

Bioaccumulatie in schelpdieren t.b.v. het Nader Onderzoek Haringvliet

M. Hoek-van Nieuwenhuizen

Rapport C095/08

Institute for Marine Resources and Ecosystem Studies

Wageningen **IMARES**

IJmuiden

Opdrachtgever: Mevr. C.A. Schmidt en Mevr. J.L. Maas
RWS Waterdienst van het Ministerie van Verkeer en Waterstaat
Postbus 17
8200 AA Lelystad

Publicatiedatum: 5 december 2008

- 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.

© 2007 Wageningen **IMARES**

Wageningen IMARES is een samenwerkingsverband tussen Wageningen UR en TNO.
Wij zijn geregistreerd in het Handelsregister Amsterdam nr. 34135929,
BTW nr. NL 811383696B04.



A_4_3_1-V5

De Directie van Wageningen IMARES is niet aansprakelijk voor gevolgschade, noch voor schade welke voortvloeit uit toepassingen van de resultaten van werkzaamheden of andere gegevens verkregen van Wageningen IMARES; opdrachtgever vrijwaart Wageningen 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.

Inhoudsopgave

| | |
|---|----|
| Inhoudsopgave | 3 |
| Samenvatting | 4 |
| 1. Inleiding..... | 5 |
| 2. Materialen en methoden | 6 |
| 2.1 Bemonstering | 6 |
| 2.2 Opstellen analyseplan..... | 6 |
| 2.3 Analysemethoden van stofgroepen..... | 7 |
| 2.4 Kwaliteitsbewaking | 8 |
| 3. Beoordelingscriteria | 10 |
| 3.1 Toetsing analyseresultaten Corbicula's en Quagga's aan normen | 10 |
| 3.1.1 KRW-biotanormen..... | 10 |
| 3.1.2 TEQ-waarden | 11 |
| 3.2 Vergelijking met bioaccumulatiemetingen 2001 | 12 |
| 3.3. Vergelijking met recente bodemgegevens..... | 12 |
| 3.4 Vergelijking met resultaten Corbicula's Nieuwe Merwede 2008..... | 13 |
| 4. Resultaten en discussie | 14 |
| 4.1 Toetsing analyseresultaten Corbicula's en Quagga's 2008 | 14 |
| 4.1.1 Biologische kenmerken Corbicula's en Quagga's..... | 14 |
| 4.1.2 Toetsing gehalten Corbicula's en Quagga's aan normen | 15 |
| 4.2 Vergelijking met bioaccumulatiemetingen Corbicula's 2001 | 18 |
| 4.3 Vergelijking met recente bodemgegevens..... | 22 |
| 4.4 Vergelijking met resultaten Corbicula's Nieuwe Merwede 2008..... | 27 |
| 5. Conclusies..... | 30 |
| 6. Aanbevelingen..... | 31 |
| Referenties | 32 |
| Verantwoording | 33 |

Samenvatting

In 2008 is een beperkt Nader Onderzoek uitgevoerd m.b.t. de waterbodem van het Haringvliet met als doel een beslissing te kunnen ondersteunen of de waterbodem gesaneerd moet worden. Onderdeel van dit onderzoek is het inschatten van de ecologische risico's aan de hand van bioaccumulatie van stoffen in organismen die in contact staan met de waterbodem, in dit geval Corbicula's en Quagga's. IMARES is verzocht dit deelonderzoek uit te voeren.

Dit rapport beschrijft de gemeten gehalten aan microcontaminanten in Corbicula's en Quagga's afkomstig van verschillende locaties in het Haringvliet en de toetsing daarvan aan de op dit moment beschikbare biotanormen die afgeleid zijn voor de Kaderrichtlijn Water.

De gehalten van contaminanten in de schelpdieren worden vergeleken met gehalten in Corbicula's op versgewicht die in 2001 door Eys en Den Besten bepaald zijn in het Haringvliet.

In 2008 zijn er ook monsters van de toplaag van waterbodem in het Haringvliet genomen, de locaties zijn gelijk aan de locaties van de geanalyseerde schelpdieren. De analysegegevens zijn door de Waterdienst aan IMARES verstrekt en worden in dit rapport vergeleken met de gehalten in de schelpdieren.

Ook zal een vergelijking gemaakt worden met recent onderzoek van Corbicula's Nieuwe Merwede (Hoek-van Nieuwenhuizen, 2008).

Verder wordt, indien mogelijk, een onderlinge vergelijking gemaakt tussen de bioaccumulatie in Corbicula's en Quagga's, afkomstig van dezelfde locaties.

Voor het Haringvliet worden in 2008 de KRW-biotanormen voor cadmium en lood overschreden, terwijl voor de bodem geen enkele interventiewaarde overschreden wordt.

Het gehalte aan cadmium is in het Haringvliet in 2008 hoger dan in 2001, terwijl de gehalten aan totaal kwik en lood vergelijkbaar zijn met die in 2001.

Het gehalte aan de som 7PCB's was in het Haringvliet in 2001 hoger dan in 2008.

Nieuwe Merwede blijkt sterker vervuild wat metalen en PCB's betreft dan het Haringvliet. In de bodemresultaten komt dit veel sterker tot uiting dan in de zoetwater mosselen.

Er lijkt weinig relatie te bestaan voor metalen en PCB's tussen de gemeten gehalten in de bodem en in de zoetwater mosselen (hypothese: er lijkt een soort van verzadigingspunt bij de zoetwater mosselen op te treden, waarboven geen accumulatie meer plaatsvindt).

Metalen blijken beter in Quagga's dan in Corbicula's te accumuleren, dit in tegenstelling tot de PCB's (concentraties op versgewicht).

Nader onderzoek naar het accumulatiepatroon van Corbicula's en Quagga's en de relatie zoetwatermosselen en waterbodem is gewenst (zie aanbevelingen).

1. Inleiding

Binnenkort moet de beslissing genomen worden of de waterbodem van het Haringvliet gesaneerd moet worden. De beschikbare gegevens over de verontreinigingsgraad van de waterbodem zijn echter niet meer geheel actueel. Daarom wordt een beperkt Nader Onderzoek uitgevoerd, o.a. naar de ecologische risico's van de waterbodem. Onderdeel van deze ecologische risico's is de bioaccumulatie van stoffen in organismen, die in contact staan met de waterbodem. Hiertoe dienen analysegegevens van gehalten in schelpdieren (Corbicula's en Quagga's) verzameld en getoetst te worden voor de beoordeling van de risico's voor doorvergiftiging conform de huidige beschikbare biotanormen afgeleid voor de Kaderrichtlijn Water.

Zowel de normtoetsing (KRW en EU-consumptienorm), als de vergelijking met historische gegevens (Eys en Den Besten, 2001) en de vergelijking met recente bodemgegevens van de betreffende locaties in het Haringvliet komen in dit rapport aan de orde. Ook zal een vergelijking gemaakt worden met recent onderzoek van Corbicula's Nieuwe Merwede (Hoek-van nieuwenhuizen, 2008). Verder wordt, indien mogelijk, een onderlinge vergelijking gemaakt tussen de bioaccumulatie in Corbicula's en Quagga's, afkomstig van dezelfde locaties.

2. Materialen en methoden

2.1 Bemonstering

Op 15 oktober 2008 zijn monsters Corbicula's en Quagga's, afkomstig van verschillende locaties uit het Haringvliet, in diepgevroren toestand aangeleverd bij het laboratorium van Wageningen IMARES in IJmuiden voor monsterkarakterisering, verwerking en chemische analyses. De mosselen zijn vooraf niet verwaterd en hebben dus niet de gelegenheid gehad om hun maagdarkanaal te ledigen. Een overzichtskaart van de ligging van de te onderzoeken locaties in het Haringvliet is weergegeven in bijlage 1.

Na ontdooien van de monsters zijn de biologische kenmerken van de Corbicula's en de aantallen Quagga's (op verzoek van de opdrachtgever zijn geen lengtemetingen van de Quagga's uitgevoerd) per locatie bepaald en is, na verzamelen van het schelpdiervlees, de totale hoeveelheid monster per locatie vastgesteld (zie tabel 5a en 5b).

2.2 Opstellen analyseplan

Aan de hand van de (vastgestelde) beperkte hoeveelheid monstermateriaal is, zowel voor de Corbicula's als voor de Quagga's, een analyseplan opgesteld.

Bij het opstellen van dit analyseplan is, volgens de wens van de opdrachtgever, een evenwichtige verdeling gemaakt tussen de uit te voeren analyses op basis van de hoeveelheid beschikbaar monstermateriaal, het aantal en soort analyses en de prioriteit ervan, de betrouwbaarheid van de analyseresultaten en het beschikbare budget.

Het analyseplan, waarbij gestreefd is de maximale informatie uit het beperkte hoeveelheid monster te verkrijgen, is weergegeven in tabel 1a en b.

Tabel 1a. Analyseplan Corbicula's Haringvliet 2008: benodigde hoeveelheid monster per analyse en beschikbaar materiaal per locatie

| LIMSnr. | locatie Haringvliet | Cd/Pb 1 g TNO | Cd/Pb, ds 1 g TNO | Hg 1 g | PCB's 25 g | PCB/mono-ortho's 25 g | PCB/OCF mono-ortho's 25 g | TBT 10 g | non-ortho's 25 g | PCA 50 g | PBDE's 25 g | vet 5g | ds 1 g | as 2.5 g | TOTAAL nodig (g) voor analyses | aantal gram monster voor homogeniseren |
|-----------|---------------------|---------------|-------------------|--------|------------|-----------------------|---------------------------|----------|------------------|----------|-------------|--------|--------|----------|--------------------------------|--|
| | 122 | | | | | | | | | | | | | | 0 | 0.00 |
| | 135 | | | | | | | | | | | | | | 0 | 3.16 |
| 2008/0974 | 118 | | 1 | 1 | | | 10 | | 10 | | | 3 | | 2.5 | 27.5 | 32.77 |
| | 86 | | | | | | | | | | | | | | 0 | 2.57 |
| | 70 | | | | | | | | | | | | | | 0 | 0.09 |
| 2008/0977 | 137 | | 1 | 1 | | | | | | | | | | 2.5 | 4.5 | 8.01 |
| | 73 | | | | | | | | | | | | | | 0 | 3.97 |
| | 116 | | | | | | | | | | | | | | 0 | 2.11 |
| | 16 | | | | | | | | | | | | | | 0 | 0.00 |
| | 110 | | | | | | | | | | | | | | 0 | 2.14 |
| | 54 | | | | | | | | | | | | | | 0 | 0.11 |
| | 77 | | | | | | | | | | | | | | 0 | 4.32 |
| | 143 | | | | | | | | | | | | | | 0 | 16.56 |
| | 105 | | | | | | | | | | | | | | 0 | 0.41 |
| 2008/0978 | 96 | | 1 | 1 | | 4 | | | | | | 3 | | | 9 | 11.26 |
| | 128 | | | | | | | | | | | | | | 0 | 4.75 |
| | 21 | | | | | | | | | | | | | | 0 | 4.35 |
| | 83 | | | | | | | | | | | | | | 0 | 0.00 |
| | 145 | | | | | | | | | | | | | | 0 | 1.85 |
| 2008/0979 | 148 | | 1 | 1 | | 8 | | | | | | 3 | | 2.5 | 15.5 | 17.42 |

Tabel 1b. Analyseplan Quagga's Haringvliet 2008: benodigde hoeveelheid monster per analyse en beschikbaar materiaal per locatie

| LIMSnr. | locatie Haringvliet | Cd/Pb 1 g TNO | Cd/Pb, ds 1 g TNO | Hg 1 g | PCB's 25 g | PCB/mono-ortho's 25 g | PCB/OCF mono-ortho's 25 g | TBT 10 g | non-ortho's 25 g | PCA 50 g | PBDE's 25 g | vet 5g | ds 1 g | as 2.5 g | TOTAAL nodig (g) voor analyses | aantal gram monster voor homogeniseren |
|-----------|---------------------|---------------|-------------------|--------|------------|-----------------------|---------------------------|----------|------------------|----------|-------------|--------|--------|----------|--------------------------------|--|
| 2008/0975 | 122 | | 1 | 1 | | | | | | | | | | | 2 | 2.21 |
| 2008/0980 | 135 | | 1 | 1 | | | | | | | | | | 2.5 | 4.5 | 6.47 |
| 2008/0981 | 118 | | 1 | 1 | | 8 | | | 7 | | | 3 | | 2.5 | 22.5 | 23.57 |
| 2008/0982 | 86 | | 1 | 1 | | 5 | | | | | | 3 | | 2.5 | 12.5 | 12.85 |
| 2008/0983 | 70 | | 1 | 1 | | 8 | | | 7 | | | 5 | | 2.5 | 24.5 | 28.60 |
| 2008/0984 | 137 | | 1 | 1 | | | | | | | | | | | 2 | 3.84 |
| 2008/0985 | 73 | | 1 | 1 | | | | | | | | | | | 0 | 3.81 |
| 2008/0986 | 116 | | 1 | 1 | | 8 | | 10 | 7 | | | 5 | | 2.5 | 34.5 | 36.29 |
| | 16 | | | | | | | | | | | | | | 0 | 0.00 |
| 2008/0987 | 110 | | 1 | 1 | | | 15 | 10 | 10 | | | 5 | | 2.5 | 44.5 | 45.74 |
| | 54 | | | | | | | | | | | | | | 0 | 0.00 |
| 2008/0988 | 77 | | 1 | 1 | | 5 | | | 5 | | | 3 | | 2.5 | 17.5 | 19.32 |
| 2008/0989 | 143 | | 1 | 1 | | | | | | | | | | 2.5 | 4.5 | 6.88 |
| 2008/0990 | 105 | | 0.26 | | | | | | | | | | | | 0.26 | 0.26* |
| | 96 | | | | | | | | | | | | | | 0 | 0.00 |
| 2008/0991 | 128 | | 1 | 1 | | | | | | | | | | 2.5 | 4.5 | 8.14 |
| | 21 | | | | | | | | | | | | | | 0 | 0.00 |
| 2008/0992 | 83 | | 1 | 1 | | | | | | | | | | 2.5 | 4.5 | 6.00 |
| 2008/0993 | 145 | | 1 | 1 | | | 15 | | 10 | | | 5 | | 2.5 | 34.5 | 38.41 |
| 2008/0994 | 148 | | 1 | 1 | | 5 | | | 5 | | | 3 | | 2.5 | 17.5 | 20.49 |

Na goedkeuring van het analyseplan door de opdrachtgever zijn chemische analyses uitgevoerd in mengmonsters van de Corbicula's en Quagga's per locatie.

2.3 Analysemethoden van stofgroepen

De volgende stofgroepen zijn geanalyseerd.

OCP's en PCB's:

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

De volgende organochloorverbindingen worden gerapporteerd:

Pentachloorbenzeen (QCB), HCB, HCBd, aldrin, endrin, dieldrin, α , β , γ -HCH (lindaan), chloordanen (onderverdeeld in heptachloor, oxychloordaan en cis- en trans-chloordaan en transnonachloor), α -endosulfan, pp-DDD, pp-DDE en pp-DDT (inclusief de som pesticiden) en de PCB's (28, 52, 101, 118, 153, 138+163, 180, inclusief de som 7PCB's) en de mono-ortho-PCB's (105, 118, 156).

De analyses van QCB, HCB, lindaan, de pesticiden en de PCB's zijn geaccrediteerd door de Raad voor Accreditatie. IMARES is geregistreerd als referentielab bij de Europese Commissie - Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM) voor de bepaling van PCB's.

Vlakke PCB's:

De non-ortho PCB's worden op dezelfde wijze als de PCB's en OCP's geëxtraheerd. Een deel van het vet wordt hierna gedestruëerd met zwavelzuur. De isolatie geschiedt identiek aan de overige CB's, waarna nog een verdere fractionering over een HPLC/PGC (porous graphitic carbon) kolom plaatsvindt. De analyse geschiedt met behulp van GC/MS-NCI (negatieve chemische ionisatie) met als interne standaard CB101.

De non-ortho PCB's (77, 126, 169) worden gerapporteerd. De analyse voor de vlakke PCB's is geaccrediteerd door de Raad voor Accreditatie.

Organotinverbindingen:

De methode voor deze stofgroep hebben we eind vorig jaar geïmplementeerd. We maken gebruik van de methode van het laboratorium van RIKZ in Haren.

Zes organotinverbindingen worden gerapporteerd (MBT, DBT, TBT, MPT, DPT and TPT). Bij deze methode wordt de extractie en derivatisering simultaan uitgevoerd. Een korte beschrijving van de methode is als volgt: Water gebufferd tot een pH 4-5 en een mengsel van acetaat zuur en natrium acetaat, methanol en hexaan worden toegevoegd aan het monster. Na een continue toevoeging van natriumtetraethylboraat gedurende 15 minuten en continu roeren, wordt de pH boven de 12 gebracht met natrium hydroxide. De organische laag wordt d.m.v. centrifugeren gescheiden van de waterfase en het extract wordt gefractioneerd over een silica of aluminium kolom. De stoffen worden, na concentratie van het monster, met behulp van GC-MS geanalyseerd (SIM mode).

De toegepaste methode is niet geaccrediteerd door de Raad voor Accreditatie.

Metalen:

Het analyseren van de metalen cadmium en lood wordt uitbesteed aan TNO Zeist.

Het monster wordt ontsloten met salpeterzuur en waterstofperoxide, volgens TNO voorschrift LSP/072. 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).

Totaal kwik:

Voor de bepaling wordt het monster in een teflon buis gedestruëerd met salpeterzuur in een microwave oven. Bij de bepaling van het gehalte aan kwik in het destruaat wordt vlamloze atoom absorptie spectrometrie toegepast. De monsters worden gemeten tegen een kalibratiecurve.

De analyse van totaal kwik is geaccrediteerd door de Raad voor Accreditatie.

Vet:

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

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

De Bligh en Dyer methode is geaccrediteerd door de Raad van Accreditatie.

Droge stof en asvrijdrooggewicht:

Voor de bepaling van het droge stofgehalte wordt het monster gemengd met een oppervlakte vergrotende stof, vervolgens gedroogd in een stoof (105°C, 3 uur) en na afkoelen in een exsiccator gewogen.

Voor de asbepaling wordt het monster langzaam verwarmd en gedroogd in een kroes op een kookplaat. Daarna wordt het monster gedurende 22 uur verast in een moffeloven bij een temperatuur van $550 \pm 15^\circ\text{C}$. Na afkoelen in een exsiccator wordt het monster teruggewogen.

Uit de uitkomst van beide analyses kan het asvrijdrooggewicht berekend worden.

Opmerking:

Alle analyses zijn, vanwege de geringe hoeveelheid monstermateriaal, in enkelvoud uitgevoerd.

Dit is in een aantal gevallen afwijkend van het standaard voorschrift.

2.4 Kwaliteitsbewaking

Wageningen IMARES

IMARES beschikt over een ISO 9001:2000 gecertificeerd kwaliteitsmanagement systeem (certificaatnummer: 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 controle bezoek vond plaats in april 2008. Daarnaast beschikt het chemisch laboratorium van de afdeling milieu over een NEN-EN-ISO/IEC 17025:2000 accreditatie voor testlaboratoria met nummer L097. Deze accreditatie is geldig tot 27 maart 2009 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. Dit type accreditatie is bij vele mensen beter bekend als 'sterlab' (maar dat is een verouderde term).

Wageningen IMARES streeft voortdurend naar kwaliteitsverbetering; een groot aantal analyses zijn RvA geaccrediteerd. De juistheid van de analysemethoden wordt regelmatig getoetst door deelname aan ringonderzoeken waaronder het QUASIMEME project. Standaard worden de resultaten van elke (serie van) meting(en) gecontroleerd door het gebruik van gecertificeerd (CRM) en/of intern referentiemateriaal (IRM). De "gecertificeerde" gehalten en de waarden van de waarschuwingsgrens (tweemaal standaarddeviatie) van de gebruikte referentiematerialen, evenals de gemeten waarden worden in kwaliteitscontrolekaarten bijgehouden conform NPR 6603. Daarnaast organiseert Wageningen IMARES zelf ringonderzoeken op het gebied van de analyse van contaminanten in milieumonsters en maakt het referentiematerialen voor certificering. IMARES speelt daarmee een prominente rol in QUASIMEME en staat daarmee veelal aan de basis van internationale ringtesten.

TNO Zeist

Het analyseren van de metalen cadmium en lood is uitbesteed aan TNO Zeist.

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.

Om de kwaliteit van de analyses te waarborgen is door IMARES een intern referentiemateriaal meegestuurd.

Het IRM (gevroesdroogde schol) is bij iedere meetserie Corbicula monsters geanalyseerd.

Ten aanzien van de resultaten heeft IMARES de volgende toetsingscriteria toegepast:

- De gehalten in het IRM zijn gecontroleerd 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.

De kwaliteitsparameters van de toegepaste analyses van IMARES en van TNO zijn weergegeven in tabel 2.

Tabel 2. Kwaliteitsparameters toegepaste analyses

| stofnaam | hoeveelheid in bewerking bij standaardanalyse | rapportagegrens met eenheid (versgewicht) | rapportagegrens bij inweeg van x gram (versgewicht) | precisie, relatieve standaard deviatie (%) | precisie bij aantal metingen | standaard uitgevoerd in x-voud |
|--|---|---|---|--|------------------------------|--------------------------------|
| Metalen | | | | | | |
| totaal kwik | 1 g voor Hg | 0.0036 mg/kg | 1 gram | 3.9 | 174 | duplo |
| cadmium | 1 g voor Pb én Cd | 0.005 mg/kg | 1 gram | 6.9 | 52 | duplo, TNO |
| lood | 1 g voor Pb én Cd | 0.025 mg/kg | 1 gram | 5.3 | 60 | duplo, TNO |
| Organochloorverbindingen | | | | | | |
| pentachloorbenzeen (QCB) | 0.5 g vet OCP's en PCB's | 0.0125-0.125 µg/kg* | 50 gram en 1% vet | 16.4 | 49 | 1 x in duplo per serie |
| HCB | 0.5 g vet OCP's en PCB's | 0.01-0.1 µg/kg* | 50 gram en 1% vet | 7.4 | 76 | 1 x in duplo per serie |
| HCBd | 0.5 g vet OCP's en PCB's | 0.01-0.1 µg/kg* | 50 gram en 1% vet | x | x | 1 x in duplo per serie |
| aldrin | 0.5 g vet OCP's en PCB's | 0.025-0.25 µg/kg** | 50 gram en 1% vet | x | x | 1 x in duplo per serie |
| endrin | 0.5 g vet OCP's en PCB's | 0.025-0.25 µg/kg* | 50 gram en 1% vet | x | x | 1 x in duplo per serie |
| Dieldrin | 0.5 g vet OCP's en PCB's | 0.025-0.25 µg/kg* | 50 gram en 1% vet | 10.9 | 24 | 1 x in duplo per serie |
| α-HCH | 0.5 g vet OCP's en PCB's | 0.01-0.1 µg/kg* | 50 gram en 1% vet | 17.5 | 72 | 1 x in duplo per serie |
| β-HCH | 0.5 g vet OCP's en PCB's | 0.01-0.1 µg/kg* | 50 gram en 1% vet | x | x | 1 x in duplo per serie |
| lindaan (γ-HCH) | 0.5 g vet OCP's en PCB's | 0.01-0.1 µg/kg* | 50 gram en 1% vet | 15.6 | 69 | 1 x in duplo per serie |
| chloordaan | 0.5 g vet OCP's en PCB's | 0.025-0.25 µg/kg* | 50 gram en 1% vet | x | x | 1 x in duplo per serie |
| heptachloor | 0.5 g vet OCP's en PCB's | 0.025-0.25 µg/kg* | 50 gram en 1% vet | x | x | 1 x in duplo per serie |
| endosulfan (som α en β) | 0.5 g vet OCP's en PCB's | ? | ? | x | x | 1 x in duplo per serie |
| p,p-DDT | 0.5 g vet OCP's en PCB's | 0.075-0.75 µg/kg* | 50 gram en 1% vet | x | x | 1 x in duplo per serie |
| som DDT | 0.5 g vet OCP's en PCB's | n.v.t. | n.v.t. | n.v.t. | n.v.t. | 1 x in duplo per serie |
| Indiv. DDT-comp (pp-DDE, pp-DDD) | 0.5 g vet OCP's en PCB's | 0.025-0.25 µg/kg* | 50 gram en 1% vet | | | 1 x in duplo per serie |
| pp-DDD | 0.5 g vet OCP's en PCB's | 0.025-0.25 µg/kg* | 50 gram en 1% vet | 21.9 | 71 | 1 x in duplo per serie |
| pp-DDE | 0.5 g vet OCP's en PCB's | 0.025-0.25 µg/kg* | 50 gram en 1% vet | 7 | 55 | 1 x in duplo per serie |
| additionele KRW - stoffen | | | | | | |
| pentaPBDE (28, 47, 99, 100, 153, 154) | 0.5 g vet | 0.002 µg/kg | 50 gram en 1% vet | x | x | 1 x in duplo per serie |
| BDE47 | 0.5 g vet | 0.002 µg/kg | 50 gram en 1% vet | 22 | 13 | 1 x in duplo per serie |
| BDE99 | 0.5 g vet | 0.002 µg/kg | 50 gram en 1% vet | 12.6 | 13 | 1 x in duplo per serie |
| C ₁₀ -C ₁₃ chlooralkanen | ca. 100 g | nb | nb | nb | nb | 1 x in duplo per serie |
| tributyltin verb. als tributyltin - kation | 1 gram droog | 0.5 µg/kg | 1 gram | 20 | nb | 1 x in duplo per serie |
| overige organotinverb. | 1 gram droog | 0.5 µg/kg | 1 gram | 35 | nb | 1 x in duplo per serie |
| overige relevante stoffen | | | | | | |
| Som 7 PCB | 0.5 gram vet | n.v.t. | n.v.t. | n.v.t. | n.v.t. | 1 x in duplo per serie |
| CB28 | 0.5 gram vet | 0.025-0.25 µg/kg* | 50 gram en 1% vet | 15.4 | 212 | 1 x in duplo per serie |
| CB52 | 0.5 gram vet | 0.025-0.25 µg/kg* | 50 gram en 1% vet | 7.9 | 220 | 1 x in duplo per serie |
| CB101 | 0.5 gram vet | 0.05-0.5 µg/kg* | 50 gram en 1% vet | 5.1 | 55 | 1 x in duplo per serie |
| CB118 | 0.5 gram vet | 0.075-0.75 µg/kg* | 50 gram en 1% vet | 6.2 | 223 | 1 x in duplo per serie |
| CB138+163 | 0.5 gram vet | 0.05-0.5 µg/kg* | 50 gram en 1% vet | 5.9 | 192 | 1 x in duplo per serie |
| CB153 | 0.5 gram vet | 0.05-0.5 µg/kg* | 50 gram en 1% vet | 5.9 | 228 | 1 x in duplo per serie |
| CB180 | 0.5 gram vet | 0.025-0.25 µg/kg* | 50 gram en 1% vet | 5.8 | 217 | 1 x in duplo per serie |
| vet (Bligh en Dyer) | 8 g | 0.03 mg | 8 g | 1.3 | 47 | 1 x in duplo per serie |
| droge stof | 1 g | 0.06 g | 1 g | 0.4 | 60 | duplo |
| as | 5 g | 0.12% | 5 g | 3.2 | 31 | duplo |

* Rapportagegrens gebaseerd op magere vis bij een inweeg van 50 gram en 1% vet, met een verdunningsfactor van 0.1 – 1 (in µg/kg)

** Rapportagegrens gebaseerd op een verwante component, daar deze niet in de validatie is opgenomen

3. Beoordelingscriteria

3.1 Toetsing analyseresultaten Corbicula's en Quagga's aan normen

De gemeten gehalten in de Corbicula's en de Quagga's worden getoetst aan onderstaande normen. Eveneens wordt een vergelijking tussen de resultaten van de Corbicula's en de Quagga's gemaakt.

3.1.1 KRW-biotanormen

Na analyse van de monsters worden de analyseresultaten getoetst aan de voor de KRW afgeleide biotanormen. De normen voor prioritare stoffen in biota zijn voorgesteld door het Fraunhofer Instituut (CIS Data sheets), de stroomgebiedsrelevante normen zijn op gelijke wijze voorgesteld in een Oostenrijkse haalbaarheidsstudie (Oostenrijks Lebensministerium, 2007).

In eerste instantie werden voor de KRW alleen milieukwaliteitsnormen (MKN) voor stoffen afgeleid voor de waterfase. Recentelijk (september 2007) heeft de Europese Commissie een voorstel gedaan voor het afleiden en toepassen van normen voor biota, zwevend stof en sediment voor stoffen, waarvan:

- het niet mogelijk is om voldoende bescherming te bieden tegen directe effecten en doorvergiftiging aan de hand van de MKN's in water alleen; hieronder vallen de stoffen (methyl)kwik, hexachloorbenzeen (HCB) en hexachloorbutadiëen (HCBd)
- nog geen goede methodes voorhanden zijn om in water te meten; dit geldt bijvoorbeeld voor C₁₀-C₁₃ chlooralkanen
- de concentratie in de waterfase slecht meetbaar is (bv. pentabroomdifenylethers)
- de spreiding in BCF's dermate groot is, dat omrekening naar doorvergiftigingsrisico's vanuit de analyses in water niet haalbaar is (dit geldt met name voor de OCP's).

De normen zijn weliswaar nog niet officieel vastgesteld (conform de dochterrichtlijn prioritare stoffen), het is echter niet te verwachten dat de normen voor biota nog veel zullen wijzigen.

De Waterdienst heeft de voorlopig vastgestelde normen verstrekt (zie tabel 3).

Tabel 3. Prioriteiten en stroomgebiedsrelevante stoffen voor de KRW, waarvoor milieukwaliteitsnormen (MKN) in biota zijn afgeleid

| Stoffen | MKN biota (concept KRW), ($\mu\text{g}/\text{kg}$ vers) |
|---|--|
| PCB's | |
| Som 7 PCB's ¹ | 335 |
| OCP's | |
| QCB | 367 ² |
| HCB | 10 ² |
| HCBD | 55 ² |
| aldrin | 30 ³ |
| endrin | 30 ³ |
| dieldrin | 30 ³ |
| α -HCH | 67 ² |
| β -HCH | 67 ² |
| γ -HCH (lindaan) | 33 ² |
| Chloordaan | 3000 ² |
| heptachloor | 600 ² |
| Endosulfan (som α en β) | 1000 ² |
| Som DDT | 75 ³ |
| p,p-DDT | 30 ³ |
| p,p-DDD | 30 ³ |
| p,p-DDE | 30 ³ |
| Overige stoffen | |
| pentaPBDE | 1000 ² |
| Polychlooralkanen (C_{10} - C_{17}) | 16600 ² |
| Tributyltin (kation) | 230 ² |
| Zware metalen | |
| Methylkwik | 20 ² |
| Cadmium | 160 ² |
| Lood | 300 ² |

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

²Factsheets: Fraunhofer Institut

³Lebensministerium.at

3.1.2 TEQ-waarden

PCB-TEQ:

De hoge toxiciteit van gechloroerde dibenzo-p-dioxines en dibenzofuranen (PCDDs en PCDFs, verder 'dioxines' genoemd) voor de mens heeft ertoe geleid dat ter bescherming van de volksgezondheid extreem lage aanvaardbare dagelijkse inname (ADI, Acceptable Daily Intake) waarden voor deze stoffen moesten worden vastgesteld. De meest toxische dioxine is 2,3,7,8-tetrachloordibenzo-p-dioxine (TCDD). Teneinde tevens het dioxine-achtige effect van PCB congenenieren bij deze waarden te kunnen betrekken worden voor de diverse congenenieren omrekeningsfactoren (TEF's) gebruikt (Van den Berg et al, 1998) waarmee hun toxiciteit kan worden uitgedrukt in TCDD equivalenten (TEQ).

Deze toxiciteit equivalentie factoren (TEF's) zijn voor de, in dit verband meest toxische isomeren, weergegeven in tabel 4.

Tabel 4. TCDD equivalentiefactoren (TEF) voor toxische PCBs (TCDD = 1.0)

| CB nr. | TEF waarde |
|--------|--------------------------|
| | Van den Berg et al, 1998 |
| 126 | 0.1 |
| 77 | 0.0001 |
| 169 | 0.01 |
| 156 | 0.0005 |
| 105 | 0.0001 |
| 118 | 0.0001 |

Het gaat met name om de non-ortho gesubstitueerde congenere PCB 77, 126 en 169 en de mono-ortho gesubstitueerde congenere PCB 105, 118 en 156 (DL-PCB-TEQ genoemd). Ondanks de relatief lagere TEF waarden is de bijdrage aan de totale som van TCDD equivalenten door mono-ortho's belangrijk door de relatief hoge concentraties van deze congenere in het vetweefsel van rode aal. De overige geanalyseerde PCB congenere dragen niet of nauwelijks bij aan het TCDD effect (de Boer et al., 1993).

Indien de meest toxische CB's niet geanalyseerd zijn kunnen de PCB-TEQ's ook worden geschat uit de CB 153 gehalten ter plaatse (de Boer, 1995) volgens:

$$\text{PCB-TEQ (ng/kg product)} = 0.624 + 0.074 \text{ CB 153 } (\mu\text{g/kg product})$$

De PCB-TEQ is ongeveer gelijk aan de totaal TEQ.

Echter door plaatselijke variaties in de onderlinge verhouding van de diverse PCB congenere zijn deze schattingen minder betrouwbaar, maar geven ze wel een kwalitatief beeld van variaties tussen locaties onderling. Omdat er een redelijke correlatie bekend is tussen de gehalten van de indicator PCB153 en het totaal TEQ gehalte in Nederlandse aal is deze als bijlage 9 toegevoegd. Uit deze correlatie blijkt dat al bij 105 $\mu\text{g/kg}$ PCB153 de limiet van 12 pg/g TEQ met een grote waarschijnlijkheid wordt overschreden.

EU-consumptienorm:

Vanaf 4 november 2006 is de nieuwe dioxine- en dioxine-achtige PCB norm van de EU voor aal van kracht geworden. TEQ dioxines mag 4 pg/g bedragen, de som van TEQ van dioxine-achtige PCB's mag 8 pg/g (geen norm, maar actiegrens) bedragen en de totaal TEQ mag 12 pg/g bedragen. In dit rapport wordt de PCB-TEQ, berekend uit PCB153, en de som TEQ van dioxine-achtige PCB's (DL-PCB-TEQ), berekend uit metingen van de mono-ortho's + non-ortho's, gerapporteerd.

Indien de dioxine-TEQ aan de DL-PCB-TEQ toegevoegd zou worden, zou de totaal-TEQ naar schatting 20% hoger worden (van Leeuwen et al., 2002).

3.2 Vergelijking met bioaccumulatiemetingen 2001

In 1998 zijn de volgende analyses uitgevoerd in Corbicula's (Eys en Den Besten, 2001; de resultaten van deze corbicula's zijn opgenomen in het rapport van Hattum, 1998): Hg, Cd, Pb, de 7 indicator PCB's inclusief de som (op vers gewichtsbasis). Voor deze stofgroepen wordt een vergelijking gemaakt tussen beide datasets.

De resultaten van het onderzoek van Eys en Den Besten 2001 zijn weergegeven in bijlage 3:

Accumulatieniveaus Corbicula's op versgewichtsbasis voor de beoordeling van het risico voor toppredatoren uit het onderzoek van Eys en Den Besten 2001.

De monsterlocaties van de Corbiculabemonstering in het onderzoek van Eys en Den Besten 2001 zijn weergegeven in bijlage 4.

De resultaten uit dit onderzoek (2008) worden vergeleken met de resultaten uit het onderzoek van Eys en Den Besten 2001.

3.3 Vergelijking met recente bodemgegevens

Recent zijn bodemgegevens beschikbaar gekomen van dezelfde locaties als die van de Corbicula's en Quagga's uit dit onderzoek. De toetsingsresultaten van de toplaag van het sediment van de betreffende locaties in de Nieuwe Merwede zijn weergegeven in bijlage 2.

De karakteristieken t.a.v. de bodem van de locaties uit dit onderzoek en de overeenkomstige posities van de locaties uit het onderzoek van Den Besten 2001 zijn weergegeven in bijlage 5.

De resultaten van de Corbicula's en Quagga's uit dit onderzoek (2008) worden vergeleken met de resultaten van het bodemonderzoek.

3.4 Vergelijking met resultaten Corbicula's Nieuwe Merwede 2008

In augustus van dit jaar (2008) zijn door IMARES ook Corbicula's van de locatie Nieuwe Merwede onderzocht (zie Hoek-van Nieuwenhuizen 2008, rapport C056/08).

De resultaten van de Corbicula's afkomstig van de Nieuwe Merwede worden vergeleken met resultaten van de Corbicula's en de Quagga's uit dit onderzoek (2008).

4. Resultaten en discussie

4.1 Toetsing analyseresultaten Corbicula's en Quagga's 2008

4.1.1 Biologische kenmerken Corbicula's en Quagga's

De biologische kenmerken van de Corbicula's en Quagga's zijn weergegeven in tabel 5.

Tabel 5a. Biologische kenmerken Corbicula's

| LIMSnr. | locatie Haringvliet | aantal levende Corbicula's in het monster | aantal dode Corbicula's in het monster | hoeveelheid monster- materiaal (g) | gemiddeld gewicht vlees (g) | gemiddelde lengte (cm) | gemiddeld gewicht schelp (g) |
|-----------|------------------------|---|--|--|-----------------------------------|---------------------------|------------------------------------|
| | 122 | 0 | 3 | 0 | | | |
| | 135 | 4 | 7 | 3.16 | 0.79 | 1.92 | 2.46 |
| 2008/0974 | 118 | 37 | 10 | 32.77 | 0.89 | 1.96 | 2.52 |
| | 86 | 5 | 29 | 2.57 | 0.51 | 1.68 | 1.52 |
| | 70 | 1 | 4 | 0.09 | 0.09 | 0.5 | 0.6 |
| 2008/0977 | 137 | 11 | 3 | 8.01 | 0.73 | 1.65 | 2.08 |
| | 73 | 5 | 11 | 3.97 | 0.79 | 2.28 | 2.34 |
| | 116 | 2 | 4 | 2.11 | 1.06 | 2.15 | 3.5 |
| | 16 | 0 | 3 | 0 | | | |
| | 110 | 2 | 8 | 2.14 | 1.07 | 2.5 | 5.2 |
| | 54 | 1 | 5 | 0.11 | 0.11 | 1.2 | 0.84 |
| | 77 | 5 | 4 | 4.32 | 0.86 | 2.08 | 2.76 |
| | 143 | 8 | 3 | 16.56 | 2.07 | 2.54 | 5.33 |
| | 105 | 1 | 4 | 0.41 | 0.41 | 1.8 | 2.6 |
| 2008/0978 | 95 | 33 | 5 | 11.26 | 0.34 | 1.51 | 1.8 |
| | 128 | 5 | 48 | 4.75 | 0.95 | 2.22 | 3.85 |
| | 21 | 5 | 6 | 4.35 | 0.87 | 1.82 | 2.26 |
| | 83 | 0 | 3 | 0 | | | |
| | 145 | 4 | 4 | 1.85 | 0.46 | 1.78 | 1.91 |
| 2008/0979 | 148 | 21 | 16 | 17.42 | 0.83 | 2.03 | 2.7 |

Tabel 5b. Biologische kenmerken Quagga's

| LIMSnr. | locatie Haringvliet | aantal levende Quagga's in het monster | aantal dode Quagga's in het monster | hoeveelheid monster- materiaal (g) | gemiddeld gewicht vlees (g) |
|-----------|------------------------|--|---|--|-----------------------------------|
| 2008/0975 | 122 | 14 | 1 | 2.21 | 0.16 |
| 2008/0980 | 135 | 29 | 1 | 6.47 | 0.22 |
| 2008/0981 | 118 | 106 | 0 | 23.57 | 0.22 |
| 2008/0982 | 86 | 51 | 0 | 12.85 | 0.25 |
| 2008/0983 | 70 | 127 | 8 | 28.60 | 0.23 |
| 2008/0984 | 137 | 25 | 0 | 3.64 | 0.15 |
| 2008/0985 | 73 | 19 | 4 | 3.81 | 0.20 |
| 2008/0986 | 116 | 180 | 5 | 36.29 | 0.20 |
| | 16 | | | geen | |
| 2008/0987 | 110 | 250 | 2 | 45.74 | 0.18 |
| | 54 | | | geen | |
| 2008/0988 | 77 | 77 | 0 | 19.32 | 0.25 |
| 2008/0989 | 143 | 40 | 0 | 6.88 | 0.17 |
| 2008/0990 | 105 | 1 | 0 | 0.26 | 0.26 |
| | 95 | | | geen | |
| 2008/0991 | 128 | 43 | 0 | 8.14 | 0.19 |
| | 21 | | | geen | |
| 2008/0992 | 83 | 56 | 3 | 6.00 | 0.11 |
| 2008/0993 | 145 | 270 | 3 | 38.41 | 0.14 |
| 2008/0994 | 148 | 82 | 1 | 20.49 | 0.25 |

Van de Quagga's zijn op verzoek van de opdrachtgever geen lengtes en schelpgewichten bepaald.

4.1.2 Toetsing gehalten Corbicula's en Quagga's aan normen

De resultaten van de chemische analyses van het huidige onderzoek in 2008 in de Corbicula's en Quagga's zijn weergegeven in de volgende bijlagen:

- Bijlage 6a. Gehalten aan Cd, Pb, Hg, organotinverbindingen, droge stof, as en asvrij drooggewicht in Corbicula's Haringvliet 2008
- Bijlage 6b. Gehalten aan Cd, Pb, Hg, organotinverbindingen, droge stof, as en asvrij drooggewicht in Quagga's Haringvliet 2008
- Bijlage 7a. Gehalten aan PCB's, mono-ortho's, non-ortho's en vet in Corbicula's Haringvliet 2008
- Bijlage 7b. Gehalten aan PCB's, mono-ortho's, non-ortho's en vet in Quagga's Haringvliet 2008
- Bijlage 8a. Gehalten aan OCP's en vet in Corbicula's Haringvliet 2008
- Bijlage 8b. Gehalten aan OCP's en vet in Quagga's Haringvliet 2008.

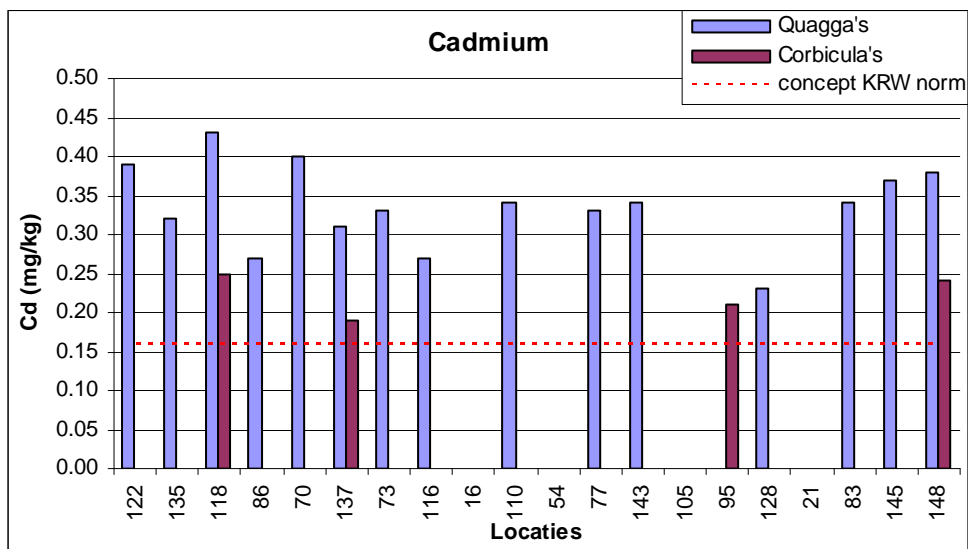
In dit onderzoek zijn zowel Corbicula's als Quagga's afkomstig van dezelfde locaties in het Haringvliet gemeten. Voor die locaties, waarvoor dit mogelijk is, wordt in deze paragraaf, naast een toetsing aan de normen, eveneens een vergelijking tussen beide zoetwater mosselen gemaakt voor de relevante componenten.

Metalen (bijlage 6 a en 6b):

Corbicula's geanalyseerd op 4 van de 20 locaties voor Cd, Hg en Pb.

Quagga's geanalyseerd op 15 van de 20 locaties voor Cd, Hg en Pb.

De gehalten voor cadmium en lood in het door TNO geanalyseerde referentiemateriaal LAC schol vallen binnen de gecertificeerde waarden en voldoen daarmee aan de gestelde kwaliteitscriteria, zoals genoemd in paragraaf 2.4.

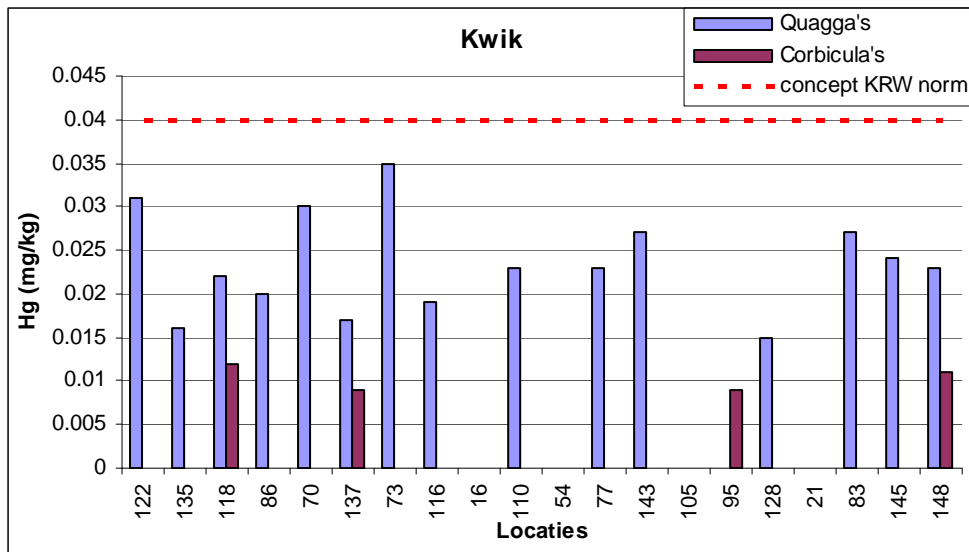


Figuur 1. Gehalten aan cadmium in de Corbicula's en Quagga's Haringvliet 2008 en de concept KRW normgrens

Voor cadmium in de Corbicula's geldt dat voor alle vier van de gemeten locaties de concept KRW-norm overschreden wordt. De verschillen tussen locaties zijn gering.

Voor cadmium in de Quagga's geldt dat voor alle 15 van de gemeten locaties de concept KRW-norm overschreden wordt. De gehalten tussen de locaties lopen uiteen van 0.23 tot 0.43 mg/kg nat gewicht.

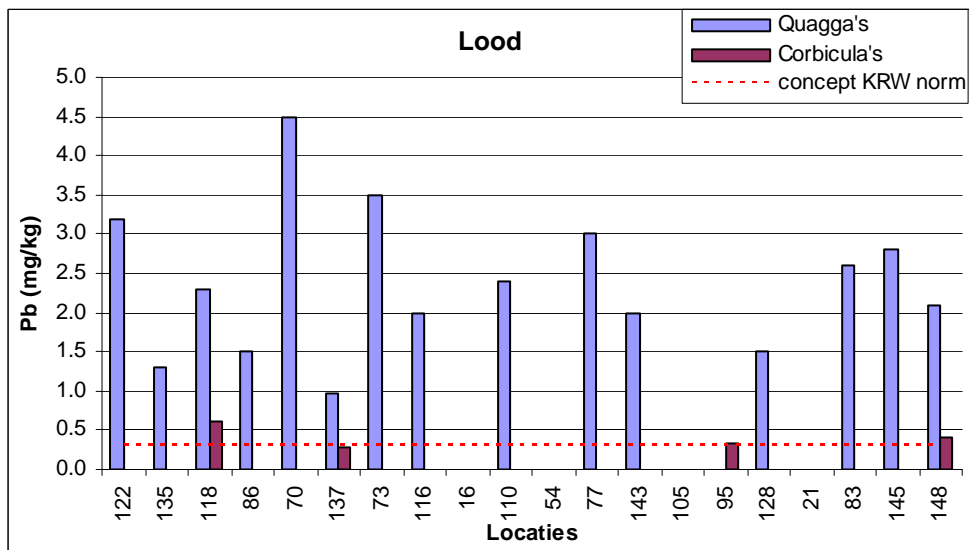
Op drie locaties (118, 137 en 148) is zowel in de Corbicula's als in de Quagga's cadmium gemeten. In alle drie de gevallen worden in de Quagga's het cadmiumgehalte circa een factor 1.7 hoger teruggevonden dan in de Corbicula's.



Figuur 2. Gehalten aan totaal kwik in de Corbicula's en Quagga's Haringvliet 2008 en de concept KRW normgrens (herleid op twee maal de normgrens van methylkwik, voor totaal kwik is echter geen KRW-biotanorm vastgesteld)

Het gehalte totaal kwik is gemeten in de monsters en hieruit is het gehalte methylkwik in de monsters geschat en weergegeven in bijlage 6a en 6b. Als uitgangspunt hierbij is genomen dat in mosselen het totaalkwikgehalte voor 50 % uit methylkwik bestaat (H. Pieters, 1994). In de figuur wordt een herleide totaal kwik norm gebruikt van 0.04 mg/kg die alleen voor mosselen toepasbaar is (voor totaal kwik is echter geen KRW-biotanorm vastgesteld). Voor totaal kwik wordt de herleide norm voor zowel de Corbicula's als de Quagga's niet overschreden op de gemeten locaties. De verschillen tussen de locaties zijn voor de Corbicula's gering, voor de Quagga's variëren de gehalten tussen de 0.015 en 0.035 mg/kg nat gewicht.

Op drie locaties (118, 137 en 148) is zowel in de Corbicula's als in de Quagga's totaal kwik gemeten. In alle drie de gevallen worden in de Quagga's het kwikgehalte circa een factor 1.9 hoger teruggevonden dan in de Corbicula's.



Figuur 3. Gehalten aan lood in de Corbicula's en Quagga's Haringvliet 2008 en de concept KRW normgrens

De concept KRW-norm voor lood in de Corbicula's wordt in drie van de vier gemeten locaties overschreden en op één locatie is de gemeten concentratie net onder de norm. De gehalten tussen de locaties lopen uiteen van 0.29 tot 0.62 mg/kg nat gewicht.

Voor lood in de Quagga's geldt dat voor alle 15 van de gemeten locaties de concept KRW-norm overschreden wordt. De gehalten tussen de locaties lopen uiteen van 0.96 tot 4.5 mg/kg nat gewicht.

Op drie locaties (118, 137 en 148) is zowel in de Corbicula's als in de Quagga's lood gemeten. In alle drie de gevallen worden in de Quagga's het loodgehalte circa een factor 4 hoger teruggevonden dan in de Corbicula's.

Organotinverbindingen (bijlage 6a en 6b):

Corbicula's geanalyseerd op geen van de 20 locaties.

Quagga's geanalyseerd op 2 van de 20 locaties.

Volgens het validatierapport van de methode van Haren moeten de resultaten voor de componenten MBT (recovery <50%), MPT (recovery ca. 50%) en DPT (recovery ca. 50%) als indicatief worden beschouwd.

Van de overige componenten is de recovery >90% volgens de door IMARES toegepaste methode van Haren.

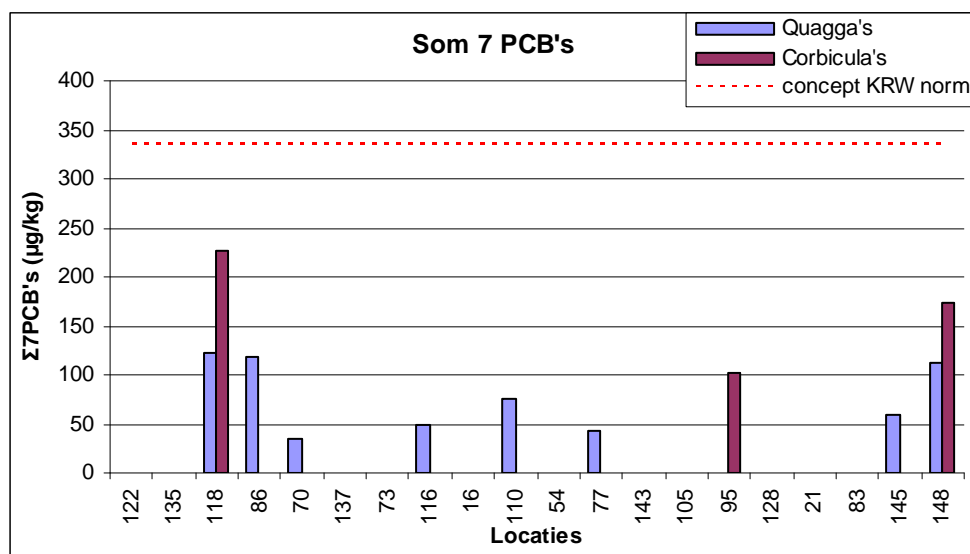
De concept KRW-norm wordt voor geen van beide gemeten locaties in de Quagga's overschreden voor de organotinverbindingen. In alle gevallen bevinden de waarden zich onder of rond de rapportagegrens, minimaal een factor 12 onder de aangegeven normen.

PCB's (bijlage 7a en 7b):

Corbicula's geanalyseerd op 3 van de 20 locaties.

Quagga's geanalyseerd op 8 van de 20 locaties.

De resultaten van de PCB's, mono-ortho's en non-ortho's voldoen aan de kwaliteitscriteria, zoals genoemd in de ISW's (standaardprocedures) van deze geaccrediteerde verrichtingen.



Figuur 4. Gehalten aan de som 7PCB's in de Corbicula's en Quagga's Haringvliet 2008 en de concept KRW normgrens

De concept KRW-norm voor de som 7PCB's wordt zowel voor de Corbicula's als voor de Quagga's op geen enkele gemeten locatie overschreden.

De gehalten tussen de drie gemeten locaties voor de Corbicula's lopen uiteen van 103 tot 226 µg/kg nat gewicht. De gehalten tussen de acht gemeten locaties voor de Quagga's variëren van 34 tot 122 µg/kg nat gewicht.

De waarden voor de PCB-TEQ (geschat uit PCB153) bevinden zich zowel voor de Corbicula's als voor de Quagga's op geen enkele gemeten locatie boven de EU-consumptienorm.

De waarden voor de Som dioxineachtige PCB's (mono- en non-ortho's) bevinden zich eveneens op geen enkele onderzochte locatie boven de actiegrens. Dioxines zijn niet gemeten, maar als die toegevoegd zouden worden aan de DL-PCB-TEQ zouden zij nog een extra bijdrage leveren van ca. 20 % aan de totaal TEQ.

Op twee locaties (118 en 148) is zowel in de Corbicula's als in de Quagga's de som7PCB's gemeten. In beide gevallen worden in de Corbicula's de som 7PCB's circa een factor 1.8 hoger teruggevonden op nat gewichtsbasis dan in de Quagga's.

De TEQ-waarde ligt voor de Corbicula's voor beide locaties eveneens een factor 1.8 hoger t.o.v. de Quagga's.

OCP's (bijlage 8a en 8b):

Corbicula's geanalyseerd op 1 van de 20 locaties.

Quagga's geanalyseerd op 2 van de 20 locaties.

De resultaten van de chloordanen, drins en de andere OCP's voldoen aan de kwaliteitscriteria, zoals genoemd in de ISW's (standaardprocedures) van de betreffende verrichtingen, m.u.v. resultaten van de volgende componenten:

- Endrin, de recovery van deze component was zeer laag, nl. 9.1 % (eis: 80 – 120 %): de waarden voor deze component zijn dan ook niet gerapporteerd.
- Heptachloor, gemeten met de GC-MS, de qualifiers voldeden niet aan de gestelde eisen in het betreffende ISW: de waarden voor deze component zijn niet gerapporteerd.

De concept KRW-norm wordt zowel in de Corbicula's als in de Quagga's op de gemeten locaties voor geen enkele gerapporteerde OCP overschreden. De OCP-gehalten liggen veel lager dan de gestelde normen.

PCA en PBDE's zijn niet gemeten in de Corbicula's en in de Quagga's.

Opmerkingen:

Het droge stofgehalte in de Corbicula's verschilt per locatie van 5.7 % tot 13.0 % (ca. factor 2).

Het droge stofgehalte in de Quagga's verschilt per locatie van 9.9 % tot 19.9 % (ca. factor 2).

Het asvrijdrooggewicht in de Corbicula's verschilt per locatie van 51 g/kg tot 118 g/kg (eveneens ca. factor 2).

Het asvrijdrooggewicht in de Quagga's verschilt per locatie van 68 g/kg tot 148 g/kg (eveneens ca. factor 2).

Het vetgehalte in de Corbicula's verschilt per locatie van 1.6 tot 2.3 % (factor 1.4).

Het vetgehalte in de Quagga's verschilt per locatie van 1.0 tot 2.1 % (factor 2.1).

4.2 Vergelijking met bioaccumulatiemetingen Corbicula's 2001

Tabel 6 geeft een overzicht van overeenkomstige locaties die, zowel in 2001 als in 2008, in het Haringvliet zijn bemonsterd.

Tabel 6. Overeenkomstige locaties Haringvliet bemonsterd in 2001 en in 2008

| LIMSnr. Quagga's | LIMSnr. Corbicula's | Monstercode | | overeenkomstige locaties Eys en Den Besten 2001 (bijlage 4) |
|---------------------|------------------------|-------------|----------------|--|
| 2008/0975 | | 122 | Ondiepe geul | cluster E |
| 2008/0980 | | 135 | Vooroever | cluster E |
| 2008/0981 | 2008/0974 | 118 | Bank | cluster E |
| 2008/0982 | | 86 | Plaat | niet bemonsterd |
| 2008/0983 | | 70 | Ondiepe geul | niet bemonsterd |
| 2008/0984 | 2008/0977 | 137 | Vooroever | niet bemonsterd |
| 2008/0985 | | 73 | Ondiepe geul | niet bemonsterd |
| 2008/0986 | | 116 | Plaat | cluster C |
| | | 16 | Diepe geul | niet bemonsterd |
| 2008/0987 | | 110 | Plaat | cluster C |
| | | 54 | Zandwinlocatie | niet bemonsterd |
| 2008/0988 | | 77 | Ondiepe geul | cluster A |
| 2008/0989 | | 143 | Vooroever | cluster A |
| 2008/0990 | | 105 | Plaat | niet bemonsterd |
| | 2008/0978 | 95 | Plaat | niet bemonsterd |
| 2008/0991 | | 128 | Vooroever | cluster D |
| | | 21 | Diepe geul | cluster F |
| 2008/0992 | | 83 | Ondiepe geul | cluster F |
| 2008/0993 | | 145 | Vooroever | cluster F |
| 2008/0994 | 2008/0979 | 148 | Vooroever | cluster F |

De resultaten van het chemisch onderzoek in de Corbicula's van Eys en Den Besten 2001 zijn weergegeven in bijlage 3.

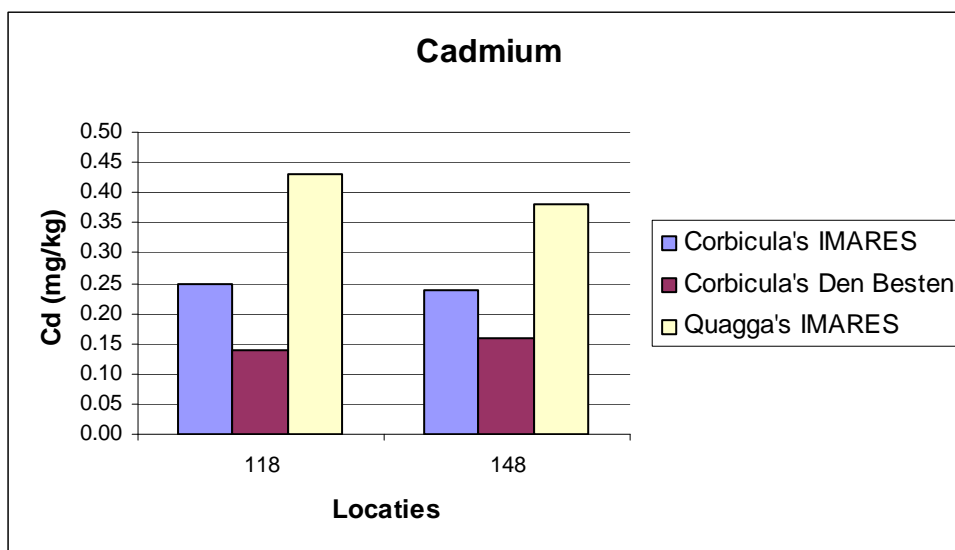
De resultaten van de chemische analyses van het huidige onderzoek in 2008 in de Corbicula's zijn weergegeven in de bijlagen 6 t/m 9.

Uit tabel 5 blijkt dat echter maar 2 locaties van het huidige onderzoek voor de Corbicula's overlappen met het onderzoek van Eys en Den Besten uit 2001, dit betreft de locaties 118, die een overlap heeft met cluster E en locatie 148, die een overlap heeft met cluster F.

Hierbij moet opgemerkt worden dat de clusters, zoals aangegeven in het onderzoek van Eys en Den Besten een vrij groot gebied (cluster) omvatten (zie bijlage 4).

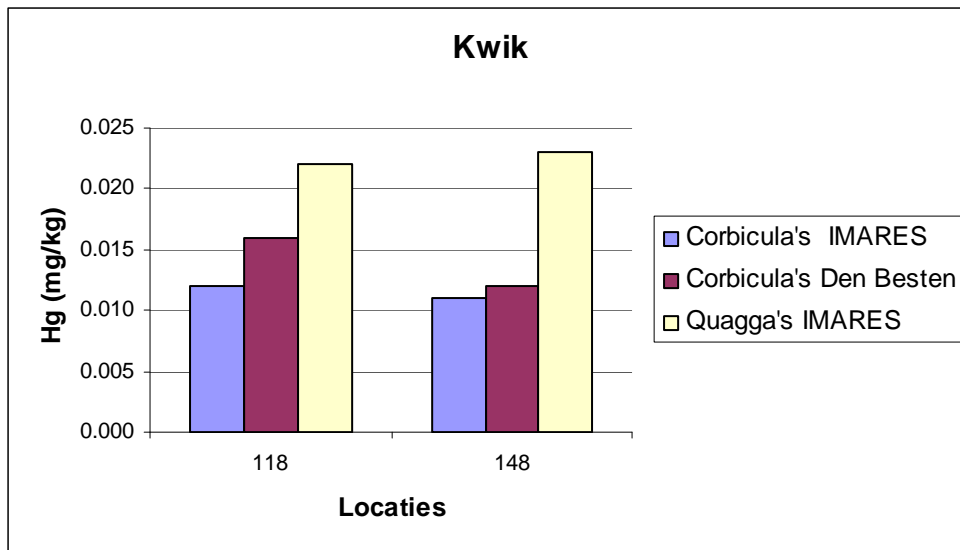
De gehalten van het onderzoek van Eys en Den Besten 2001 en die van het huidige onderzoek 2008 worden met elkaar vergeleken.

Metalen (bijlage 6a en 6b):



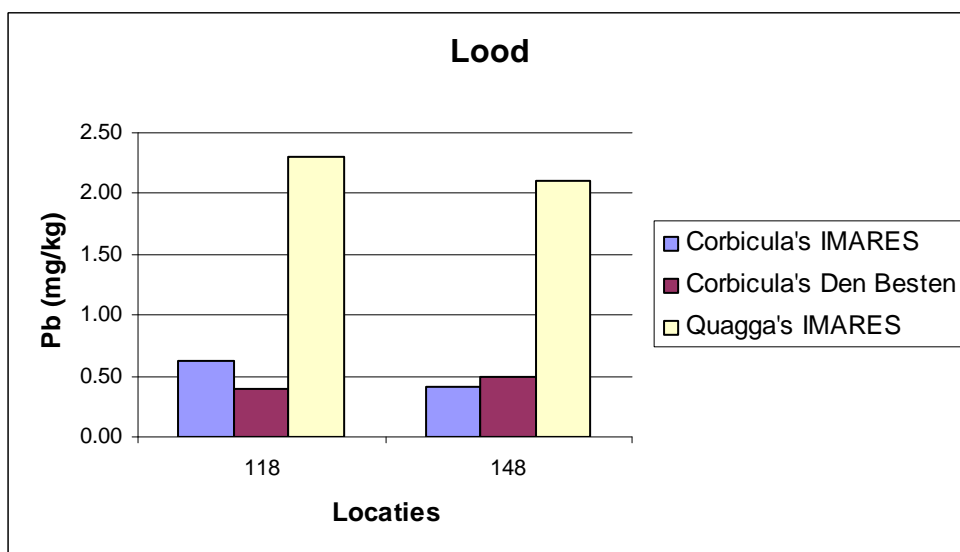
Figuur 5. Gehalten aan Cd in zoetwater mosselen in het huidige onderzoek van IMARES en het onderzoek van Eys en Den Besten 2001

De gehalten aan cadmium in de Corbicula's waren in 2001 op beide locaties vergelijkbaar, ook in het huidige onderzoek is dit het geval. De gehalten voor cadmium liggen echter in 2008 circa een factor 1.6 hoger voor beide locaties dan in 2001.



Figuur 6. Gehalten aan totaal Hg in zoetwatermosselen in het huidige onderzoek van IMARES en het onderzoek van Eys en Den Besten 2001

De gehalten aan totaal kwik in de Corbicula's verschilden in 2001 op beide locaties niet veel van elkaar, ook in het huidige onderzoek is dit het geval. De gehalten voor totaal kwik liggen in 2008 voor beide locaties verwaarloosbaar lager dan in 2001.



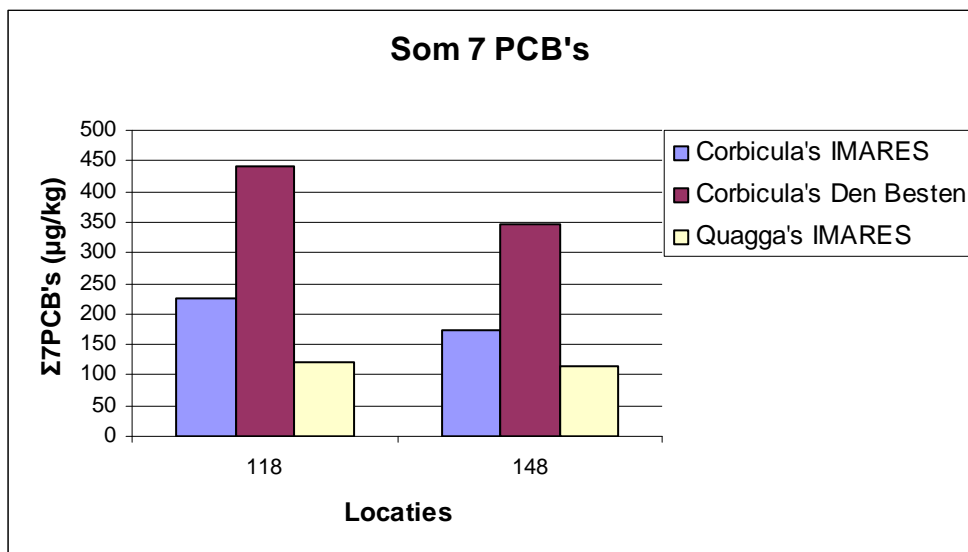
Figuur 7. Gehalten aan Pb in zoetwatermosselen in het huidige onderzoek van IMARES en het onderzoek van Eys en Den Besten 2001

De gehalten aan lood in de Corbicula's verschilden in 2001 op beide locaties niet veel van elkaar, ook in het huidige onderzoek is dit het geval. De gehalten voor lood zijn in 2008 vergelijkbaar voor beide locaties met die in 2001.

Organotinverbindingen (bijlage 6a en 6 b):

Door Eys en Den Besten zijn in 2001 geen organotinverbindingen gemeten in Corbicula's.

PCB's (bijlage 7a en 7 b):



Figuur 8. Gehalten aan Som 7 PCB's in zoetwatermosselen in het huidige onderzoek van IMARES en het onderzoek van Eys en Den Besten 2001

De gehalten aan de som 7PCB's in de Corbicula's overschreden in 2001 op beide locaties de concept KRW-norm, in het huidige onderzoek is dit niet het geval. De gehalten voor de som 7PCB's zijn zowel in 2001 als in 2008 voor de locatie 118 hoger dan voor de locatie 148.

Door Eys en Den Besten zijn in het onderzoek van 2001 geen TEQ-waarden gerapporteerd (maar zouden wel uit PCB153 berekend kunnen worden).

OCP's (bijlage 8a en 8b):

Voor de OCP's kan alleen een vergelijking gemaakt worden voor locatie 118 t.a.v. de gehalten in de Corbicula's van het onderzoek Eys en Den Besten 2001 en het huidige onderzoek in 2008. In beide onderzoeken zijn de gehalten voor deze componenten laag.

PCA en PBDE's zijn niet gemeten in beide onderzoeken.

Opmerking:

-Om het risico op doorvergiftiging te kunnen beoordelen (hetgeen het doel van deze studie is) kan volstaan worden om de gehalten in de Corbicula's op versgewicht van beide jaren te gebruiken. Dit is in bovenstaande discussie gedaan. Indien de gehalten van de bioaccumulatiemetingen in de Corbicula's tevens gebruikt worden als indicatie voor de toe- of afname van de verontreinigingsgraad van de waterbodem, zouden de gehalten op droge stofbasis (metalen) en vetbasis (organische microverontreinigingen) ook in beschouwing genomen moeten worden. In de bijlagen zijn de gehalten in de Corbicula's van 2008 op verzoek van de opdrachtgever zowel op versgewicht als op vetbasis uitgedrukt.

4.3 Vergelijking met recente bodemgegevens

In bijlage 2 zijn de toetsingsresultaten van het bodemonderzoek Haringvliet (NW4-methode, omgerekend naar standaard bodem) weergegeven. De bijlage geeft aan voor welke componenten de interventiewaarden overschreden worden op de betreffende locaties, dit is op geen van de bemonsterde locaties voor het Haringvliet het geval. De indeling in klassen is eveneens in deze bijlage weergegeven.

De resultaten van de chemische analyses van het huidige onderzoek in 2008 in de Corbicula's en Quagga's zijn weergegeven in de bijlagen 6 t/m 9.

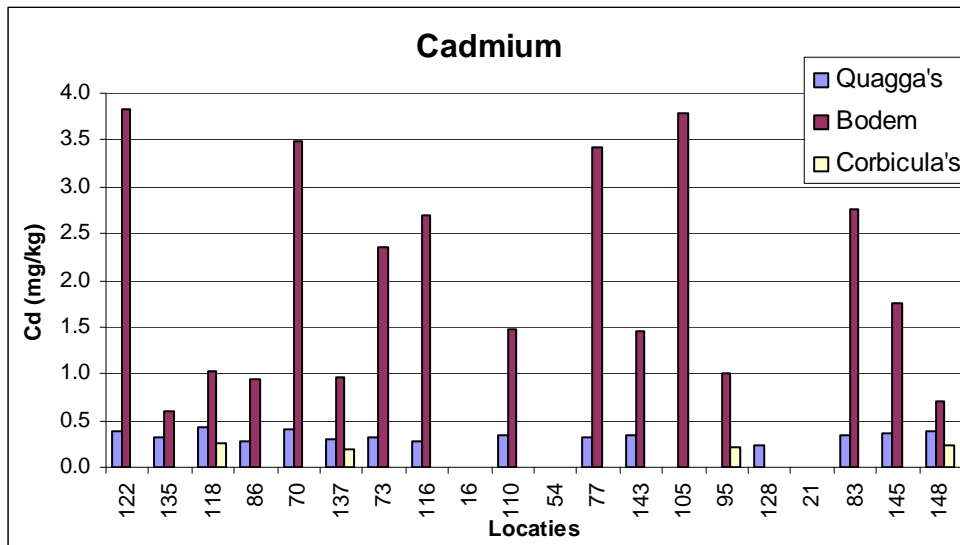
In de figuren die weergegeven zijn in deze paragraaf zijn de gehalten in de bodem en de zoetwater mosselen per locatie in staafdiagrammen gezet om de verschillen in de bodem en de zoetwatermosselen per locatie weer te geven voor de metalen en de som 7 PCB's.

Eveneens zijn de gehalten in de zoetwater mosselen tegen de bodemgegevens, omgerekend naar standaard bodem (NW4-methode), uitgezet om een indicatie te geven in welke mate er een relatie bestaat tussen de zoetwatermosselen en de waterbodemkwaliteit aangaande resp. de metalen en de som 7PCB's. Voor de waterbodems worden als grenzen de interventiewaarden voor sediment gehanteerd (www.helpdeskwater.nl) en voor de zoetwatermosselen worden de concept KRW biotanormen als grenzen gehanteerd. Voor kwik dient opgemerkt te worden dat in de figuren de totaal kwikgehalten weergegeven zijn. Voor het totaal kwikgehalte is een grenswaarde gehanteerd van twee maal de grenswaarde van het methyلكwikgehalte (H. Pieters, 1994). In de waterbodems en de zoetwatermosselen is namelijk alleen totaal kwik bepaald en voor zoetwatermosselen is alleen een concept KRW biotanorm bekend voor methyلكwik.

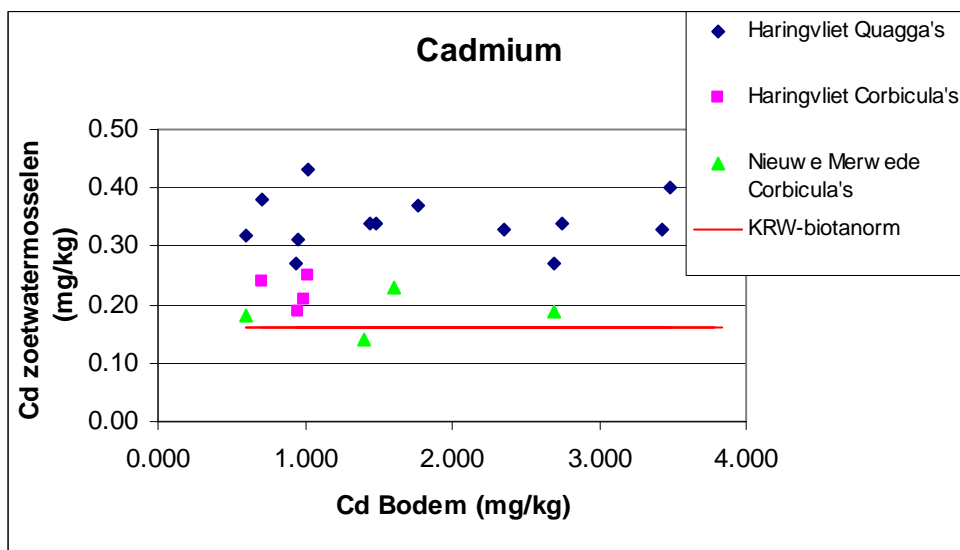
De gehanteerde interventiewaarden (MKN) voor sediment, hetgeen wettelijke normen betreft, bedragen:

| component | interventiewaarde | eenheid |
|------------------|-------------------|------------|
| Cadmium | 14 | mg/kg d.g. |
| Anorganisch kwik | 10 | mg/kg d.g. |
| Lood | 580 | mg/kg d.g. |
| Som 7 PCB's | 1000 | µg/kg d.g. |

Metalen (bijlage 2, 6a en 6b):



Figuur 9. Cadmiumgehalten in gemeten zoetwater mosselen en bodem Haringvliet in 2008



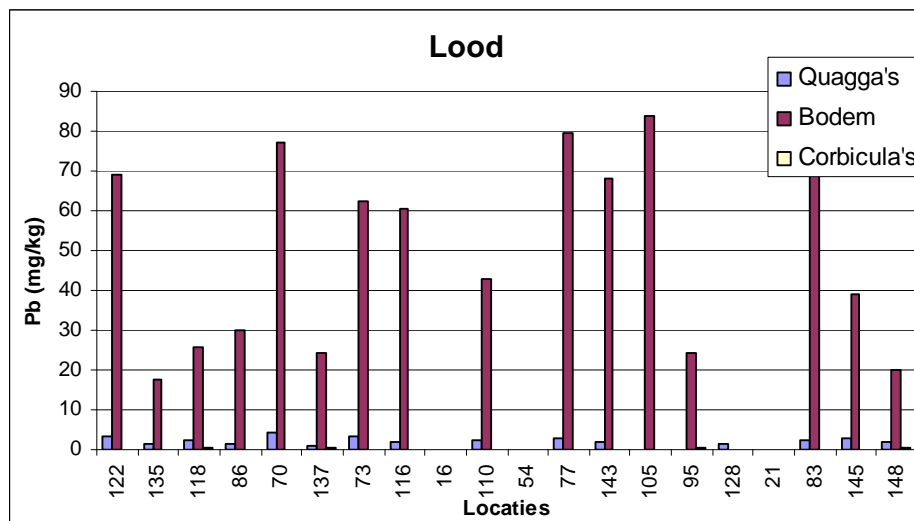
Figuur 10. Cadmiumgehalten in zoetwater mosselen afkomstig van verschillende locaties uit verschillende gebieden uitgezet tegen de bodemgegevens op die locaties

Uit de figuren 9 en 10 blijkt dat de gehalten aan cadmium omgerekend naar standaardbodem in alle gevallen veel hoger zijn dan de hoeveelheid cadmium die geaccumuleerd is in de zoetwater mosselen. Het gehalte aan cadmium op de verschillende gemeten locaties in de bodem van het Haringvliet varieert een factor 7, terwijl de accumulatie in de zoetwater mosselen redelijk constant is (factor 2) op de verschillende gemeten locaties. Voor de Nieuwe Merwede is de verhouding bodemgehalte en accumulatie ongeveer gelijk aan die in het Haringvliet. Het lijkt erop dat de mosselen als het ware een soort verzadigingspunt bereiken, waarna verdere opname stagneert. Verder valt op dat de accumulatie in de zoetwater mosselen nogal kan verschillen bij eenzelfde gehalte in de bodem. Waarschijnlijk spelen seizoensinvloeden en biologische kenmerken van de mossel, zoals grootte en fysieke conditie van de mossel, hierbij een rol. Ook zal droge stofgehalte een rol spelen, dit kan soms een factor twee verschillen tussen de mosselen (zie ook de opmerkingen bij 4.1.2.).

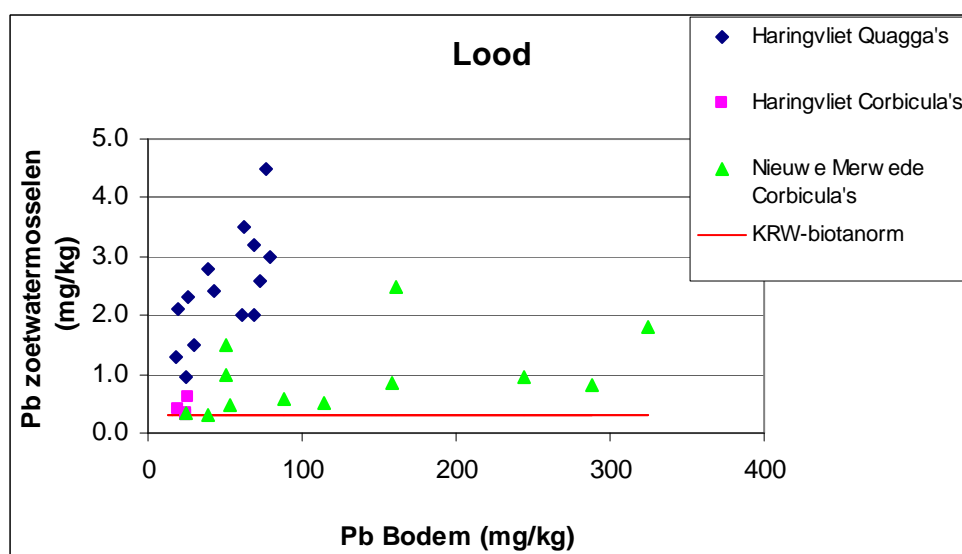
Het cadmiumgehalte in de bodem is voor de gebieden Haringvliet en Nieuwe Merwede vergelijkbaar.

De KRW-biotanorm wordt voor nagenoeg alle gemeten zoetwater mosselen voor zowel Haringvliet als Nieuwe Merwede overschreden.

De herleide norm voor totaal kwik wordt voor nagenoeg alle gemeten zoetwater mosselen voor zowel Haringvliet als Nieuwe Merwede niet overschreden.



Figuur 13. Loodgehalten in gemeten zoetwater mosselen en bodem Haringvliet in 2008



Figuur 14. Loodgehalten in zoetwater mosselen afkomstig van verschillende locaties uit verschillende gebieden uitgezet tegen de bodemgegevens op die locaties

Uit de figuren 13 en 14 blijkt dat de gehalten aan lood omgerekend naar standaardbodem in alle gevallen veel hoger zijn dan de hoeveelheid lood die geaccumuleerd is in de zoetwater mosselen. Het gehalte aan lood op de verschillende gemeten locaties in de bodem van het Haringvliet varieert een factor 5, terwijl de accumulatie in de zoetwater mosselen ca. een factor 13 verschilt op de verschillende gemeten locaties in dit gebied. Voor de Nieuwe Merwede is het verschil in de verhouding bodemgehalte en accumulatie in de zoetwater mosselen veel groter.

Voor lood geldt eveneens dat bij eenzelfde bodemgehalte de accumulatie in de zoetwater mosselen aanzienlijk kan verschillen.

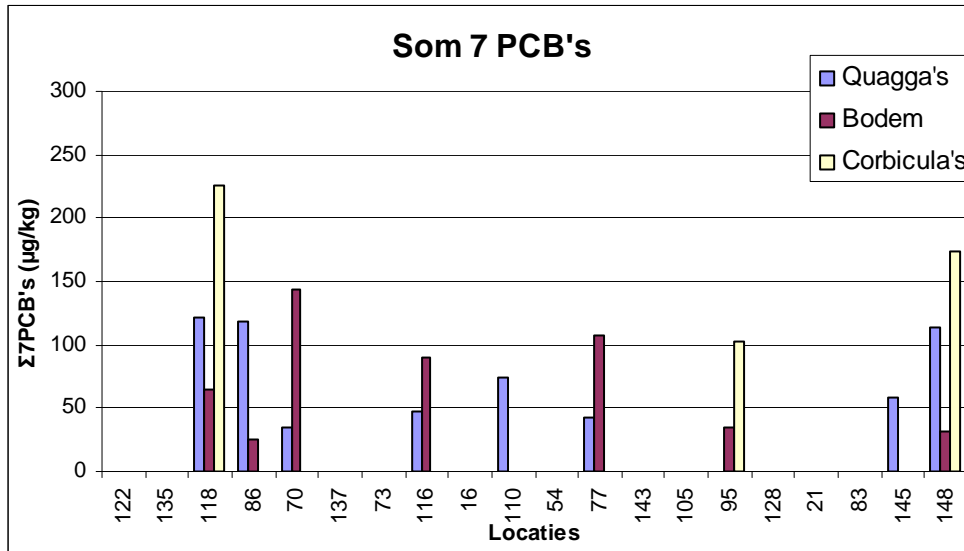
Het loodgehalte in de bodem is voor het gebied Nieuwe Merwede veel hoger dan voor het Haringvliet. In de zoetwater mosselen komt dit verschil niet zo sterk tot uiting.

De KRW-biotanorm voor lood wordt voor nagenoeg alle gemeten zoetwater mosselen voor zowel Haringvliet als Nieuwe Merwede overschreden.

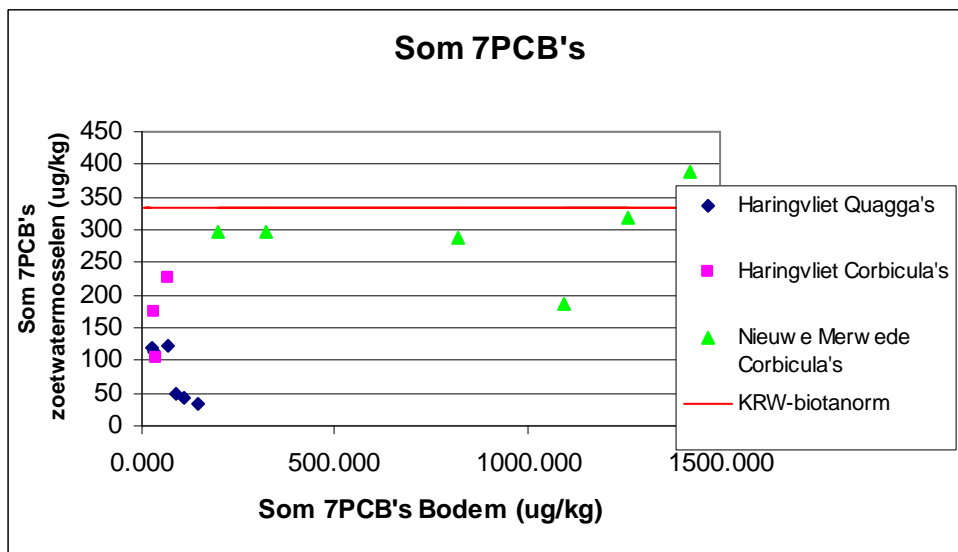
Organotinverbindingen (bijlage 6):

In het bodemonderzoek is de toplaag van het sediment niet geanalyseerd op organotinverbindingen.

PCB's (bijlage 2, 7a en 7b):



Figuur 15. Som 7PCB's in gemeten zoetwatermosselen en bodem Haringvliet in 2008



Figuur 16. Som 7PCB's in zoetwatermosselen afkomstig van verschillende locaties uit verschillende gebieden uitgezet tegen de bodemgegevens op die locaties

Uit de figuren 15 en 16 blijkt dat, in tegenstelling tot de metalen, de gehalten aan som 7PCB's omgerekend naar standaardbodem lang niet in alle gevallen hoger zijn dan de hoeveelheid PCB's die geaccumuleerd zijn in de zoetwater mosselen. Het gehalte aan de som 7PCB's op de verschillende gemeten locaties in de bodem van de Nieuwe Merwede varieert ca. een factor 7, terwijl de accumulatie in de Corbicula's voor dat gebied redelijk constant is op de verschillende gemeten locaties (factor 2). Het gehalte aan de som 7PCB's op de verschillende gemeten locaties in de bodem van het Haringvliet varieert ca. een factor 6, evenals de accumulatie in de zoetwater mosselen voor dat gebied.

De som 7PCB's is in de bodem voor het gebied Nieuwe Merwede veel hoger dan voor het Haringvliet. In de zoetwater mosselen komt dit verschil niet zo sterk tot uiting.

De KRW-biotanorm voor de som 7PCB's wordt voor nagenoeg alle gemeten zoetwater mosselen voor zowel Haringvliet als Nieuwe Merwede niet overschreden.

Ook voor de som 7PCB's geldt dat de accumulatie in de zoetwater mosselen nogal kan verschillen bij eenzelfde bodemgehalte.

OCP's (bijlage 8):

Voor de OCP's hebben wij geen bodemgegevens verstrekt gekregen.

PCA (bijlage 9):

De polychlooralkanen (korte keten) zijn niet gemeten in de bodem, hiervoor kan geen vergelijking worden gemaakt.

PBDE's (bijlage 9):

Voor de PBDE's hebben wij geen bodemgegevens verstrekt gekregen.

Conclusie:

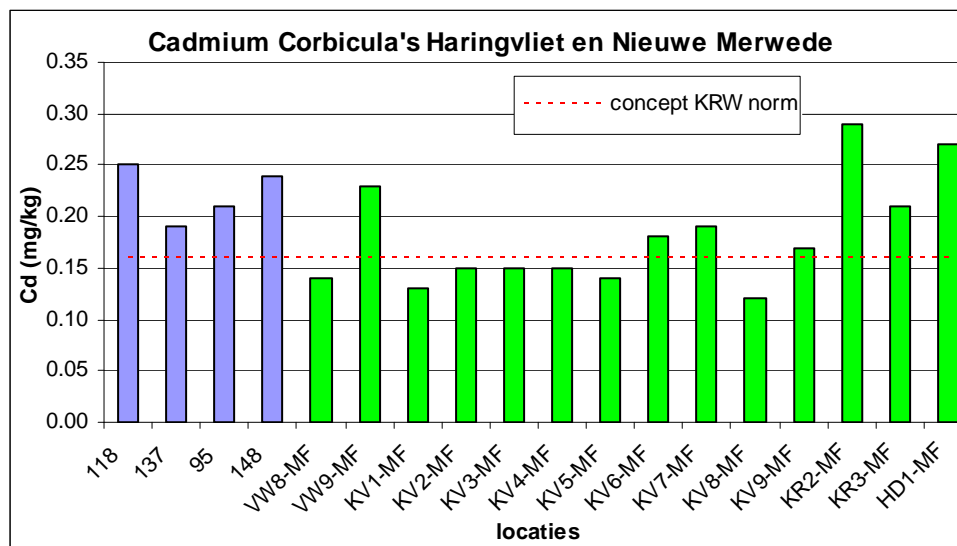
Uit bovenstaande figuren aangaande metalen en PCB's blijkt dat er weinig relatie lijkt te bestaan tussen de gemeten gehalten in de bodem en in de zoetwater mosselen (Corbicula's en Quagga's) uitgedrukt in versgewicht versus standaardbodem.

4.4 Vergelijking met resultaten Corbicula's Nieuwe Merwede 2008

In de onderstaande grafieken zijn de resultaten van de Corbicula's Haringvliet 2008 met blauwe staafjes aangegeven en de resultaten van de Corbicula's Nieuwe Merwede 2008 met groene staafjes. Verder is de concept KRW-norm voor biota met een rode stippellijn aangegeven.

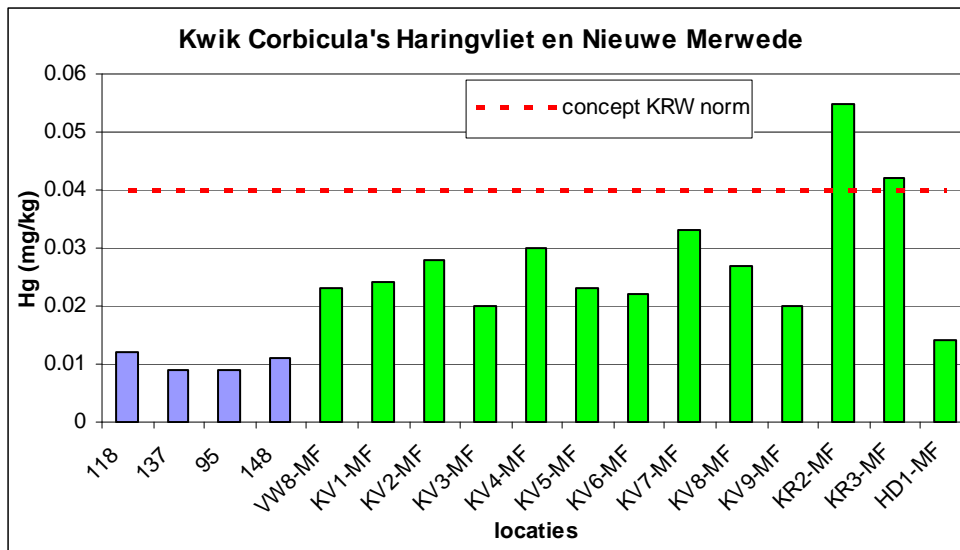
In de grafieken zijn alleen die locaties weergegeven waarin de betreffende componenten in de Corbicula's gemeten zijn.

Metalen (bijlage 6a):



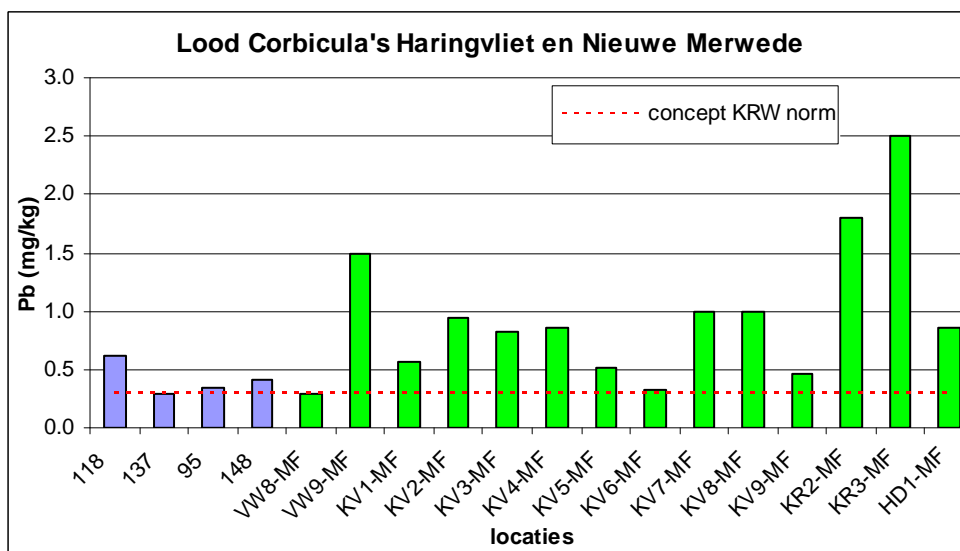
Figuur 17. Vergelijking gehalten cadmium in Corbicula's Haringvliet en Nieuwe Merwede in 2008

Het cadmiumgehalte in de Corbicula's ligt voor zowel het Haringvliet in 2008 als de Nieuwe Merwede in 2008 op vergelijkbaar niveau voor de gemeten locaties. In veel gevallen worden voor de gemeten locaties van beide gebieden waarden boven de concept KRW-norm gevonden.



Figuur 18. Vergelijking gehalten totaal kwik in Corbicula's Haringvliet en Nieuwe Merwede in 2008

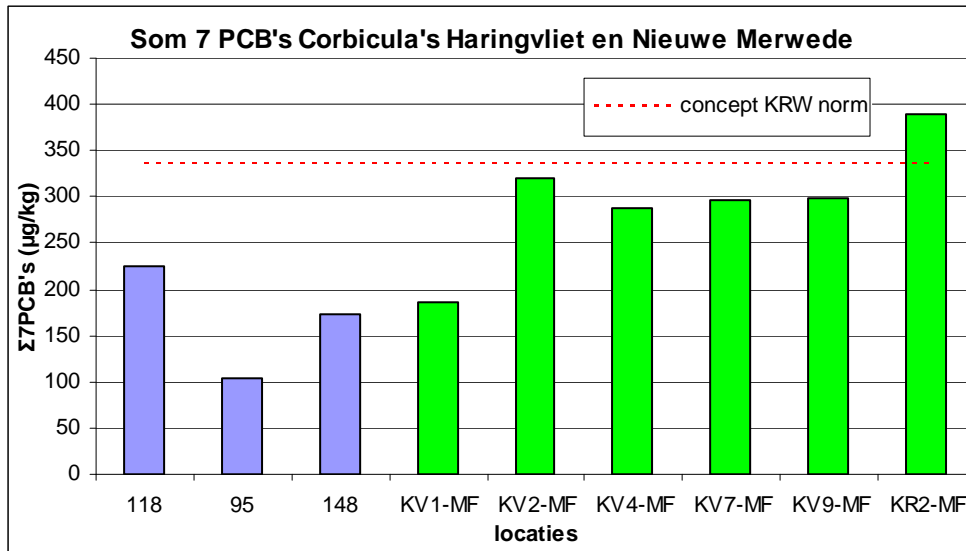
Voor het totaal kwikgehalte zijn alle gemeten gehalten in de Corbicula's voor de locaties in de Nieuwe Merwede in 2008 hoger dan de gehalten in de Corbicula's voor de locaties in het Haringvliet in 2008. In de meeste gevallen worden voor de gemeten locaties van beide gebieden waarden beneden de herleide norm voor totaal kwik gevonden (als norm voor totaal kwik is hier twee maal de concept KRW-biotanorm voor methyalkwik aangehouden).



Figuur 19. Vergelijking gehalten lood in Corbicula's Haringvliet en Nieuwe Merwede in 2008

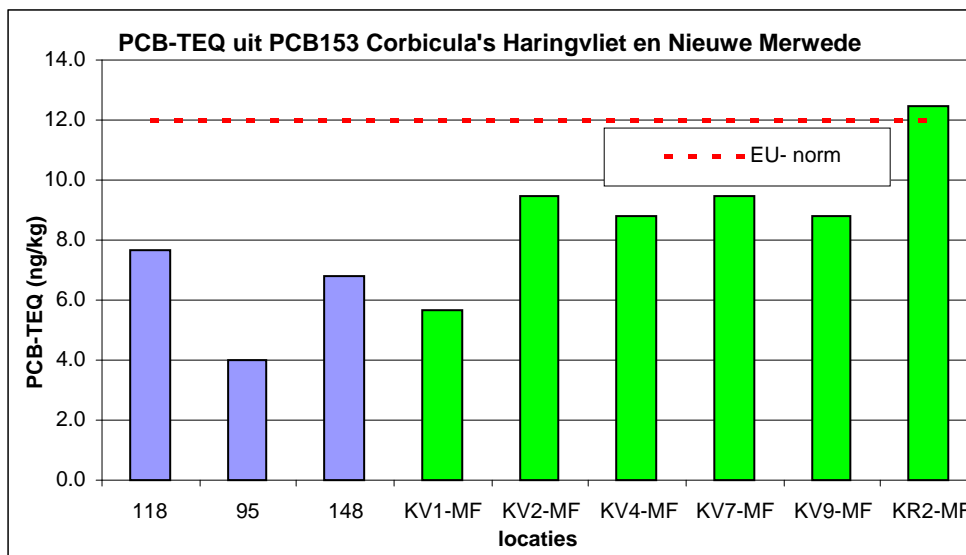
Voor het loodgehalte liggen alle gemeten gehalten in de Corbicula's voor de locaties in de Nieuwe Merwede in 2008 op hetzelfde niveau of hoger dan de gehalten in de Corbicula's voor de locaties in het Haringvliet in 2008. Voor de gemeten locaties van beide gebieden liggen de gehalten op of boven de concept KRW-norm.

PCB's (bijlage 7a):



Figuur 20. Vergelijking gehalten som 7PCB's in Corbicula's Haringvliet en Nieuwe Merwede in 2008

In het algemeen worden voor de gemeten gehalten aan som 7PCB's in de Corbicula's voor de locaties in de Nieuwe Merwede in 2008 hogere waarden gevonden dan in de Corbicula's voor de locaties in het Haringvliet in 2008. In alle gevallen worden voor de gemeten locaties van beide gebieden waarden beneden de concept KRW-norm gevonden, op één waarde na in de Nieuwe Merwede.



Figuur 21. Vergelijking PCB-TEQ uit PCB153 voor Corbicula's Haringvliet en Nieuwe Merwede in 2008

In het algemeen worden voor de berekende TEQ-waarden geschat uit PCB153 in de Corbicula's voor de locaties in de Nieuwe Merwede in 2008 hogere waarden gevonden dan in de Corbicula's voor de locaties in het Haringvliet in 2008. In alle gevallen worden voor de gemeten locaties van beide gebieden waarden beneden de EU-norm gevonden, op één waarde na in de Nieuwe Merwede. Dit betreft dezelfde locatie als waarvoor de KRW-biotanorm wordt overschreden.

De gehalten voor de som7PCB's voor de verschillende gemeten locaties in beide gebieden schetsen nagenoeg hetzelfde beeld als de berekende PCB-TEQ, geschat uit PCB153.

5. Conclusies

T.a.v. de toetsing van gehalten zoetwater mosselen Haringvliet 2008 aan concept KRW normen voor biota:

- Voor de gemeten metalen Cd en Pb worden de normen in alle gevallen overschreden, voor methykwik is dit voor geen enkele locatie het geval.
- Voor de PCB's wordt geen enkele normoverschrijding aangetroffen.
- Voor de organotinverbindingen worden geen overschrijdingen van de normen geconstateerd. De gehalten die op twee locaties gemeten zijn, bevinden zich minimaal een factor 12 onder de norm.

T.a.v. de vergelijking van Corbicula's met Quagga's Haringvliet 2008:

- Voor de metalen worden de gehalten voor Cd, Pb en Hg in alle gevallen hoger teruggevonden in de Quagga's dan in de Corbicula's (Cd en Pb ca. een factor 2 en Hg ca. een factor 4). Een verklaring voor de betere accumulatie van metalen in Quagga's t.o.v. Corbicula's zou kunnen zijn dat de Quagga's meer in de bodem leven, terwijl de Corbicula's meer op de bodem leven. Maar ook grootte van de mossel zou hierbij een rol kunnen spelen (grootte maagdkanaal), de Quagga's hebben een lager gemiddeld vleesgewicht dan de Corbicula's.
- PCB's accumuleren, i.t.t. metalen, meer in Corbicula's dan in Quagga's op beide gemeten locaties (ca. een factor 2). Aangezien PCB's accumuleren in vet spelen hier het vetgehalte en de grootte van de mossel een rol.

T.a.v. de vergelijking van gehalten Corbicula's Haringvliet uit 2008 met die uit 2001:

- Maar 2 locaties van het huidige onderzoek voor de Corbicula's overlappen met het onderzoek van Eys en Den Besten uit 2001 (de clusters uit het onderzoek 2001 omvatten echter vrij grote gebieden).
- De gehalten aan cadmium in de Corbicula's waren in 2001 op beide locaties vergelijkbaar, ook in het huidige onderzoek is dit het geval. De gehalten voor cadmium liggen echter in 2008 circa een factor 1.6 hoger voor beide locaties dan in 2001.
- De gehalten aan totaal kwik in de Corbicula's verschilden in 2001 op beide locaties niet veel van elkaar, ook in het huidige onderzoek is dit het geval. De gehalten voor totaal kwik liggen in 2008 voor beide locaties verwaarloosbaar lager dan in 2001.
- De gehalten aan lood in de Corbicula's verschilden in 2001 op beide locaties niet veel van elkaar, ook in het huidige onderzoek is dit het geval. De gehalten voor lood zijn in 2008 vergelijkbaar voor beide locaties met die in 2001.
- De gehalten aan de som 7PCB's in de Corbicula's overschreden in 2001 op beide locaties de concept KRW-norm, in het huidige onderzoek is dit niet het geval. De gehalten voor de som 7PCB's zijn zowel in 2001 als in 2008 voor de locatie 118 hoger dan voor de locatie 148.

T.a.v. de vergelijking van gehalten zoetwater mosselen Haringvliet 2008 met recente bodemgegevens:

- Voor de bodem worden op geen enkele gemeten locatie interventiewaarden overschreden.
- Voor de metalen Cd en Pb in de zoetwater mosselen wordt de concept KRW-biotanorm op alle gemeten locaties overschreden.
- Voor methykwik, PCB's en organotinverbindingen worden de concept KRW-biotanormen in de zoetwater mosselen op geen enkele gemeten locatie overschreden.

T.a.v. de vergelijking van de resultaten van Haringvliet met Nieuwe Merwede:

- Wat betreft de bodemresultaten kan geconcludeerd worden dat de Nieuwe Merwede sterker vervuild is t.a.v. metalen en PCB's dan het Haringvliet.
- Wat betreft de zoetwater mosselen zijn de gemeten gehalten voor Cd in de Corbicula's vergelijkbaar voor beide gebieden (bijna voor alle gemeten locaties boven de KRW-biotanorm).
- Voor methykwik liggen de gemeten gehalten in de Corbicula's Nieuwe Merwede alle hoger t.o.v. de gemeten gehalten in het Haringvliet, maar bijna alle onder de KRW-biotanorm.
- Voor lood zijn de gemeten gehalten in de Corbicula's vergelijkbaar of hoger voor de Nieuwe Merwede t.o.v. het Haringvliet (gemeten gehalten alle op of boven de norm).
- De som 7PCB's ligt in alle gemeten gevallen hoger voor de locatie Nieuwe Merwede, maar voor beide gebieden op één waarde na onder de KRW-biotanorm.

6. Aanbevelingen

De conclusie dat er weinig relatie lijkt te bestaan aangaande metalen en PCB's tussen de bodem en de zoetwater mosselen vereist verder onderzoek. De hierbij geformuleerde hypothese dat de mosselen een bepaald verzadigingspunt zouden bereiken dient nader onderzocht te worden.

De volgende aanpak wordt hierbij door IMARES voorgesteld:

- In de Biesbosch is een dergelijk onderzoek als in het Haringvliet en de Nieuwe Merwede uitgevoerd in 2001 door Postma en Den Besten (RIZA rapport 2001.027, Biotisch effectenonderzoek Sliedrechtse Biesbosch – nader onderzoek waterbodemkwaliteit). Voorgesteld wordt om in 2009 een nader onderzoek conform de locaties Nieuwe Merwede en Haringvliet voor genoemd gebied uit te voeren.

Een dergelijk onderzoek vereist echter een gestandaardiseerde monsternamen. Seizoensinvloeden en hoeveelheid aanhangend sediment kunnen namelijk de gehalten in de mosselen beïnvloeden.

Ook de wijze van voorbehandeling (bewaarcondities, uitlektijd etc.) en analysemethoden dient gestandaardiseerd te zijn (vergelijking van gehalten tussen onderzoeksinstituten zijn niet zondermeer één op één vergelijkbaar).

- Naast genoemd onderzoek in het veld zou het accumulatiepatroon van de zoetwater mosselen *Corbicula's* en *Quagga's* in een mesocosm experiment getoetst kunnen worden. Op onze IMARES locatie in Den Helder zijn de faciliteiten hiervoor aanwezig:

Mesocosms worden gevuld met slib en water afkomstig van een niet verontreinigde en één sterk verontreinigde locatie. In een mesocosm kan de ophoping van contaminanten in zoetwater mosselen bepaald worden onder de invloeden van het heersende, gecontroleerde ecosysteem in de mesocosms. Door de proef in drievoud uit te voeren en de *Corbicula's* en *Quagga's* te analyseren wordt een goed beeld verkregen van de mate van ophoping in de beide zoetwater mosselen bij een identiek biotoop. De invloed van de mate van verontreiniging van het slib op de accumulatie wordt ook gemonitord. Het inzicht in processen rond bioaccumulatie in de zoetwater mosselen wordt hierdoor vergroot en daarmee wordt voorzien in de groeiende en veranderende informatiebehoefte.

Een dergelijke proefopzet is ook aanbevolen in het IMARES rapport C090/07, M.J.J. Kotterman en M. Hoek-van Nieuwenhuizen, Alternatief voor biologische monitoring microverontreiniging in rode aal.

Een gecombineerde aanpak met aal, blankvoorn en samplers behoort tot de mogelijkheden.

Mogelijk geïnteresseerde partijen, naast de Waterdienst, voor een dergelijk experiment zouden Deltares en LNV kunnen zijn.

IMARES zou geïnteresseerd zijn om een artikel over deze gegevens te publiceren.

Aanvullende opmerkingen

- In dit rapport wordt op verschillende plaatsen gerefereerd aan het rapport van Eys en den Besten, 2001. Opgemerkt dient te worden dat de bemonstering van de zoetwater mosselen voor het betreffende Nader Onderzoek van Eys en den Besten eerder heeft plaatsgevonden, namelijk in maart/april 1995. De resultaten van de gehalten aan microcontaminanten in de in 1995 bemonsterde zoetwater mosselen zijn gerapporteerd door van Hattum et al. in 1998.

- In dit rapport worden analyseresultaten van verschillende jaren van verschillende laboratoria met elkaar vergeleken, namelijk van het IVM 1995 en van IMARES 2008. De analyse van Cd en Pb is in 1995 uitgevoerd met GF-AAS en de analyse van Hg met CV-AAS. De analyse van Cd en Pb is in 2008 uitgevoerd met ICP-MS en de analyse van Hg met CV-AAS.

Voor de analyse van de PCB's, mono-ortho's en non-ortho's is de opwerking (extractie, clean-up en fractionering) nagenoeg vergelijkbaar in de jaren 1995 en 2008, m.u.v. het gebruik van sommige oplosmiddelen en interne standaarden. De meetapparatuur, GC-ECD voor de PCB's en mono-ortho's, is voor beide jaren hetzelfde. De meetapparatuur voor de non-ortho's (vlakke PCB's) was in 1995 GC-ITD

en in 2008 GC-MS/NCI. Het verschil in meetapparatuur zal hoogstens resulteren in een verschil in gevoeligheid van de metingen en daardoor een verschil in detectiegrenzen. Het is de verwachting dat de metaal- en PCB-gehalten, door het verschil in gebruikte analysemethoden en apparatuur in beide jaren, hierdoor hooguit geringe verschillen zullen vertonen. Eventuele geringe trendbreuk kan echter niet volledig uitgesloten worden, aangezien variatie tussen laboratoria onderling en reproduceerbaarheid van resultaten altijd een rol zullen spelen. - In de aanbevelingen wordt gerefereerd aan het rapport 2001.027, Nader Onderzoek Biesbosch. De bemonstering van de mosselen voor dit onderzoek heeft plaatsgevonden in maart 1999.

Referenties

Van den Berg, M., Birbaum, L., Bosveld, A.T.C., Brunström, B., Cook, P., Feeley, M., Giesy, J.P., Hanberg, A., Hasegawa, R., Kennedy, S.W., Kubiak, T., Larsen, J.C., van Leeuwen, F.X.R., Liem, A.K.D., Nolt, C., Peterson, R.E., Poellinger, L., Safe, S., Schrenk, D., Tillitt, D., Tysklind, M., Younes, M., Waern, F., Zacharewski, T., 1998. Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs and PCDFs for humans and wildlife. *Environmental health perspectives* 106, 775-792.

Boer, J. de, C.J.N. Stronck, W.A. Traag and J. van der Meer (1993). Non-ortho and mono-ortho substituted chlorobiphenyls and chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in marine and freshwater fish and shellfish from the Netherlands. *Chemosphere* 26, 1823-1842.

Boer, J. de (1995). *Analysis and Biomonitoring of Complex Mixtures of Persistent Halogenated Micro-Contaminants*. Proefschrift, VU, Amsterdam

RIZA Rapport 2001.007

Y.A. Eys en P.J. Den Besten, 2001

Biotisch effectenonderzoek Haringvliet. Nader onderzoek bodemkwaliteit.

IVM Rapport E-98/08

B. van Hattum et al., september 1998. Biomonitoring van microverontreinigingen in voedselketens in het Haringvliet en de Amer – Nader onderzoek HV-AM.

IMARES rapport C056/08

M. Hoek-van Nieuwenhuizen, M.J.J. Kotterman

Bioaccumulatie in schelpdieren t.b.v. het Nader Onderzoek Nieuwe Merwede

IMARES Rapport C047/07

M. Hoek-van Nieuwenhuizen en Dr. Ir. M.J.J. kotterman

Biologische Monitoring Zoete Rijkswateren: Microverontreinigingen in driehoeksmosselen – 2006

RIVO, Rapport no. C034/02, IJmuiden.

van Leeuwen, S. P. J., W. A. Traag, L. A. P. Hoogenboom, G. Booij, M. Lohman, Q. T. Dao and J. de Boer (2002), Dioxines, furanen en PCBs in aal - Onderzoek naar wilde aal, gekweekte aal, geïmporteerde en gerookte aal,

RIVO Rapport C062/99

Drs. H. Pieters

Onderzoek naar de invloed van proefsaneringen in het Biesbosch gebied (Spijkerboor en Nieuwe Merwede) met behulp van actieve biologische monitoring – 1999

H. Pieters en V. Geuke (1994). *Wat. Sci. Tech.* Vol 30, no 10, pp. 213-219, 1994. Methylmercury in the Dutch Rhine Delta

Verantwoording

Rapport C095/08
Projectnummer: 439.51025.01

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

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

Voor deze: Dr.Ir. T.P. Bult
Afdelingshoofd Visserij

Handtekening:

Datum: 4 december 2008

Aantal exemplaren: 15
Aantal pagina's: 33
Aantal tabellen: 6
Aantal figuren: 21
Aantal bijlagen: 9