

Biologische Monitoring Zoete
Rijkswateren:
microverontreinigingen in
driehoeksmosselen – 2008

Dr. Ir. M.J.J. Kotterman en Ilona Velzeboer

Eindrapport C042/09

Institute for Marine Resources and Ecosystem Studies

Wageningen **IMARES**

Vestiging IJmuiden

Oprachtgever: Stefanie Rog
Rijkswaterstaat Waterdienst
Postbus 17
8200 AA Lelystad

Publicatiedatum: 28-05-2009

- Wageningen **IMARES** levert kennis die nodig is voor het duurzaam beschermen, oogsten en ruimte gebruik van zee- en zilte kustgebieden (Marine Living Resource Management).
- Wageningen **IMARES** is daarin de kennispartner voor overheden, bedrijfsleven en maatschappelijke organisaties voor wie marine living resources van belang zijn.
- Wageningen **IMARES** doet daarvoor strategisch en toegepast ecologisch onderzoek in perspectief van ecologische en economische ontwikkelingen.

© 2009 Wageningen **IMARES**

Wageningen IMARES is registered in the Dutch trade record
Amsterdam nr. 34135929,
BTW nr. NL 811383696B04.

The Management of IMARES is not responsible for resulting damage, as well as for damage resulting from the application of results or research obtained by IMARES, its clients or any claims related to the application of information found within its research. This report has been made on the request of the client and is wholly the client's property. This report may not be reproduced and/or published partially or in its entirety without the express written consent of the client.

A_4_3_2-V6.2

Inhoudsopgave

Samenvatting	5
Voorwoord	6
1 Inleiding.....	7
2 Materiaal en methoden	8
2.1 Bemonstering driehoeksmosselen.....	8
2.2 Uitvoering ABM onderzoek.....	10
2.3 Analysemethoden.....	11
2.3.1 Algemeen	11
2.3.2 Zware metalen	11
2.3.3 PCB's en vlamvertragers.....	12
2.3.4 Vocht-, vet- en asgehalte.....	12
2.3.5 Polycyclische aromatische koolwaterstoffen.....	12
2.3.6 Bewerking / presentatie analyseresultaten	12
2.4 Kritische waarden	13
2.5 Kwaliteitsborging	14
3 Resultaten	16
4 Bespreking Resultaten.....	17
4.1 Veranderingen van de biochemische samenstelling van mosselmonsters.....	17
4.2 Veranderingen van de gehalten aan microverontreinigingen.....	17
4.3 Risico-analyse	22
5 Conclusies.....	23
6 Aanbevelingen.....	24
7 Referenties	26
Verklarende woordenlijst:	27
Verantwoording	28
Bijlage 1 Monstergegevens	29
Bijlage 2 Frequentieverdeling.....	31
Bijlage 3 Metalen.....	32

Bijlage 4 PCB's.....	33
Bijlage 5 PAK's	34

Samenvatting

In het kader van de Biologische Monitoring Zoete Rijkswateren is in 2008 een actieve biologische monitoring (ABM) onderzoek uitgevoerd met driehoeksmosselen (*Dreissena polymorpha*) in een aantal zoete Rijkswateren. Het betreft een uitvoering van het deelproject "Microverontreinigingen in driehoeksmosselen 2006-2009" dat in opdracht van RIZA (nu Rijkswaterstaat Waterdienst) Lelystad wordt uitgevoerd door Wageningen IMARES te IJmuiden.

Voor de actieve biologische monitoring werden driehoeksmosselen afkomstig van een relatief schone locatie (Zeughoek, IJsselmeer) gedurende zes weken uitgezet in de te monitoren locaties waarvan men inzicht wil hebben in het gehalte aan microverontreinigingen in het oppervlaktewater. Deze gehalten zijn te laag om op betrouwbare wijze rechtstreeks in het oppervlaktewater te kunnen worden bepaald. Na afloop van de blootstellingsperiode is het gehalte van de microverontreinigingen in het mosselweefsel bepaald. Deze weefselconcentratie heeft een nauw omschreven relatie met het (biologisch beschikbare) gehalte in de waterkolom.

In 2008 werden de volgende Rijkswateren onderzocht: de Maas; Eijsden en Keizersveer, het IJsselmeer midden; Vrouwezand en het kanaal Gent Terneuzen; Sas van Gent. De mosselweefsels zijn geanalyseerd op PCB's, PAK's, kwik, cadmium en lood. Tevens werd het voorkomen van een drietal vlamvertragers van de groep polygebromeerde difenylethers (PBDE's) onderzocht. Helaas zijn de uitgehangen mosselen op het IJsselmeer, opgehangen aan een boei, verloren gegaan; na 6 weken konden de touwen met de mosselnetjes niet teruggevonden worden.

In alle gevallen was de concentratie van de onderzochte organische contaminanten na zes weken expositie toegenomen in de uitgehangen mosselen in vergelijking met het uitgangsmateriaal (Zeughoek, IJsselmeer). De toename in concentratie van PCB's was groot, Sas van Gent was de hoogst ververontreinigde locatie. De toename in PAKs was ook groot, vooral in de Maas bij Eijsden en in het Kanaal Gent Terneuzen werden grote toenames van PAKs in driehoeksmosselen gemeten, tot 40-voud van de concentratie in de referentiemosselen.

De gehalten van de gebromeerde vlamvertragers waren dit jaar hoger in de bemonsterde locaties dan in de Zeughoek, de concentraties vlamvertragers zijn wel laag.

Van de metalen varieerde het loodgehalte het sterkst, het loodgehalte was het hoogst in de Maas bij Eijsden (20-voud verhoogd ten opzichte van Zeughoek).

Het cadmium gehalte in het uitgangsmateriaal is relatief hoog, zoals ook in voorgaande jaren is geconstateerd. Na uithangen op de andere locaties werd de grootste toename (2-voud) van cadmium geconstateerd in de Maas bij Eijsden.

De kwikgehalten varieerden nauwelijks ten opzichte van de Zeughoek.

Voor de in 2008 onderzochte locaties worden de Milieu Kwaliteits Normen (NKM) alleen voor cadmium en lood overschreden in de Maas bij Eijsden.

Voorwoord

Het Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling (RIZA, nu Rijkswaterstaat Waterdienst) van het Ministerie van Verkeer en Waterstaat is in 1992 gestart met de uitvoering van het monitoringprogramma "Biologische Monitoring Zoete Rijkswateren". Dit vormt een onderdeel van "Monitoring van de Waterstaatkundige Toestand des Lands" (MWTL).

Doelstellingen van de metingen zijn:

- het signaleren van langjarige ontwikkelingen in de biologische toestand van watersystemen
- periodieke toetsing van de toestand aan criteria die voortvloeien uit de toegekende functies van wateren (controle).

Parametergroepen die onderdeel uitmaken van het monitoringsprogramma zijn: fytoplankton, fyto benthos, macrofauna, waterplanten en oevervegetatie, vissen, broedvogels en watervogels en bioaccumulatie in aal en driehoeksmosselen.

Een deelproject van de Biologische Monitoring Zoete Rijkswateren heeft als werktitel "Microverontreinigingen in driehoeksmosselen (*Dreissena polymorpha*) 2008" en wordt uitgevoerd door Wageningen IMARES.

De uit te voeren werkzaamheden betreffen het bemonsteren van driehoeksmosselen en het analyseren van microverontreinigingen daarin.

Dit rapport bevat de resultaten van onderzoek in 2008 van het genoemde deelproject.

Het project wordt begeleid door Stefanie Rog en Hannie Maas van het Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling (RIZA, nu Rijkswaterstaat Waterdienst) van Rijkswaterstaat. Als project(groep)leider en contactpersoon voor Wageningen IMARES fungeert dr. ir. M.J.J. Kotterman.

1 Inleiding

Aquatische organismen lenen zich uitstekend als biomonitor ten behoeve van de monitoring van contaminanten in zoetwater-ecosystemen, vooral als de gehalten van deze contaminanten in het water extreem laag zijn in vergelijking met die in het organisme zelf. De analytische bepaling van contaminanten in het water blijkt dan ofwel niet mogelijk, of slechts met een relatief grote meetfout te kunnen worden uitgevoerd. Bodemorganismen, zoetwatermosselen en vissoorten alsaal, snoekbaars, en blankvoorn worden het meest gebruikt in de monitoring van contaminanten in zoetwatersystemen.

Zo'n biologisch monitororganisme moet echter aan een aantal voorwaarden voldoen om geschikt te zijn voor de kwantificering van contaminanten in een milieucompartiment.

Het monitororganisme dient plaatsgebonden te zijn, zodat gemeten interne gehalten ook daadwerkelijk inzicht geven over de beschikbaarheid van contaminanten op vooraf vastgestelde locaties. Bodemorganismen of zoetwatermosselen voldoen duidelijk aan deze voorwaarde, maar zijn niet steeds in voldoende mate aanwezig of ontbreken op belangrijke locaties geheel. Een actieve biologische monitoring waarbij zoetwatermosselen van één bepaalde herkomst worden uitgezet gedurende een vaste tijd op de te meten locaties, kan dan uitkomst bieden. Voor de uitvoering van actieve biomonitoring in het zoete water blijkt de driehoeksmossel *Dreissena polymorpha* zeer geschikt te zijn. De driehoeksmossel komt wijd verspreid in de binnenwateren voor, is sterk plaatsgebonden en relatief tolerant voor de aanwezigheid van verontreinigende stoffen (Marquenie, 1981). Tevens kunnen microverontreinigingen in de weefsels van de driehoeksmossel tot hoge concentraties accumuleren. Bepaalde stofgroepen (zware metalen, PAK's) accumuleren in driehoeksmosselen veel beter dan in hogere aquatische organismen zoals vissen (Pieters en Verboom, 1994, Kraak ea 1991).

Het uithangen van driehoeksmosselen in oppervlaktewateren geeft met name een indruk van de waterkwaliteit (Marquenie, 1981), al of niet beïnvloed via nalevering van contaminanten uit de waterbodem. Naast het accumulatie-niveau en de biobeschikbaarheid van microverontreinigingen kan tevens een beeld verkregen worden van de beïnvloeding op biologische parameters zoals sterfte en groei. Voordelen van deze methode zijn dat verschillen in waterkwaliteit tussen diverse locaties snel in kaart gebracht kunnen worden, omdat steeds van hetzelfde uitgangsmateriaal gebruik wordt gemaakt en de invloed van puntbronnen direct zichtbaar worden (Van der Valk ea 1989).

Het achtergrondniveau van accumulerende stoffen in het referentiemonster is van belang. Bij een te hoog niveau in het referentiegebied zijn veranderingen in de concentraties na afloop van het ABM (actieve biologische monitoring) onderzoek minder duidelijk te verklaren.

In het kader van het deelproject "Accumulatie van microverontreinigingen in driehoeksmosselen, 2008" werden ABM onderzoeken door Wageningen IMARES uitgevoerd op een viertal locaties (plus de referentie locatie De Zeughoek) in het Nederlandse oppervlaktewater. De locaties voor het uithangen van de driehoeksmosselen zijn afgestemd op de locaties, waaraan in het kader van het MWTL meetnet analyses in zwevend stof worden verricht. In 2008 zijn de onderzochte Rijkswateren: Sas van Gent, Maas Keizersveer, Maas Eijsden en Vrouwezand. In de monsters mosselen zijn chemische analyses uitgevoerd voor PCB's, PAK's, kwik, cadmium en lood. Ook dit jaar zijn als screening wederom drie gebromeerde vlamvertragers gemeten, namelijk de BDE's 47, 99 en 100. Vlamvertragers worden in de Europese Kaderrichtlijn Water (sinds 2000 van kracht) genoemd als prioritaire stoffen. De chemische en fysische eigenschappen, het gedrag in het milieu en de toxiciteit, van gebromeerde vlamvertragers lijken sterk op die van PCB's en DDT. Aangezien de drie genoemde BDE's uit de zogenaamde "penta-mix" (welke reeds is verboden) de hoogste bioaccumulatie vertonen en daarmee het hoogste risico inhouden, zijn deze stoffen in het programma opgenomen.

2 Materiaal en methoden

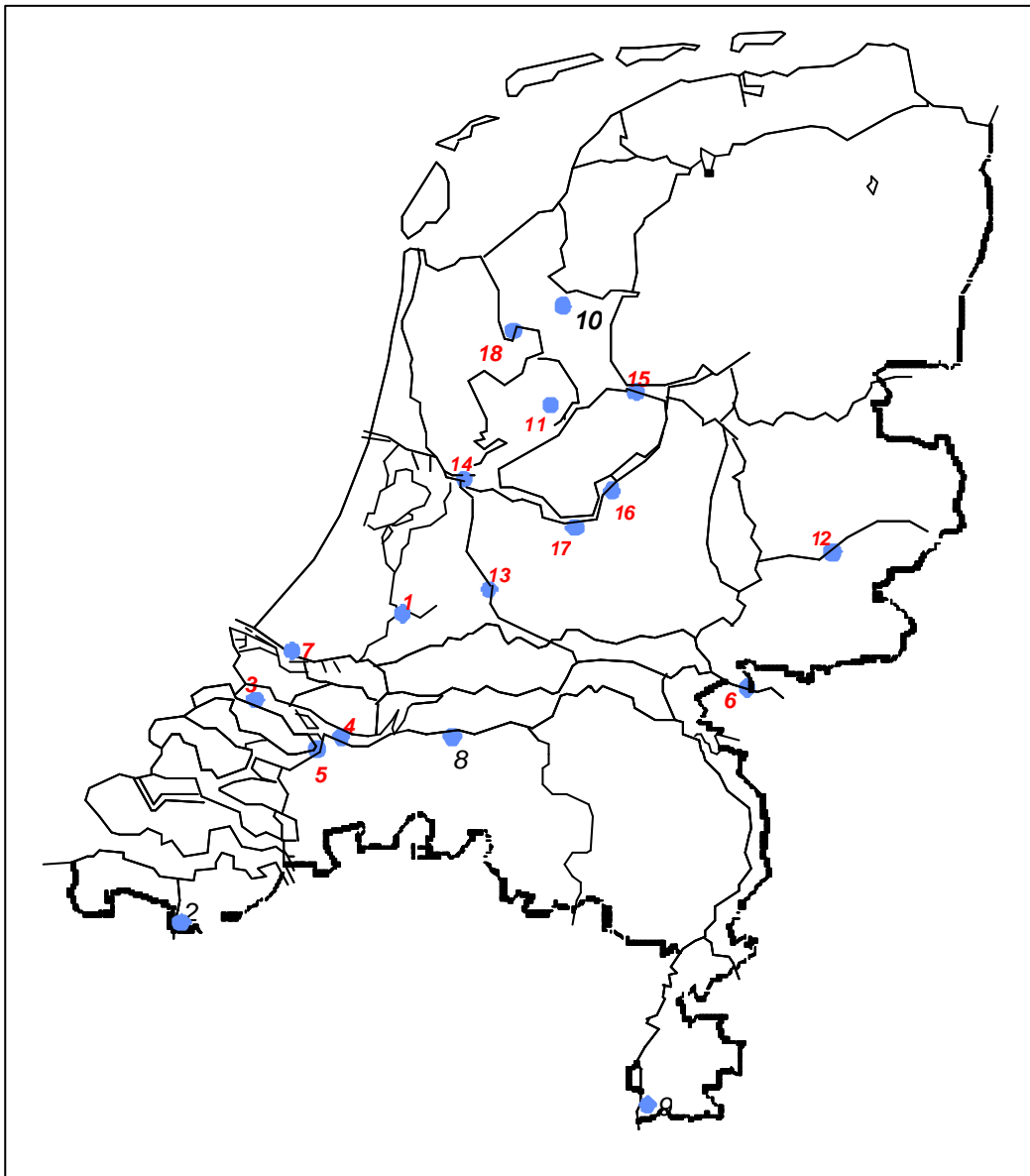
2.1 Bemonstering driehoeksmosselen

Volgens Bij de Vaate (1991) zijn er in de beginjaren negentig in het IJsselmeer uitgestrekte mosselbanken van de driehoeksmossel (*Dreissena polymorpha*) ontstaan. Deze zoetwatermossel bleek zeer geschikt om als uitgangsmateriaal te gebruiken in actief biologisch monitoringonderzoek in de Rijkswateren. Voor de uitvoering van de actieve monitoring werden vanaf 1992 jaarlijks in september driehoeksmosselen opgevist door de meetdienst van Directie IJsselmeergebied van Rijkswaterstaat in de Zeughoek ten noorden van Medemblik in het IJsselmeer. De mosselen werden dezelfde dag naar Wageningen IMARES in IJmuiden getransporteerd. De mosselen van deze locatie hebben een laag verontreinigingsniveau en zijn daardoor goed te gebruiken in ABM onderzoek. Ook voor 2008 zijn mosselen van dezelfde locatie gebruikt, ze zijn opgevist op 15 september door RWS. Vanaf de dag van verzamelen tot het tijdstip van uithangen op de diverse locaties zijn de driehoeksmosselen bewaard in het aquarium van Wageningen IMARES in stromend, koper vrij leidingwater (watertemperatuur circa 12°C; zuurstofgehalte >9 g/m³).

Figuur 1 geeft de monsterlocaties aan van het monitoringonderzoek. De locaties waar de mosselen zijn uitgehangen in het najaar van 2008 (nr. 2, 8, 9 en 10) en de plaats van herkomst (referentiegebied: Zeughoek in het IJsselmeer, nr. 18) van de driehoeksmosselen zijn vetgedrukt weergegeven. Omschrijvingen van alle monsterlocaties in de rijkswateren staan vermeld in Tabel 1.

Legenda van monsterlocaties in Figuur 1:

1	Hollandse IJssel	Gouda voorhaven
2	Kanaal Gent-Terneuzen	Sas van Gent
3	Haringvliet	Haringvlietsluis
4	Hollands Diep	Bovensluis
5	Volkerak-Zoommeer	Steenbergen
6	Rijn	Lobith ponton
7	Rijn	Maassluis
8	Maas	Keizersveer
9	Maas	Eijsden ponton
10	IJsselmeer	Vrouwezand
11	Markermeer	Markermeer midden
12	Twentekanaal	Wiene
13	Amsterdam Rijnkanaal	Loenen
14	Noordzeekanaal	Amsterdam
15	Ketelmeer	Ketelmeer west
16	Randmeren oost	Wolderwijd midden
17	Randmeren zuid	Eemmeerdijk
18	IJsselmeer	Zeughoek



Figuur 1. Biologische monitoring zoete Rijkswateren (2008): Monsterlocaties

Het huidige programma "Microverontreinigingen in driehoeksmosselen (*Dreissena polymorpha*)" loopt van 2006 tot en met 2009, waarbij de te meten locaties van jaar tot jaar wisselen volgens de indeling van Tabel 1.

Tabel 1. Locaties en omschrijving ten behoeve van een actief biologische monitoring met driehoeksmosselen in Nederlandse oppervlaktewateren.

Watersysteem	DONAR code	DONAR omschrijving	Jaar
IJsselmeer	ZEUGHK	Zeughoek	alle
Haringvliet	HARVSS	Haringvlietsluis	2006
Hollandsch Diep	BOVSS	Bovensluis	2006
Volkerak	STEENBGN	Steenbergen	2006
Rijn	LOBPTN	Lobith ponton	2007
Rijn	MAASSS	Maassluis	2007
Hollandsche IJssel	GOUDVHVN	Gouda voorhaven	2007
Kanaal Gent-Terneuzen	SASVGT	Sas van Gent	2008
Maas	KEIZVR	Keizersveer	2008
Maas	EIJSDPTN	Eijsden ponton	2008
IJsselmeer	VROUWZD	Vrouwezand	2008
Twenthekanaal	WIENE	Wiene	2009
Amsterdam Rijnkanaal	LOENN	Loenen	2009
Noordzeekanaal	AMSDM	Amsterdam	2009
Ketelmeer	KETMWT	Ketelmeer west	2009
Randmeren oost	WOLDMDN	Wolderwijd midden	2009

2.2 Uitvoering ABM onderzoek

De mosselen werden op de onderzoekslocaties uitgehangen in twee in elkaar geschoven netjes (rekbaar kunststof garen) van 60 cm lengte, een diameter van omstreeks 10 à 15 cm en een maaswijdte van 9 mm. Elk netje bevatte circa 300 g mosselen. Onder- en bovenkant van de netjes werden afgesloten door een knoop. In het midden van elk netje mosselen werd vervolgens met behulp van stevig draad een insnoering gemaakt, zodat een saucijsvormig pakketje mosselen wordt verkregen. Een aantal van deze netjes mosselen werd aan een meetpaal of een meerpaal opgehangen, afhankelijk van de situatie bij de te onderzoeken locatie. De afstand van de waterbodem bedroeg afhankelijk van de locatie 0.5 tot 2 m.

De mosselen zijn, met uitzondering van de verwijdering van enige grove tarra (grote lege schelpen), niet vooraf geschoond of van elkaar losgeknipt. Per locatie zijn vier tot zes netjes met driehoeksmosselen uitgehangen, wat neerkomt op 1 tot 2 kg bruto. De netjes met driehoeksmosselen zijn in week 39 (2008) op de diverse locaties uitgehangen en in week 45 weer opgehaald. Deze najaarsperiode is bewust gekozen omdat de spawningsperiode (productie en afzetten van ei- en zaadcellen: gametogenese) dan is afgelopen en de overlast (storm, ijsgang) van herfst en winter nog gering is.

Een aantal netjes met mosselen werd niet uitgehangen, maar in week 39 in de vriezer opgeslagen om de uitgangssituatie (Zeughoek) vast te leggen.

Om na de zesweekse periode van uithangen van de mosselen de eventueel opgetreden groei, sterfte en uitspoeling van mosselen te kunnen beoordelen zijn van het uitgangsmateriaal (Zeughoek, IJsselmeer) en van de opgehaalde mosselmonsters frequentieverdelingen van de schelpenlengte opgesteld. Van elk monster werd een submonster (random genomen uit de weer opgehaalde mosselen), overeenkomende met ongeveer 120 g bruto driehoeksmosselen, genomen, waarin de aanwezige tarra, het totaal aantal mosselen, het aantal ondermaatse mosselen (<14 mm), het aantal, het totale gewicht, het totale schelpgewicht en het totale vleesgewicht van de bovenmaatse mosselen (>14 mm), het aantal levende en het aantal dode mosselen (lege dubbele schelpen) werd bepaald. Van de levende mosselen zijn de lengtes gemeten (zie Bijlage 1).

2.3 Analysemethoden

2.3.1 Algemeen

Per mosselmonster werd van een bovenmaatse lengtegroep (> 14 mm, (zie Tabel 5 en Bijlage 1)) een hoeveelheid mosselen uitgepeld tot een totaal van circa 120 g mosselweefsel (natgewicht) werd verkregen. Alleen het aanhangend mosselvocht werd hierbij meegenomen. Het pellen werd uitgevoerd in een speciale Contaminatie Arme Ruimte (CAR) met toevoer van gefilterde lucht. Dit om contaminatie van de monsters (in het bijzonder met metalen en PAK's) te voorkomen. Het ruwe mosselmateriaal werd tot een homogenaat verwerkt met behulp van een Waring Blendor en opgeslagen in glazen potten bij een temperatuur van -25°C . Een deelmonster, voor de analyse van zware metalen, werd opgeslagen in plastic potten. In de voorbereekte mosselhomogenaten werden na ontdooien de analyses zoals weergegeven in Tabel 2 uitgevoerd.

Tabel 2. Lijst van uitgevoerde analyses aan het mosselweefsel

Stofgroep:	Stofnaam:
Zware metalen:	Kwik, cadmium en lood
PCB's	CB28, CB52, CB101, CB118, CB138, CB153, CB180
Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen	Acenafteen, Fluoreen, Fenantreen, Antraceen Fluoranteen, Pyreen, Benzo(a)antraceen, Chryseen, Benzo(e)pyreen, Benzo(b)fluoranteen, Benzo(k)fluoranteen, Benzo(a)pyreen, Dibenzo(ah)antraceen, Benzo(ghi)peryleen, Indeno(123cd)pyreen
Vlamvertragers	BDE 47, 99 en 100

2.3.2 Zware metalen

Totaalkwik (Hg) is bepaald door middel van flow injectie analyse en vlamloze atoom-absorptie spectrometrie. De gebruikte apparatuur bestaat uit een AS-90 auto-injector, een FIAS-200 flow injectie systeem en een AAS-3100 spectrofotometer, alle van Perkin Elmer. Voorafgaande destructie van de monsters is uitgevoerd in teflon vaatjes bij verhoogde temperatuur en druk in aanwezigheid van 10 ml 65% HNO₃ met behulp van een MARS 5 Microwave (CEM) monsterdestructiesysteem. De bepalingsgrens bedraagt 0.0036 mg/kg op productbasis.

Voor de analyse van cadmium en lood zijn de monsters uitbesteed aan TNO voeding in Zeist. Dit laboratorium verzorgt al jaren de analyse van nikkel en chroom in biotische monsters van Wageningen IMARES en heeft in bijzondere gevallen ook al geassisteerd in de bepaling van andere metalen zoals cadmium en lood, met goede resultaten.

Bij de toegepaste methode wordt een deel van het monster in duplo ontsloten met salpeterzuur en waterstofperoxide. In de verkregen oplossing wordt het gehalte aan cadmium en lood bepaald m.b.v. 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).

2.3.3 PCB's en vlamvertragers

De opwerking van monsters vindt plaats door middel van een soxhletextractie met dichloormethaan/n-pentaaan (1:1) gedurende 12 uur (voor mosselen). De organochloor- (en broom) verbindingen zijn uit de vetfractie geïsoleerd door een tweevoudige kolomchromatografische scheiding, eerst over een $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kolom en vervolgens fractionering op een $\text{SiO}_2 \cdot 1.5\% \text{H}_2\text{O}$ kolom. De PCB's komen in de eerste fractie terecht, de BDE's en komen in de tweede fractie terecht. Als interne standaard is CB 112 (2,2,5,6,3'-penta CB) toegevoegd. De componenten zijn geanalyseerd met behulp van een gaschromatograaf (Agilent 6890), uitgerust met een CP-Sil 19 CB kolom en ^{63}Ni -ECD detector. Tegelijk met elke serie monsters is een intern referentiemonster geanalyseerd. Voor een aantal CB's zijn de uitslagen van de analyses in een kwaliteitskaart opgenomen, waarmee de kwaliteit van elke monsterserie is getoetst. De gehalten zijn gecorrigeerd voor het recovery percentage (Dao et al., 1998).

Bij de analyse van CB's kunnen de congenere CB 138 en 163 slecht gescheiden worden, de CB 138 gehalten bestaan daardoor in feite voor ca. 25% uit CB 163.

2.3.4 Vocht-, vet- en asgehalte

Het vochtgehalte in mosselmonsters is bepaald door verhitting bij 105°C gedurende 24 uur en afkoelen in een exsiccator.

De vetgehalten van mosselmonsters zijn bepaald volgens de methode van Bligh en Dyer (Dao en de Wit, 1997). Het asgehalte is bepaald door middel van droge verassing op 550°C .

2.3.5 Polycyclische aromatische koolwaterstoffen

Ontsluiting van de mosselmonsters gebeurt door verzeping van 30 g mosselhomogenaat met 160 ml ethanolische KOH-oplossing gedurende drie uur in een incubator bij 37°C . Het verzepingsproduct is driemaal geëxtraheerd met 100 ml hexaan, waarna na indampen een zuiveringsstap volgt met behulp van een Al_2O_3 /silica kolom. Het eluaat is ingedampt en opgenomen in 3 ml acetonitril. Analyse van de PAK verbindingen is uitgevoerd met HPLC en fluorescentie-detectie in drie runs bij verschillende golflengten.

2.3.6 Bewerking / presentatie analyseresultaten

De op productbasis bepaalde gehalten zijn met behulp van het bijbehorende vetgehalte omgerekend op vetbasis. In geval gehalten niet zijn gemeten staat dit aangegeven met "-".

Indien een component niet nauwkeurig bepaald kon worden, door bv. grote storende pieken, is dit aangegeven met "nb".

Gehalten die onder de bepalingsgrens liggen zijn aangegeven met "<...".

De bepalingsgrens kan per monster variëren (matrix effecten, ruis).

2.4 Kritische waarden

Bioaccumulatiegegevens in vis en mosselen zijn op meerdere manieren te toetsen (Maas, 2003):

- Toetsing aan 'kritische waarden' voor hogere organismen (HC5); een overschrijding van de concentratie in het voedsel is een indicatie voor risico voor hogere vis- of mosseletende organismen. Een HC5 waarde is de Hazard Concentratie, waarbij 5% van de organismen negatieve effecten kan ondervinden. De HC5 waarden voor zowel visetende als mosseletende hogere organismen staan vermeld in Tabel 3.
- Toetsing aan waterkwaliteitsdoelstellingen; concentraties in vis of mosselen worden omgerekend naar concentraties in water (of omgekeerd: MTR waarde omgezet naar concentratie in vis) en getoetst aan het MTR voor oppervlaktewater; een overschrijding van deze concentratie is een indicatie voor risico voor het aquatisch ecosysteem.
- Toetsing aan maximaal toegestane concentraties in visserijproducten voor de menselijke consumptie (Warenwetnorm); overschrijding van de concentraties in het voedsel is een indicatie voor risico voor de mens.
- Milieukwaliteitsnormen (MKN) in biota, afgeleid voor prioriteiten en stroomgebiedrelevante stoffen voor de KRW. Deze normen zijn nog niet officieel vastgesteld, maar zijn wel al verstrekt door de Waterdienst.

In Maas (2003) staan de eerste 3 van de bovenstaande toetsingskaders uitgebreid beschreven. De gehalten aan prioritare stoffen in driehoeksmosselen zijn voorheen getoetst aan HC5 en MTR waarden. In verband met de Kader Richtlijn Water zijn in dit rapport de gehalten lood, cadmium, methylkwik en som PCB's getoetst aan de MKN normen.

Tabel 3. Diverse gehanteerde normwaarden voor mosselen in $\mu\text{g}/\text{kg}$ (de MTR waarden gelden (Beek, 1995, 2002) voor standaardmosselen met 10% droge stof (zware metalen) of 1.3% vet (organochloorverbindingen))

Stoffen	Productbasis				
	Warenwet norm	Beek, 1995	Beek, 2002	Beek, 2002	
		$\mu\text{g}/\text{kg}$	$\mu\text{g}/\text{kg}$	$\mu\text{g}/\text{kg}$	$\mu\text{g}/\text{kg}$
		MTR ecosysteem mossel	HC ₅ -hogere organismen vis	HC ₅ -hogere organismen mossel	MKN biota
PCBs					
CB 28	100	-	-	-	-
CB 52	40	-	-	-	-
CB 101	80	-	-	-	-
CB 118	80	-	-	-	-
CB 153	100	84	200	50	-
CB153 als indicatie voor toxPCB	-	-	5	5	-
CB 138	100	-	-	-	-
CB 180	120	-	-	-	-
$\Sigma 7\text{PCB's}$					335 ¹

Vervolg tabel 3:

Zware metalen					
Totaal kwik	500	4.8	80	150	-
Methylkwik	-	24.7	24	32	20 ²
Cadmium	1000	8	8	70	160 ²
Lood	1500	-	-		300 ²

¹ RWS "Quickscan toetsing aan voorlopige normen voor Rijnrelevante en overige relevante stoffen" (2007) Duinhoven et al.

² Factsheets: Fraunhofer Institut

2.5 Kwaliteitsborging

Wageningen IMARES

De kwaliteit van de analysemethoden van de afdeling Milieu wordt op verschillende manieren gewaarborgd. De methoden zijn uitvoerig gevalideerd. De juistheid van de analysemethoden wordt regelmatig getoetst door deelname aan ringonderzoeken waaronder aan het QUASIMEME-project. Daarnaast worden de resultaten van elke (serie van) meting(en) gecontroleerd door het gebruik van gecertificeerd en/of intern referentiemateriaal. Deze gegevens worden in kwaliteitscontrolekaarten bijgehouden conform NPR 6603.

Wageningen IMARES beschikt over een ISO 9001:2000 gecertificeerd kwaliteitmanagementsysteem (certificaat nummer: 08602-2004-AQ-ROT-RvA). Dit certificaat is geldig tot 15 december 2009. De organisatie is gecertificeerd sinds 27 februari 2001. De certificering is uitgevoerd door DNV Certification B.V. Het laatste controlebezoek vond plaats op 16-22 mei 2007. Daarnaast beschikt het laboratorium over een NEN-EN-ISO/IEC 17025:2000 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. Het laatste controlebezoek heeft plaatsgevonden op 1 t/m 4 september 2008.

Voor details betreffende de kwaliteit van de analysemethoden wordt verwezen naar het IMARES-

Kwaliteitshandboek en naar de volgende interne standaard werkvoorschriften (ISW's):

ISW 2.10.3.001 "Bepaling van PCB's, OCP's en andere gehalogeneerde microverontreinigingen in vis",

ISW 2.10.3.002 "Bepaling van het totaal vetgehalte volgens Bligh and Dyer",

ISW 2.10.3.005 "Schelpdieren: Bepaling van het gehalte aan Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen met behulp van Hogedrukvlloeistofchromatografie",

ISW 2.10.3.009 "Bepaling van kwik in vis door vlamloze atoom absorptiespectrometrie",

ISW 2.10.3.011 "Bepaling van het gehalte vocht (droogstoofmethode)",

ISW 2.10.3.018 "Bepaling van het as-gehalte"

Spreiding in meetresultaten kan worden veroorzaakt door variaties binnen het gestandaardiseerde analyseproces, zoals extractie-efficiency en meetfouten van gebruikte apparatuur. Een maat voor deze grootte van spreiding, of ook wel relatieve standaarddeviatie, wordt gevonden in het quotiënt van de standaardafwijking en het gemiddelde van de waarnemingen uitgedrukt in procenten.

Bij de in dit onderzoek gebruikte analysemethoden kunnen de volgende standaarddeviaties optreden:

De maximaal toegestane relatieve standaarddeviaties voor de bepaling van PCB's en OCP's zijn als volgt:

Gemiddelde fractie van het analyt in het monster	Max. Relatieve standaard deviatie (%)
≤ 1 µg/kg	30
> 1 µg/kg tot en met 10 µg/kg	20
> 10 µg/kg	15

De maximaal toegestane relatieve standaarddeviatie voor totaal vet is 5 %.

De maximaal toegestane relatieve standaarddeviatie voor totaal vocht is 1%.

De maximaal toegestane relatieve standaarddeviatie voor as is 10 %.

De maximaal toegestane relatieve standaarddeviatie voor kwik is als volgt:

Gemiddelde fractie Hg in monster	Max. RSD (%)
Tussen 0.0036 en 0.010 mg/kg	20 %
Groter dan 0.010 mg/kg	15 %

Inzicht in de overige kwaliteitsparameters van de gebruikte analyses kan op verzoek worden verkregen.

TNO-Voeding

Het TNO laboratorium beschikt over een geldig ISO/IEC 17025 certificaat en is geaccrediteerd voor de bepaling van de te analyseren metalen cadmium en lood in vismatrix.

Om de kwaliteit van de analyses te waarborgen en eventuele trendbreuk met metingen van voorgaande jaren inzichtelijk te maken wordt door IMARES een intern referentiemateriaal (IRM) meegestuurd, hetgeen in duplo bepaald zal worden.

Ten aanzien van de resultaten zal IMARES het volgende toetsingscriterium 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 Voeding Zeist hanteert het volgende werkvoorschrift:

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

De maximaal toegestane relatieve standaarddeviatie voor metalen is 15%.

3 Resultaten

Alle gemeten gehalten zijn in tabelvorm opgenomen in de bijlagen. In de volgende hoofdstukken zijn geselecteerde gegevens ten bate van de discussie in figuren weergegeven.

- Bijlage 1 bevat de ruwe data van de monsters driehoeksmosselen alsmede de lengte-frequentieverdelingen en enkele gemiddelde waarden voor lengte en gewicht van de submonsters onder- en bovenmaats en het totale monster. In het submonster bovenmaats (lengteklasse circa 14 tot 25 mm) zijn de diverse chemische analyses uitgevoerd.
- In bijlage 2 zijn de frequentieverdelingen grafisch weergegeven.

De resultaten van de chemische analyses zijn weergegeven in de bijlagen 3 tot en met 5:

- Bijlage 3 Zware metaalgehalten op natgewicht en asvrij drooggewicht
- Bijlage 4 PCB gehalten op versgewicht- en vetbasis
- Bijlage 5 PAK gehalten op versgewicht- en vetbasis

T.a.v. de resultaten van IMARES kan opgemerkt worden dat ze voldoen aan de kwaliteitseisen, zoals genoemd in 2.5 Kwaliteitsborging Wageningen IMARES. Er zijn geen afwijkingen van de kwaliteitscriteria, zoals gesteld in de geaccrediteerde werkvoorschriften, geconstateerd.

T.a.v. de toetsingscriteria op de resultaten van TNO-voeding, zoals genoemd in 2.5 kwaliteitsborging TNO-voeding, kan het volgende gezegd worden:

De resultaten van het IRM, gemeten door TNO-voeding, zijn gecontroleerd met betrekking tot overschrijdingen van de 2s- en 3s-grenzen van de door IMARES intern gehanteerde kwaliteitscontrolekaarten voor de betreffende metalen en vergeleken met de gecertificeerde waarden. Dit is weergegeven in Tabel 4.

Tabel 4. Vergelijking TNO-waarden met QC-kaart IMARES voor IRM LAC-schol en gecertificeerde waarden

Component	TNO-waarde (mg/kg)	n	IMARES-waarde (mg/kg)	n	gecertificeerde waarde (mg/kg)	kwalificatie TNO-waarde
Cd	0.020 ± 0.009	1	0.020 ± 0.009	147	0.020 ± 0.005	binnen ± 2s grens
Pb	1.29 ± 0.08	1	1.56 ± 0.30	99	1.55 ± 0.05	binnen ± 2s grens

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.

In Tabel 5 zijn enkele relevante resultaten uit het ABM onderzoek, na een verblijf van de mosselen van ongeveer zes weken op de diverse locaties (behalve voor Zeughoek), vermeld. Het betreft hier gemiddelde lengte, het gemiddelde gewicht, het percentage lege schelpen (sterfte), het percentage tarra en het percentage ondermaatse mosselen. De sterfte was laag, duidelijke groei heeft niet plaatsgevonden en op alle locaties kon voldoende mosselmateriaal verzameld worden voor de chemische analyses. Het percentage ondermaatse mosselen was lager bij de locaties in de Maas, waarschijnlijk veroorzaakt door een grotere stroomsnelheid en daarmee gepaard gaande uitspoelen van de kleine mosselen.

Tabel 5. Resultaten van het ABM onderzoek: samenstelling mosselmonsters

Locatie	gemiddelde lengte		gemiddeld gewicht		sterfte (%)	% tarra gewicht (%)	% ondermaatse mosselen	
	(mm)		(g)					
	4-25 (mm)	4-13 (mm)	14-25 (mm)	14-25 mm schelp vlees				
IJsselmeer Zeughoek (start)	12.0	10.8	15.8	0.23	0.13	1.1	15	78
Keizersveer	12.6	11.3	15.6	0.22	0.11	1.6	13.9	70
Eijsden	12.4	11.3	15.3	0.24	0.13	2.7	24.7	72
Sas van Gent	12.3	11.3	15.2	0.20	0.12	9.0	12.9	77
Vrouwezand	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb

4 Bespreking Resultaten

4.1 Veranderingen van de biochemische samenstelling van mosselmonsters

Ook dit jaar zijn er slechts kleine verschillen tussen de verschillende locaties in de biologische samenstelling van de monsters (zie Tabel 6). Het monster Maas Eijsden heeft een iets hoger vetgehalte en asvrijdrooggewicht, maar ook een hoger droge stof gehalte. Dit kan worden veroorzaakt doordat er minder aanhangend vocht tijdens het pellen van de mosselen is meegenomen.

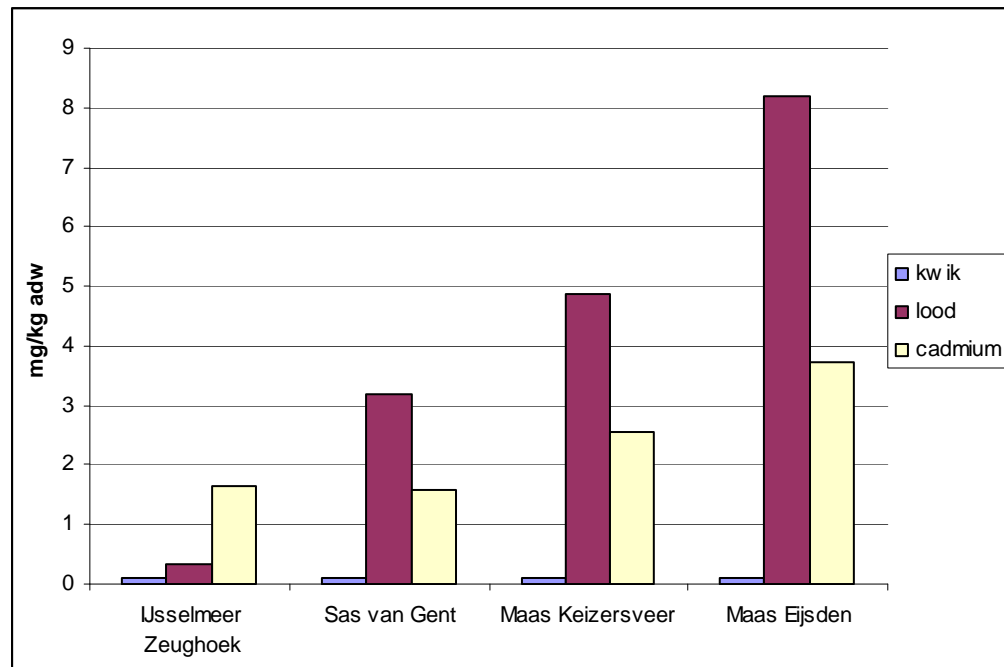
Tabel 6. Biochemische samenstelling van het mosselvlees (versgewicht) in submonsters 14-25 mm

Monsternr.	Locatie	Droge stof %	Asvrijdrooggewicht %	As %	Vet(BD) %
2008/1193	IJsselmeer Zeughoek	5.8	5.4	0.4	0.6
2008/1194	Sas van Gent	5.1	4.7	0.4	0.5
2008/1195	Maas Keizersveer	4.6	4.3	0.3	0.5
2008/1196	Maas Eijsden	7.1	6.7	0.4	0.8
2008/1197	IJsselmeer Vrouwezand	nb	nb	Nb	nb

Het monster IJsselmeer Vrouwezand is verloren gegaan. De reden van het verlies is niet duidelijk, het gebruikte touw zou bestand moeten zijn geweest tegen de optredende belasting. Het verlies van mosselmonsters is niet ongevoel, soms valt het te verklaren door werkzaamheden met schepen (scheepsschroef) of aanhangend zwerfvuil die tot overbelasting van de touwen leiden. Vandalisme is echter niet uit te sluiten.

4.2 Veranderingen van de gehalten aan microverontreinigingen

Zware metalen

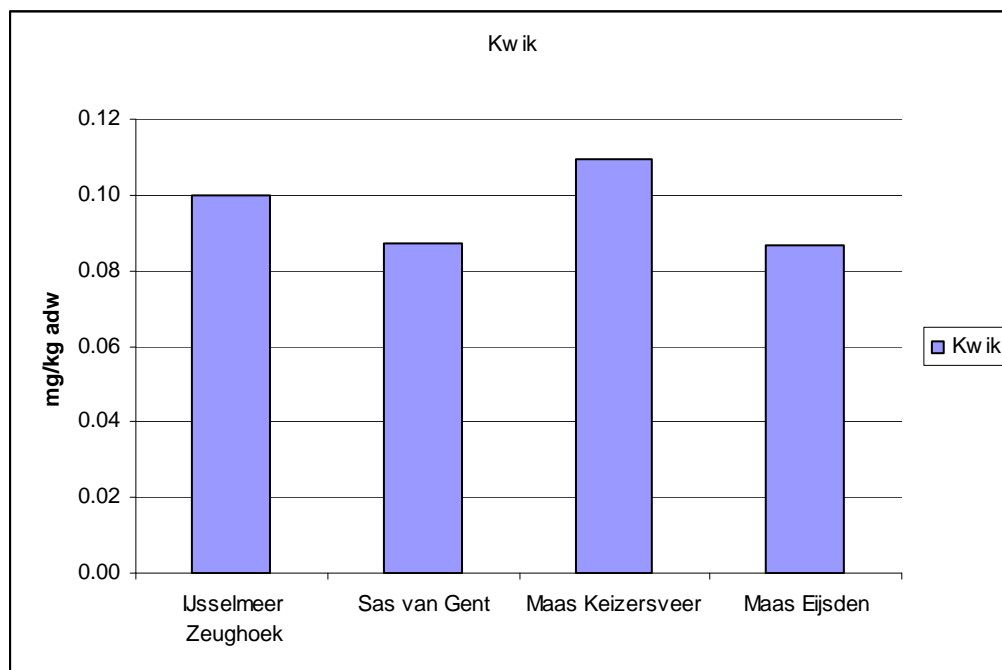


Figuur 2: Gehalten van kwik, lood en cadmium in driehoeksmosselen op basis van asvrijdrooggewicht na 6 weken blootstelling op verschillende locaties in 2008. Het monster 'IJsselmeer Zeughoek' vormt de uitgangssituatie.

De cadmiumconcentratie in IJsselmeer Zeughoek is relatief hoog. Het Cd gehalte in het weefsel van de uitgehangen driehoeksmosselen was alleen aanzienlijk verhoogd in de Maas bij Eijsden. Ten opzichte van het uitgangsmateriaal werd een geringe toename geconstateerd in Maas Keizersveer. De geringe daling in Sas van

Gent is niet significant als de toegestane relatieve afwijkingen voor kwik analyses in beschouwing worden genomen.

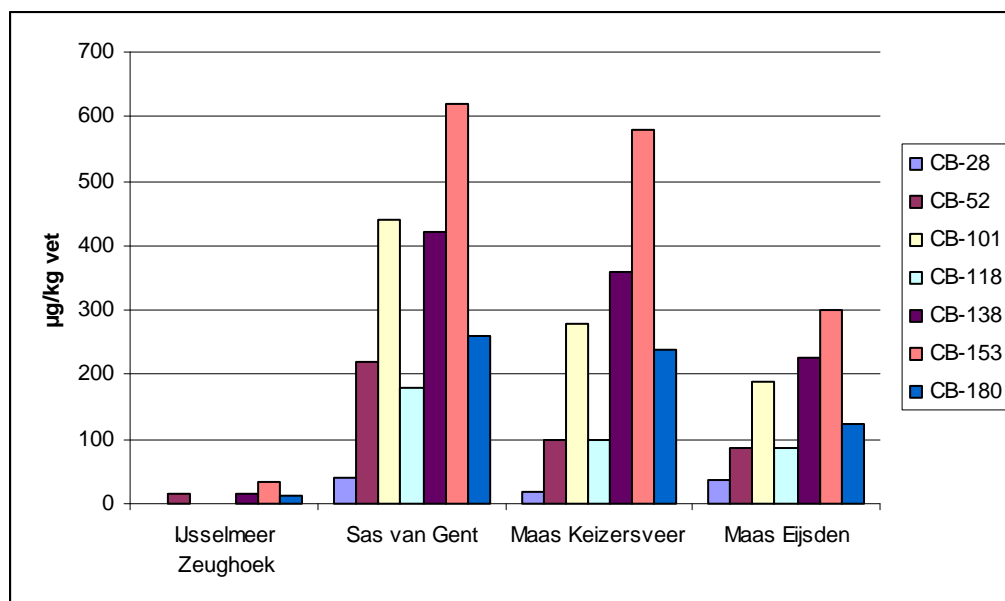
De loodconcentratie in het mosselweefsel nam wel op alle locaties toe. Het loodgehalte nam het sterkst toe in de mosselen van de Maas bij Eijsden. De concentratie van lood voor opname in de voedselketen varieert, evenals voorgaande jaren, aanzienlijk in de Rijkswateren.



Figuur 3: Gehalten van kwik, in driehoeksmosselen op basis van asvrijdrooggewicht na zes weken blootstelling op verschillende locaties in 2008. Het monster 'Usselmeer Zeughoek' vormt de uitgangssituatie (detail van Figuur 2)

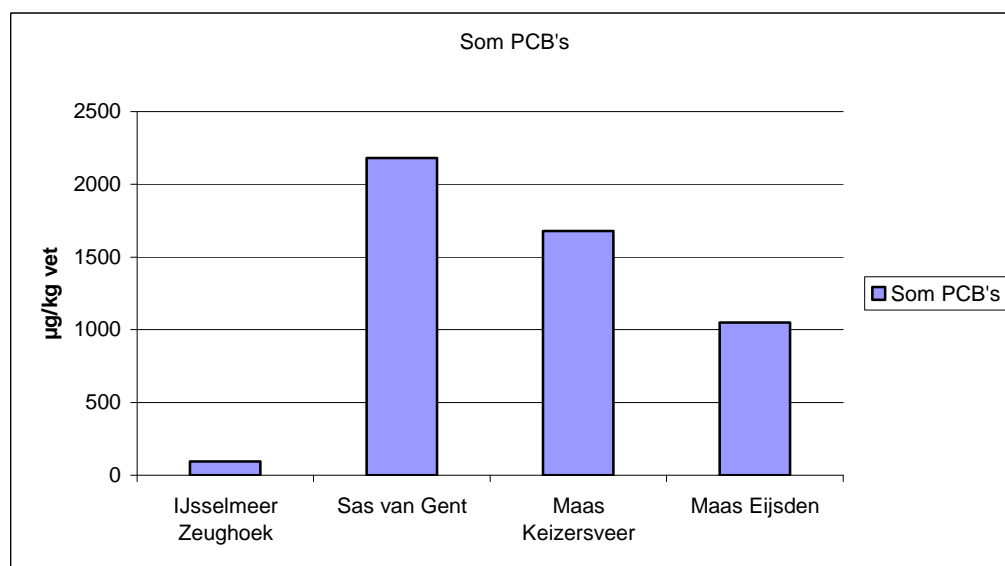
In Figuur 3 zijn de kwikgehalten nog afzonderlijk weergegeven. Als de toegestane relatieve afwijkingen voor kwik analyses in beschouwing worden genomen bij deze lage concentraties (zie 2.5) zijn er voor de verschillende locaties geen significante verschillen geconstateerd voor het kwikgehalte ten opzichte van het uitgangsmateriaal.

PCB's



Figuur 4: Gehalten van PCB's in driehoeksmosselen in de Rijkswateren in 2008. Het monster 'IJsselmeer Zeughoek' vormt de uitgangssituatie

Het gehalte aan CB congenere en Σ PCB neemt op alle locaties toe ten opzichte van de uitgangssituatie. De toenames varieerden per locatie en per congener; van slechts 6-voud voor PCB 52 in Maas Eijsden tot wel 20-voud voor CB 180 bij Sas van Gent.

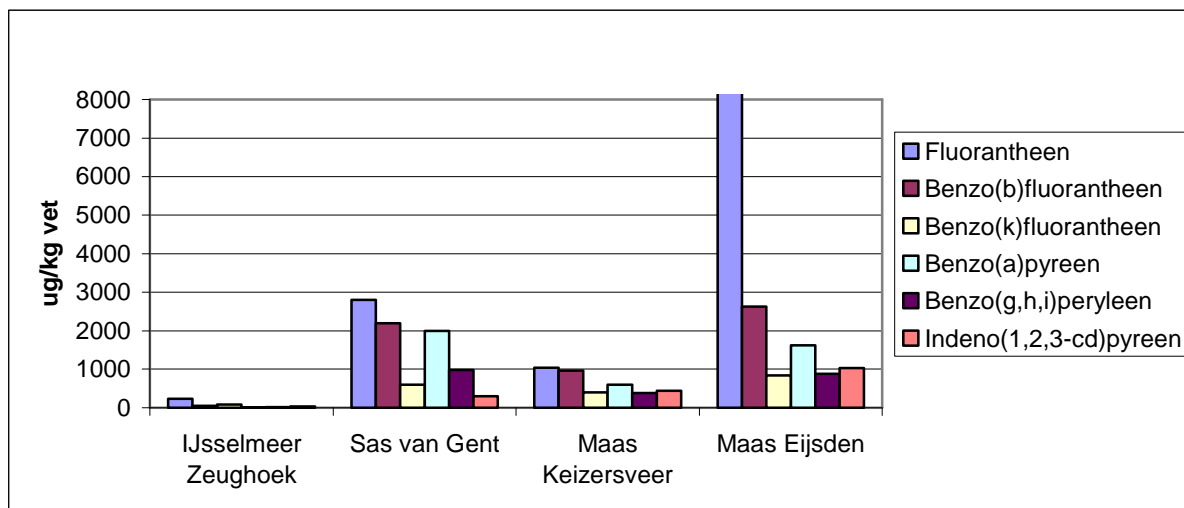


Figuur 5: Gehalten van Σ PCB's in driehoeksmosselen in de Rijkswateren in 2008. Het monster 'IJsselmeer Zeughoek' vormt de uitgangssituatie

Figuur 5 geeft de variatie van Σ PCB's in het mosselweefsel op de diverse locaties. Hieruit blijkt nogmaals dat de lage gehalten aan PCB's in het uitgangsmoester uit het IJsselmeergebied fors toenemen op de andere locaties.

Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen

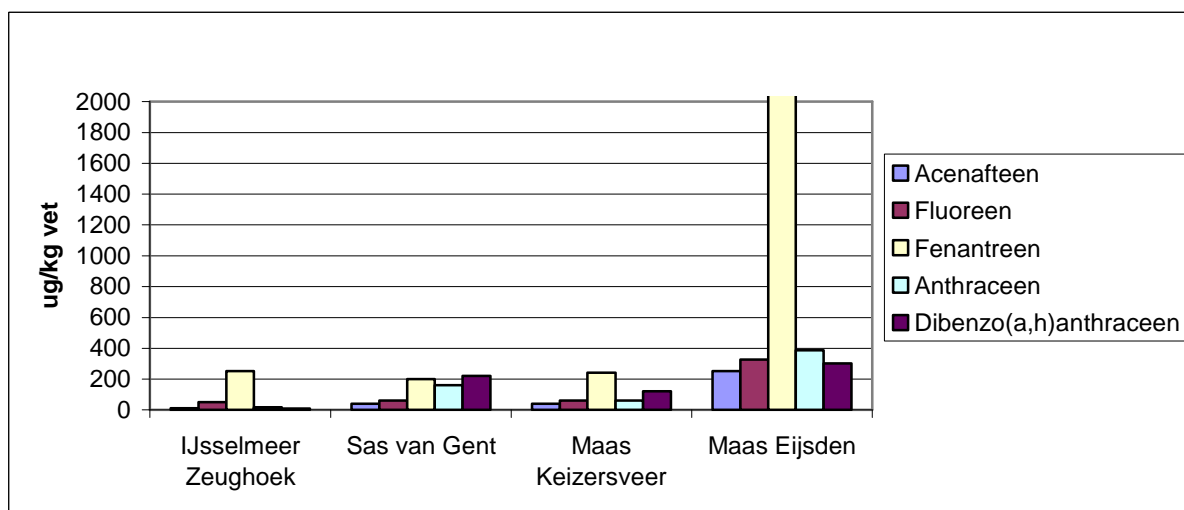
De ophoping van de PAKs in de driehoeksmosselen was ook dit jaar hoog. In de locaties Sas van Gent en Maas Eijsden was de toename het hoogst, voor de 6 van Borneff (Figuur 6) en voor de overige PAKs (Figuur 7 en 8).



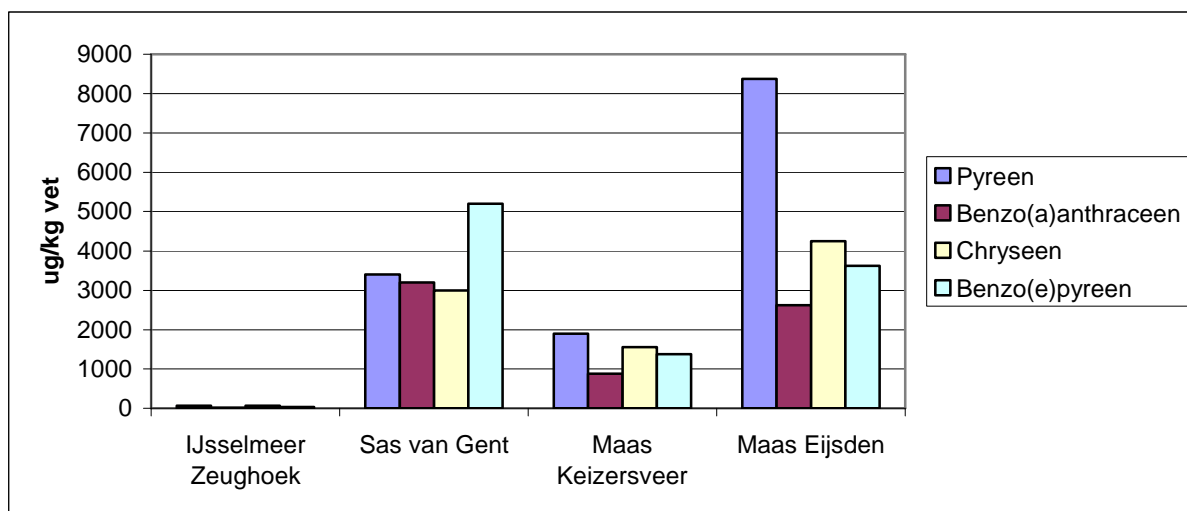
Figuur 6. Gehalten van de Borneff PAKs in de rijkswateren in 2008. De waarde voor Fluorantheen in Maas Eijsden is 10250 ug/kg vetgewicht.

De toename voor de som van de 6 Borneff PAKs bedroeg 10 (Maas Keizersveer) tot 40-voud in Maas Eijsden (zie Bijlage 5b).

De gehalten van de overige PAKs is weergegeven in Figuur 7 en 8. Ook hier geldt dat de locaties Maas Eijsden en Sas van Gent de hoogste concentraties bevatten.



Figuur 7. Gehalten van vijf andere PAKs in de driehoeksmosselen in 2008. De waarde voor Fenanthreen in Maas Eijsden is 2125 ug/kg vet.



Figuur 8. Gehalten van de overige PAKs in de driehoeksmosselen in 2008.

Gebromeerde vlamvertragers

Ook dit jaar zijn drie gebromeerde vlamvertragers, BDE47, 99 en 100, meegenomen in het onderzoek. In onderstaande Tabel 7 staan de gegevens.

Tabel 7. Gehalten van drie gebromeerde difenylethers in mosselweefsel uitgedrukt op basis van nat- en vetgewicht ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

BDE gehalten in monsters driehoeksmosselen in 2008 op productbasisbasis ($\mu\text{g}/\text{kg}$).				
	2008/1193	2008/1194	2008/1195	2008/1196
	IJsselmeer Zeughoek	Sas van Gent	Maas Keizersveer	Maas Eijsden
BDE99	<0.05	0.09	<0.01	0.2
BDE100	<0.01	0.06	0.02	0.06
BDE47	<0.05	0.1	0.03	0.2

BDE gehalten in monsters driehoeksmosselen in 2008 op vetbasis ($\mu\text{g}/\text{kg}$).				
	2008/1193	2008/1194	2008/1195	2008/1196
	IJsselmeer Zeughoek	Sas van Gent	Maas Keizersveer	Maas Eijsden
BDE99	<8.3	18	<2.0	25
BDE100	<1.67	12	4.0	7.5
BDE47	<8.3	20	6.0	25

De gehalten zijn erg laag in het uitgangsmateriaal. Een toename van de BDE's is gemeten in de Maas bij Eijsden en bij Sas van Gent, maar deze is niet te kwantificeren omdat de gehalten in het uitgangsmateriaal lager zijn dan de bepalinggrens.

4.3 Risico-analyse

De gemeten gehalten van de PCB's en de metalen zijn vergeleken met de Warenwet norm en de milieukwaliteitsnorm (MKN) voor biota. Er is geen overschrijding gemeten voor de Waterwet norm. Voor de MKN is een overschrijding gemeten in Maas Eijsden voor cadmium en lood.

Voor cadmium is een gehalte van 0.25 mg/kg gemeten, dat is een overschrijding van 56% ten opzichte van de norm van 0.16 mg/kg. Voor lood is een gehalte van 0.55 mg/kg gemeten, dat is een overschrijding van 83% ten opzichte van de norm van 0.30 mg/kg.

De PCB's gemeten in de driehoeksmosselen zijn ruim onder de MKN, ook bij de vuilere locaties, zoals Sas van Gent, waar bv de aal wel de norm overschrijdt.

Er is geen MKN voor totaal-kwik, maar wel voor methykwik. In mosselen is methykwik ongeveer 50% van het totale kwikgehalte. Alle gemeten waarden zijn dan ook ver onder de MKN.

Het valt op dat de gemeten gehalten PCB in driehoeksmosselen erg laag zijn ten opzichte van de MKN norm, ook in relatief vuile locaties waar organismen als vis (aal) wel de norm zouden benaderen of overschrijden. Dit wordt deels verklaard door het feit dat driehoeksmosselen erg weinig droge stof en vet bevatten in vergelijking met vis, hierdoor zijn de gehalten op productbasis erg laag.

5 Conclusies

Het project is in 2008 goed verlopen, alleen de mosselen bij locatie IJsselmeer Vrouwezand zijn niet teruggevonden na zes weken uithangen. De reden van het verlies is niet duidelijk, het gebruikte touw zou bestand moeten zijn geweest tegen de optredende belasting. Het verlies van mosselmonsters is niet ongewoon, soms valt het te verklaren door werkzaamheden met schepen (scheepsschroef) of aanhangend zwerfvuil die tot overbelasting van de touwen leiden. Vandalisme is echter niet uit te sluiten.

De mosselen van de andere locaties zijn uitgehangen en binnengehaald op de gewenste data. Er is weinig sterfte opgetreden ten opzichte van voorgaande jaren, ook voor Sas van Gent dat bij de vorige bemonstering een sterfte van 33% had. Het ophangen van deze mosselen op geringere diepte in plaats van vlak boven de waterbodem maakt de blootstelling aan golfbewegingen wel groter, maar dit wordt gecompenseerd door de betere waterkwaliteit (minder zout en modder, meer zuurstof).

De biochemische parameters (vet, as, droge stof) zijn vergelijkbaar tussen de verschillende locaties (Tabel 6). Het niveau van de gemeten accumulatie van microverontreinigingen toont aan dat de mosselen actief zijn geweest, vergelijkbaar met de voorgaande jaren.

In de uitgehangen mosselen namen de concentraties van de te analyseren stoffen bijna allemaal toe. Vooral in verontreinigde locaties (Maas Eijsden en Sas van Gent) werd in de zes weken expositietijd een grote toename van PCB's en PAKs gerealiseerd. Ook lood hoopte sterk op in alle locaties.

De ophoping van cadmium en kwik was relatief laag. Het is bekend dat de achtergrondconcentratie van cadmium relatief hoog is in de Zeughoek, dit verklaart de geringe verschillen tussen referentiemosselen en uitgehangen mosselen. Daarentegen is de kwikconcentratie laag in het referentiemateriaal, de geringe toename van kwik in de uitgehangen monsters is daarom een teken dat de kwikbelasting van deze wateren laag is. Opvallend is dat in deze locaties vooral de loodconcentraties wel sterk toenamen

De ophoping van cadmium en lood was in de Maas bij Eijsden dit jaar hoog, waardoor de MKN normen voor lood en cadmium werden overschreden.

Dankwoord

De medewerking van lanthe Brongers en een aantal medewerkers van de Meetdienst bij het verkrijgen van driehoeksmosselen wordt zeer op prijs gesteld.

6 Aanbevelingen

Het onderzoek met driehoeksmosselen is in de huidige vorm een goede manier om waterkwaliteit te meten. Wat de uitvoering betreft zijn er geen verbeteringen voor te stellen. Echter, de gegevens die van de uitgehangen mosselen worden verzameld, waaronder een nauwgezette analyse van lengtes en gewichten van boven- en ondermaatse mosselen, kunnen misschien worden beperkt. In de korte periode van uithangen treedt weinig groei op, en de gemeten parameters kunnen erg afhankelijk zijn van stroming (verlies van kleine mosselen) ter plaatse. Het doormeten van parameters als sterfte, vet- en asvrijdrooggewicht geeft een goed beeld van de monitoring en kwaliteit van de mosselen. De inspanning die hiermee wordt bespaard kan misschien beter worden gebruikt voor het analyseren van meer contaminanten.

Eenmaal verzameld en geëxtraheerd kunnen meerdere stofgroepen tegen een geringe meerprijs gemeten worden. De OCP's worden in het huidige programma niet meer gevraagd, omdat er geen grote meerwaarde van wordt verwacht (verboden middelen, lozingen nemen naar verwachting af). Mosselen zouden echter prima in staat zijn om een illegale lozing aan te tonen, het verleden heeft getoond dat er nog steeds lozingen van OCP's plaatsvinden.

Daarnaast zijn van een aantal stofgroepen nauwelijks gegevens bekend van de gehalten in lagere organismen, zoals zoetwatermosselen. Van andere stofgroepen ("emerging contaminants") zijn er helemaal geen of uiterst beperkt data voorhanden.

Het wordt daarom aanbevolen in volgende MWTL onderzoeken in de rijkswateren een aantal van deze stoffen in de analyses van driehoeksmosselen mee te nemen. We bevelen aan om de meting van een drietal vlamvertragers (PBDE's) de komende jaren door te zetten. Deze gebromeerde BDE's, een afspiegeling van de verboden "penta-mix", worden niet meer geproduceerd, het is interessant om te onderzoeken of de concentraties in het milieu nu ook afnemen. Sinds eind 2000 is de Europese Kaderrichtlijn Water van kracht. Deze moet ervoor zorgen dat de kwaliteit van het oppervlakte- en grondwater in Europa in 2015 op orde is. Vlamvertragers, BDE's worden in dit document vermeld als een prioritaire stof, dit betreft de BDE's uit de (reeds verboden) "penta-mix" die de hoogste bioaccumulatie vertonen en daarmee het hoogste risico inhouden. De BDE's 47, 99 en 100, gemeten in dit rapport, zijn belangrijke congenere uit de penta-mix.

Andere vlamvertragers zoals HBCD (hexabroomcyclododecaan) en TBBP-A (tetrabroombisfenol-A) en de dimethylmetaboliet daarvan, komen ook in aanmerking om geanalyseerd te worden.

HBCD wordt in biota en sediment in soms hogere gehalten aangetroffen dan de PBDE's. PBDE-gehalten in vis laten zien dat deze in dezelfde orde grootte liggen als de gehalten aan PCB's en DDT. Anders dan voor PCB's, bestaat er voor gebromeerde vlamvertragers nog een groot aantal (diffuse) emissiebronnen, waardoor er grote variaties in gehalteniveaus worden aangetroffen in aquatische organismen (law ea 2006). Bovendien neemt het gebruik van deze stoffen nog steeds toe (de Boer ea, 2000), zeker nu de BDE's zijn verboden. HBCD is in recent onderzoek van IMARES (2007) in diverse diffuse bronnen van het aquatisch systeem aangetoond, wat suggereert dat de ophoping in biota nog steeds zal optreden. Daarbij lijkt de toxiciteit van deze stof erg hoog in proeven met aquatische organismen. TBBP-A is de vlamvertrager met hoogste productiecijfers, maar tot nu toe zijn nog geen hoge gehalten in biota en sediment gemeten, dit hangt mogelijk samen met het meer polaire karakter van deze stof.

Geperfluoreerde verbindingen worden gebruikt om textiel en vloerbedekking vuil- en waterafstotend te maken, als anti-aanbak laag in pannen, om verpakking van etenswaren vetvrij te houden en als bestandsdeel in brandblusschuim. Door deze verschillende toepassingen zijn er ook meerdere wegen aan te geven, waardoor deze stoffen in het milieu terecht kunnen komen. Dit heeft geleid tot meetbare en soms zelfs hoge concentraties in afvalwater en ook oppervlakte water (2ng/L - 34µg/L, Skutlarek ea, 2006). Calamiteiten met bluswater zoals vorig jaar bij Schiphol resulteerde in extreem hoge water en biota concentraties (tot 1.5 mg per kg). De accumulatie van deze verbindingen in biota, die zowel een polair als apolair karakter hebben, volgt niet het traditionele patroon van de puur apolaire stoffen als PCB's en PAK's. IMARES onderzoekt al het voorkomen van deze stoffen in water en sediment en de ophoping in vis. Het MWTL driehoeksmossel programma zou een prima middel zijn om de aanwezigheid en biologische beschikbaarheid van deze stoffen verder in kaart te brengen.

Daarnaast worden analysemethoden steeds verfijnder waardoor ook andere, "nieuwe" stoffen met een hoge toxiciteit eindelijk goed gekwantificeerd kunnen worden. Op IMARES kunnen nu ook de gealkyleerde PAK's worden

geanalyseerd. De toxiciteit van deze stoffen is even hoog of zelfs hoger dan de niet-gealkyleerde PAK's en de concentraties in het aquatisch milieu zijn plaatselijk ook erg hoog. Een ander voorbeeld zijn de gechloreerde paraffinen, ook hiervoor heeft IMARES een goede analysemethode ontwikkeld. Deze stof staat ook op de zwarte lijst van de Kader Richtlijn Water en er zijn geen of weinig data bekend van de concentraties in biota.

7 Referenties

- Beek, M.A. (1995). De risico's van normen. Werkdocument 95.097X, WSC, Ecotoxicologie, 94.10, RIZA, Lelystad.
- Beek, M.A. (2002). Risicogetallen voor doorvergiftiging voor hogere organismen. Werkdocument 2002.182X, RIZA-WCS, Lelystad.
- Boer, J. de, K. de Boer en J.P. Boon (2000). Polybrominated Biphenyls and Diphenylethers. The Handbook of Environmental Chemistry Vol. 3 Part K New Types of Persistent Halogenated Compounds (ed. J. Paasivirta), Springer Verlag, Berlin Heidelberg 2000.
- Bligh, E.G. and W.J. Dyer (1959). A rapid method of total lipid extraction and purification. Can. J. Biochem. Physiol. 37, 911.
- bij de Vaate, A. 1991. Distribution and aspects of population dynamics of the zebra mussel, *Dreissena polymorpha* (Pallas, 1771), in the Lake IJsselmeer area (The Netherlands). *Oecologia* 86:40–50.
- Dao, Q.T. en M.M. de Wit (1997). Bepaling van het totaal vetgehalte volgens Bligh en Dyer. ISW nr. A004, RIVO-DLO, IJmuiden.
- Dao, Q.T., M.M. de Wit en M. Lohman (1998). Bepaling van het gehalte aan PCB's en andere gehalogeneerde microverontreinigingen met behulp van capillaire gaschromatografie. ISW nr. A002, RIVO-DLO, IJmuiden.
- Hoek, M. (2000). Het bepalen van kwik door vlamloze atoomabsorptie spectrometrie in vis en visproducten. ISW nr. A021, RIVO-DLO, IJmuiden.
- Hoek-van Nieuwenhuizen, M. en Kotterman, M.J.J., (2007). Biologische Monitoring Zoete Rijkswateren. Microverontreinigingen in driehoeksmosselen – 2006, Rapport C047/07, Wageningen IMARES, IJmuiden.
- Kraak, M.H.S. et al (1991). Biomonitoring of Heavy Metals in the Western European Rivers Rhine and Meuse Using the Freshwater Mussel *Dreissena polymorpha*. *Environ. Pollut.* 74,101.
- Kotterman, M.J.J., (2006). Biologische Monitoring Zoete Rijkswateren. Microverontreinigingen in driehoeksmosselen – 2005, Rapport C025/06, Wageningen IMARES, IJmuiden.
- Kotterman, M.J.J. en E. van Barneveld (2008). Biologische Monitoring Zoete Rijkswateren. Microverontreinigingen in driehoeksmosselen – 2007, Rapport C021/08, Wageningen IMARES, IJmuiden.
- Law RJ, Allchin CR, de Boer J, Covaci A, Herzke D, Lepom P, Morris S, Tronczynski J, en de Wit CA (2006) Levels and trends of brominated flame retardants in the European environment. *Chemosphere* 17, 187-208.
- LNV, 1990 Ministerie van Landbouw, Natuurbeheer en Visserij, Landbouw-Adviescommissie (LAC), Stuurgroep "Visverontreiniging", Jaarverslag 1988.
- Maas, J.L. (2003). Biologische Monitoring Zoete Rijkswateren. Bioaccumulatie in aal en driehoeksmosselen. RIZA rapport 2003.013, april 2003, Lelystad.
- Marqenie, J.M.(1981)Proc. Symp. Heavy Metals in the Environment, Amsterdam, September 1981. CEP Consultants Ltd., Edinburgh, 409–412
- Pieters H. en B.L. Verboom (1994). Biologische monitoring zoete rijkswateren: micro-verontreinigingen in driehoeksmosselen - 1993, RIVO rapport C004/94, IJmuiden.
- Riekwel-Booy G., (1998) Schelpdieren: bepalen van het gehalte aan polycyclische aromatische koolwaterstoffen met behulp van hogedrukvlloeistofchromatografie. ISW nr. A014, RIVO-DLO, IJmuiden.
- Skutlarek Dirk, Exner Martin and Färber Harald (2006). Perfluorinated Surfactants in Surface and Drinking Waters. *Environ Sci Pollut Res* 13 (5) 299 – 307.
- Van der Valk, F., Q.T. Dao and J. Speur (1989). Contaminant Contents of Freshwater Mussels (*Dreissena polymorpha*) incubated at various Locations in the River Rhine from Switzerland to the Netherlands, RIVO rapport MO 89-206, IJmuiden.
- Visser, W., W. Verlinden & E. Landman (1991). Het kwaliteitsonderzoek in de Rijks-wateren, planning 1992, RIZA nota, nr. 91.084, Lelystad.
- Warenwet, Regeling normen zware metalen , februari 1992, nr DGVgz/WVP/L92417.Stcrt 43; Regeling normen PCB's, nr 141639, Ministerie VROM, 1984.

Verklarende woordenlijst:

AAS	Atoomabsorptiespectrometer
ABM	Actieve Biologische Monitoring
AMK 2000	Algemene Milieu Kwaliteit 2000
adw	Asvrij drooggewicht
CB	Chloorbifenyyl
Ecotoxicologische waarden	Concentratieniveau voor Ecotoxicologische normen van effecten op het ecosysteem
FIAS	Flow Injection Analysis System
Consumptiestandaard	Normen vastgelegd in de Warenwet
MTR	Maximaal Toelaatbaar Risiconiveau
Natgewicht	Versgewicht van filet of andere organen, c.q. organismen
OCP	Organochloorpesticiden
PAK	Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen
PCB	Polychloorbifenyyl
Versgewicht	Gehalten uitgedrukt op basis van natgewicht
Vetbasis	Concentraties uitgedrukt op basis van het vetgehalte

Verantwoording

Rapport C042/09
Projectnummer: 4395100007

Dit rapport is met grote zorgvuldigheid tot stand gekomen. De wetenschappelijke kwaliteit is intern getoetst door een collega-onderzoeker en beoordeeld door of namens het Wetenschapsteam van Wageningen IMARES.

Akkoord: Drs. J.H.M. Schobben
Hoofd afdeling Milieu

Handtekening:



Datum: 28 mei 2009

Aantal exemplaren:	20
Aantal pagina's:	34
Aantal tabellen:	7
Aantal figuren:	8
Aantal bijlagen:	5

Bijlage 1 Monstergegevens

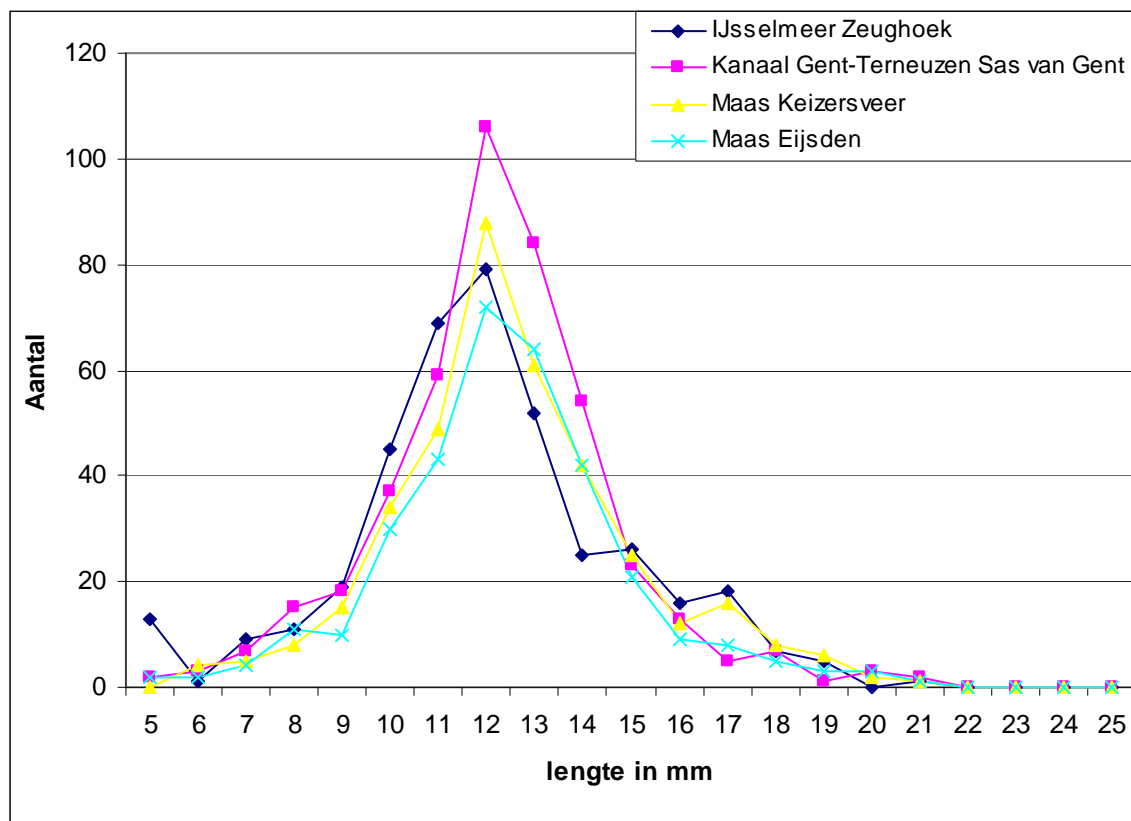
Monsternummer	2008/1193	2008/1194	2008/1195	2008/1196
Locatie	IJsselmeer Zeughoek	Sas van Gent	Keizersveer	Eijsden
Jaar 2007				
Gewichten				
totaal				
brutogewicht (g)	110.50	114.6	114.7	112.6
tarra (g)	16.62	14.8	15.9	27.8
% tarra	15.0	12.9	13.9	24.7
nettogewicht (g)	93.88	99.77	98.8	84.8
aanhangend vocht (g)	0.2	2.5	1.7	1.14
levende mosselen (g)	93.68	97.25	97.10	83.66
dode mosselen (g)	0.6	4.2	2.3	1.8
dood schelpen (g)	-	-	-	-
bovenmaats				
nettogewicht (g)	40.5	35.5	40.36	35.5
levend vlees (g)	12.9	10.9	11.9	11.73
levend schelpen (g)	22.13	18.8	23.9	21.5
vocht (g)	5.47	5.75	4.56	2.3
ondermaats				
nettogewicht (g)	43.39	47.65	38.9	39.7
Aantallen				
totaal levend	454	468	378	333
ondermaats levend	356	360	266	241
% ondermaats levend	78.4	76.9	70.4	72.4
bovenmaats levend	97	93	109	88
totaal dood	5	42	6	9
% dood	1.1	9.0	1.6	2.7
bovenmaats dood	5	21	4	8
Gem. lengtes en gewichten				
totaal				
gem. lengte (mm)	12.0	12.3	12.6	12.4
gem. gewicht (g)	0.19	0.18	0.21	0.23
ondermaats				
gem. lengte (mm)	10.8	11.3	11.3	11.3
gem. gewicht (g)	0.12	0.13	0.15	0.16
bovenmaats				
gem. lengte (mm)	15.8	15.2	15.6	15.3
gem. gewicht (g)	0.42	0.38	0.37	0.40
gem. schelpgewicht (g)	0.23	0.20	0.22	0.24
gem. vleesgewicht (g)	0.13	0.12	0.11	0.13

Bijlage 1, vervolg

Monsternummer		2008/1193	2008/1194	2008/1195	2008/1196	
Locatie		IJsselmeer	Kanaal Gent-Terneuzen	Maas	Maas	
		Zeughoek	Sas van Gent	Keizersveer	Eijsden	
Lengteklasse (mm) aantal levend	5	13	2	0	2	
	6	1	3	4	2	
	7	9	7	5	4	
	8	11	15	8	11	
	9	19	18	15	10	
	10	45	37	34	30	
	11	69	59	49	43	
	12	79	106	88	72	
	13	52	84	61	64	
	14	25	54	42	42	
	15	26	23	25	21	
	16	16	13	12	9	
	17	18	5	16	8	
	18	7	7	8	5	
	19	5	1	6	3	
	20	0	3	2	3	
	21	1	2	1	1	
	22	0	0	0	0	
	23	0	0	0	0	
	24	0	0	0	0	
	25	0	0	0	0	
	aantal		396	439	376	330
	bovenmaats		98	108	112	92
	ondermaats		298	331	264	238

Bijlage 2 Frequentieverdeling

Frequentieverdeling voor de uitgehangen monsters driehoeksmosselen in najaar 2008



Bijlage 3 Metalen

Tabel a. Biochemische samenstelling van het mossel vlees (versgewicht) najaar 2008

Monsternr.	Locatie	Droge stof	Asvrijdrooggewicht	As	Vet(BD)
		%	%	%	%
2008/1193	IJsselmeer Zeughoek	5.8	5.4	0.4	0.6
2008/1194	Sas van Gent	5.1	4.7	0.4	0.5
2008/1195	Maas Keizersveer	4.6	4.3	0.3	0.5
2008/1196	Maas Eijsden	7.1	6.7	0.4	0.8

Tabel b. Gehalten metalen in het mossel vlees (versgewicht) najaar 2008

Monsternr.	Locatie	Droge stof	Kwik	Lood	Cadmium
		%	mg/kg	mg/kg	mg/kg
2008/1193	IJsselmeer Zeughoek	5.8	0.0054	0.019	0.088
2008/1194	Sas van Gent	5.1	0.0041	0.15	0.074
2008/1195	Maas Keizersveer	4.6	0.0047	0.21	0.11
2008/1196	Maas Eijsden	7.1	0.0058	0.55	0.25
	MKN norm		0.02*	0.30	0.16

* norm voor methylkwik, dat gemiddeld 50% van het totaal kwik is

Tabel c. Gehalten metalen in het mossel vlees najaar 2008 op basis van asvrijdrooggewicht.

Monsternr.	Locatie	Asvrijdrooggewicht	Kwik	Lood	Cadmium
		%	mg/kg	mg/kg	mg/kg
2008/1193	IJsselmeer Zeughoek	5.4	0.10	0.4	1.6
2008/1194	Sas van Gent	4.7	0.09	3.2	1.6
2008/1195	Maas Keizersveer	4.3	0.11	4.9	2.6
2008/1196	Maas Eijsden	6.7	0.09	8.2	3.7

 Overschrijding MKN

Bijlage 4 PCB's

Tabel a. PCB gehalten in monsters driehoeksmosselen najaar 2008 op versgewicht ($\mu\text{g}/\text{kg}$).

Monsternr.	Locatie	CB-28 $\mu\text{g}/\text{kg}$	CB-52 $\mu\text{g}/\text{kg}$	CB-101 $\mu\text{g}/\text{kg}$	CB-118 $\mu\text{g}/\text{kg}$	CB-138 $\mu\text{g}/\text{kg}$	CB-153 $\mu\text{g}/\text{kg}$	CB-180 $\mu\text{g}/\text{kg}$	Som PCB $\mu\text{g}/\text{kg}$
2008/1193	IJsselmeer Zeughoek	<0.04	0.09	<0.08	<0.1	0.1	0.2	0.07	0.57*
2008/1194	Sas van Gent	0.2	1.1	2.2	0.9	2.1	3.1	1.3	10.9
2008/1195	Maas Keizersveer	0.1	0.5	1.4	0.5	1.8	2.9	1.2	8.4
2008/1196	Maas Eijsden	0.3	0.7	1.5	0.7	1.8	2.4	1.0	8.4

* Voor waarden "<" is in deze som met de helft van de bepalinggrens gerekend

Tabel b. PCB gehalten in monsters driehoeksmosselen najaar 2008 op vetbasis ($\mu\text{g}/\text{kg}$).

Monsternr.	Locatie	CB-28 $\mu\text{g}/\text{kg}$	CB-52 $\mu\text{g}/\text{kg}$	CB-101 $\mu\text{g}/\text{kg}$	CB-118 $\mu\text{g}/\text{kg}$	CB-138 $\mu\text{g}/\text{kg}$	CB-153 $\mu\text{g}/\text{kg}$	CB-180 $\mu\text{g}/\text{kg}$	Som PCB $\mu\text{g}/\text{kg}$
2008/1193	IJsselmeer Zeughoek	<6.7	15	<13.3	<16.7	17	33	12	95*
2008/1194	Sas van Gent	40	220	440	180	420	620	260	2180
2008/1195	Maas Keizersveer	20	100	280	100	360	580	240	1680
2008/1196	Maas Eijsden	38	88	188	88	225	300	125	1050

* Voor waarden "<" is in deze som met de helft van de bepalinggrens gerekend

Bijlage 5 PAK's

Tabel a. PAK gehalten in monsters driehoeksmosselen najaar 2008 op versgewicht ($\mu\text{g}/\text{kg}$).

	2008/1193 IJsselmeer Zeughoek $\mu\text{g}/\text{kg}$	2008/1194 Sas van Gent $\mu\text{g}/\text{kg}$	2008/1195 Keizersveer $\mu\text{g}/\text{kg}$	2008/1196 Eijsden $\mu\text{g}/\text{kg}$
Acenafteen	<0.06	0.2	0.2	2.0
Fluoreen	<0.3	0.3	0.3	2.6
Fenantreen	1.5	<1	1.2	17
Anthraceen	0.1	0.8	0.3	3.1
Fluoranteen	1.4	14	5.2	82
Pyreen	0.4	17	9.5	67
Benzo(a)anthraceen	0.08	16	4.4	21
Chryseen	0.4	15	7.8	34
Benzo(e)pyreen	0.2	26	6.9	29
Benzo(b)fluoranteen	0.3	11	4.8	21
Benzo(k)fluoranteen	<0.5	3.0	2.0	6.7
Benzo(a)pyreen	0.06	10	3.0	13
Dibenz(a,h)anthraceen	<0.05	1.1	0.6	2.4
Benzo(g,h,i)peryleen	0.1	4.9	1.9	7.0
Indeno(1,2,3-cd)pyreen	0.2	1.5	2.2	8.2

Tabel b. PAK gehalten in monsters driehoeksmosselen najaar 2008 op vetbasis ($\mu\text{g}/\text{kg}$).

	2008/1193 IJsselmeer Zeughoek $\mu\text{g}/\text{kg}$	2008/1194 Sas van Gent $\mu\text{g}/\text{kg}$	2008/1195 Keizersveer $\mu\text{g}/\text{kg}$	2008/1196 Eijsden $\mu\text{g}/\text{kg}$
Acenafteen	<10	40	40	250
Fluoreen	<50	60	60	325
Fenantreen	250	<200	240	2125
Anthraceen	17	160	60	388
Fluoranteen	233	2800	1040	10250
Pyreen	67	3400	1900	8375
Benzo(a)anthraceen	13	3200	880	2625
Chryseen	67	3000	1560	4250
Benzo(e)pyreen	33	5200	1380	3625
Benzo(b)fluoranteen	50	2200	960	2625
Benzo(k)fluoranteen	<83	600	400	838
Benzo(a)pyreen	10	2000	600	1625
Dibenz(a,h)anthraceen	<8	220	120	300
Benzo(g,h,i)peryleen	17	980	380	875
Indeno(1,2,3-cd)pyreen	33	300	440	1025
Vetgehalte	0.6	0.5	0.5	0.6
Σ PAK's Borneff	343	8880	3820	17238