tussen de concentratie kwik in zwevend stof en de concentratie zwevend stof in paling. Dit lijkt een legitieme vergelijking, omdat concentratie-afhankelijkheid in opname en uitscheiding van kwik naar verwachting geen grote rol in paling speelt (Kotterman e.a. (2010) hebben het niet aangetroffen in de literatuur). Daarmee ontstaat een rechte lijn die door de oorsprong gaat; is er geen kwik in het zwevend stof, dan is er ook geen kwik in paling. Daarmee ligt het voor de hand om de modelvergelijking zo eenvoudig te houden. Nadrukkelijk moet worden opgemerkt dat deze lijn alleen geldig is in een watersysteem dat volkomen in evenwicht is. De concentratie in bodem, water, zwevend stof, voedsel en paling heeft dan een vaste verhouding.
3. De spreiding is in theorie verkleind door het kwikgehalte in zwevend stof te standaardiseren. De samenstelling van zwevend stofgehalte verschilt ten aanzien van lutumgehalte en organisch stofgehalte. Deze samenstelling beïnvloedt de binding van kwik. Kwik is echter een milieuchemisch moeilijke stof, omdat er meerdere vormen en verbindingen van voorkomen. In bijlage C is deze standaardisatie verder uitgewerkt. Daarin blijkt de standaardisatie geen al te grote verschuivingen te geven; de spreiding in de grafieken is er niet wezenlijk kleiner van geworden. De concentraties in paling zijn niet gestandaardiseerd. Kwik bindt met name aan spierweefsel en in mindere mate aan vet (Kotterman e.a., 2010). Voor kwik in biota is er geen methode voor standaardisatie (zoals bijvoorbeeld wel het geval voor PCB's). Daarom is besloten om van standaardisatie af te zien.
4. De spreiding in de grafieken is erg groot (zie bijvoorbeeld figuur 23 t/m 25). Daardoor is de correlatie (R^2) slecht en lijkt de gekozen modelvergelijking niet te recht. Een andere modelvergelijking ligt misschien meer voor de hand of misschien is er helemaal geen correlatie. Dat is echter een voorbarige conclusie. Doelstelling van het rapport is om de verhouding tussen zwevend stof en paling te bepalen aan de hand van velddata in heel Nederland en die te vertalen naar een veilig kwikgehalte in de waterbodembodem. Om de relatie goed te kunnen bepalen is het van belang dat zich een evenwicht heeft ingesteld tussen de waterbodembodem en het zwevend stof. Naar verwachting zijn niet alle watersystemen, zoals gebruikt in de analyse, in evenwicht (voornamelijk daar waar weinig uitwisseling tussen waterbodembodem en zwevend stof is te verwachten door morfologische omstandigheden). Systemen die niet in evenwicht zijn zorgen voor een verhoogde spreiding in de figuren 23 t/m 25. In figuur 22 zijn de ratio's kwik in paling en zwevend stof in een box-plot uitgezet. Daaruit blijkt dat voor de lengteklasse 30 – 40 cm het merendeel van de ratio's tussen de 0,15 en 0,50 ligt. Dat is slechts een factor drie verschil.
5. Alleen systemen waar een evenwicht bestaat tussen kwik in zwevend stof en kwik in de waterbodembodem, zijn van belang voor het bepalen van een veilige bodemkwaliteit. Uit de analyse blijkt dat het kwikgehalte in zwevend stof over de jaren daalt voor de meeste locaties in de

onderzochte periode. Afhankelijk van de morfologische eigenschappen zullen naar verwachting niet alle systemen al een evenwicht bereikt hebben. Vanuit de theorie blijkt dat punten onder de lineaire trendlijn (in de figuren 23 t/m 25) het evenwicht beter bereikt hebben dan punten linksboven deze lijn. Voor het afleiden van een veilige waterbodem kwaliteit is daarom geen gebruik gemaakt van de lineaire trendlijn. Voorgesteld is om de richtingscoëfficiënten van de 10- en 25-percentielen te gebruiken die beter de relatie beschrijven voor systemen die in evenwicht zijn. Uitgaande van één concentratie in paling (bijvoorbeeld de consumptienorm) verschillen de bijbehorende zwevend stof concentraties tussen het 10- en 25-percentiel respectievelijk 27%, 32% en 24% voor de lengteklassen <30 cm, 30 – 40 cm en > 40 cm. Dit zijn onzekerheidsmarges die gebruikelijk zijn in de waterbodemproblematiek.

6. De gehalten in zwevend stof zijn vervolgens vertaald naar gehalten in de waterbodem. Hiervoor is de methode van Van de Guchte e.a. (2000) gebruikt. De MKN-biotanorm blijkt dan in sediment rond de MKN achtergrondwaarde (0,15 mg/kg ds) uit te komen waardoor de MKN-biota norm als zeer ambitieus gezien kan worden. Zelfs palingen op de meest schone locatie (Eemmeer) kwikgehalten hebben die een factor 2,5 boven de MKN-biotanorm liggen.

Daarmee kan geconcludeerd worden dat de gebruikte methodiek (een lineaire relatie tussen velddata van de concentratie kwik in zwevend stof en in paling) een bruikbare methode is om normen in paling naar een concentratie in de waterbodem om te rekenen.

Voor 10 (paling)locaties kon de relatie tussen kwikgehalte in zwevend stof en paling gebruikt worden. Voor deze locaties waren voldoende data aanwezig en kon er een voldoende match gevonden worden tussen de zwevend stof- en paling monsterlocatie. De (paling)locaties die gebruikt zijn voor de analyse bevatten zowel (rand)meren als rivieren met verschillende (kwik)vervuilingsgraden. Deze 10 locaties beslaan het overgrote deel van de beschikbare data.

De grootte van de paling is van invloed op de relatie waarbij grotere paling in verhouding meer kwik bevat dan paling van kleinere lengteklassen. Dit correspondeert met de theorie dat kwik accumuleert in biota. Kwik is biomagnificerend (hoopt op in de voedselketen), maar gedraagt zich anders dan bijvoorbeeld PCB's en dioxines. Laatst genoemde stoffen hopen op in vet. Kwik doet dat niet, maar hoopt op in spiermassa (Kotterman e.a., 2010). Daarnaast komt kwik in hoofdzaak in twee vormen voor; metallisch kwik en methyl-kwik. Het aandeel methyl-kwik neemt toe in de voedselketen. Omdat grote paling hoger in de voedselketen staat dan kleine paling, is het gehalte aan kwik in grote paling hoger. Gevolg is dat de vergelijking voor de relatie tussen zwevend stof en paling lengteklasse-specifiek is.

Paling van de grootste lengteklasse blijkt het meest kritische voor de voedsel- en milieuveiligheid. Uit voorzorgsprincipe zou de relatie voor de grote palingklasse gebruikt kunnen worden voor het afleiden van bodemconcentratie. De vertaling van de consumptienorm in paling (1,0 mg/kg FW) naar sediment komt dan uit op 5,5 mg/kg DW. Voor de MKN-biotanorm is dit 0,11 mg/kg DW.

Referenties

Dijkers, C. (2010) Boor- en analyseplan Zwarte Water. Movares-rapport Kenmerk BO-CD-100021600 - Versie 0.1

Van de Guchte, C., M. Beek, J. Tuinstra en M. van Rossenberg (2000) Normen voor het Waterbeheer. CIW-rapport.

Heuvel-Greve, M. van den, L. Osté, H. Hulsman, M. Kotterman (2009). Aal in het Benedenrivierengebied - 1. Feiten: Achtergrondinformatie, trends, relaties en risico's van dioxineachtige stoffen, PCB's en kwik in aal en zijn leefomgeving. Deltares-rapport Q4736/1002515.

Kotterman, M., M. van den Heuvel en S. Glorius (2010) Kwik en chroom in het milieu; verschijningsvormen, gedrag en toxiciteit. IMARES-rapport C046/10

Verantwoording

Rapport C153/10

Projectnummer: 430.510.70.01

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: Marion Hoek-van Nieuwenhuizen
Onderzoeker

Handtekening:



Datum: 30-11-2010

Akkoord: John H.M. Schobben
Afdelingshoofd Milieu

Handtekening:



Datum: 30-11-2010

Bijlage A. Overzicht data paling en MWTL dataset.

Tabel 1: Overzicht aanwezige gegevens paling dataset in de periode 1988 t/m 2009.

Locatie	Aantal kwik metingen
Aarkanaal (Ter Aar)	29
Alkmaardermeer	2
Amer HD61 - HD63	11
Amstel-Drecht kanaal	1
Amsterdam-Rijn Kanaal	3
Apeldoorn kanaal (Hattem)	2
Belterwijde	3
Beneden Merwede	3
Biesbosch Gat van de Noorderklip	1
Botshol	1
Boven Merwede (Gorinchem)	7
Breukelenveense plas	1
Dordste Biesbosch (tnv koekplaat)	9
Dordtse KIL	5
Eemmeer	10
Fluessen	1
Gat van de Kerksloot	1
Gooimeer	3
Haringvliet (buiten de haven)	1
Haringvliet Oost	54
Haringvliet West	57
Hollands-Diep	60
Hollandse IJssel (Gouderak)	4
IJ (Amsterdam)	15
IJssel (Deventer)	62
IJssel (Kampen)	1
Ijsselmeer (Lemmer)	6
Ijsselmeer (Medemblik)	44
Ijsselmeer (midden)	13
Jan van Riebeeckhaven (Amsterdam)	4
Kanaal Gent-Terneuzen (Sas van Gent)	3
Ketelmeer	31
Ketelmeer (Ramsdiep)	19
Ketelmeer (Schokkerhaven)	9
Ketelmeer (ZO van Ijsseloog)	6
Lauwersmeer	43
Lek (Culemborg)	57
Lek (Krimpen)	6
Lek (Lekkerkerk)	3
Loenerveen	1
Loosdrecht (Ster van Loosdrecht)	1
Loosdrecht (Vuntus)	1
Loosdrechtse Plassen	3
Maas (Borgharen)	15

Vervolg tabel 1.

Locatie	Aantal kwik metingen
Maas (Eijsden)	61
Maas (Heusden)	6
Maas (Keizersveer)	49
Maas (t.h.v. Maasbommel)	4
Maas (t.h.v. Roermond)	5
Maas-Waal kanaal (Malden)	33
Markermeer	22
Markermeer (Edam)	6
Markermeer (Lelystad)	6
Molenpolder	1
Nieuwe Maas	4
Nieuwe Merwede	53
Noorder Maarseveense Plas	1
Noordergat van de vissen	1
Noord-Hollands kanaal	3
Noord-Hollands kanaal (Akersloot)	33
Noordzeekanaal (Hembrug)	1
Noordzeekanaal (Kruithaven)	27
Noordzeekanaal (thv Zijkanaal C)	6
Noordzeekanaal (Velsen)	1
Oosterschelde	3
Oude Maas	9
Paterswoldermeer	2
Polder Demmerik	1
Prinses Margrietkanaal (Suawoude)	32
Rijn (Lobith)	63
Roer (Vlodrop)	41
Rotte	1
Sneeker Meer	3
Spaarbekken de Gijster	1
Spaarbekken Honderddertig	1
Spaarbekken Petrusplaat	1
Terra Nova	1
Tienhoven	1
Tjeukemeer	2
Twentekanaal	3
Twentekanaal (Hengelo)	30
Twentekanaal (HO)	3
Twentekanaal (Wiene-Goor)	13
Vecht (Ommen)	43
Vinkeveen	1
Volkerak	48
Volkerak (Zoomeer)	1
Vrouwenzand	1
Waal (Tiel)	59
Westbroek (Polder)	1

Vervolg tabel 1.

Locatie	Aantal kwik metingen
Westelijke Waddenzee	5
Wolderwijd	15
Zoommeer	36
Zuid Willemsvaart (Den Bosch)	1
Zuid Willemsvaart (Helmond)	1
Zuid Willemsvaart (Veghel)	2
Zuid Willemsvaart (Weert)	2
Zuidlaardermeer	6

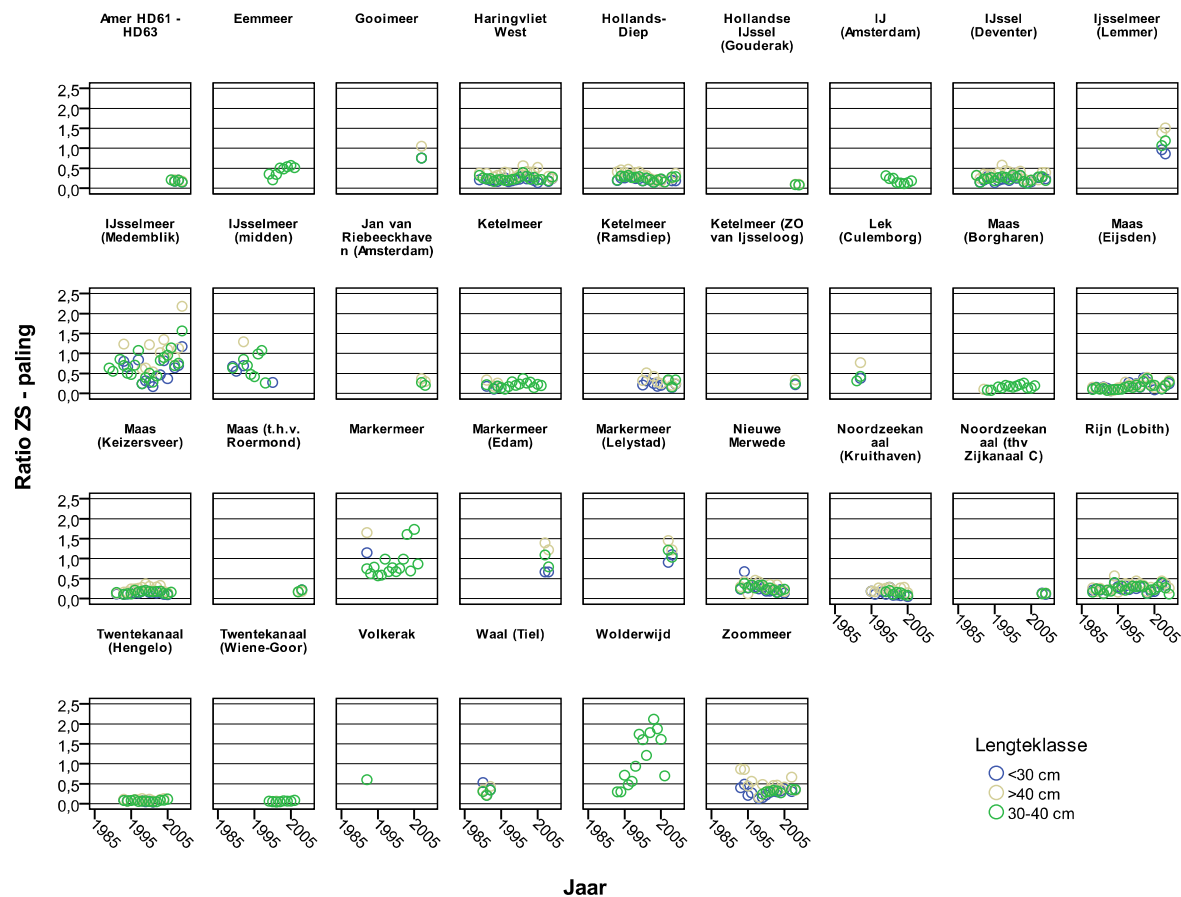
Tabel 2: Overzicht aanwezige data MWTL dataset.

Locatie	Eerste jaar	Laatste Jaar	Aantal metingen	Aantal jaren
Amsterdam (kilometer 25, IJtunnel)	1991	2009	106	19
Bazeldijk (kilometer 14.5)	1992	1992	6	1
Belfeld boven	1993	2008	102	16
Bocht van Watum	1988	2009	85	22
Bovensluis	1993	2009	104	17
Brienoord (kilometer 996.5)	1992	2009	215	18
Dantziggat	1988	2008	80	21
Doove Balg west	1996	2009	56	14
Eefde	1991	1991	6	1
Eemmeerdijk, kilometer 23	1993	2008	101	16
Eijsden ponton	1988	2009	888	22
Genemuiden	1991	2009	109	19
Gouda voorhaven	1997	2009	160	13
Gouderak	1992	1992	6	1
Hagestein	1990	1992	16	3
Hansweert geul	1988	2008	133	21
Haringvlietbrug	1992	1992	6	1
Haringvlietsluis	1988	2009	267	22
IJmuiden (kilometer 2)	1989	2009	216	21
Kampen	1990	2009	119	20
Keizersveer	1991	2009	225	19
Ketelmeer west	1993	2008	100	16
Lith boven	1991	1991	6	1
Lobith ponton	1988	2009	498	22
Maassluis	1988	2009	477	22
Malzwin	1988	1995	29	8
Markermeer midden (zwaartepunt Markermeer)	1992	2009	105	18
Nederweert	1993	2008	103	16
Nieuwegein	1993	2008	104	16
Noordwijk 10 km uit de kust	1988	2001	49	14
Noordwijk 2 km uit de kust	1996	2009	55	14
Pampus oost	2009	2009	4	1
Puttershoek	1992	2008	211	17
Sas van Gent	1992	2009	99	18
Schaar van Ouden Doel	1988	2009	483	22
Schellingwoude	1991	1991	5	1
Steenbergen (Roosendaalsevliet)	1993	2009	96	17
Stevensweert	1991	2008	106	18
Terneuzen boei 20	1988	2008	153	21
Veluwemeer midden (zwaartepunt Veluwemeer)	1993	2008	93	16
Vlissingen boei SSVH	1988	2009	155	22
Volkerak, meetplaats 02	1992	1992	3	1
Vrouwezand	1988	2009	240	22
Vuren	1990	1992	16	3
Wielingen	1992	2008	68	17

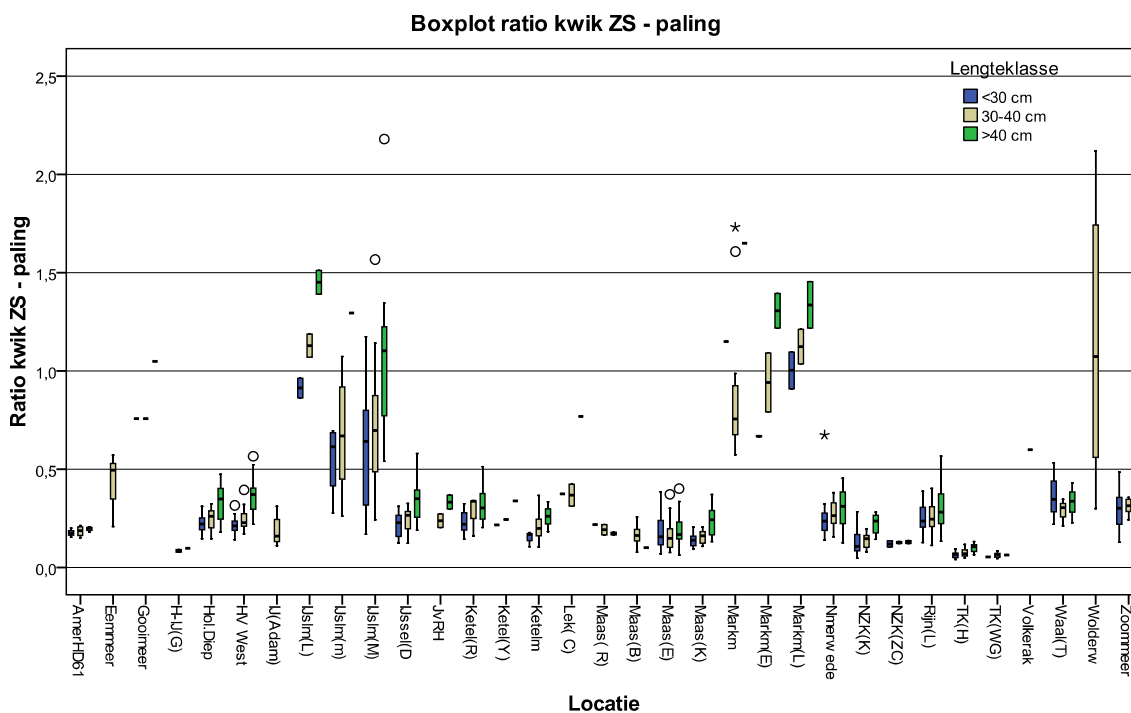
Vervolg tabel 2.

Locatie	Eerste jaar	Laatste Jaar	Aantal metingen	Aantal jaren
Wiene	1993	2009	100	17
Wolderwijd midden (zwaartepunt Wolderwijd)	1993	2008	98	16
Zandvliet	1992	1992	4	1
Zuid Oost Lauwers oost	1988	1995	28	8

Bijlage B. Ratio kwik in paling tov kwik in zwevend stof voor alle locaties.



Figuur 26: Scatter-plot van de relatie kwik in zwevend stof tov paling voor alle (paling)locaties over de tijd. Lengteklasse <30 cm blauwe punten, 30 - 40 cm gele punten, > 40 cm groene datapunten. (gebaseerd op niet gestandaardiseerde gegevens)

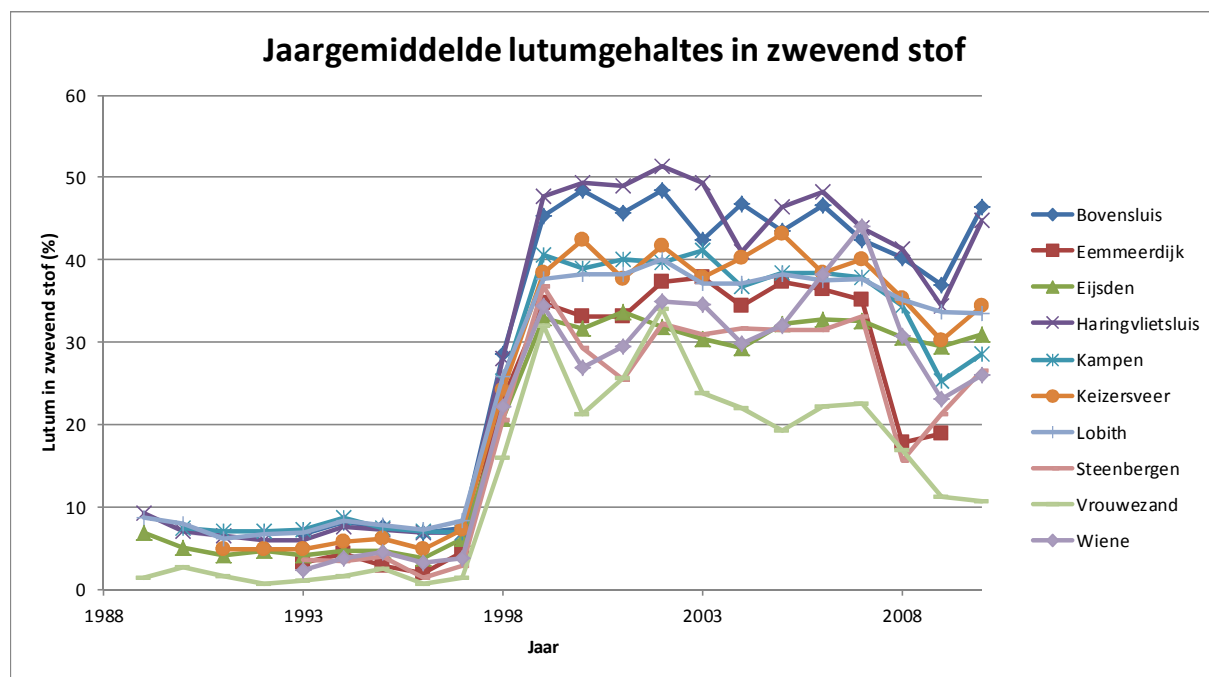


Figuur 27: Boxplot van de relatie kwik in zwevend stof tov paling voor alle (paling)locaties. Lengteklasse <30 cm blauwe punten, 30 – 40 cm gele punten, > 40 cm groene datapunten. (gebaseerd op niet gestandaardiseerde gegevens)

Bijlage C. Standaardiseren van kwik in zwevend stof.

Standaardisatie van kwik in zwevend stof is uitgevoerd volgens Bijlage 9 van het rapport "Normen voor het waterbeheer (CIW, 2000)". Het betreft de periode 1998 tot en met 2009 en omvat 10 locaties. In totaal zijn 2638 kwikmetingen gestandaardiseerd, waarna het jaargemiddelde gehalte is bepaald. Dit jaargemiddelde betreft geen kalenderjaar, maar de 12 maanden voorafgaand aan de palingvangsten (in juni). Het jaargemiddelde is dus genomen over de periode juli t/m juni van het daarop volgend jaar.

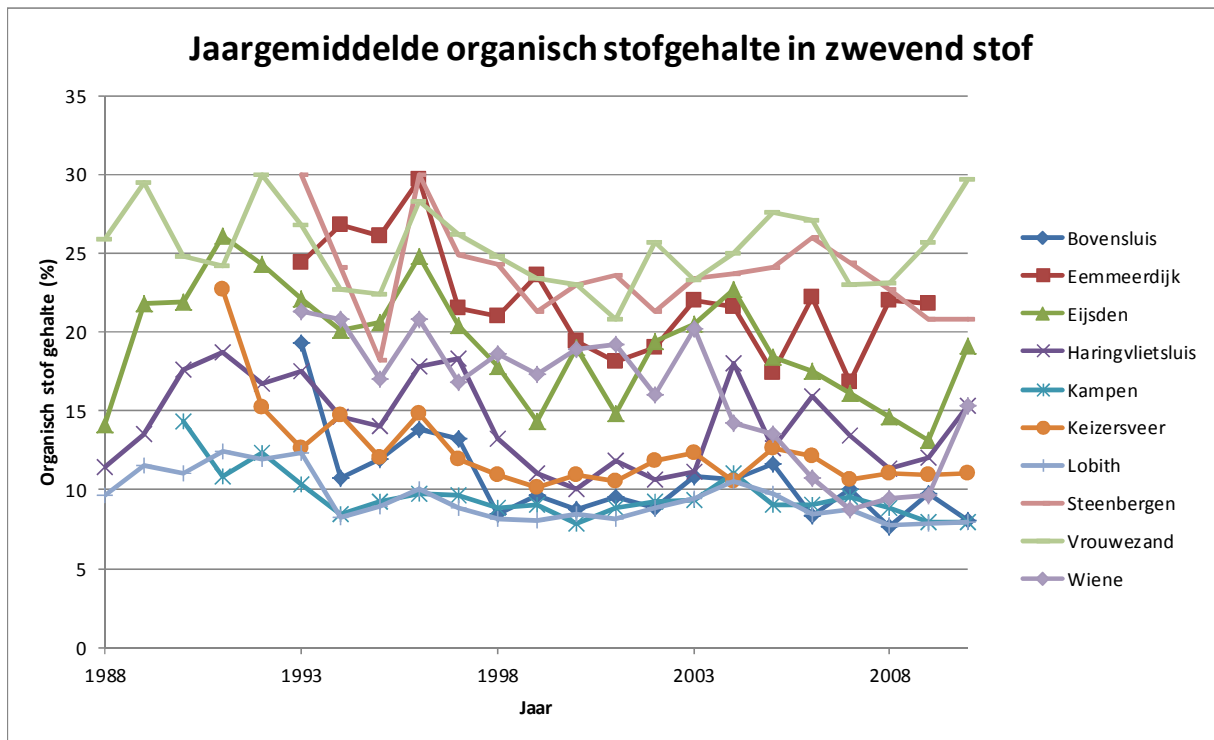
Het lutumgehalte vertoont een grote trendbreuk in 1998 vanwege een verandering van meetmethode (zie figuur a). Voor 1998 werd vooral de pipetmethode gebruikt, daarna vooral de Sedigraph. Alleen de gegevens na 1998 zijn gebruikt voor standaardisatie. Voor standaardisatie van oudere gegevens is gebruik van het locatiespecifieke lutumgehalte over de periode 1999 t/m 2009.



Figuur a. Trend van lutumgehalte van zwevend stof.

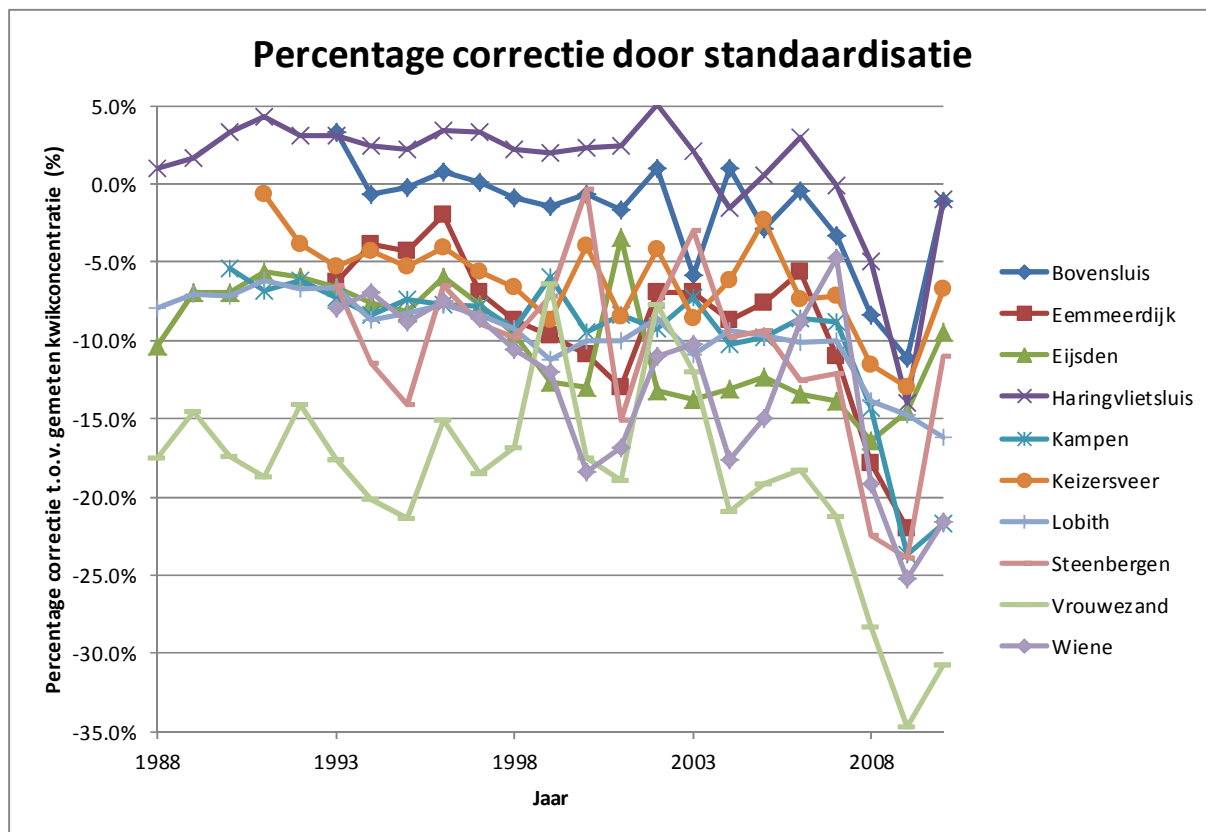
De locaties verschillen sterk in lutumgehalte. Vrouwezand (in het IJsselmeer) heeft met ongeveer 20% een relatief laag gehalte, terwijl Haringvlietsluis en Bovensluis een relatief hoog gehalte hebben (van ongeveer 45%). De trend in lutumgehalte lijkt over het algemeen licht dalende te zijn.

In figuur b is het organisch stof gehalte van zwevend stof tegen de tijd uitgezet. Ook hier blijken verschillen tussen locaties zichtbaar. Vrouwezand heeft met 25% het hoogste percentage organisch stof. Lobith en Kampen hebben het laagste percentage (rond de 10%). Dit komt overeen met de bevindingen in het rapport 'Aal in het Benedenrivierengebied - 1. Feiten: Achtergrondinformatie, trends, relaties en risico's van dioxineachtige stoffen, PCB's en kwik in aal en zijn leefomgeving' (van den Heuvel-Greve e.a., 2009).



Figuur b. Trend van organisch stof gehalte in zwevend stof.

Standaard zwevend stof bestaat uit 40% lutum en 20% organisch stof. Sommige locaties zitten hier onder, andere zitten er boven. Indien het lutum en zwevend stof gehalte hoger zijn, zal het werkelijk gemeten kwikgehalte door de standaardisatie 'gecorrigeerd' worden naar een lager kwikgehalte in standaard zwevend stof. Bij een lager lutum en zwevend stof gehalte zal de correctie naar boven zijn; in dat geval zal het 'gecorrigeerde' gehalte in standaard zwevend stof hoger zijn dan het werkelijk gemeten kwikgehalte. In figuur c zijn deze 'correcties' per locatie uitgezet. De correcties zijn uitgedrukt als het percentage van het werkelijk gemeten kwikgehalte. De grootste correctie vindt plaats bij Vrouwezand, terwijl Bovensluis en Haringvlietsluis weinig veranderen door standaardisatie.



Figuur c. De mate van correctie door standaardisatie naar lutum en organisch stof gehalte van zwevend stof.

Het lutumgehalte is bepalender voor standaardisatie dan het organisch stof gehalte. Dit blijkt uit de gebruikte parameters die van de Guchte e.a. (2000) voorschrijven bij de standaardisatie.