



Stoffen in de Noordzee en de Nederlandse Kustzone in 2003

**Ftalaten, vlamvertragers, organotin- en
geperfluoreerde verbindingen en effectgerichte
metingen**

Rapport RIKZ/2004.040
december 2004

Auteurs: J. Åkerman
H. Klamer
C. Schipper
J. Bakker
B. Bellert
J. Pijnenburg

Inhoudsopgave

1	Inleiding	15
1.1	Survey in mariene en estuariene wateren	15
1.2	Welke doelen stelt het beleid voor stoffen?	15
1.3	Welke stoffen zijn gemeten en waarom?	17
1.4	Welke bioassays zijn uitgevoerd?	18
1.5	Doelen	18
1.6	Opdrachtgevers	19
1.7	Aanpak	19
2	Materialen en methoden	21
2.1	Opzet bemonstering	21
2.1.1	Locaties	21
2.1.2	Compartiment	23
2.1.3	Meetperiode	23
2.1.4	Getijdenvenster	24
2.2	Bemonstering en voorbereiding	24
2.2.1	Sediment	24
2.2.2	Zwevend stof	24
2.2.3	Ftalaatarme bemonstering en voorbereiding	25
2.3	Analyse stoffen	25
2.3.1	Aanvullende chemische analyses	25
2.3.2	Ftalaten	26
2.3.3	Gebromeerde vlamvertragers	26
2.3.4	Organotinverbindingen	26
2.3.5	Geperfluoreerde verbindingen	26
2.3.6	Standaardisatie concentraties van stoffen	26
2.4	Biologische effectmetingen	26
2.4.1	<i>In vivo</i> assays	27
2.4.2	<i>In vitro</i> assays	29
3	Resultaten	31
3.1	Analyseresultaten: stoffen, per deelstroomgebied	32
3.1.1	Ftalaten	32
3.1.2	Gebromeerde vlamvertragers	33
3.1.3	Organotinverbindingen	36
3.1.4	Geperfluoreerde verbindingen	38
3.2	Biologische effectmetingen per deelstroomgebied	38
3.2.1	<i>In vivo</i> bioassays	38
3.2.2	<i>In vitro</i> bioassays	38

4	Discussie	43
4.1	Ftalaten	43
4.2	Gebromeerde vlamvertragers	44
4.3	Organotinverbindingen	47
4.3.1	Tributyltin (TBT)	47
4.3.2	Trifenyln:	49
4.4	Geperfluoreerde verbindingen	49
4.5	Effectgerichte toetsing	49
4.5.1	<i>In vivo</i> bioassays	49
4.5.2	<i>In vitro</i> bioassays	50
4.6	Totaalbeeld van de deelstroomgebieden	52
5	Conclusies en aanbevelingen	55
5.1	Doelstellingen van de survey	55
5.2		56
5.2.1	Ftalaten	56
5.2.2	Gebromeerde vlamvertragers	56
5.2.3	Organotinverbindingen	57
5.2.4	Geperfluoreerde verbindingen	57
5.3	Biologische effectmetingen	57
5.3.1	<i>In vivo</i> bioassays	57
5.3.2	<i>In vitro</i> bioassays	58
5.4	Invloed kustvering op Waddenzee	58
5.5	Vervuilinggradiënten vanuit haven	58
	Referenties	63
	Bijlagen	71

Voorwoord

Dit rapport beschrijft de resultaten van een survey naar de aanwezigheid van ftalaten, gebromeerde vlamvertragers, organotinverbindingen en geperfluoreerde verbindingen in de Noordzee en Waddenzee. De eerste drie stoffen zijn prioritair volgens OSPAR en de Kaderrichtlijn Water. Geperfluoreerde verbindingen zijn 'nieuwe' aandachtstoffen. In het onderzoek, uitgevoerd door RIKZ, zijn ook bioassays in zout sediment en zwevend stof uitgevoerd, zowel met *in vitro* assays (ER- CALUX®, DR- CALUX® en Mutatox®) als met *in vivo* bioassays met de slijkgarnaal, zeeduizendpoot en Microtox® Solid Phase.

De chemische analyses zijn uitgevoerd bij:

- Het RIKZ-laboratorium in Haren (T. van der Zande) en Middelburg (G. Spronk en R. de Leeuw).
- Het laboratorium van het Instituut voor Milieuvraagstukken (IVM, dr. M. Lamoree).
- Het Milieu- en Toxicologisch Laboratorium van de Universiteit van Amsterdam (UvA, dr. P. de Voogt).
- Het Nederlands Instituut voor Visserijonderzoek (RIVO) te IJmuiden (dr. H.A. Leslie en dr. P.E.G. Leonards).

Projectleiders namens RIKZ waren K. van de Ven, J. Bakker, J. Pijnenburg en C. Schipper.

Dit onderzoek kon alleen tot stand komen dankzij de inspanningen van een groot aantal mensen. We willen Ton van der Zande, Grietje Nummerdor en Timen Top van het RIKZ in Haren hartelijk bedanken voor hun bijdragen aan de voorbereidingen en aanpassingen van monsternamen en de voorbereidingen van de monsters. Daarnaast gaat onze dank uit naar de regionale RWS-directies Noord-Nederland en Noordzee die ons bij monsternamen van zwevend stof en sediment hebben geholpen.

Johan Åkerman
Hans Klamer
Cor Schipper
Joop Bakker
Bert Bellert
Janny Pijnenburg

Samenvatting

Om de toestand van watersystemen te kunnen beschrijven en zo nodig maatregelen te kunnen nemen, is inzicht nodig in concentraties van prioritaire stoffen. Op de prioritaire stoffenlijst van de OSPAR en de Europese Kaderrichtlijn Water staan echter stoffen waarvan niet of slechts ten dele bekend is of ze een mogelijk probleem vormen in de Nederlandse mariene wateren. Deze onzekerheid was de voornaamste aanleiding voor de in dit rapport beschreven survey.

De aandacht ging daarom allereerst uit naar ftalaten (weekmakers) en gebromeerde vlamvertragers, prioritaire stoffen waarvan de aanwezigheid niet goed beschreven was. Dat laatste geldt niet voor organotinverbindingen, die desondanks ook zijn gemeten. Het gebruik van deze prioritaire stofgroep is namelijk in 2003 door de EU verboden, en er is nieuwe nationale regelgeving waardoor minder TBT via bagger in de Noordzee gestort wordt. De komende jaren moet de verwachte afname gemonitord worden. Verder is binnen de survey een verkennend onderzoek uitgevoerd naar het voorkomen van geperfluoreerde verbindingen, een stofgroep die in de toekomst wel eens prioritair zou kunnen worden. Ten slotte is met zes biologische testen (bioassays) de acute toxiciteit, genotoxiciteit, dioxine-achtige toxiciteit en oestrogene activiteit van de monsters bepaald.

Alle analyses en bioassays zijn uitgevoerd op sediment- en zwevend stofmonsters, die in het vroege voorjaar van 2003 zijn genomen op verschillende locaties in het kustwater (vanaf de Frans-Belgische grens noordwaarts tot in het Eems-Dollardgebied), en op open zee.

Dit rapport presenteert de resultaten van de survey, identificeert waar mogelijk de potentiële bronnen en maakt een schatting van de invloed die de verschillende deelstroomgebieden op elkaar hebben. De complete resultaten van de survey staan op de bijgevoegde CD-rom.

Ftalaten

Di(2-ethylhexyl)ftalaat (DEHP) is de enige onderzochte ftalaat die langs de Nederlandse kust en op de Noordzee in aantoonbare concentraties voorkomt. Hoe dichterbij de grote rivieren, hoe hoger de concentraties. De gemiddelde waarden tussen de stroomgebieden verschillen niet significant van elkaar. Dat de stof ook op open zee voorkomt, wijst op heel diffuse verontreiniging.

DEHP staat op de prioritaire stoffenlijsten van OSPAR en de Europese Kaderrichtlijn Water (KRW). Nationaal bestaat er alleen een 'wetenschappelijke' norm, uitgedrukt als het Maximaal Toelaatbaar Risico (MTR). Dit wordt op enkele locaties benaderd. De voorgestelde norm van de KRW is echter aanzienlijk minder stringent. De OSPAR-norm (concentratie van bijna 0 op open zee), wordt niet gehaald.

Gebromeerde vlamvertragers

Langs de hele Nederlandse kust en op de Noordzee zijn gebromeerde vlamvertragers aangetroffen in zwevend stof en sediment. In sediment zijn de concentraties drie tot tien keer hoger dan in 2000.

In de Westerschelde worden opnieuw hoge concentraties gemeten van met name polybroomdifenylether 209 (BDE209) en hexabroomcyclododecaan (HBCD) en wordt de voorgestelde KRW-norm overschreden. De hoogste concentraties worden gemeten in de richting van Antwerpen. Verder is er een duidelijke gradiënt die afneemt in de richting van de noordelijke deelstroomgebieden.

Concentraties van de toxische tetra- en pentaBDEs (BDE99, 100) zijn hoger bij de Haringvlietsluizen en de Nieuwe Waterweg en zijn verder diffuus verspreid over de hele Noordzee.

Organotinverbindingen

Tributyltin (TBT) overschrijdt op alle locaties de nationale norm (MTR). Op de minst gecontamineerde locaties tot een factor 10, nabij havens wel tot 150 keer de norm. Het onderzoek bevestigt dat havens en baggerstortlocaties de voornaamste bronnen zijn.

Ondanks het verbod in Nederland op trifenyltin (TFT) wordt deze stof nog steeds aangetroffen, met name in de Eems-Dollard.

Geperfluoreerde verbindingen

Perfluorocetyl sulfonzuur (PFOS) en perfluorooctaan zuur (PFOA) blijken wijdverspreid. De hoogste concentraties zijn gemeten bij de haven van IJmuiden. Verdere conclusies zijn moeilijk te trekken, omdat de gebruikte methode voor bemonstering, opwerking en analyse nog volledig gevalideerd moet worden. De methode lijkt echter geschikt te zijn voor toekomstig gebruik. Een normtoetsing is niet mogelijk, omdat er nationale noch internationale normen bestaan voor deze stoffen.

Acute toxiciteit

Sediment langs de Nederlandse kust is volgens de in vivo bioassays *Corophium volutator* (slijkgarnaal), *Nereis diversicolor* (zeeduizendpoot) en Microtox® Solid Phase (bacterie *Vibrio fischeri*) niet acuut toxisch. Dit sediment is blijkbaar minder gecontamineerd dan baggerslib uit de zeehavens, waarin met deze bioassays wél duidelijke acute toxiciteit is aangetoond.

Genotoxiciteit

'Terschelling 4' is de enige locatie in de Mutatox® bioassay die een (direct) genotoxische respons vertoont. Dit komt overeen met waarnemingen uit een eerdere studie. Er is geen aantoonbare relatie met concentraties aan gemeten stoffen.

Dioxine-achtige toxiciteit

Monsters zijn op dioxine-achtige toxiciteit onderzocht met de DR-CALUX® bioassays. De gemiddelde respons in sediment extracten is ten opzichte van 2000 toegenomen. Er zijn geen aanzienlijke verschillen te zien tussen de deelstroomgebieden, maar enkele locaties in de deelstroomgebieden Schelde ('Hansweert Geul', 'Appelzak 20'), Rijn-West ('Ter Heide 10', 'IJmuiden buiten haven') en Eems-Dollard ('Delfzijl buiten haven') vertonen zeer hoge toxiciteit.

Bij deze toetsing zijn de monsters zowel met een destructieve methode ('Si') opgewerkt als met een niet-destructieve methode ('GPC'). Extracten die met de GPC-methode zijn gezuiverd, vertonen een beduidend hogere respons in de DR-CALUX® bioassay dan extracten waarbij de reguliere Si-methode is gebruikt. De eerder al aangetoonde hoge respons na de 'GPC' ten opzichte van 'Si' is in deze survey bevestigd en versterkt. Dit komt mogelijk door stoffen zoals PAK's, die de reguliere zuivering niet overleven, maar wel dioxine-achtige toxiciteit vertonen.

Oestrogene activiteit

De Schelde is een duidelijk aanwijsbare bron van oestrogene activiteit voor de Hollandse kusttrivier en de Waddenzee. Oestrogene activiteit in sediment lijkt ten opzichte van 2000 over de hele linie te zijn toegenomen.

Summary

In order to effectively describe the condition of water systems, and to take the necessary measures, it is necessary to have a picture of the concentrations of the priority substances. However, both the OSPAR List of Chemicals for Priority Action, and the priority substance list of the EU Water Framework Directive include substances of which it is not or only partly known whether they represent a possible issue for Dutch marine and estuarine waters. This uncertainty was the foremost reason for the survey as described in this report. As such, attention was first devoted to phthalates (plasticizers), and brominated flame retardants, priority substances of which the presence is not well documented.

The latter does not apply to organotin compounds, which were also measured. The use of this priority compound group was prohibited by the EU in 2003 and new Dutch regulations on disposal of dredged material will result in reduction of TBT disposal in the North Sea. The expected decline of TBT will be monitored over the coming years. In addition, within the framework of the survey, exploratory research was performed on the presence of perfluorinated surfactants, a group of compounds that in the future may become a priority. Finally, six effect-focused biological tests (bioassays) were used to determine acute toxicity, genotoxicity, dioxin-like toxicity, and the estrogenic activity of a number of samples.

All analysis and bioassays were performed on sediment and suspended matter samples taken in early spring 2003 at various locations in the coastal waters (from the French-Belgian border, northwards to the Eems-Dollard area), and at open sea.

This report presents the results of this survey, where possible potential sources are identified, and estimates on the various catchment areas' influence on each other are made. The full results of the survey can be found on the enclosed CD-rom.

Phthalates

Di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) is the only phthalate in the survey that was found along the Dutch coast and in the North Sea in demonstrable concentrations. As sampling occurred closer to the major rivers, so the concentrations rose. The average values between the basins do not differ significantly from one another. The fact that the compound is also found at sea demonstrates highly diffuse contamination.

DEHP is found on OSPAR's List of Chemicals for Priority Action, and the priority substances list of the EU Water Framework Directive

(WFD). On a national level there is only a 'scientific' norm, expressed as the Maximum Permissible Risk (MPR). This is only approached in a limited number of locations. The standard proposed by the WFD is considerably less stringent. The OSPAR standard (near zero level of the compound at sea) is not reached.

Brominated Flame Retardants

Brominated flame retardants were found in both suspended matter samples and sediment along the entire Dutch coast and in the North Sea. Concentrations found in sediment were three to ten times higher than those found in 2000.

High concentrations were again found in the Westerschelde, in particular with respect to polybromodiphenyl ether 209 (BDE209) and hexabromocyclododecane (HBCD), for which the proposed WFD standard is exceeded. The highest concentrations were found in the direction of Antwerp. There was a clear declining gradient heading towards the northern basins.

Concentrations of the toxic tetra- and penta-BDEs (BDE99, 100) were found to be higher around the Haringvlietsluizen and the Nieuwe Waterweg, and were diffusely distributed across the entire North Sea.

Organotin compounds

In all locations, the concentration of tributyltin (TBT) exceeds the national standard (MPR). In the least contaminated areas, this amounted to a factor ten – near ports it was as high as 150 times greater than the standard. The survey confirms that ports and dredged material dumping areas are the foremost sources.

Despite the prohibition of triphenyltin (TFT) in the Netherlands, this compound is still found, especially in the Eems-Dollard estuary.

Perfluorinated surfactants

Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) would appear to be widely distributed. The highest concentrations were measured around IJmuiden port. It is tough to conclude anything further as the sampling, processing and analysis methods used still need to be fully validated. The method does however seem suitable for future use. Norm testing was not possible, as there are neither national nor international standards for these compounds.

Acute toxicity

According to the in vivo bioassays *Corophium volutator* (mud shrimp), *Nereis diversicolor* (polychaete worm), and Microtox® Solid Phase (bacterium *Vibrio fischeri*), sediment along the Dutch coast is not acutely toxic. This sediment was shown to be less contaminated than dredging spoil from the sea ports, where these bioassays clearly demonstrated acute toxicity.

Genotoxicity

'Terschelling 4' was the only location in the Mutatox[®] bioassay that demonstrated a (direct) genotoxic response. This is in line with observations from a previous study. There is no clear relationship between concentrations of compounds measured.

Dioxin-like toxicity

Samples were measured for dioxin-like toxicity by means of the DR-CALUX[®] bioassays. As compared to 2000, the average response in sediment extracts had increased. There were no demonstrable differences between the catchment areas, although a number of locations in the Schelde ('Hansweert', 'Appelzak 20'), Rijn-West ('Ter Heide 10', 'IJmuiden buiten haven'), and Eems-Dollard ('Delfzijl buiten haven') catchment areas showed extremely high toxicity.

In this test, the samples were processed using both a destructive method ('Si'), as well as with a non-destructive method ('GPC'). Extracts purified with the GPC method demonstrate a clearly higher response in the DR- CALUX[®] bioassay than extracts for which the standard Si method was used. This is likely to be the result of the fact that compounds such as PAHs do not survive the standard purification, although they do demonstrate dioxin-like toxicity.

Estrogenic activity

De Schelde is a clearly demonstrable source of estrogenic activity for the Dutch coastal rivers and the Waddenzee. As compared to 2000, estrogenic activity in sediment seems to have increased at all locations.

1 Inleiding

1.1 Survey in mariene en estuariene wateren

In 2003 is in het Nederlandse kustgebied een survey uitgevoerd naar concentraties en effecten van bepaalde stoffen in sediment en zwevend stof. Hiervoor zijn van de Frans-Belgische kust tot aan de Duitse grens in het Eems-Dollard estuarium monsters genomen van sediment en zwevend stof. Tijdens reguliere MWTL-bemonsteringen en aanvullende vaartochten zijn monsters genomen in de verschillende stroomgebieden die de Kaderrichtlijn Water langs de Nederlandse kust onderscheidt, en op open zee (buiten de 12-mijlszone).

Het onderzoek richtte zich op stoffen waarover de reguliere monitoringprogramma's geen of onvoldoende informatie leveren, maar die wel een belangrijke rol (gaan) spelen in het waterkwaliteitsbeleid: ftalaten, gebromeerde vlamvertragers, organotinverbindingen en geperfluoreerde verbindingen. Ook is onderzocht welke effecten (combinaties van) stoffen op het mariene en estuariene milieu hebben. Daarvoor zijn verschillende bioassays gebruikt: de *in vitro* assays Mutatox[®], ER-CALUX[®] en DR-CALUX[®] en *in vivo* assays met de slijkgarnaal, zeeduizendpoot en Microtox[®] Solid Phase. De keuze voor deze stoffen en bioassays wordt hieronder toegelicht.

1.2 Welke doelen stelt het beleid voor stoffen?

Het nationale beleidskader voor de chemische waterkwaliteit is de vierde Nota Waterhuishouding (NW4, 1998). Internationale kaders zijn de OSPAR (Oslo-Parijse Conventie, 1992) en de Europese Kaderrichtlijn Water (KRW) (EU, 2000). Vooral de laatste is van grote invloed op de nationale waterkwaliteitsbeleid.

NW4

In NW4 is het Nederlandse waterbeleid geformuleerd voor de planperiode 1998-2006. Voor waterkwaliteit stelt NW4 dat ernaar gestreefd moet worden om de concentraties van bepaalde chemische stoffen binnen deze periode terug te brengen tot het Maximaal Toelaatbaar Risiconiveau (MTR). Voor de lange termijn zijn streefwaarden opgenomen, die voor de meeste stoffen een factor 100 lager liggen.

In het 'Emissiekader NW4' (RWS, 1999) is verder bepaald dat emissies naar het watersysteem mogelijk moeten worden voorkomen en beperkt. Het belangrijkste instrument hierbij is gebiedsgericht, integraal waterbeheer. De regionale directies van Rijkswaterstaat stellen hiervoor Emissiebeheersplannen (EBP) op, die zowel gebiedsanalyses als uitvoeringsstrategieën bevatten waarmee aan de

gewenste water(bodem)kwaliteit kan worden voldaan (zie bijvoorbeeld Reuther en Bommelé, 2002; Boon, 2004).

OSPAR

Doel van OSPAR is het mariene milieu van de Noordoostelijke Atlantische Oceaan te beschermen. Nederland heeft zich hieraan gecommitteerd. Voor chemische stoffen stelt de OSPAR dat concentraties moeten worden teruggebracht tot de achtergrondwaarde (natuurlijke stoffen) dan wel het bijna-nulniveau (antropogene stoffen). De OSPAR heeft in 2002 een lijst met stoffen opgesteld waarvoor met voorrang actie nodig is (OSPAR, 2002).

KRW

In de watersysteembenadering van de KRW zijn alle wateren (zoet en zout oppervlaktewater, grondwater) ingedeeld naar stroomgebieden (de *stroomgebiedsbenadering*). Dat geldt ook voor een deel van het Nederlandse mariene en estuariene water (tot 12 mijl uit de kust). Voor Nederland zijn er vier relevante stroomgebieden: de Rijn, Maas, Schelde en Eems (IKW, 2002) (figuur 1.1).



Figuur 1.1: Indeling deelstroomgebieden in Nederland, volgens de Europese Kaderrichtlijn Water.

Het Schelde-estuarium en de Voordelta behoren tot het stroomgebied van de Schelde. Tot het Maasstroomgebied behoort een klein stuk Noordzee onder de Nieuwe Waterweg. De Hollandse kust, vanaf net onder de Nieuwe Waterweg tot Den Helder, maakt deel uit van het stroomgebied Rijn (deelstroomgebied Rijn-West). De Waddenzee, inclusief Noordzeekust, valt eveneens onder het stroomgebied van de Rijn (deelstroomgebied Rijn-Noord). Het Eems-Dollard estuarium inclusief Noordzeekust maakt deel uit van het stroomgebied Eems.

Doelstelling van de KRW is het bereiken van een 'goede chemische toestand' en een 'goede ecologische toestand'. Om de goede chemische toestand te bereiken, moeten lozingen van alle prioritare stoffen worden verminderd, minimaal tot op het niveau van de in EU-verband vast te stellen milieukwaliteitsdoelstelling. Emissies van prioritair gevaarlijke stoffen moeten binnen een periode van twintig jaar helemaal worden beëindigd. Voor de 'goede ecologische toestand' is daarnaast ook de categorie 'overige relevante stoffen'. Voor sommige stoffen geldt het 'stand-still'-beginsel, voor andere stoffen moeten lozingen geleidelijk worden teruggebracht tot (minimaal) het niveau van de nationaal vastgestelde milieukwaliteitsdoelstellingen (EU, 2000).

Stroomgebieden moeten zich in 2015, of uiterlijk in 2027, in een ecologisch en chemisch 'goede toestand' bevinden. Met het oog hierop moeten de beheersdirecties van RWS de huidige toestand van de (deel)stroomgebieden beschrijven (voor zover die binnen hun beheersgebied liggen). Voor een maatregelenpakket is ook een goed overzicht nodig van de menselijke activiteiten binnen de (deel)stroomgebieden.

1.3 Welke stoffen zijn gemeten en waarom?

Om de toestand van watersystemen te beschrijven en maatregelen voor te bereiden is allereerst inzicht nodig in concentraties van prioritare stoffen. Op de OSPAR en de KRW lijsten met prioritare stoffen staan stoffen waarvan niet of slechts ten dele bekend is of ze een (potentieel) probleem vormen in de Nederlandse mariene en estuariene wateren. Dat gaf aanleiding tot dit onderzoek. In overleg met opdrachtgevers (zie hieronder) werd besloten dat meer kennis nodig is over ftalaten en gebromeerde vlamvertragers. Deze stoffen staan op prioritare-stoffenlijsten van zowel OSPAR en KRW, en er zijn aanwijzingen dat deze stoffen een probleem (gaan) vormen in Nederlandse zoute wateren (Klamer e.a., 2002; Vethaak, 2002).

Daarnaast is er behoefte aan meer kennis van organotinverbindingen butyltin- en fenyltinverbindingen. TBT (tributyltin) is een prioritare stof die in relatief hoge concentraties in baggerspecie van vooral havens voorkomt (QSR Waddenzee, 1999). Er is al langer aandacht voor, met name omdat het imposex veroorzaakt (Evers, 1995). Meer informatie over de huidige situatie in de zoute waterbodem is nodig voor de

evaluatie van nieuw beleid voor het storten van baggerspecie op zee, waarin een norm voor TBT is opgenomen (Schipper en Schout, 2004).

TFT (trifenylytin) is een verwante verbinding, die vooral als bestrijdingsmiddel in de landbouw wordt gebruikt. In Nederland is het gebruik van TFT inmiddels verboden.

Verder zijn in deze survey geperfluoreerde verbindingen gemeten. Dit zijn (nog) geen prioritare stoffen volgens OSPAR of de KRW, maar er is wereldwijd wel meer en meer aandacht voor. Het zijn Persistente, Bioaccumulerende en Toxische stoffen (PBT stoffen), die tot in zeer afgelegen gebieden worden aangetroffen. Europees beleid (en maatregelen) voor deze stoffen wordt momenteel voorbereid.

Bijlage 1.1 beschrijft voor elke genoemde stof(groep) om wat voor soort stof het gaat, hoe deze gebruikt wordt, wat de emissiebronnen zijn, hoe de stof in het mariene milieu is verspreid en, indien beschikbaar, welke nationale en internationale waterkwaliteitsdoelstellingen (normen) er voor gelden.

1.4 Welke bioassays zijn uitgevoerd?

Het is niet mogelijk om alle potentieel gevaarlijke stoffen afzonderlijk te meten. Dat verklaart de belangstelling voor bioassays, die de effecten van stoffen in het mariene milieu meten. Met bioassays wordt de waterkwaliteit dus niet beoordeeld op basis van de aanwezigheid van individuele stoffen, maar op basis van de toxische effecten die een mengsel van stoffen in het milieumonster veroorzaakt. In deze studie is gekeken naar acute toxiciteit en toxische potentie: genotoxiciteit, dioxine-achtige toxiciteit en oestrogene activiteit (hormonale ontregeling). Deze bioassays worden uitgebreid beschreven in hoofdstuk 2; bijlage 1.2 geeft meer achtergrondinformatie over biologische effectmetingen.

1.5 Doelen

Het hoofddoel van de survey was **een beeld te krijgen van:**

- **de concentraties van stoffen;**
- **de respons van een aantal effectgerichte metingen met bioassays;**

in sediment en zwevend stof monsters uit mariene en estuariene watersystemen.

De subdoelen van de survey zijn:

- Een verkenning naar de aanwezigheid van ftalaten, gebromeerde vlamvertragers, organotinverbindingen en geperfluoreerde verbindingen in de Noordzee, Waddenzee en Eems-Dollard, en deze in kaart te brengen volgens de begrenzings van de deelstroomgebieden uit de Kaderrichtlijn Water;

- Een risico-evaluatie van potentiële (onbekende) probleemstoffen aan de hand van biologische effectmetingen met monsters uit mariene en estuariene watersystemen; waarbij in een later stadium stofidentificaties kunnen worden uitgevoerd;
- Het vaststellen van de invloed van stoffen vanuit kustwateren (via de Noordzee) op het Waddengebied;
- Het lokaliseren van mogelijke vervuiling gradiënten vanuit havens (Delfzijl, Harlingen, Rijnmond en Antwerpen);
- Toetsing van stoffen aan nationale en Europese normen.

1.6 Opdrachtgevers

De survey is een product van vier verschillende projecten en opdrachtgevers (Tabel 1.1), die in bijlage 2 afzonderlijk worden besproken.

Tabel 1.1: Opdrachtgevers voor de survey

Opdrachtgever	Project RIKZ
RWS Noordzee (RWS DNZ)	Toestand van de Zee
RWS Noord-Nederland (RWS DNN)	Thema Waterkwaliteit Waddenzeegebied ('Lakmoes')
Directoraat-Generaal Water (DGW)	WB*Specie
Directoraat-Generaal Rijkswaterstaat	Methoden Stoffenidentificatie

1.7 Aanpak

De survey is als één gezamenlijke studie opgezet de expertise optimaal te benutten en (vooral) om kosten te beheersen. Door gezamenlijk op te trekken, ontstaat ook een beeld van de wederzijdse beïnvloeding van aangrenzende beheersgebieden.

Een forse besparing is behaald door gezamenlijk gebruik van de door RWS-DNZ en RWS-DNN beschikbaar gestelde scheepstijd, en door analyses gecombineerd uit te besteden. Het is zelfs aan dit samenwerkingsverband te danken dat sommige projecten überhaupt konden worden afgerond. Voor enkele projecten kwamen de toegezegde middelen door een bestedingenstop namelijk pas laat in 2003 beschikbaar. Doordat alle noodzakelijke voorbereidingen voor het uitbesteden van analyses al waren afgerond, kon de survey echter alsnog in 2003 worden uitgevoerd.

Gezamenlijke rapportage

Omdat de gecombineerde resultaten van de verschillende projecten voor alle opdrachtgevers interessant zijn, is besloten tot een gezamenlijke rapportage. Aan dit rapport wordt een CD toegevoegd met alle ingewonnen data, die met een GIS-applicatie zijn bewerkt en zo een helder inzicht bieden in de resultaten van de vier projecten.

2 Materialen en methoden

In dit hoofdstuk worden de praktische aspecten van de survey toegelicht: bemonstering, locatiekeuze, voorbereiding van monsters en de uitvoering van analyses en bioassays.

2.1 Opzet bemonstering

Bij de planning van de bemonstering spelen vier belangrijke keuzes een rol:

- aantal en ligging van te bemonsteren locaties;
- keuze voor het te bemonsteren compartiment (zwevend stof en/of sediment)
- meetperiode;
- het getijdenvenster waarin bemonsterd wordt.

Een zo groot mogelijk deel van de voor deze survey benodigde bemonstering is uitgevoerd tijdens MWTL-vaartritten die reeds op de agenda stonden. In 2003 stond voor de Noordzee namelijk de driejaarlijkse sedimentmonitoring gepland en voor de Waddenzee de jaarlijkse bemonstering van zwevend stof. Naast dit 'meeliften' met MWTL, is voor deze survey een aantal 'eigen' vaartritten georganiseerd, onder meer voor de Belgische kust.

2.1.1 Locaties

Omdat de Kaderrichtlijn Water rapportages voorschrijft op (deel)stroombedrijfsniveau, zijn de gekozen locaties zoveel mogelijk verdeeld over de deelstroomgebieden. Daarnaast zijn enkele locaties buiten de 12 mijlszone gekozen, op open zee (deze vallen onder de OSPAR Conventie).

De locaties in de Noordzeekustzone zijn zó gekozen dat de invloed van de Schelde, Maas, Rijn, IJmond, de baggerstortlocaties en de Frans/Belgische kusttrivier bepaald zou kunnen worden. Locaties op open zee zijn meegenomen om de gradiënt vanaf kust naar zee te kunnen beschouwen én om een vergelijking te kunnen maken met onderzoeksresultaten van het project *NoordzeeToxTopTien* uit 2000 (Klamer, 2002). Voor een deel van de sedimentlocaties op de Noordzee is gekozen voor de Callantsoograai en de Terschellingraai. Figuur 2.1 en tabel 2.1 laten de geselecteerde locaties zien; zie voor meer gedetailleerde kaarten per deelstroomgebied bijlage 3.

Figuur 2.1: Locaties voor de bemonstering van sediment en zwevend stof, voorjaar 2003.



Tabel 2.1: Locaties voor de bemonstering van sediment en zwevend stof, voorjaar 2003.

De Panne 4 (DEPNE4)	Oostende 3 (OOSTEDE3)
Wielingen Boei W2 (WIELGN)	Vlissingen Boei SSVH (VLISSB)
Hansweert Geul (HANSWG)	Appelzak 20 (APPZK20)
Walcheren 70 (WALCRN70)	Goeree 6 (GOERE6)
Terheide 10 (TERHE10)	Noordwijk 2/10 (NOORDWK2/10)
IJmuiden buiten haven (IJMDBTH)	Callantsoog 1/10... (CALLOG1/10...)
Marsdiep Noord (MARSDND)	Doove Balg West (DOOVBWT)
Harlingen buiten haven (HARLGBTH)	Blauwe Slenk Oost (BLAUWSOT)
Vliestroom (VLIESM)	Terschelling 4/70... (TERSLG4/70...)
Dantziggat (DANTZGT)	Huibertgat (HUIBGOT)
Bocht van Watum (BOCHTVW)	Delfzijl buiten haven (DELFBZBTH)
Groote Gat Noord (GROOTGND)	Pogm (EEMSPGM)

De zwevend-stoflocaties in de Schelde en de zuidelijke Noordzeekustzone zijn gekozen om gradiënten vanuit rivieren naar de Noordzee en Waddenzee te kunnen bepalen:

- in de Waddenzee vanaf de haven van Harlingen via de Vliestroom naar de Noordzee (zie bijlage 3c);
- in de Eems-Dollard vanuit de Eems en de haven van Delfzijl naar de Waddenzee en Noordzee (zie bijlage 3d);
- vanuit de Noordzee de invloed op de Waddenzee (en in beperkte mate op de Eems-Dollard) via het Marsdiep, Vliestroom en Huibertgat.

De meetdienst van RWS-DNN heeft de locaties in de Waddenzee en Eems-Dollard bemonsterd, terwijl de meetdienst van RWS-DNZ de locaties in de Noordzee en Delta voor haar rekening nam. Voor de bemonstering langs de Belgische kust is toestemming gevraagd aan de Belgische autoriteiten.

2.1.2 Compartiment

Op open zee is alleen sediment bemonsterd, terwijl langs de Noordzeekust zowel zwevend stof als sediment monsters zijn genomen (figuur 2.1). In de Schelde, Waddenzee en Eems-Dollard is uitsluitend zwevend stof bemonsterd.

Monsters van sediment en zwevend stof geven informatie over de concentraties en effecten van stoffen die niet of nauwelijks oplossen in water (hydrofobe stoffen) en zich juist makkelijk hechten aan sediment, of aan zwevend stof. Bemonstering van de bovenlaag van het sediment (oppervlaktesediment) geeft informatie over de (gemiddelde) verontreiniging over een relatief langere tijd (ca. twee jaar halfwaardetijd, Laane e.a., 1999); zwevend stof geeft meer informatie over de momentane verontreinigingen (op korte termijn) die zich in de waterkolom voordoen.

De keuze tussen het bemonsteren van sediment of zwevend stof is soms ook praktisch van aard. Zo is op open zee de concentratie zwevend stof zó laag dat het niet haalbaar is om binnen de beschikbare tijd voldoende materiaal te verkrijgen.

2.1.3 Meetperiode

De bemonstering heeft plaatsgevonden in 2003, van februari tot en met mei. Bij de bemonstering van zwevend stof speelt de meetperiode een belangrijke rol, omdat er zoveel mogelijk bemonsterd moet worden vóórdat de voorjaarsbloei van algen begint. Dit heeft namelijk effect op de chemische samenstelling van het zwevend stof. Langs de Nederlandse kust begint de algengroei in de tweede helft van de lente, wanneer de omstandigheden gunstig zijn: veel zonlicht in combinatie met een milde watertemperatuur en een groot aanbod aan voedingsstoffen.

2.1.4 Getijdenvenster

Een van de doelstellingen van de survey is te bepalen hoe groot de invloed van de (uitstroom van) de stroomgebieden is op de Noordzee(kustzone), de Waddenzee en Eems-Dollard. Deze is het grootst als de vloedstroom minimaal en de ebstroom maximaal is, en het tij de laagste stand bereikt. Afhankelijk van de aanwezige concentratie aan zwevend stof, die bijvoorbeeld in de Eems-Dollard hoog en in de Noordzeekustzone laag is, en de voor de analyses benodigde hoeveelheid zwevend stof, kan dit 'getijdenvenster' twee tot vier uur duren.

2.2 Bemonstering en voorbereiding

Tijdens de survey is zwevend stof en sediment bemonstert en voorbereid volgens standaardvoorschriften van Rijkswaterstaat. Voor de ftalaatanalyse moesten deze methoden echter aangepast worden vanwege het risico van contaminatie van de monsters (Klamer, 2002). Het plastic materiaal dat bij de standaardmethoden gebruikt wordt, bevat namelijk zélf ftalaten, die tijdens het bemonsterings- en voorbereidingsproces vrij kunnen komen. De aangepaste methoden voor de ftalaatbemonstering en -analyse worden in §2.2.3 apart behandeld. Om het contaminatiegevaar achteraf beter te kunnen inschatten, is op vijf locaties zowel een reguliere, als een ftalaatarme, bemonstering uitgevoerd.

2.2.1 Sediment

Voor de bemonstering van sediment hebben de meetdiensten van DNN en DNZ de standaard MWTL-monitoringsmethode gebruikt (RIKZ, 2000). Met behulp van een boxcore wordt de bovenste laag (ca. 30 cm) zeebodem bemonstert. De bovenste vijf centimeter sediment in de boxcore wordt als monstermateriaal bewaard en in een laboratorium aan boord verwerkt (figuur 2.2). Deze monsters worden overgebracht in plastic monstervaten, zo spoedig mogelijk ingevroren bij -20 °C en verstuurd naar het laboratorium van RIKZ.



Figuur 2.2: Met de boxcore worden sedimentmonsters op de oppervlakte van de zeebodem genomen (foto RIKZ).

Sedimentmonsters worden bij -20°C bewaard, in afwachting van de voorbereiding. Na ontdooiing worden ze nat gezeefd (met lokaal genomen zeewater), waarbij de fractie kleiner dan 63 µm uit het zeefwater wordt gecentrifugeerd (RIKZ, 2002). Vervolgens wordt de fijne fractie van monsters (< 63 µm) gevriesdroogd om resterend vocht te verwijderen (RIKZ, 2003). Vanwege het hoge droge stofgehalte (ca. 85%) na het centrifugeren is zoutcorrectie niet meer nodig. De laatste stap bij de voorbereiding is het homogeniseren van de monsters met behulp van een kogelmolen. Voorbereide monsters worden afgesloten bewaard bij kamertemperatuur tot het moment van verdere analyse.

2.2.2 Zwevend stof

Het zwevend stof is bemonstert volgens een Rijkswaterstaat Voorschrift (RWS, 2001), waarbij met behulp van een pompsysteem,



Figuur 2.3: Met de Meetvis worden zwevend stofmonsters in het oppervlaktewater op zee genomen (foto RIKZ).

de Meetvis, water via een slang wordt opgepompt naar een doorstroomcentrifuge aan boord (figuur 2.3).

Aan de wanden van deze centrifuge zijn teflonstroken geplaatst waar het zwevend stof op wordt verzameld. Na het centrifugeren wordt het monstermateriaal met een teflonschraper overgebracht naar glazen monsterpotten. Deze worden afgesloten, gekoeld (4°C) of ingevroren (-20°C) bewaard en verstuurd naar het laboratorium van het RIKZ voor de voorbereiding.

Het voorbereidingsproces van zwevend-stofmonsters is vergelijkbaar met die voor sediment. Bij zwevend stof hoeft echter niet gezeefd te worden.

2.2.3 Ftalaatarme bemonstering en voorbereiding

Om te voorkomen dat het bemonsterde materiaal voor ftalaatanalyses gecontamineerd raakt, zijn de reguliere bemonsterings- en voorbereidingsmethoden aangepast. Materiaal dat bij de bemonstering, voorbereiding en analyse in contact komt met het monstermateriaal, moest zelf zo min mogelijk ftalaten kunnen afscheiden. Dat betekende dat veel materiaal, zoals slangen aan boord (bijvoorbeeld van de Meetvis), plastic schepjes, en de plastic monstervaten voor sediment-bemonstering vervangen zijn. Op het laboratorium is plastic houdend materiaal zoveel mogelijk vermeden en anders in ieder geval grondig voorgespoeld met oplosmiddel. Deze aanpassingsoperatie en de verschillende, noodzakelijke controlestappen zijn uitgebreid beschreven in het werkdocument: *Monsternamen en analyses van ftalaten in sediment en zwevend stof* (Van der Zande, 2004).

2.3 Analyse stoffen

De ftalaatanalyses zijn uitgevoerd door het Instituut voor Milieuvraagstukken (IVM) te Amsterdam. PFOS/PFOA zijn geanalyseerd door de Universiteit van Amsterdam (UvA), terwijl het Nederlands Instituut voor Visserij Onderzoek (RIVO) de monsters analyseerde op gebromeerde vlamvertragers. Het RIKZ-laboratorium heeft de analyses van organotinverbindingen uitgevoerd en van een aantal aanvullende chemische parameters.

2.3.1 Aanvullende chemische analyses

Ter ondersteuning van de meetgegevens zijn enkele aanvullende parameters gemeten: organische koolstof (OC), de verhouding tussen de koolstofisotopen ^{12}C en ^{13}C ($\delta^{13}\text{C}$), en polychloorbifenyln 153 (PCB153). Verder is onder de vlag van het MWTL-programma een groot aantal andere stoffen geanalyseerd, zoals andere PCB's, HCB en PAK's. Zie daarvoor de jaarlijkse MWTL-rapportage (Hegeman, 2004).

2.3.2 Ftalaten

De monsters zijn bij het IVM geëxtraheerd met behulp van Accelerated Solvent Extraction (ASE). Vervolgens zijn de extracten gezuiverd over 5% gedeactiveerde aluminiumoxide (Al_2O_3).

Voor de ftalatenanalyse van de extracten is een gaschromatograaf met massa spectrometrische detectie gebruikt (GC-MSD). Zo zijn de volgende ftalaten geanalyseerd: dimethylftalaat (DMP), diethylftalaat (DEP), dibutylftalaat (DBP), benzylbutylftalaat (BBP), di(2-ethylhexyl)-ftalaat (DEHP) en dioctylftalaat (DOP). Ook is geprobeerd de aanwezigheid van de hoogmoleculaire ftalaten di-isononylftalaat (DINP) en di-isodecylftalaat (DIDP) vast te stellen. Zie voor meer informatie over deze de rapportage van het IVM (Lamoree en Van der Horst, 2003).

2.3.3 Gebromeerde vlamvertragers

Bij het RIVO zijn de sediment- en zwevend-stofmonsters geëxtraheerd met de Soxhletmethode, waarbij een hexaan-acetonmengsel als oplosmiddel fungeert. Hierna zijn de extracten behandeld met water (pH = 2), gevolgd door zwavelzuur. Ten slotte zijn met behulp van gelpermeatiechromatografie (GPC) grotere moleculen en zwavel uit het extract verwijderd.

Met uitzondering van tetrabroombisfenol-A (TBBP-A) zijn alle gebromeerde vlamvertragers (tabel 2.2) geanalyseerd met een gaschromatograaf die gebruik maakt van massa spectrometrische en negatieve chemische ionisatiedetectie (GC/MS-NCI). Voor de metingen van TBBP-A is een vloeistofchromatograaf met massa spectrometrische detectie (LC-MS) gebruikt.

Tabel 2.2: Gemeten gebromeerde vlamvertragers: Polybroombifenylen (PBBs), polybroomdifenylethers (PBDE's), hexabroomcyclododecaan (HBCD), methyl-tetrabroombisfenol-A (Me-TBBP-A) en tetrabroombisfenol-A (TBBP-A) (tussen haakjes: aantal broomatomen).

PBB's:	PBDE's:		Overige:
BB15 (2)	BDE28 (3)	BDE99 (5)	HBCD
BB49 (4)	BDE47 (4)	BDE100 (5)	Me-TBBP-A
BB52 (4)	BDE49 (4)	BDE119 (5)	TBBP-A
BB101 (5)	BDE66 (4)	BDE138 (6)	
BB153 (6)	BDE71 (4)	BDE153 (6)	
BB169 (6)	BDE75 (4)	BDE154 (6)	
	BDE77 (4)	BDE190 (7)	
	BDE85 (5)	BDE209 (10)	

Meer informatie over de analyse van de gebromeerde vlamvertragers is te vinden in de rapportage van het RIVO (Leslie e.a., 2003a/b).

2.3.4 Organotinverbindingen

De butyltin- en fenyltinverbindingen zijn volgens standaardvoorschrift geanalyseerd (RIKZ, 2004a). Een schudextractie met een methanol-hexaanmengsel en azijnzuur levert een ruw extract dat is opgezuiverd over Al_2O_3 .

Hierin vinden de analyses plaats op een gaschromatograaf met atomaire emissiedetectie (GC-AED). Zie voor meer informatie over de analyse van de organotinverbindingen het RIKZ-werkdocument: Analyse en monitoring van TBT (van der Zande, 2004).

2.3.5 Geperfluoreerde verbindingen

De analyses van perfluorooctylsulfonzuur (PFOS) en perfluorooctaanzuur (PFOA) zijn uitgevoerd volgens een nieuwe methode die is ontwikkeld door de Universiteit van Amsterdam (De Voogt, 2003). Aan gevriesdroogde of natte, gehomogeniseerde monsters, wordt een interne standaard toegevoegd. Daarna worden TPA (tetrapropylammonium waterstofsulfaat) en een buffer toegevoegd, en wordt het monster geëxtraheerd met MTBE (extractiemiddel). Voor de verwijdering van zwavelhoudende verbindingen wordt koperpoeder gebruikt. Voor de analyse wordt een HPLC-ECI-MS bepaling gebruikt, met methanol en ammoniumacetaat als eluentia. De gerapporteerde concentraties zijn berekend met behulp van een interne standaard.

2.3.6 Standaardisatie concentraties van stoffen

Resultaten van analyses in sediment en zwevend stof worden vaak in verschillende eenheden gerapporteerd. Concentraties worden meestal uitgedrukt in hoeveelheden chemische stof per kilo droog sediment of zwevend stof (kg^{-1}ds). Concentraties van stoffen worden echter in belangrijke mate bepaald door de samenstelling van het sediment of het zwevend stof. Dit komt omdat de verschillende deeltjes hierin (zoals zand, slib, organische stof) een uiteenlopende bindingscapaciteit hebben voor verschillende microverontreinigingen. Hierdoor kunnen stofconcentraties in verschillende monsters van verschillende locaties niet zomaar met elkaar vergeleken worden. Een vergelijking is alleen mogelijk als de concentratie van de stof gestandaardiseerd wordt. Voor de beoordeling van de verspreiding van een stof in het aquatische milieu worden concentraties in deze rapportage daarom uitgedrukt in 100% organisch koolstof (OC). Voor normtoetsing worden, zo nodig, andere eenheden gebruikt. Voor alle duidelijkheid is in bijlage 4 een tabel opgenomen waarin voor elke gerapporteerde stof de concentraties (excl. PFOS en PFOA) uitgedrukt zijn per kg droge stof (kg^{-1}ds) en kg 100% organisch koolstof (kg^{-1}OC). De algemene karakteristieken van de monsters, zoals organisch koolstof gehalte in sediment en zwevend stof en zwevend-stofgehalte in water, worden op de bij dit rapport geleverde CD gepresenteerd.

2.4 Biologische effectmetingen

Voor deze survey zijn drie *in vivo* assays uitgevoerd (Microtox® *Solid Phase*, *Nereis diversicolor* en *Corophium voluator*) en drie *in vitro* assays (de Mutatox®, ER- en DR-CALUX®) (Schipper en Stronkhorst, 1999). Deze bioassays zijn deels uitgevoerd door het RIKZ (Mutatox®, MSP, *Nereis* en *Corophium*), en deels door Biodetection Systems (BDS, Amsterdam) (ER- en DR-CALUX®).

Voor analyse met de Mutatox[®], ER- en DR-CALUX[®] bioassays moesten de monsters, zoals voor de chemische analyses, worden geëxtraheerd en opgewerkt.

De extractie van de monsters voor de ER-CALUX[®] werd uitgevoerd door het IVM met behulp van ASE, waarna de extracten werden gezuiverd met de GPC ('GPC'; zie resp. §2.3.2 en 2.3.3). Dezelfde extractie en zuivering is toepast bij monsters voor de Mutatox[®] en DR-CALUX[®] assays. Voor deze twee assays is parallel echter ook een ander voorbereidingstraject gevolgd. Daarbij verliep de extractie, net als in het geval van de vlamvertragers, volgens de Soxhletmethode (§2.3.3), en werd de zuivering door het RIVO verzorgd met een Multilayer silicakolom ('Si'). Dit is een 'destructievere' opwerkingsmethode dan de GPC (Klamer e.a., 2005). Met andere woorden: deze methode verwijdert beduidend meer stoffen uit het extract dan de GPC, waardoor de totale selectie aan stoffen in het eindextract minder is.

De combinatie van Soxhletextractie en Multilayer silicakolom zuivering zijn voor zowel de ER- als de DR- CALUX[®] assays chemisch gevalideerd voor sediment. Voor de DR- CALUX[®] assay is ook een interlab-calibratie (ringtest) toegepast. De ASE-GPC methode is chemisch gevalideerd, maar nog niet aan een interlab-calibratie onderworpen. Voor zwevend stof zijn nog geen aparte validaties uitgevoerd.

2.4.1 In vivo assays

Microtox[®] Solid Phase

De acute toxiciteitstest Microtox[®] (SDI, Hook, Hampshire, GB) is een breedspectrumassay. Dat wil zeggen dat het reageert op acute celtoxische effecten (zoals sterfte), die door een groot aantal stoffen kunnen worden veroorzaakt. De test maakt gebruik van dezelfde bacterie als de Mutatox[®] assay, *Vibrio fischeri*, maar dan wel van de oorspronkelijke, lichtgevende variant. Onder invloed van stoffen in sediment-, zwevend stof- of waterextracten sterven bacteriën en neemt de lichtintensiteit af. Als een maat voor de toxiciteit geldt de testconcentratie waarbij de lichtintensiteit met 50% afneemt (de EC₅₀, Effect Concentratie).

Voor het testen van sedimentmonsters is een specifieke assay voorhanden: de Microtox[®] *Solid Phase* (MSP). Hierbij worden de bacteriën blootgesteld aan een afnemende hoeveelheid gesuspendeerd sediment, waarbij een direct contact optreedt met sedimentdeeltjes (RIKZ, 2004b).

Nereis diversicolor

De *Nereis diversicolor* (zeeduizendpoot) assay is een subchronische *whole-sediment in vivo* bioassay die toegepast wordt voor het toetsen van sediment. De bioassay wordt uitgevoerd volgens

een standaardvoorschrift van het RIKZ (RIKZ, 2004c), waarbij de organismen gedurende 28 dagen individueel blootgesteld worden aan mogelijk gecontamineerde veldsedimenten. De toxiciteit van het sediment wordt vastgesteld op basis van de mortaliteit en aan de hand van een groeifactor van de organismen.

De kwaliteit van de organismen wordt bepaald door ze testen met een referentietoxicant (positieve controle). Verder wordt de mortaliteit, groei en bioaccumulatie van de organismen met gecontamineerd sediment gerelateerd aan dezelfde parameters op een schoon referentiesediment (blanco). De testconcentratie waarbij 50% sterfte optreedt, is de maat voor mortaliteit (LC_{50} , 'Lethal Concentration'). De specifieke groeisnelheid (SGR of μ), uitgedrukt als de procentuele specifieke groeisnelheid per dag, is de maat voor de groeifactor.

Corophium volutator

De assay met de bodembewonende slijkgarnaal *Corophium volutator* wordt toegepast als acute toxiciteitstest van mariene en estuariene sedimenten en baggerspecie. De test wordt standaard uitgevoerd met gehomogeniseerd sediment en in het veld verzamelde dieren (RIKZ, 2004d). De slijkgarnalen worden verzameld op een referentielocatie in de Oosterschelde.

De garnalen worden gedurende 10 dagen blootgesteld aan het (gecontamineerd) veldsediment. Daarna worden de garnalen uit het sediment gezeefd en wordt de overleving vastgesteld. Het sterftepercentage, uitgedrukt als het aantal doden en vermisten ten opzichte van het aantal ingezette organismen, wordt vervolgens berekend. De resultaten van de test geeft een indicatie voor de acute toxiciteit van het sediment.

2.4.2 In vitro assays

Genotoxiciteit

De Mutatox[®] assay (SDI, Hook, Hampshire, GB) wordt gebruikt voor de toetsing op genotoxische verbindingen. Dit zijn stoffen die schadelijk zijn voor het erfelijk materiaal, zoals carcinogene stoffen. In de Mutatox[®] test worden verder stoffen meegenomen waaruit genotoxische afbraakproducten ontstaan (indirecte genotoxiciteit door metabolieten). Enkele voorbeelden van stofgroepen met (indirect) genotoxische verbindingen zijn PAK's, pesticiden en metalen. In de survey is geen indirecte genotoxiciteit bepaald, omdat voorgaande studies lieten zien dat extracten van Nederlandse mariene monsters deze toxiciteit niet vertonen (o.a. Åkerman, 2001; Åkerman e.a., 2001).

De Mutatox[®] assay maakt gebruik van een (genetisch gemodificeerde) donkere variant van de lichtgevende bacterie *Vibrio fischeri*. Onder invloed van genotoxische verbindingen kan het lichtgevende



Figuur 2.4: De bioassays ER-CALUX[®], DR-CALUX[®] en Mutatox[®] worden uitgevoerd in microtiterplaten zoals hierboven weergegeven. Deze plaat bevat 96 kleine vaatjes, 'wells', met een volume van 0,3 ml (foto: RIKZ).

vermogen van de bacterie worden hersteld. De toename van de lichtintensiteit, en de testconcentratie waarbij dit gebeurt, is een maat voor de genotoxiciteit.

Oestrogene activiteit

In de ER-CALUX[®] assay (BDS, Amsterdam) worden oestrogene actieve stoffen gemeten. Dit zijn verbindingen die de normale hormoonwerking van een organisme kunnen verstoren, zoals de abnormale aanmaak van vitellogenine in mannetjesvissen (Vethaak e.a., 2002). De oestrogene activiteit van een monster wordt uitgedrukt in 'estradiol equivalenten' (EEQ), ten opzichte van het natuurlijke hormoon 17 β -estradiol (EEQ = 1). Dit houdt in dat de oestrogene activiteit van een monster vergeleken wordt met de activiteit van de bekende oestrogene stof 17 β -estradiol.

Dioxine-achtige toxiciteit

Dit type toxiciteit is vernoemd naar de stofgroep dibenzo-dioxines. Van deze groep is 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxine (TCDD), algemeen bekend als dioxine, het meest toxisch. Met de DR-CALUX[®] assay (BDS, Amsterdam) wordt de aanwezigheid van stoffen met dioxine-achtige toxiciteit bepaald. De toxiciteit wordt uitgedrukt in 'toxiciteit equivalenten' (TEQ) ten opzichte van dioxine (TEQ = 1). De dioxine-achtige toxiciteit van een monster wordt dus vergeleken met de toxiciteit van dioxine zelf.

Onderscheid is gemaakt tussen 'Si-TEQ' en 'GPC-TEQ': de toxiciteit na bewerking met respectievelijk de chemisch-destructieve Soxhlett/MLS-kolom en de niet-destructieve ASE/GPC methode (zie §2.4).

3 Resultaten

De resultaten van de survey worden per stof(groep) of bioassay gerapporteerd en besproken, aan de hand van de doelstellingen die in §1.7 zijn genoemd en die hieronder nog een keer herhaald worden. Daarbij onderscheidt dit rapport dezelfde indeling in (deel)stroomgebieden die de Kaderrichtlijn Water voor rapportage voorschrijft. Meetpunten buiten de 12-mijlszone worden beschreven als 'Noordzee' (deze vallen onder de OSPAR-Convention).

Doelstellingen zijn:

- Een verkenning naar de aanwezigheid van ftalaten, gebromeerde vlamvertragers, organotinverbindingen en geperfluoreerde verbindingen in de Noordzee, Waddenzee en Eems-Dollard, en deze in kaart te brengen volgens de begrenzingen van de deelstroomgebieden uit de Kaderrichtlijn Water;
- Een risico-evaluatie van potentiële (onbekende) probleemstoffen aan de hand van biologische effectmetingen met monsters uit mariene en estuariene watersystemen; waarbij in een later stadium stofidentificaties kunnen worden uitgevoerd;
- Het vaststellen van de invloed van stoffen vanuit kustwateren (via de Noordzee) op het Waddengebied;
- Het lokaliseren van mogelijke vervuiling gradiënten vanuit havens (Delfzijl, Harlingen, Rijnmond en Antwerpen);
- Toetsing van stoffen aan nationale en Europese normen.

De analyseresultaten worden beschreven ten opzichte van een aantal referentielocaties (zie ook figuur 2.1):

- 'De Panne 4', bij de Frans-Belgische grens (eventueel gecombineerd met 'Oostende 3') als referentie voor de input naar de Nederlandse deelstroomgebieden Schelde en Rijn-West (incl. Maas);
- 'Terschelling 135' of '235' (Noordzee) als open zee referentie;
- 'Pogum' (monding van de Eems) als input voor het deelstroomgebied Eems

Leeswijzer grafieken: de resultaten worden per stof(groep) besproken. Dit gebeurt in één grafiek, waarin met behulp van kleuren de verschillende deelstroomgebieden zijn aangegeven (zie figuur 1.1).

Statistiek: bij de vergelijking van de resultaten tussen de verschillende deelstroomgebieden is gebruik gemaakt van de *Mann-Whitney* test en *one-way Anova* met *Tukey-Kramer post-tests*. Deze testen zijn

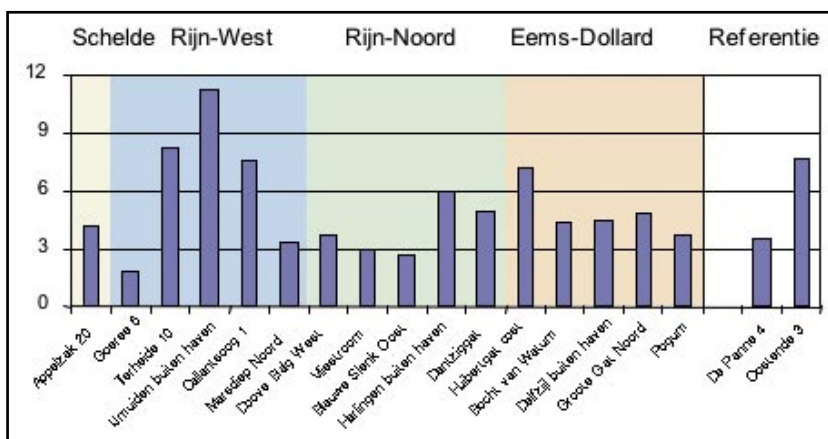
uitgevoerd met GraphPad InStat, versie 3.00 (GraphPad Software, San Diego, VS).

3.1 Analyseresultaten: stoffen, per deelstroomgebied

3.1.1 Ftalaten

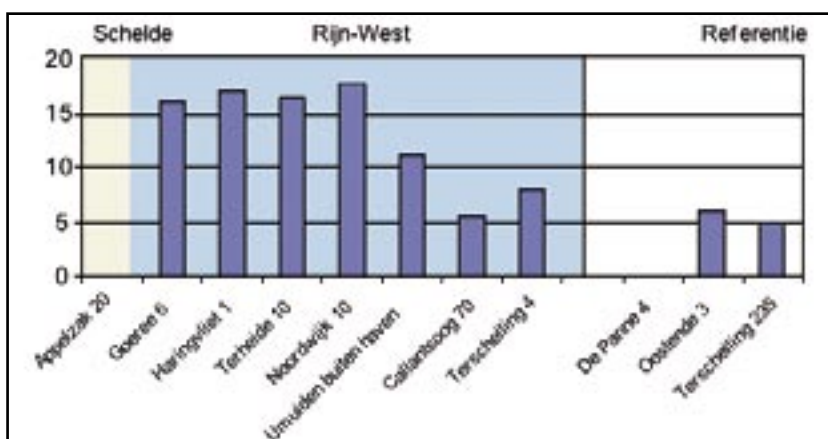
Figuren 3.1 en 3.2 laten de concentratie DEHP zien in respectievelijk zwevend stof en sediment (fractie < 63µm), bij bemonstering volgens de ftalaatarme methode. Van de acht geanalyseerde ftalaten komt alleen DEHP in alle monsters boven de detectielimiet uit. DMP, DEP, DBP en de hoogmoleculaire ftalaten DINP en DIDP konden in geen van de monsters worden aangetoond.

Figuur 3.1: Concentratie di(2-ethylhexyl)ftalaat (DEHP) in zwevend stof langs de Nederlandse kust, bemonsterd met de ftalaatarme methode (in mg·kg⁻¹ OC).

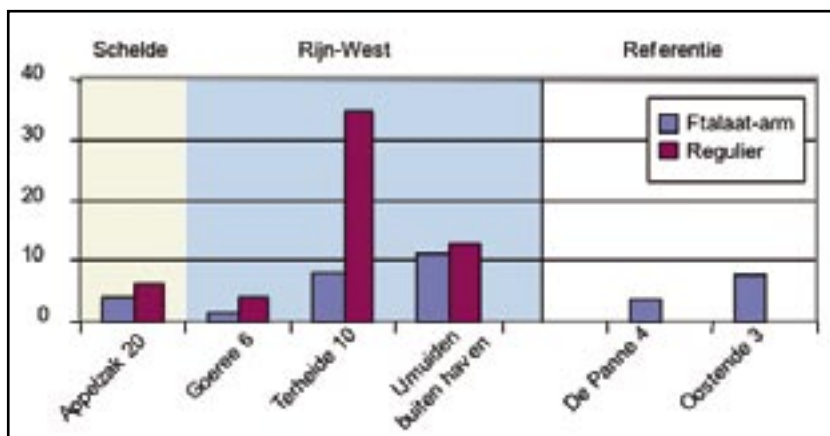


De concentratie DEHP in het sediment langs de Nederlandse kust en op de Noordzee wijkt met een range van 5,56-17,78 mg·kg⁻¹ OC niet veel af van de concentratie in zwevend stof (figuur 3.2). Ook de waarden van de referentielocaties voor de Belgische kust en op de Noordzee liggen binnen deze range.

Figuur 3.2: Concentratie di(2-ethylhexyl)ftalaat (DEHP), bemonsterd met de ftalaatarme methode, in oppervlakesedimenten van de Noordzee (concentraties in mg·kg⁻¹ OC). Concentraties op 'Appelzak 20' en 'De Panne 4' waren beneden de detectiegrens.



Figuur 3.3: Concentraties di(2-ethylhexyl)ftalaat (DEHP) in zwevend stof, bemonsterd met een ftalaatarme of reguliere methode (concentraties in $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ OC}$).



Figuur 3.3 laat de DEHP-concentraties in zwevend stof zien voor de vier locaties waar zowel volgens de reguliere als de ftalaatarme methode is gewerkt.

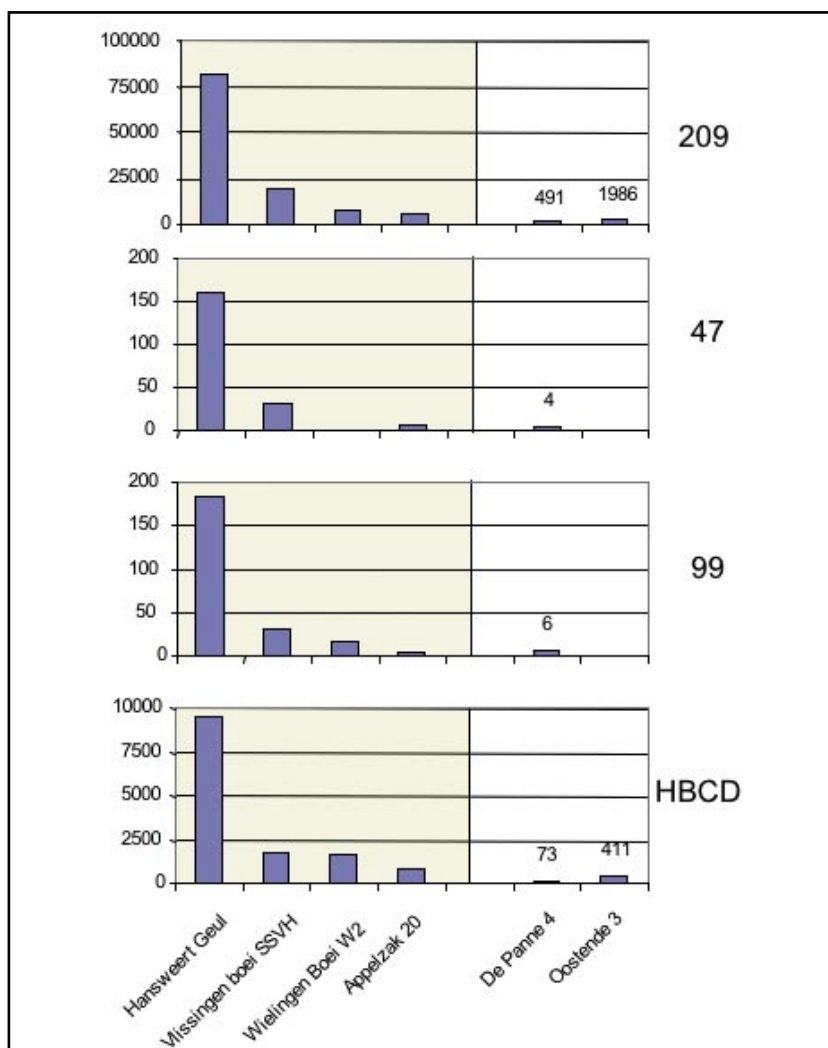
Op al deze locaties laat de reguliere methode in zwevend stof een concentratie DEHP zien, zij het niet significant hoger ($P = 0,2802$). Sedimentmonsters laten hetzelfde beeld zien.

3.1.2 Gebromeerde vlamvertragers

Langs de hele Nederlandse kust en op de Noordzee zijn gebromeerde vlamvertragers aangetroffen in zowel zwevend stof als sediment. Polybroomdifenylether 209 (BDE209) en hexabroomcyclododecaan (HBCD) zijn op verschillende locaties in hoge concentraties aangetroffen, met name in de Westerschelde.

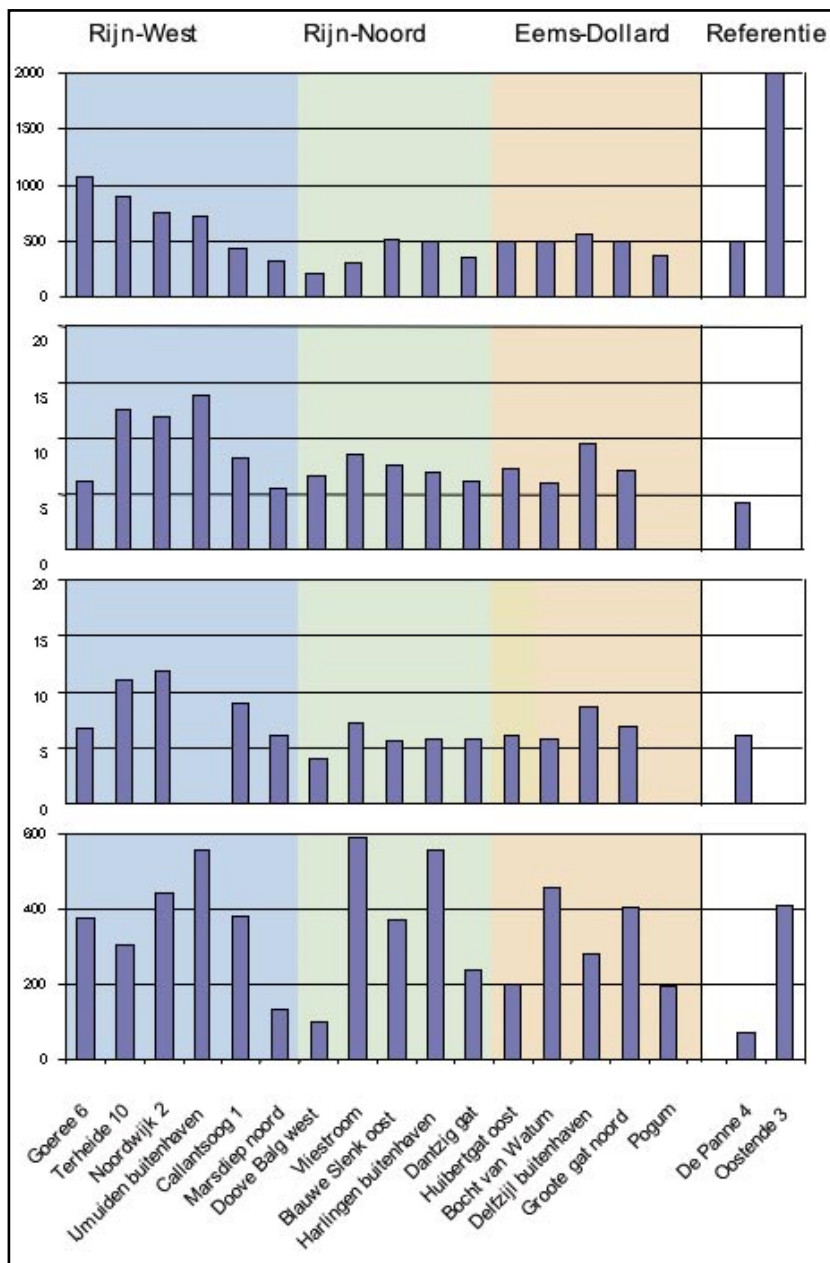
In het Schelde-estuarium is een continue concentratiegradiënt van BDE's 47, 99, 209 en HBCD zichtbaar, die vanuit de zoete Westerschelde afneemt richting Noordzee (figuur 3.4). Met name voor BDE209 zijn de verschillen tussen de meest stroomopwaarts genomen monsters ('Hansweert Geul') en de meest zoute monsters ('Appelzak 20') zeer groot. Ten opzichte van de referentielocaties langs de Belgische kust zijn in de Westerschelde met name de concentraties BDE209 en HBCD beduidend hoger.

Figuur 3.4: Concentraties polybroomdifenylether 47, 99 en 209 (BDE47, 99 en 209) en hexabroomcyclododecaan (HBCD) in zwevend stof in de Westerschelde en de referentielocaties (in $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ OC}$). De schaal verschilt per stof!



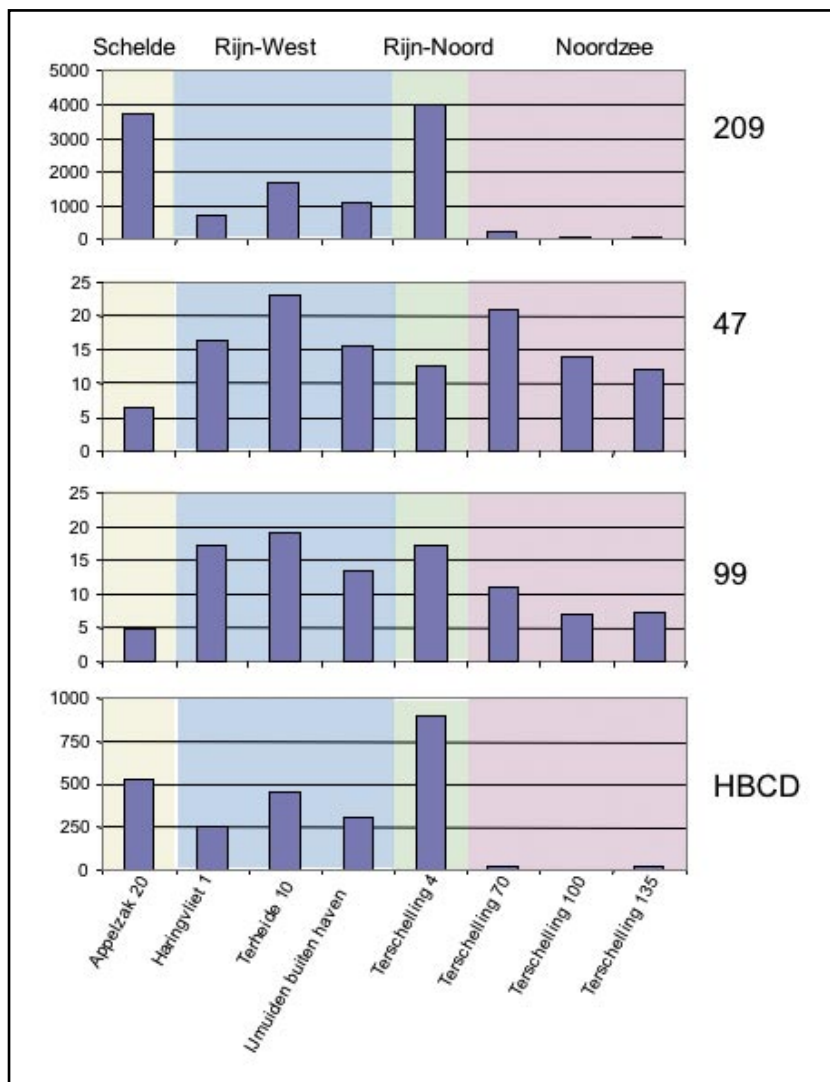
Langs de rest van de Nederlandse kust zijn de concentraties gebromeerde vlamvertragers in zwevend stof beduidend lager dan in de Westerschelde (figuur 3.5). In de Noordzeekustzone (Rijn-West) loopt de concentratie van BDE209 in zwevend stof af van zuid ('Goeree 6') naar noord ('Marsdiep-Noord'). BDE's 47, 99 en HBCD worden langs deze kustzone in variërende concentraties aangetroffen. In de Waddenzee en het Eems-Dollard estuarium liggen de concentraties, met uitzondering van HBCD, nog wat lager.

Figuur 3.5: Concentraties polybroomdifenylethers 47, 99 en 209 (BDE47, 99 en 209) en hexabroomcyclododecaan (HBCD) in zwevend stof langs de Nederlandse kust, onderverdeeld in deelstroomgebieden van de KRW, en de referentielocaties (in $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ OC}$). De schaal verschilt per stof!



Op de Terschellingraai worden voor alle vlamvertragers de hoogste concentraties gemeten op 'Terschelling 4' (m.u.v. BDE47) (figuur 3.6). Opvallend is dat met uitzondering van 'Terschelling 4', HBCD en BDE209 op deze raai vrijwel ontbreken.

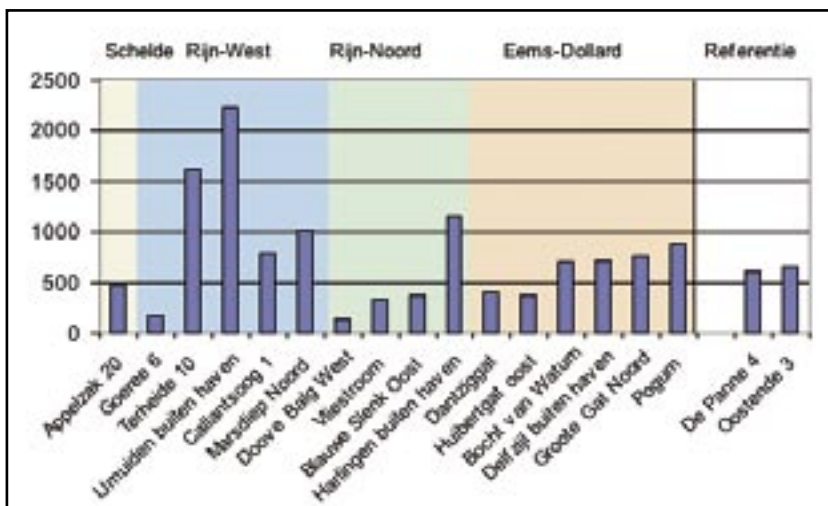
Figuur 3.6: Concentraties polybroomdifenylethers 47, 99 en 209 (BDE47, 99 en 209) en hexabroomcyclododecaan (HBCD) in oppervlaktesediment (fractie < 63µm) van de Noordzee, langs de Noordzeekustzone en de referentielocaties (in µg·kg⁻¹ OC). De schaal verschilt per stof!



3.1.3 Organotinverbindingen

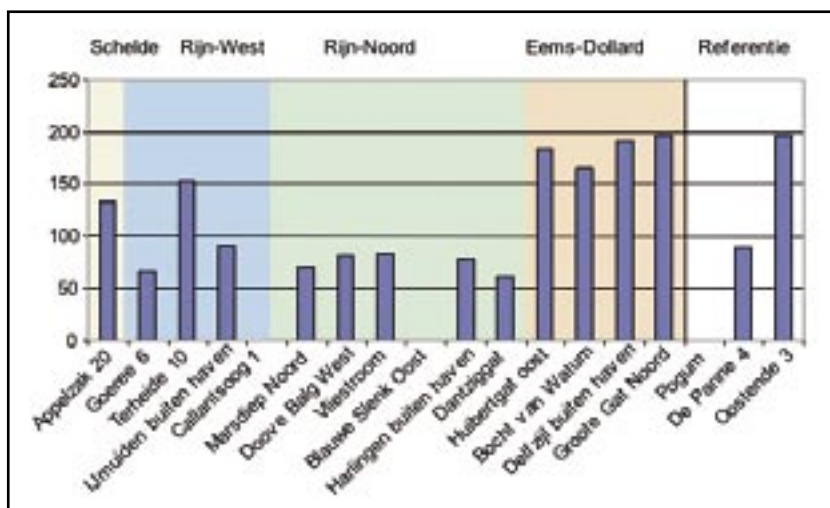
Figuur 3.7 geeft de concentratie aan tributyltin-ionen (TBT⁺) in zwevend stof langs de Nederlandse kust aan. De hoogste concentraties zijn gevonden in de stroomgebieden Rijn-West bij 'Ter Heide 10', 'IJmuiden buiten haven' en in 'Marsdiep-Noord' en in Rijn-Noord op de locatie 'Harlingen buiten haven'.

Figuur 3.7: Concentratie tributyltin (TBT⁺) in zwevend stof langs de Nederlandse kust, gepresenteerd per deelstroomgebied volgens Europese Kaderrichtlijn Water, en de referentielocaties (in $\mu\text{g TBT}^+ \cdot \text{kg}^{-1} \text{OC}$).



Trifenylytin in zwevend stof komt in het deelstroomgebied Eems in significant hogere concentraties voor dan in de overige stroomgebieden ($P = 0,02$). Opmerkelijk zijn de hoge concentraties op de locaties voor de Belgische kust (figuur 3.8).

Figuur 3.8: Concentratie trifenylytin (TFT) in zwevend stof langs de Nederlandse kust, gepresenteerd per deelstroomgebied volgens Europese Kaderrichtlijn Water, en de referentielocaties (in $\mu\text{g TFT-ionen} \cdot \text{kg}^{-1} \text{OC}$).



Opvallend is dat terwijl de concentratie TFT in de Eems-Dollard hoog te noemen is, er bij de uitstroom van de Eems ('Pogum') geen TFT wordt aangetroffen.

3.1.4 Geperfluoreerde verbindingen

De resultaten in deze paragraaf komen uit een onderzoek waarvoor zowel in het zoete als het zoute aquatische milieu is gemeten (Schrap en Pijnenburg, 2004). Omdat de analysemethoden nog niet volledig gevalideerd zijn, worden de resultaten niet onderscheiden per deelgebied, maar worden ze alleen in concentratieranges gepresenteerd. Tabel 3.1 geeft de ranges die in dit onderzoek zijn aangetroffen voor perfluorooctylsulfonzuur (PFOS) en perfluorooctaanzuur (PFOA).

Tabel 3.1:
Perfluorooctylsulfonzuur (PFOS) en perfluorooctaanzuur (PFOA) in sediment (fractie < 63µm) en zwevend stof in de Nederlandse kustzone. Concentraties in µg·kg⁻¹ ds.

	Aantal monsters (boven detectielimiet)	PFOS (µg·kg ⁻¹ ds)	Aantal monsters (boven detectielimiet)	PFOA (µg·kg ⁻¹ ds)
Sediment (fractie < 63µm)	8 (6)	< 0,4 – 4,6	8 (5)	< 0,4 – 3,1
Zwevend stof	5 (4)	<0,4 - 47	5 (2)	< 0,4 - 18

De locatie 'IJmuiden buiten haven' heeft veruit de hoogste concentraties aan PFOS en PFOA (respectievelijk 47,6 en 17,6 ng·g⁻¹ ds in zwevend stof). Opvallend zijn de relatief hoge concentraties in sediment op de locatie 'Callantsog 70'.

3.2 Biologische effectmetingen per deelstroomgebied

3.2.1 In vivo bioassays

Geen van de in vivo assays (*Corophium*, *Nereis*, MSP) geeft een significante respons.

3.2.2 In vitro bioassays

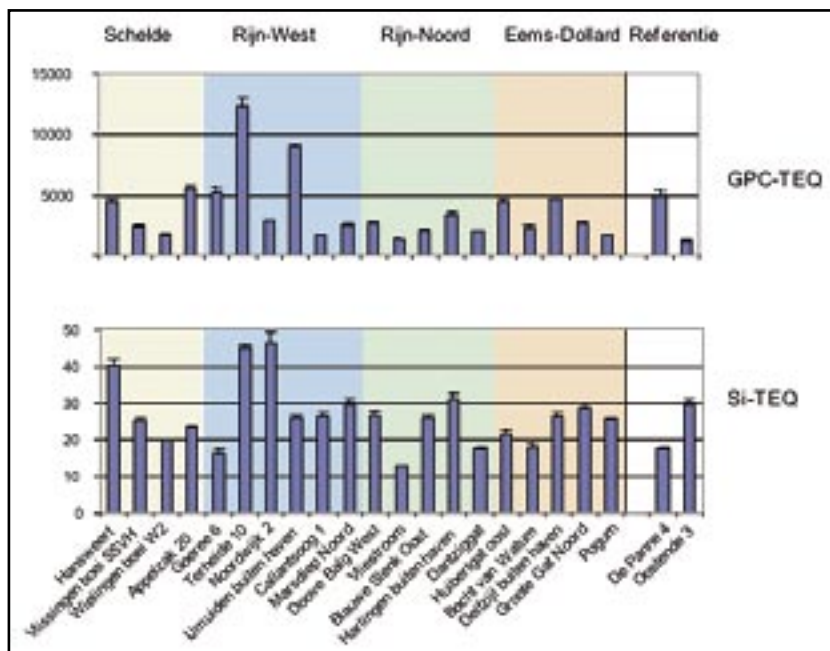
Genotoxiciteit

De enige locatie waar een respons werd geregistreerd was 'Terschelling 4', met een significante LOEC van 0,01 g·ml⁻¹ ds (sediment, ftalaatarm bemonsterd, directe test).

Dioxine-achtige toxiciteit

In figuur 3.9 en 3.10 is voor respectievelijk zwevend stof en sediment de activiteit (pgTEQ·g⁻¹ ds) in de DR-CALUX® test weergegeven. Onderscheid is gemaakt tussen 'Si-TEQ' en 'GPC-TEQ', de respons in de DR-CALUX® van extracten afkomstig uit de twee verschillende opwerkingsmethoden (zie §2.4).

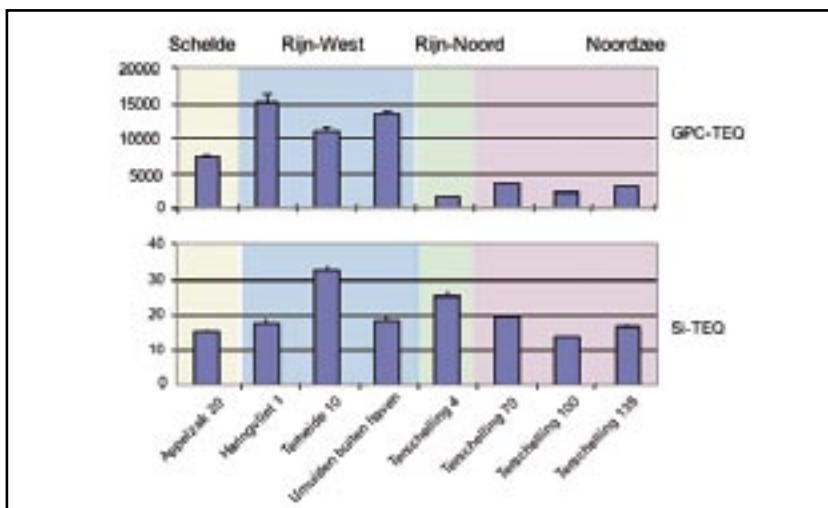
Figuur 3.9: Dioxine-achtige toxiciteit, gemeten met de DR- CALUX[®] assay in zwevend stof langs de Nederlandse kust, onderverdeeld in de deelstroomgebieden van de Europese Kaderrichtlijn Water, en de referentielocaties (TCDD-TEQ in $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$ ds; verticale balken: standaarddeviatie (bij $n = 3$). Si-TEQ: toxiciteit bepaald na voorbereiding m.b.v. een Multilayer Silica-kolom. GPC-TEQ: toxiciteit bepaald na de voorbereiding m.b.v. gelp ermeatiechromatografie.



GPC-TEQ is zonder uitzondering (veel) hoger dan Si-TEQ, of het nu om zwevend stof of sediment gaat ($P < 0,0001$). De gemiddelde ratio tussen GPC-TEQ en Si-TEQ is 361 voor sediment en 143 voor zwevend stof.

Figuur 3.9 laat zien dat de DR- CALUX[®] activiteit in deelstroomgebied Rijn-West het hoogste is; vooral voor GPC-TEQ is dit verschil duidelijk waarneembaar. Locatie 'Ter Heide 10' scoort binnen Rijn-West opvallend hoog. In de Westerschelde lijkt de toxiciteit in zwevend stof vanuit de Noordzee toe te nemen richting de zoete Westerschelde, maar ten opzichte van Rijn-West blijft de respons laag. In de Waddenzee en het Eems-Dollard estuarium is de DR- CALUX[®] respons vergelijkbaar met de Westerschelde en de referentielocaties.

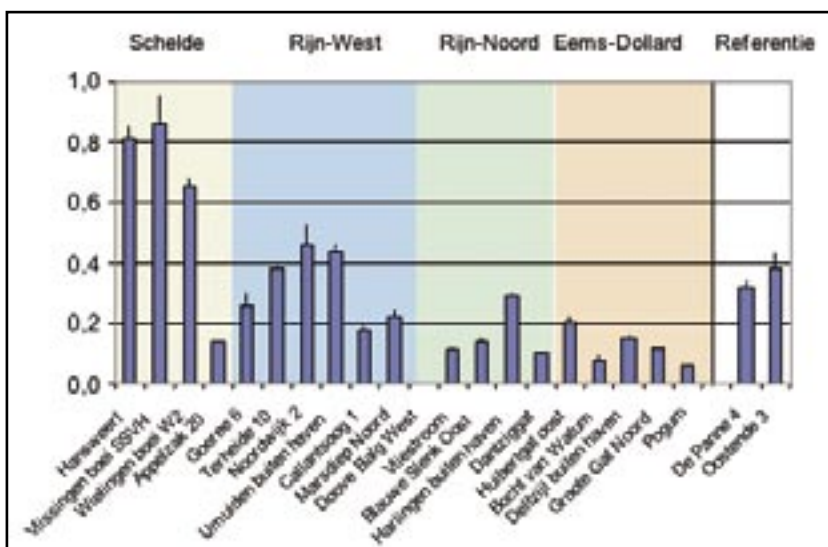
Figuur 3.10: Dioxine-achtige toxiciteit, gemeten met de DR- CALUX® in oppervlakesediment (fractie < 63µm), langs de Nederlandse kust, op de Noordzee en referentielocatie TS135 (TCDD-TEQ in pg·g⁻¹ ds; verticale balken: standaard-deviatie (bij n = 3). Si-TEQ: toxiciteit bepaald na voorberekking m.b.v. een Multilayer Silica-kolom. GPC-TEQ: toxiciteit bepaald na voorberekking m.b.v. gelp ermeatiechromatografie.



estrogene activiteit

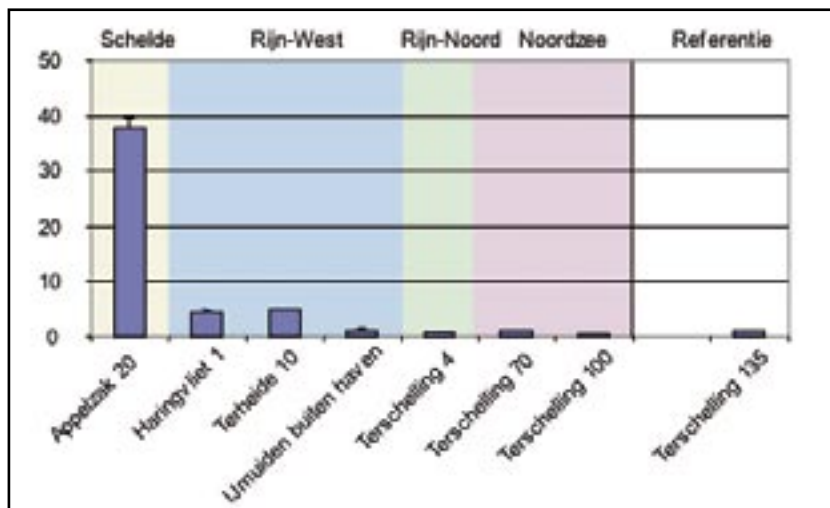
In Figuren 3.11 en 3.12 wordt de respons in de ER- CALUX® test voor respectievelijk zwevend stof- en sedimentmonsters weergegeven (concentraties in Estradiol-Equivalenten, EEQ). Gemeten EEQ's in zwevend stof waren overall lager dan 1 pMol EEQ·g⁻¹ ds. Hoogste gemeten waarde was 0,86 pMol EEQ·g⁻¹, op locatie 'Vlissingen boei SSVH'.

Figuur 3.11: Oestrogene activiteit, gemeten met de ER- CALUX® in zwevend stof langs de Nederlandse kust, onderverdeeld in de deelstroomgebieden van de Europese Kaderrichtlijn Water, en de referentielocaties (EEQ in pmol·g⁻¹ds; verticale balken: standaard-deviatie; n = 3).



Locatie 'Appelzak 20' vertoonde ten opzichte van de andere locaties een sterk verhoogde respons in (38 t.o.v. 2,0±1,9 pmol EEQ·g⁻¹). Dit is een opmerkelijk hoge waarde, waar momenteel nader onderzoek naar wordt gedaan (zie hoofdstuk 4)

Figuur 3.12: Oestrogene activiteit, gemeten met de ER- CALUX® in sediment langs de Nederlandse kust en op de Noordzee, onderverdeeld in de deelstroomgebieden van de KRW, en de referentielocatie (EEQ in pmol·g⁻¹ds; verticale balken: standaarddeviatie; n = 3).



4 Discussie

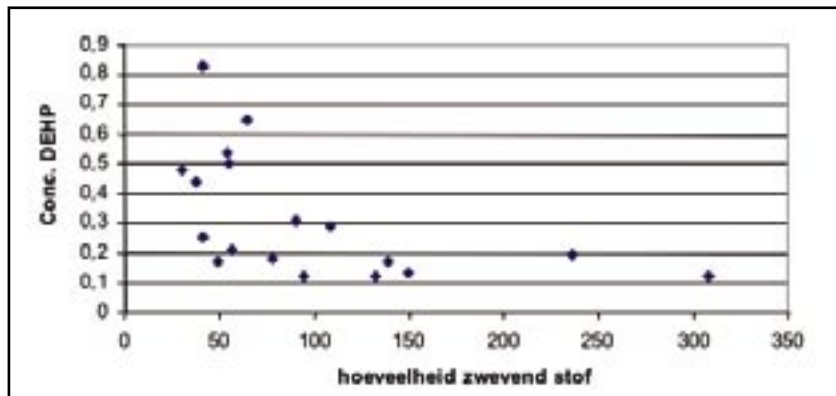
4.1 Ftalaten

De gevonden concentraties liggen vaak maar net boven het detectieniveau van de analyse (zie bijlage 4). Vergelijkingen tussen locaties zijn daarom relatief onnauwkeurig. Dichtbij de Hollandse kust ('Ter Heide 10', 'IJmuiden buiten de haven' en 'Callantsoog 1') lijkt de uitstroom van de grote rivieren hogere concentraties te veroorzaken.

Vergelijking methoden

Doordat ftalaten alom aanwezig zijn, is contaminatie van monsters een groot probleem bij bemonstering, voorbereiding en analyse van deze stoffen. Het risico is bij zwevend stof hoger dan bij sediment, omdat er normaal gesproken meer ftalaathoudend materiaal gebruikt wordt, zoals de centrifugeaanvoerslang (zie §2.2.2). Het risico op contaminatie lijkt groter als er lang gecentrifugeerd moet worden om de benodigde hoeveelheid zwevend stof te verzamelen (zie §2.2.2). Daarom is in figuur 4.1 de gemeten concentratie DEHP uitgezet tegen de hoeveelheid verzameld zwevend stof.

Figuur 4.1: Concentratie DEHP ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ ds}$) uitgezet tegen de hoeveelheid gecentrifugeerd zwevend stof ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$).



Duidelijk is dat ook bij kleine hoeveelheden verzameld zwevend stof lage concentraties aan DEHP worden gemeten. Worst case is het maximale contaminatieniveau is ongeveer $0,15 \text{ mg DEHP}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ ds}$. Concentraties langs de Hollandse kust en in de Waddenzee zijn hoger dan dit niveau. DEHP-concentratie in regulier verzameld zwevend stof van 'Ter Heide 10' is veel hoger dan in sediment en ftalaatarm zwevend stof. Mogelijke oorzaak is het lage zwevend-stofgehalte van het water. Daardoor moet er lang gecentrifugeerd worden en gaan er veel liters water door de slang. Bij een constante uitloogsnelheid en door heftig contact tussen water en het beetje zwevend stof is er een snelle transfer van 'slang-DEHP' in water naar zwevend stof.

Vergelijking met eerder onderzoek

Ftalaten zijn in 1999 in het project LOES gemeten. Bij de vergelijking met deze studie dient opgemerkt te worden dat de gebruikte methoden verschillen, waardoor alleen een grove vergelijking mogelijk is.

De concentraties DEHP in sedimenten van de open zee en de kustzone zijn in dezelfde orde van grootte als de sedimenten waarin in 1999 ftalaten zijn gemeten voor het LOES-project (Vethaak, e.a., 2002). Alleen bij de Haringvlietsluizen is in LOES een hogere concentratie gemeten van $1,8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ ds}$ (deze studie: range $0,15\text{-}0,51 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ ds}$).

In zwevend stof zijn in LOES veel hogere concentraties gemeten dan in deze survey, met maximale concentraties tot $19 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ ds}$ (de hoogst aangetroffen concentratie in dit onderzoek was $0,83 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ ds}$).

Het patroon van DEHP-concentraties is in heel het onderzoeksgebied hetzelfde. De hoogste concentraties zijn aangetroffen tussen 'Goeree 6' en 'Noordwijk 2'.

De Haringvlietsluizen zijn in beide onderzoeken de meest verontreinigde locatie.

Normtoetsing

Er zijn geen formele Nederlandse normen voor DEHP. Momenteel is er alleen een wetenschappelijke norm van $1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ sediment}$ (gestandaardiseerd op 10% organische stof) (van Wezel, 1999).

Voor de Kaderrichtlijn Water is een norm voorgesteld van $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ ds}$ voor zoet sediment. Deze norm kan voorlopig ook voor zout sediment gebruikt worden. Voor zout zwevend stof is de voorgestelde KRW-norm $20,4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ ds}$.

De concentraties in kustzonesediment tussen 'Appelzak 20' en 'Noordwijk 10' ($0,8\text{-}0,9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ standaardbodem) benaderen het wetenschappelijke Nederlandse MTR. Het Verwaarloosbaar Risico (VR), dat in het algemeen een factor 100 lager ligt, wordt maximaal met een factor 80-90 overschreden. Alle concentraties ftalaten blijven ruim onder de voorgestelde KRW-normen.

DEHP is een prioritaire stof voor de OSPAR, en de doelstelling is concentraties tot bijna 0 te reduceren. De concentratie in sediment op open zee is met $0,2 - 2,6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ ds}$, duidelijk hoger dan het maximale contaminatieniveau van $0,15 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ ds}$ voor zwevend stof.

4.2 Gebromeerde vlamvertragers

In de Westerschelde zijn de concentraties decabroomdiphenylether (BDE209) in zwevend stof significant hoger dan op andere locaties ($P = 0,0039$). Er zijn concentraties gemeten tot $19 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ OC}$. Bekend is dat hoge concentraties BDE209 voornamelijk worden aangetroffen in de buurt van locaties waar deze stof geproduceerd en/of gebruikt wordt. BDE209 wordt onder meer gebruikt door tapijtproducenten,

waarvan Antwerpen er enkele telt. De concentraties BDE209 in het deelstroomgebied Rijn-West zijn beduidend lager dan in de Westerschelde, maar hoger dan de concentraties in de noordelijke deelstroomgebieden Rijn-Noord en Eems-Dollard ($P = 0,03$). Hoogstwaarschijnlijk wordt deze stof vanuit het Schelde-estuarium langs de kust naar het noorden verspreid. Ook in zuidelijke richting is de invloed van de Schelde zichtbaar, in ieder geval tot bij Oostende. Dat komt overeen met de bekende stromingspatronen (De Ruijter e.a., 1988).

HBCD-concentraties volgen in zwevend stof hetzelfde patroon als BDE209: afnemend richting het noorden. In sediment blijven de concentraties van 'Appelzak 20' tot 'Ijmuiden buiten haven' gelijk. Bij 'Appelzak 20' en 'Wielingen boei SSVH' zijn ze wel zo'n tien keer hoger dan voor de Frans-Belgische grens. De concentraties gebromeerde vlamvertragers in het zwevend stof van de Nederlandse kusttrivier lijken dus maar zeer beperkt beïnvloed te worden door de Belgische Noordzee-kustrivier

Op de locatie 'Terschelling 4' (Rijn-Noord) zijn sterk verhoogde sedimentconcentraties BDE209 ($4000 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ OC) en HBCD ($900 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ OC), aangetroffen, hoger nog dan bij 'Appelzak 20' (net buiten de Schelde).

Een mogelijke oorzaak hiervan is rechtstreekse uitstroom, uit de haven van Harlingen of, waarschijnlijker, vanuit baggerspecielocaties in de Waddenzee waar slib uit de Harlingse haven gestort wordt. De verhouding in voorkomen van de koolstofisotopen ^{12}C en ^{13}C in de organische koolstof van het monstermateriaal ($\delta^{13}\text{C}$) is gebruikt als tracer voor de herkomst van deze organisch koolstof (marien OC of terrestrisch OC). Gezien het verloop van deze tracer tussen Harlingen en 'Terschelling 4' lijkt het daarom onwaarschijnlijk dat locatie 'Harlingen buiten de haven' een bron van deze stof is. Een andere mogelijke bron is de haven van Terschelling of daaruit afkomstige bagger in de Vliestroom (mondelinge mededeling Johan de Kok, RIKZ).

In het stroomgebied van de Eems is in zwevend stof geen regionale trend waarneembaar.

PBDE's overig

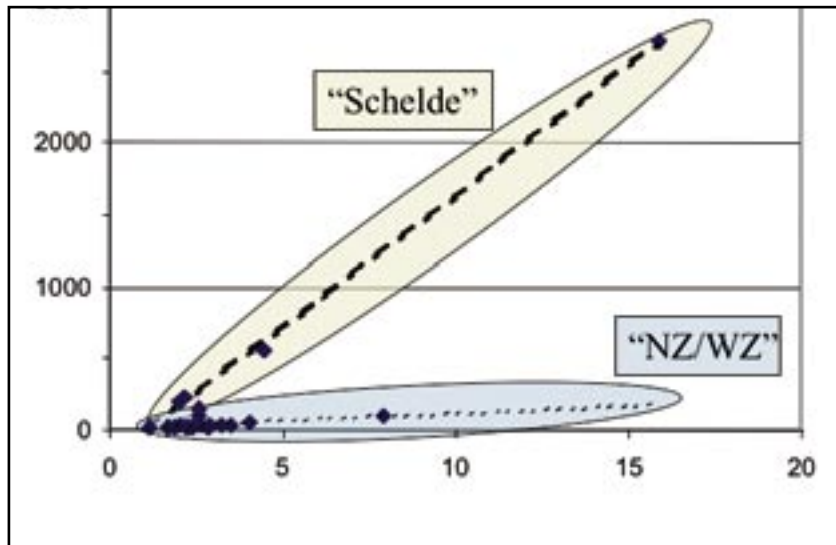
Naast BDE209 zijn ook de lager gebromeerde diphenylethers in de Westerschelde aangetroffen. Deze verspreiden zich op dezelfde manier als het BDE209. Voor tetra en pentaverbindingen is er echter nog een tweede bron: bij 'Ter Heide 10' en 'Noordwijk 2' zijn hogere concentraties BDE47 en BDE99 gemeten dan op de omringende locaties.

De concentraties van deze componenten zijn in open zee relatief hoog, en zijn in de Terschellingraai hoger dan in zwevend stof uit de kustzone. Deze componenten verdienen extra aandacht omdat er de meest toxische eigenschappen aan worden toegeschreven (met name

aan de tetra- en penta-BDE's). BDE209- en HBCD-concentraties lopen over de raai wel af.

Aangenomen dat PCB153 een conservatief mengende PBT-stof is, kan de ratio BDE209/PCB153 als tracer voor de bron van BDE209 worden gebruikt. Net als in 2001 neemt deze ratio sterk toe in de richting van de zoete Schelde, met een maximum van 125 in Vlissingen (zwevend stof). Dit wijst op de hogere Schelde als bron en levert op basis van de ratio BDE209/PCB153 een populatie 'NZ/WZ' en 'Schelde' (figuur 4.2).

Figuur 4.2: Concentraties BDE209 en PCB153, met locaties gelegen in het deelstroomgebied Schelde en de deelstroomgebieden Rijn-West (incl. Maas), Rijn-Noord (Waddenzee) en Eems (Eems-Dollard).

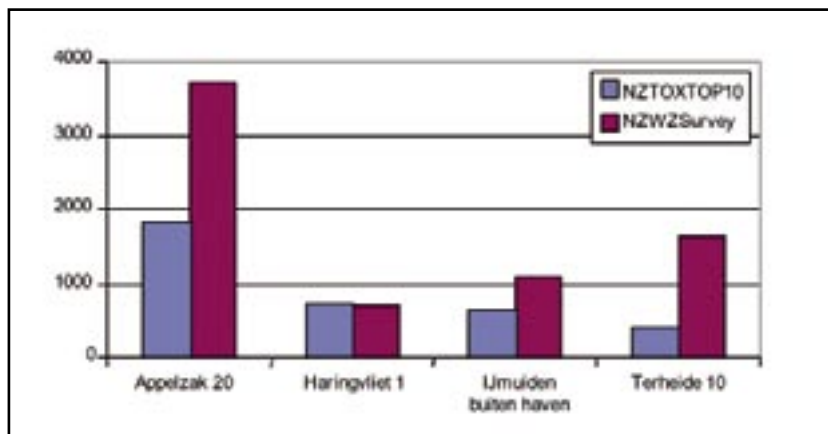


Ook de ratio HBCD/PCB153 loopt op in de richting van de zoete Schelde. HBCD, uitgezet tegen PCB153 (zoals in figuur 4.2), levert géén duidelijke watersystemscheiding op, hoewel de gemiddelde HBCD-concentratie in de Schelde wel hoger is dan het gemiddelde van de overige locaties ($P = 0.0008$). Op locaties buiten de Schelde gedraagt HBCD zich in tegenstelling tot BDE209 blijkbaar niet conservatief

Vergelijking met eerder onderzoek

In 2000 zijn in het project NoordzeeToxTop10 op verschillende locaties langs de Nederlandse kust, waaronder 'Appelzak 20', gebromeerde vlamvertragers gemeten in sediment (Klamer, 2002). Ten opzichte van dat onderzoek zijn de concentraties BDE209 nu gemiddeld twee keer zo hoog (figuur 4.3). BDE's 47 en 99 zijn aantoonbaar boven de detectiegrens. De sedimentconcentraties HBCD zijn in 2003 zelfs een factor 10 hoger.

Figuur 4.3: Concentratie polybroomdifenylether 209 (BDE209) in sediment in 2000 (NZTOXTOP10) en 2003 (NZWZsurvey) (in $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ OC).



Normtoetsing

In de KRW wordt alleen een norm voorgesteld voor pentaBDE ($8,6 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ds voor zwevend stof). Deze norm geldt eigenlijk voor de 'pentamix', bestaande uit 50-62% pentaBDE en 24-38% tetraBDE (ECB, 2001). Als alle in deze studie geanalyseerde tetra- en pentabroomverbindingen worden opgeteld (BDE 47, 49, 99 en 100), overschrijdt de locatie 'Hansweert Geul' de norm met een factor 2 (zie bijlage 4b), en wordt bij 'Ter Heide 10' en 'Noordwijk 2' de norm tot respectievelijk 1/3 en 1/4 genaderd.

4.3 Organotinverbindingen

4.3.1 Tributyltin (TBT)

Tributyltinconcentraties in zwevend stof van de 'havengebonden' locaties 'Ter Heide 10' (verbonden met havens via baggerslibstort op Loswal, zie bijlage 3), 'IJmuiden buiten haven' en 'Harlingen buiten haven' zijn significant hoger ($P < 0,003$) dan de TBT-concentraties op de overige locaties. Als ook de locatie 'Marsdiep-Noord' als havengebonden wordt beschouwd (er is mogelijk een relatie met de haven van Den Helder) is de havengebonden TBT-concentratie zelfs 'extreem significant' hoger ($P = 0,0007$). Langs de hele kuststrook staan TBT-concentraties onder invloed van de baggerstortlocaties (Stutterheim, 2002). Dit zou kunnen verklaren waarom alikruiken langs de kust tussen Hoek van Holland en Scheveningen ontbreken (Kaag e.a., 2004).

Verhoging van het basisniveau vanuit de kusttrivier naar de opeenvolgende deelstroomgebieden lijkt niet aan de orde. Ook het TBT-niveau in de Waddenzee wordt niet aantoonbaar verhoogd vanuit de Hollandse kustzone.

De concentratie aan TBT in zwevend stof is op alle locaties significant hoger ($P < 0,0001$) dan de concentraties van de overige organotinverbindingen.

Vergelijking eerdere metingen

In MWTL metingen in de periode 1998-2003 liggen TBT-concentraties in zwevend stof uit het Scheldestroomgebied tussen 30 en 210 $\mu\text{g TBT}^+\cdot\text{kg}^{-1}$ ds. Er is geen sprake van een temporele trend (van der Zande, 2004). In sediment zijn de concentraties TBT in het Scheldestroomgebied tussen de 16 en 133 $\mu\text{g TBT}^+\cdot\text{kg}^{-1}$ ds (van der Zande, 2004). Deze survey bevestigt dit beeld: gemeten concentraties in zwevend stof zijn 162 $\mu\text{g TBT}^+\cdot\text{kg}^{-1}$ ds ('Ter Heide 10') en 128 $\mu\text{g TBT}^+\cdot\text{kg}^{-1}$ ds ('IJmuiden buiten haven').

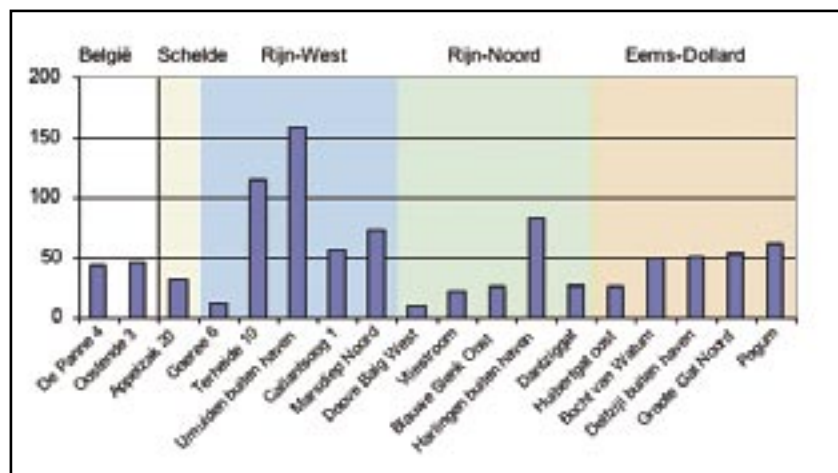
TBT-concentraties in sediment zijn in MWTL-verband gemeten in het Eems-Dollardgebied (10-30 $\mu\text{g TBT}^+\cdot\text{kg}^{-1}$ ds). Met uitzondering van Harlingen komen deze waarden overeen met de concentraties in zwevend stof uit deze survey (14-29 $\mu\text{g TBT}^+\cdot\text{kg}^{-1}$ ds). In de zeehavens van Rotterdam, Scheveningen, IJmuiden en Den Helder zijn in baggerspecie de hoogste TBT-concentraties van Nederland gemeten (0,5-7.600 $\mu\text{g Sn}\cdot\text{kg}^{-1}$ ds) (Schipper en Schout, 2004).

Normtoetsing

TBT is in deze studie gemeten om de uitgangssituatie (T0) te kunnen bepalen voor de evaluatie van de nieuwe baggerspecieregeling (CTT) en het effect dat deze heeft op de sedimentkwaliteit van het Nederlandse kustwater. De CTT-bovengrens voor storting van opgebaggerd haven- of vaargeulsediment in zee is 100-250 $\mu\text{g Sn}\cdot\text{kg}^{-1}$ ds (244-611 $\mu\text{g TBT}^+$).

Op alle locaties wordt het Nederlandse MTR van 0,7 $\mu\text{g TBT}^+\cdot\text{kg}^{-1}$ (10% organische stof = 5% OC) en het Verwaarloosbaar Risico van 0,007 $\mu\text{g TBT}^+\cdot\text{kg}^{-1}$ (10% organische stof) fors overschreden (zie figuur 4.4). Ook de niet-Nederlandse locaties 'De Panne 4' en 'Oostende 3' overschrijden het MTR.

Figuur 4.4: Overschrijving Maximaal Toelaatbaar Risico (MTR) voor TBT in zwevend stof langs de Nederlandse kust (ter vergelijking ook langs de Belgische kust).



Duidelijk is dat het MTR niet alleen overschreden wordt bij de bronnen van TBT, maar in de hele kustzone.

Verwacht wordt dat de concentraties in de kustzone zullen gaan dalen na het EU verbod op het gebruik van TBT en de implementatie van de CTT (medio 2004). Op de Noordzee zullen concentraties waarschijnlijk pas echt afnemen na een volledig TBT-verbod (zie bijlage 1), door afbraak van TBT en door afzetting van niet-verontreinigd zwevend stof.

4.3.2 Trifenylytin

Voor TFT mag dan een nationaal gebruiksverbod van kracht zijn, in de Westerwoldsche Aa blijkt er, in tegenstelling tot de Eems, nog steeds een bron(nen) van TFT te bestaan. In de Eems-Dollard is de TFT-concentratie hoger dan op andere locaties, en significant hoger ($P < 0,02$) dan in de Waddenzee. Ook de concentratie bij 'Ter Heide 10' duidt op nog bestaande bronnen van TFT. Het zou kunnen dat de stof nog gebruikt wordt. Een andere verklaring is nalevering uit het sediment.

Normtoetsing

Op alle locaties waar TFT in zwevend stof is aangetoond (15 van de 18) wordt de norm van $1 \mu\text{g TFT}\cdot\text{kg}^{-1}$ (10% organische stof) overschreden. De hoogste overschrijdingen zijn gemeten in het Eems-Dollardgebied (8-10 x MTR). Bij 'Ter Heide 10' is de overschrijdingsfactor 8. Getoetst aan de Nederlandse norm is de overschrijding aan de Belgische kust gelijk aan die in het Eems-Dollardgebied.

4.4 Geperfluoreerde verbindingen

PFOS- en PFOA-metingen tonen aan dat deze stoffen wijdverspreid zijn in de Nederlandse zoute wateren. Opvallend zijn de relatief hoge concentraties in sediment op de locatie 'Callantsoog 70'. Bij 'Ijmuiden buiten haven' en 'Noordwijk 2' zijn ook relatief hoge concentraties aangetroffen. Moody en Field (1999) leggen een duidelijke relatie tussen PFOS en brandblusmiddelen, die veel gebruikt worden op oefenlocaties van koolwaterstofbranden rond de bemonsterde locaties. PFOS is niet eerder in de Nederlandse zoute wateren onderzocht; ook zijn er nog geen normen voor.

4.5 Effectgerichte toetsing

4.5.1 In vivo bioassays

Met de *in vivo* bioassays *Corophium volutator*, *Nereis diversicolor* en Microtox® Solid Phase is geen acute toxiciteit gemeten in sediment langs de Nederlandse kust. De contaminatie in deze sedimenten is blijkbaar lager dan in baggerslib uit de zeehavens, waarin met deze bioassays wel duidelijke acute toxiciteit is aangetoond (Schipper en Schout, 2004).

4.5.2 In vitro bioassays

Genotoxiciteit

In de Mutatox[®] assay geeft slechts één locatie een (direct) genotoxische respons: 'Terschelling 4'. Dit komt overeen met waarnemingen uit een eerdere studie, waarbij mariene sedimenten evenmin een respons gaven (Klamer, 2002). Er is geen relatie met concentraties aan gemeten stoffen.

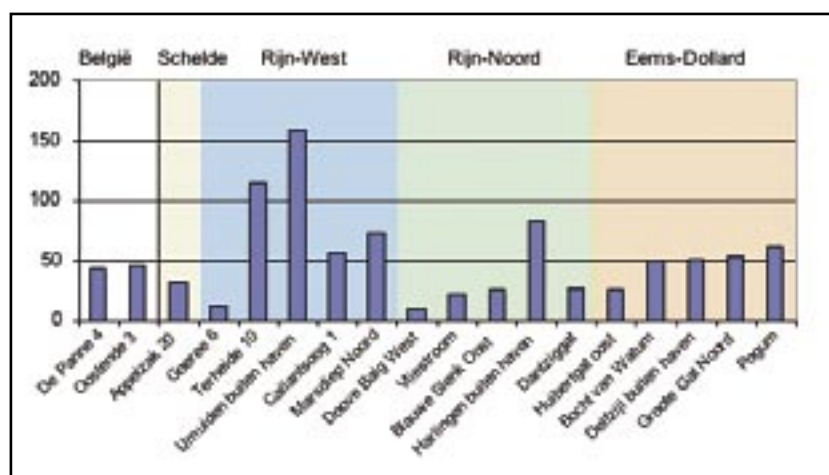
Dioxine-achtige toxiciteit

De dioxine-achtige toxiciteit wordt uitgedrukt in TCDD-toxiciteitsequivalenten (TEQ), zowel na de destructieve standaardzuiveringsmethode ('Si-TEQ'), als na de nieuwe, niet-destructieve methode ('GPC-TEQ').

Vergelijking GPC-TEQ en Si-TEQ

Als extracten met de GPC worden gezuiverd, laten ze in de DR-CALUX een beduidend hogere respons zien, met een gemiddelde 'GPC-TEQ' / 'Si-TEQ' ratio van 361 voor sediment en 143 voor zwevend stof (tabel 4.1).

Tabel 4.1: Gemiddelde respons in de DR-CALUX[®], met mediaan en 90-percentiel, van zwevend stof en sediment (fractie < 63µm) extracten, opgewerkt met de standaardzuiveringsmethode (Si) en met een nieuwe, niet-agressieve zuiveringsmethode (GPC) (conc. TCDD-TEQ pg·g⁻¹ ds).

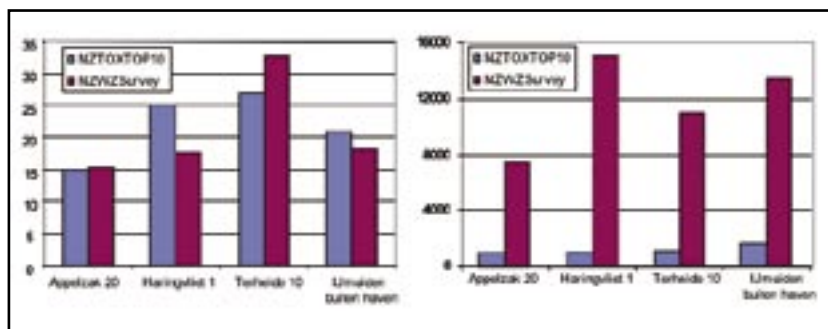


Zuiveringsmethode	Compartiment	Gemiddeld	Mediaan	90- Percentiel
Si-TEQ	Sediment	20	18	28
Si-TEQ	Zwevend stof	26	26	40
GPC-TEQ	Sediment	7219	5492	13881
GPC-TEQ	Zwevend stof	3729	2682	5559

Dit grote verschil is te verklaren door de selectiviteit van de twee methoden. Met de destructieve standaardmethode overleven alleen dioxines, dibenzofuranen en platte PCB's de zuivering, terwijl de GPC-zuivering een veel groter aantal stoffen doorlaat zoals PAK's (Klamer e.a., 2005). Aangetoond is dat ongeveer 430 stoffen een vermoedelijk dioxine-achtige werking hebben, waaronder PAK's en allerlei natuurlijke stoffen (Klamer e.a., 2005). Waarschijnlijk zorgt een aantal van deze stoffen voor de veel grotere respons in de GPC-TEQ.

De GPC-TEQ/Si-TEQ-ratio is hoger dan in eerdere studies, zoals de NoordzeeToxTop10, die voor sediment ratio's tussen 75-100 lieten zien (Klamer, 2002; Klamer e.a., 2004; Klamer e.a., 2005). Opvallend is dat de Si-TEQ op vergelijkbare locaties in deze survey nagenoeg onveranderd is ten opzichte van de NoordzeeToxTop10, maar dat de GPC-TEQ fors hoger uitvalt (figuur 4.5).

Figuur 4.5: Dioxineachtige toxiciteit, gemeten met de DR-CALUX in extracten van sediment afkomstig uit de Noordzeekustzone in 2000 (NZTOXTOP10) en 2003 (NZWZSurvey): opgewerkt met de standaard, agressieve, zuiveringsmethode (links) en een nieuwe, niet-agressieve zuiveringsmethode (rechts) (conc. in TCDD-TEQ $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$ ds)



Een verschil tussen de metingen in 2000 en 2003 is het verschil in de bemonsteringsperiode (resp. na- en voorjaar). Daarom bestaat er een vermoeden dat er een seizoensgebonden productie is van natuurlijke componenten die in DR-CALUX[®] actief zijn, maar dat dit fenomeen niet gerelateerd is aan de achtergrondactiviteit van dioxine-achtige stoffen.

Vergelijking deelstroomgebieden

Tests met de Si-TEQ-methode laten geen verschillen tussen de stroomgebieden zien ($P = 0,80$). Ook de GPC-TEQ-methode discrimineert niet ($P = 0,32$), maar verschillen zijn wel groter. Wanneer de resultaten op basis van organisch koolstof bekeken worden, springen enkele locaties er uit: 'Hansweert Geul', 'Appelzak 20', 'Ter Heide 10', 'IJmuiden buiten haven' en 'Delfzijl buiten haven' geven zeer hoge toxiciteit. Worden ze als groep afgezet tegen de overige locaties, dan is er een zeer significant verschil (factor 2,5; $P < 0,0001$). Onderzoek zou moeten uitwijzen wat de chemische oorzaak van de verhoogde toxiciteit op deze locaties is. Voor dergelijk onderzoek dienen monsters gebruikt worden die in de late winter zijn genomen.

GPC-TEQ in kustzonesedimenten levert een significant hogere respons dan op de open-zeelocaties van de Terschellingraai (factor 4; $P < 0,002$). Si-TEQ laat geen significante verschillen zien ($P = 0,65$). Tussen de verschillende locaties op de Terschellingraai zijn geen significante verschillen in toxiciteit waarneembaar.

Oestrogene activiteit

Op alle locaties is de oestrogene activiteit in zwevend stof laag (< 1 pmol EEQ g^{-1}). De activiteit in de Westerschelde en in Rijn-West is significant hoger dan in Rijn-Noord en Eems ($P = 0,0013$). De gemiddelde activiteit is het laagst in het stroomgebied Eems ($P < 0,0001$). Op basis van organisch-koolstof genormaliseerde waarden

is de oestrogene activiteit in het Schelde-estuarium 6,5 keer zo hoog als in de overige gebieden. De Schelde is dus duidelijk aanwijsbaar als bron van oestrogene activiteit voor de Hollandse kusttrivier en de Waddenzee.

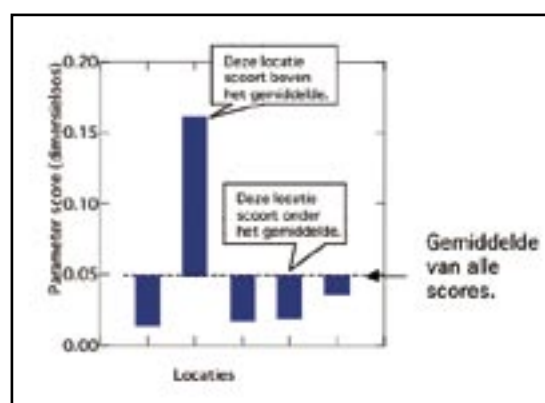
In 2000 werd slechts op één locatie een kwantificeerbare ER-CALUX® activiteit gemeten. De activiteit is in drie jaar tijd echter bijna vervijfvoudigd (locatie 'IJmuiden buiten haven', met een activiteit van respectievelijk 0,25 en 1,16 pMol EEQ·g⁻¹ in 2000 en 2003). Het lijkt erop dat de oestrogene activiteit ten opzichte van 2000 algeheel is toegenomen. Door het verschil in bemonsteringsperiode (respectievelijk na- en voorjaar), en het geringe aantal monsters in deze survey, zijn meer metingen nodig om dit te bevestigen.

De hoge respons van het sedimentextract op 'Appelzak 20' is opmerkelijk, en is achteraf bevestigd, zowel met analyse van hetzelfde extract, als met analyse van een opnieuw gezuiverd extract. Het kan echter zijn dat het materiaal in een eerder stadium gecontamineerd is, bijvoorbeeld tijdens de bemonstering. Zonder een herbemonstering en -analyse van deze locatie zal de oorzaak van de hoge oestrogene activiteit echter onduidelijk blijven.

4.6 Totaalbeeld van de deelstroomgebieden

Deze paragraaf beschrijft overall-trends voor enkele stoffen en bioassay-responsen gekoppeld aan deelstroomgebieden. Hiervoor wordt een zogenaamd 'verankerd staafdiagram' gebruikt, dat een totaalbeeld geeft van de Nederlandse mariene en estuariene wateren. Doordat alle waarden 'verankerd' worden aan een gemiddelde, geeft deze methode een duidelijk beeld van wat relatief 'hoog' of 'laag' is en springen extremen er visueel uit.

Figuur 4.6: Toelichting 'verankerd' staafdiagram.



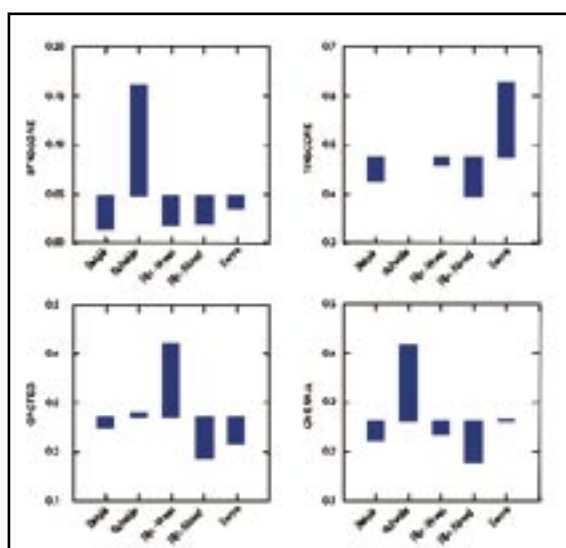
In dit diagram (figuur 4.6) staan de locaties op de X-as, en laat de Y-as de score van een bepaalde parameter zien. Dit kan de concentratie zijn, een rangorde, of iets anders. In deze paragraaf krijgt elke waarde een 'score', gebaseerd

op de verhouding van de gemeten concentratie ten opzichte van de hoogst gemeten concentratie voor die parameter. Een voorbeeld: de BDE209 concentratie op 'Ter Heide 10' is 0,05 µg·kg⁻¹ OC. De hoogste BDE209-concentratie van alle locaties is 0,25 µg·kg⁻¹ OC. De score van 'Ter Heide 10' is dan 0,05/0,25 = 0,20. Per stroomgebied

wordt de mediane waarde van de verschillende scores genomen. Het gemiddelde van deze mediane waarden wordt gebruikt als ankerpunt van de staafdiagrammen. Heeft een stroomgebied een mediane score die hoger is dan het gemiddelde, dan steekt de staaf boven het ankerpunt uit; is het gemiddelde lager, dan steekt de staaf er onderuit.

Hieronder worden de diagrammen weergegeven voor de gebromeerde vlamvertragers ('BFR'), organotinverbindingen ('TIN'), respons dioxine-achtige toxiciteit ('GPC-TEQ') en de score van alle parameters (figuur 4.7). De deelstroomgebiedsindeling is als volgt: 'België' (de referentielocaties 'De Panne 4' en 'Oostende 3'), Schelde, Rijn-West (incl. Maas), Rijn-Noord (Waddenzee) en Eems (Eems-Dollardestuarium).

Figuur 4.7: 'Score' per deelstroomgebied en de referentielocaties in België van drie parameters: concentratie gebromeerde vlamvertragers (BFR), concentratie organotinverbindingen (TIN) en respons dioxine-achtige toxiciteit (GPC-TEQ); en van het gemiddelde van alle parameters (OVERALL).

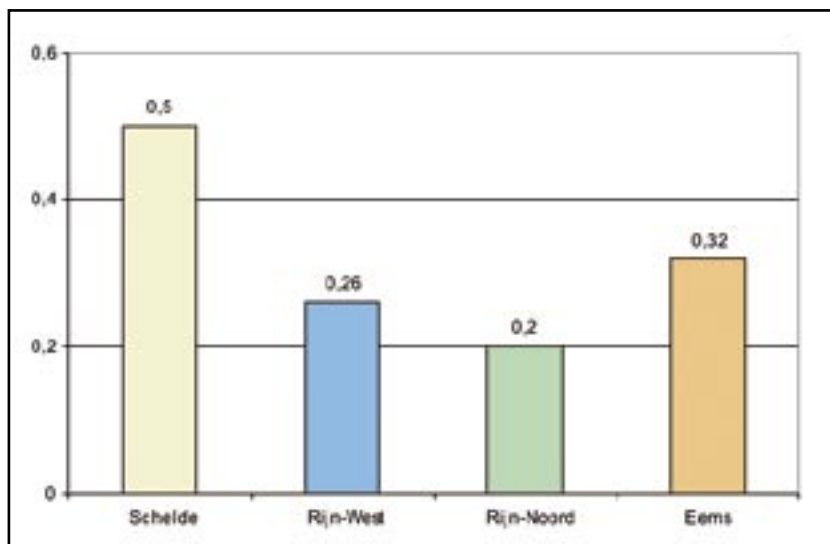


Deze survey laat zien dat de Waddenzee het minst gecontamineerde gebied is. De score van 'België' is licht (maar niet significant) en is slechts opgebouwd uit twee meetpunten, die geen van beide in de buurt van havens of industrie liggen.

De Schelde is gemiddeld genomen veruit het meest gecontamineerd, gevolgd door de Eems.

Figuur 4.8 laat een gewogen vervuilingsscore zien van elk deelstroomgebied. Deze gewogen score is als volgt berekend: voor elke locatie zijn alle parameterscores opgeteld en gedeeld door het aantal parameters. Als voorbeeld: de som van alle locatiescores op 'Appelzak 20', gedeeld door het aantal waarnemingen (parameters) is 0,23. Het gemiddelde van alle locatiescores in deelstroomgebied Schelde is 0,41, waarmee dit deelstroomgebied de hoogste gemiddelde contaminatie heeft.

Figuur 4.8: Gewogen vervuilingsscore van de contaminatie per deelstroomgebied.



De score voor de Schelde is significant verhoogd ten opzichte van Rijn-Noord ($P < 0,05$). De overige verschillen zijn niet significant, en zijn meestal terug te voeren op individuele scores aan de hoge én aan de lage kant (bijvoorbeeld: Rijn-West, lage scores bij 'Goeree 6' en 'Noordwijk 2'; Rijn-Noord, hoge scores bij 'Harlingen buiten haven').

5 Conclusies en aanbevelingen

Het hoofddoel van de survey was **een beeld te krijgen van:**

- **de concentraties van stoffen;**
- **de respons van een aantal effectgerichte metingen met bioassays;**

in sediment en zwevend stof monsters uit mariene en estuariene watersystemen.

Opgemerkt moet worden dat dit een verkennend onderzoek was en dat de resultaten slechts ten dele statistisch onderbouwd kunnen worden. Conclusies moeten daarom met enige voorzichtigheid gebruikt worden.

De subdoelen van de survey waren:

- Een verkenning naar de aanwezigheid van ftalaten, gebromeerde vlamvertragers, organotinverbindingen en geperfluoreerde verbindingen in de Noordzee, Waddenzee en Eems-Dollard, en deze in kaart te brengen volgens de begrenzingen van de deelstroomgebieden uit de Kaderrichtlijn Water (§5.2);
- Toetsing van stoffen aan nationale en Europese normen (§5.2).
- Een risico-evaluatie van potentiële (onbekende) probleemstoffen aan de hand van biologische effectmetingen met monsters uit mariene en estuariene watersystemen; waarbij in een later stadium stofidentificaties kunnen worden uitgevoerd (§5.3);
- Het vaststellen van de invloed van stoffen vanuit kusttrivieren (via de Noordzee) op het Waddengebied (§5.4);
- Het lokaliseren van mogelijke vervuiling gradiënten vanuit havens (Delfzijl, Harlingen, Rijnmond en Antwerpen) (§5.5);

5.1 Algemeen

Geconcludeerd kan worden dat met deze survey een goed beeld gekregen is van de aanwezigheid van ftalaten, gebromeerde vlamvertragers en organotinverbindingen in sediment en zwevend stof in de Nederlandse mariene en estuariene wateren. Verder is een eerste stap genomen om het voorkomen van geperfluoreerde verbindingen te beschrijven. De respons van de sediment- en zwevend stofmonsters in een aantal effectgerichte toetsen met bioassays tonen met name dioxine-achtige toxiciteit en oestrogene activiteit aan. De overige bioassays die toetsen op acute toxiciteit en genotoxiciteit vertonen, met uitzondering van één locatie, geen toxische respons.

5.2 Aanwezigheid stoffen

5.2.1 Ftalaten

Di(2-ethylhexyl)ftalaat (DEHP) is de enige van de zes gemeten ftalaten die in aantoonbare concentraties aanwezig is langs de Nederlandse kust en op de Noordzee. Hoe dichterbij de grote rivieren, hoe hoger de concentraties zijn. De gemiddelde waarden tussen de stroomgebieden verschillen niet significant van elkaar.

De gemeten DEHP-concentraties ligt onder de voorlopige norm van de Kaderrichtlijn Water (KRW). Een wetenschappelijke Nederlandse norm (MTR) wordt langs de Hollandse kust benaderd en het Verwaarloosbaar Risico wordt fors overschreden.

Er zijn sterke aanwijzingen dat de nieuwe ftalaatarme methode minder gevoelig is voor contaminatie tijdens het bemonsterings-, voorberekings- en analyseproces dan de reguliere methode.

Aanbevelingen

- Ontwikkelingen met betrekking tot de nationale en internationale (KRW) normstelling voor DEHP volgen.
- Resultaten van deze studie zo mogelijk inbrengen in OSPAR-kaders.
- DEHP (voorlopig) niet opnemen in het reguliere monitoringprogramma.
- Als metingen nodig zijn om te voldoen aan de KRW-verplichtingen de ftalaatarme bemonsteringsmethodiek toepassen.

5.2.2 Gebromeerde vlamvertragers

De concentraties van gebromeerde vlamvertragers (BDE209 en HBCD) zijn verreweg de hoogste van alle gemeten gebromeerde vlamvertragers (n = 18) en zijn drie tot tien keer hoger dan in 2000. De hoogste concentraties worden ten opzichte van 2000 opnieuw waargenomen in de Westerschelde (vooral richting Antwerpen). Hier wordt de voorlopige KRW-norm overschreden. Er is vanuit de Westerschelde een duidelijk gradiënt, die afneemt in de richting van de noordelijke deelstroomgebieden. De concentraties van de toxische tetra- en penta-BDE's (BDE99, 100) zijn het hoogst bij de Haringvlietsluizen en de Waterweg en zijn verder verspreid over de hele Noordzee. Ondanks de lagere concentraties zouden deze toxische BDE's een bedreiging kunnen vormen voor organismen.

Aanbevelingen

- BDE209 en HBCD, die verhoogde concentraties laten zien en de voorlopige KRW-norm benaderen, blijvend volgen in onderzoeksprogramma's.
- Nader onderzoek verrichten naar de concentraties van de toxische tetraBDE en (in mindere mate) pentaBDE, die op open zee van dezelfde orde van grootte zijn als langs de kust. Hierbij dient het voorkomen van deze verbindingen op de Noordzee beter

-
- in beeld te worden gebracht, in combinatie met een studie naar ecotoxicologische gevolgen van de aangetroffen concentraties.
- Nader onderzoek doen naar de oorzaak van de hoge concentraties bij Terschelling 4.

5.2.3 Organotinverbindingen

De nationale norm (MTR) voor TBT wordt op alle locaties overschreden, op de minst gecontamineerde locaties tot een factor 10, bij havens wel tot 150 maal de norm. De survey bevestigt dat havens en baggerstortlocaties de voornaamste bronnen van TBT zijn.

TFT (trifenylytin) wordt ondanks het verbod in Nederland op gebruik van deze stof nog steeds aangetroffen, met name in het Eems-Dollardgebied. De nationale norm wordt op 15 van de 18 locaties overschreden, met de hoogste overschrijdingen in het Eems-Dollardgebied.

Aanbevelingen

- Beleidsontwikkelingen volgen in EU/IMO verband.
- Gevolgen van de CTT-baggertoets en EU/IMO regelgeving monitoren, bijvoorbeeld met driejaarlijkse metingen (trendmonitoring).
- Duurzame toekomstvisie baggerspecie mede baseren op resultaten trendmonitoring.

5.2.4 Geperfluoreerde verbindingen

De metingen tonen aan dat PFOS en PFOA wijdverspreid zijn in de Nederlandse kustwateren. De locatie nabij de haven van IJmuiden vertoont veruit de hoogste concentraties. Verdere conclusies zijn moeilijk te trekken, omdat het hele traject van bemonstering, voorbereiding en analyse nog gevalideerd moet worden. De methode lijkt echter geschikt te zijn voor gebruik in de toekomst. Normtoetsing is niet mogelijk omdat er geen normen zijn voor deze stoffen.

Aanbevelingen

- Onderzoek verrichten naar mogelijke (punt)bronnen van PFOS, speciaal bij IJmuiden.
- Metingen in water uitvoeren zodra de analytische methoden daarvoor verbeterd zijn.
- (Internationaal) onderzoek volgen en zo mogelijk faciliteren, bijvoorbeeld door hulp bij bemonsteringen.

5.3 Biologische effectmetingen

5.3.1 In vivo bioassays

Met de *in vivo* bioassays *Corophium volutator*, *Nereis diversicolor* en Microtox® Solid Phase is geen acute toxiciteit gemeten in sedimenten langs de Nederlandse kust. De contaminatie in deze sedimenten is duidelijk lager dan in baggerslib uit de zeehavens, waarin met deze bioassays wel duidelijke acute toxiciteit is aangetoond.

Aanbevelingen.

- Ontwikkelen van chronische bioassays of ecoassays.

5.3.2 In vitro bioassays

Genotoxiciteit

In de Mutatox[®] assay geeft slechts één locatie een (direct) genotoxische respons: 'Terschelling 4'. Deze waarneming komt overeen met die uit een eerdere studie, waarbij mariene sedimenten evenmin een respons gaven. Er is geen relatie met concentraties aan gemeten stoffen.

Dioxine-achtige toxiciteit

De eerder aangetoonde hoge respons in GPC ten opzichte van SITEQ is bevestigd en versterkt. Ten opzichte van 2000 is de gemiddelde respons toegenomen. Er zijn geen aanzienlijke verschillen te zien tussen de deelstroomgebieden, maar enkele locaties vertonen zeer hoge toxiciteit ('Hansweert', 'Appelzak 20', 'Ter Heide 10', 'IJmuiden buiten haven' en 'Delfzijl buiten haven').

Aanbevelingen:

- Nader onderzoek verrichten naar de chemische oorzaak van hoge activiteit op bepaalde locaties, rekening houdend met de conclusie uit ander onderzoek dat een hoge GPC-respons veroorzaakt kan worden door PAK's. Voor het onderzoek kan de TIE-methode worden gebruikt (Toxicity, Identification and Evaluation).

Oestrogene activiteit

De Schelde is een duidelijk aanwijsbare bron van oestrogene activiteit voor de Hollandse kust en de Waddenzee. Ten opzichte van 2000 lijkt de oestrogene activiteit in 2003 over de hele linie te zijn toegenomen.

Aanbevelingen

De waargenomen stijging van de ER-CALUX[®] bevestigen dan wel verklaren uit de bemonsteringstechniek (voor- en najaar), bij voorkeur op de locatie 'Appelzak 20'.

5.4 Invloed kusttrivieren op Waddenzee

De survey geeft sterke aanwijzingen dat gebromeerde vlamvertragers vanuit de Westerschelde met de kusttrivier langs de Hollandse kust de Waddenzee bereiken. Verder is de Westerschelde voor de Hollandse kust en Waddenzee een duidelijk aanwijsbare bron van stoffen met oestrogene werking. Beïnvloeding van de Waddenzee door de kusttrivier of de Noordzee met betrekking tot tributyltin is in het onderzoek niet aantoonbaar.

5.5 Vervuiling gradiënten vanuit havens

Het vermoeden dat de sterk verhoogde sedimentconcentraties BDE209 en HBCD nabij Terschelling in de Noordzee veroorzaakt

wordt door indirecte (via baggerstort) of rechtstreekse uitstroom vanuit de haven van Harlingen kan niet aangetoond worden. Wel toont de survey duidelijk aan dat havens, zoals Harlingen en IJmuiden, en baggerstortlocaties, zoals Loswal, de omliggende gebieden beïnvloeden waar het gaat om verhoogde concentraties tributyltin in zwevend stof.

Kwaliteitsborging

De survey is uitgevoerd door een multidisciplinair team, ondersteund met experts op het gebied van:

- Monitoring: de meetdiensten van de Rijkswaterstaat directies Noord-Nederland en Noordzee, en de laboratoria van het RIKZ.
- Chemische analyses en uitvoering van bioassays: de laboratoria van het RIKZ, het Instituut voor Milieuvraagstukken, de Universiteit van Amsterdam en het Nederlands Instituut voor Visserij Onderzoek.
- Milieuchemie: drs. T. van der Zande en prof. dr. R. Laane (RIKZ).
- Ecotoxicologie: dr. D. Vethaak (RIKZ).
- Waterkwaliteit: ir. K. van de Ven (RIKZ).

Na publicatie van dit rapport zal er een evaluatie plaatsvinden met de uitvoerenden en de opdrachtgevers. De resultaten van de survey zullen beschikbaar blijven voor de opdrachtgevers, o.a. met behulp van de meegeleverde CD-rom. Deze bevat alle relevante informatie verzameld tijdens de survey zoals deelrapportages en databestanden.

Referenties

Anoniem (2003). *Jaarboek Waddenzee 2002*. pag. 32. ISBN 90 369 3544x.

Bellert, E.G., C.L.M. van de Ven (2003a). *Monitoring van trifenylytin en tributyltin in het Waddenzegebied*. Werkdocument RIKZ/AB/2003.611x.

Bellert, E.G., C.L.M. van de Ven (2003b). *Verkennd onderzoek naar Irgarol in de westelijke Waddenzee*. Werkdocument RIKZ/AB/2003.615x.

Bellert, E.G., C.L.M. van de Ven (2003c). *Verkennd onderzoek naar diuron in de westelijke Waddenzee*. Werkdocument RIKZ/AB/2003.612x.

Berbee, R.P.M., A.M.C.M. Pijnenburg (2004). *State of the Art vergeten stoffen*. Werkdocument RIZA 2003.196x; RIKZ/OS/2003.167x.

Brooke, D., A. Footitt, T.A. Nwaogu (2004). *Environmental risk evaluation report: perfluorooctanesulphonate (PFOS)*. Environmental agency, UK.

Boon, M.E. (2004). *Emissiebeheersplan Waddenzegebied 2004-2008*. Conceptrapport Rijkswaterstaat directie Noord-Nederland, augustus 2004.

European Commission (2003). *Technical guidance document on risk assessment*. European Chemicals Bureau.

ECB (European Chemical Bureau) (2001). *Risk Assessment bis(2-ethylhexyl)phthalate*. Consolidated final report 2001 R042_0109_env.

ECB (European Chemical Bureau) (2001). *Risk assessment report diphenylether pentabromoderivate*. European Chemicals Bureau. ISBN 92-894-0479-5.

ECB (European Chemical Bureau) (2001). *Risk assessment report diphenylether pentabromoderivate European chemical bureau*. ISBN 92-894-0479-5.

EU (2000). *Vaststelling van een kader voor communautaire maatregelen betreffende het waterbeleid*. Richtlijn 2000/60/EG van het Europees Parlement en de Raad van 23 oktober 2000.

EU (2001). *Vaststelling van de lijst van prioritare stoffen op het gebied van het waterbeleid en tot wijziging van Richtlijn 2000/60/EG.* Beschikking Nr. 2455/2001/EG van het Europees Parlement en de Raad van 20 november 2001.

EU (2003). *Verordening Nr. 782/2003 van het Europese Parlement en de Raad van 14 april 2003 houdende een verbod op organische tinverbindingen op schepen.* Publicatieblad van de Europese Unie, L 115/1. Brussel.

Evers, E.H.G., J.H. van Meerendonk, R. Ritsema, J. Pijnenburg, J.M. Lourens (1995). *Butyltinverbindingen, Watersysteemverkenningen.* Rapport RIKZ/95.007.

Groshart, C.P., W.B.A. Wassenberg, R.W.P.M. Laane (2000). *Chemical study on brominated flame-retardants.* Rapport RIKZ/2000.017.

Harris, C.A. (1997). *The estrogenic activity of phthalate esters in vitro,* Environmental Health Perspectives, vol. 105, pp. 802-811, 1997.

Hegeman, W.J.M., R.W.P.M. Laane (2004). *Concentraties en Normtoetsing van stoffen in het oppervlakte sediment van het nederlandse Continentale Plat (1981-2003)* RIKZ werkdocument 2004.138

Hekster F.M., P. de Voogt, A.M.C.M. Pijnenburg, R.W.P.M. Laane (2002). *Perfluoroalkylated substances, aquatic environmental assessment.* RIKZ/2002.043.

IKW (2002). *Handboek Europese Kaderrichtlijn Water.* Versie 8. IKW 567.

Kaag, N.H.B.M., R.G. Jak, J. Jol, C.A. Schipper (2004). *Veldstudie naar TBT verontreiniging in de Noordzee en risico's voor het mariene milieu.* Rapport RIKZ/2004.039.

Klamer, H. (2001). *Potentiële probleemstoffen in oppervlakesedimenten van de Noordzee: Gebromeerde vlamvertragers, ftalaten en Irgarol 1051.* Werkdocument RIKZ/OS/2001.609x.

Klamer, H. (2002). *Potentiële probleemstoffen in de Noordzee: Eindrapportage NZTOXTOP10.* Werkdocument RIKZ/OS/2002.607x.

Klamer, H.J.C., P.E.G. Leonards, M.H. Lamoree, and J.F. Bakker (2002). *Chemical and toxicological risk assessment of north sea surface sediments. Brominated flame retardants and dioxin-type toxicity.* *Organohalog. Comp.* **59**, 111-114.

Klamer, J.C., J. Jorritsma, L. van Vliet, F. Smedes, J.F. Bakker (2004). *Dioxine-achtige toxiciteit in baggerslib van het Zeehavenkanaal, Delfzijl*. Rapport RIKZ/2004.013.

Klamer, H.J.C., P.E.G. Leonards, M.H. Lamoree, L.A. Villerius, J.E. Åkerman, J.F. Bakker (2005). *A Chemical and Toxicological Profile of Dutch North Sea Surface Sediments*. Chemosphere, geaccepteerd.

Laane, R.W.P.M., H.L.A. Sonneveldt, A.J. van der Weijden, J.P.G. Loch, G. Groeneveld (1999). *Trends in Spatial and Temporal Distribution of Metals (Cd, Cu, Zn and Pb) and Organic Compounds (PCBs and PAHs) in Dutch Coastal Zone Sediments from 1981-1996; a modal case study for Cd and PCBs*. Jour. Sea Res., **41**: 1-17.

Laane, R.W.P.M., J. Pijnenburg, E. IJland, G. Groeneveld, A. de Vries (2001). *Selectie probleemstoffen voor de Noordzee*. Stand van zaken & analyse. RIKZ 2000.034.

Lamoree, M.H., B. van der Horst (2003). *Analyse van ftalaten in de zoute wateren: Lakmoes – Aanvullende monitoring 2003*. Rapport Instituut voor Milieuvraagstukken (IVM) L-03/06.

Lepper, P. (2002). *Towards the Derivation of Quality Standards for Priority Substances in the context of the Water Framework Directive - Identification of quality standards for priority substances in the field of water policy*. Fraunhofer-Institute Molecular Biology and Applied Ecology.

Leslie, H.A., P.E.G. Leonards, G. Booij, S. Brandsma, I. van der Veen (2003a). *Gebromeerde vlamvertrager gehalten en DR- CALUX® respons in sediment en zwevend stof van de Noordzeekustzone*. Rapport Nederlands Instituut voor Visserijonderzoek (RIVO) C066/03.

Leslie, H.A., P.E.G. Leonards, G. Booij, S. Brandsma, I. van der Veen (2003b). *Gebromeerde vlamvertrager gehalten en DR- CALUX® respons in sediment en zwevend stof van de Noordzeekustzone*. Rapport Nederlands Instituut voor Visserijonderzoek (RIVO) C067/03.

Maas, J.L., E.J. van de Plassche, A. Straetmans, A.D. Vethaak, A.C. Belfroid (2003). *Normstelling voor bioassays: Uitwerking voor oppervlaktewater en waterbodem*. Rapport RIKZ/2003.007; Rapport RIZA/2003.005.

Moody, C.A., J.A. Field (1999). *Determination of Perfluorocarboxylates in Groundwater Impacted by Fire-Fighting Activity*. Environ. Sci. Technol., **33** (16): 2800-2806.

OSPAR (2001). *Certain brominated flame retardants, polybrominated diphenylethers, polybrominated biphenyls, hexabromocyclododecane*. OSPAR Ccommission 2001 (update 2004).

OSPAR Commission (2002). *OSPAR List of Chemicals for Priority Action (Up-date 2002).* OSPAR 02/21/1-E, Annex 5.

OSPAR (2003). *Status of draft OSPAR background document on pPhthalates.* HSC 03/4/17-E.

OSPAR (2004a). *Status of draft OSPAR background document on tetrabromobisphenol-A.* HSC 04/4/4/-E.

OSPAR (2004b). *Tetrabromobisphenol-A.* OSPAR Commission.

QSR Waddenzee (1999). *Waddenzee Quality Status Rapport.* Rapport RIKZ 2000.008; Nederlandse vertaling van Wadden Sea Quality Status Report, Wadden Sea Ecosystemecosystem, no. 9 (1999), De Jong, F., J.F. Bakker, C. van Berkel, K. Dahl, N. Dankers, Chr. Gätje, H. Marencic, P. Potel (eds.).

Reuther, C., M. Bommelé (2002). *Emissiebeheersplan 2002-2006.* Rijkwaterstaat, Directie Noordzee.

RWS, Ministerie van Verkeer en Waterstaat, Directoraat-Generaal Rijkswaterstaat (1998). *Vierde Nota waterhuishouding: Regeringsbeslissing.* Den Haag.

RWS, Ministerie van Verkeer en Waterstaat, Directoraat-Generaal Rijkswaterstaat (1999). *Emissiekader NW4: De uitvoeringsstrategie van Rijkswaterstaat voor het emissiebeleid van de Vierde Nota Waterhuishouding – Deel A.* Den Haag.

Rijkswaterstaat (RWS) (2001). *Monterneming van zwevende stof in oppervlaktewater met behulp van een doorstroomcentrifuge.* Rijkswaterstaat Voorschrift nr. 913.00.W005, versie 1.1.

RIKZ (2000). *Sedimentbemonstering ten behoeve van de analyse van microverontreinigingen in sediment.* RIKZ Standaardvoorschrift HL034H, versie 1.0.

RIKZ (2002). *Sediment – Zeven ten behoeve van de analyse van anorganische en organische microverontreinigingen.* RIKZ Standaard Voorschrift A069, versie 3.0.

RIKZ (2003). *Het vriesdrogen en homogeniseren van sediment en organismen t.b.v. de analyse van anorganische en organische microverontreinigingen.* RIKZ Standaard Voorschrift A034, versie 3.0.

RIKZ (2004a). *Sediment – Bepaling van de gehalten aan butyl en fenyntin verbindingen m.b.v. gaschromatografie met atomaire emissie detector.* RIKZ Standaard Voorschrift A645, versie 2.5.

RIKZ (2004b). *Sediment toxiciteitstest met Microtox® Solid Phase.* RIKZ Standaardvoorschrift SPECIE-02, versie 4.

RIKZ (2004c). *Sediment toxiciteitstest met Nereis diversicolor.* RIKZ Standaardvoorschrift SPECIE-09, versie 2.

RIKZ (2004d). *Sediment toxiciteitstest met Corophium voluntator.* RIKZ Standaardvoorschrift SPECIE-01, versie 4.

RPA, Risk and Policy Analysts limited (2004). *Perfluorooctane sulphonate. Risk reduction strategy and analysis of advantages and drawbacks.*

Ruijter, W.P.M. de, L. Postma en J.M. de Kok (1988). *Transport atlas of the southern North Sea.* Rijkswaterstaat (Dienst Getijde Wateren) en Waterloopkundig Laboratorium.

Schipper, C.A., P. Schout (2004). *De weg naar implementatie van de Chemie-Toxiciteit-Toets.* Rapport RIKZ/2003.036.

Schrap, S.M., A.M.C.M. Pijnenburg (2004). *Geperfluoreerde verbindingen in Nederlands oppervlaktewater.* RIKZ rapport 2004.037/RIZA rapport 2004.035

Stutterheim, S. (2002). *Van Noord tot Noord-west.* Rapport RIKZ/2002.047.

Swertz, O.C., J.L. Maas-Diepeveen, J.W.F.M. van Grunsven (1999). *Visie-vorming beoordeling van watersystemen op bio-effecten.* Rapport RIKZ/1999.042; Rapport RIZA/1999.068.

Voogt, P. de (2003). *Project analyse geperfluorideerde verbindingen.* Universiteit van Amsterdam.

Vethaak, A.D., G.B.J. Rijs, S.M. Schrap, H. Ruiter, A. Gerritsen, J. Lahr (2002). *Estrogens and xeno-estrogens in the aquatic environment of the Netherlands: Occurrence, Potency and Biological Effects.* Rapport RIZA/RIKZ 2002.001.

Wezel, A.P. van, R. Posthumus, P. van Vlaardingen, T. Crommentuijn, E.J. van de Plassche (1999). *Maximaal toelaatbare risiconiveaus en verwaarloosbare risiconiveaus voor ftalaten.* Rapport RIVM 601501007.

Wolf H. de , Coen de W., Backeljau T., Blust R. (2004). *A baseline survey of intersex in Littorina littorea along the Scheldt estuary, The Netherlands.* Marine Pollution Bulletin **48**, pp. 587-603.

Zande, A.E. van der (2004/2005). *Analyse van monitoring van TBT.* Werkdocument RIKZ, in prep.

Zande, A.E. van der (2004/2005). *Monsternamen en analyses van ftalaten in sediment en zwevend stof.* Werkdocument RIKZ, in prep.

Åkerman, J.E., D.J.F. Brouwer, A. van Mullem, A.G.M. Kroon (2001). *Toepasbaarheid van genotoxiciteitstesten van sedimenten: Onderlinge vergelijking Mutatox en Umu-C test. Rapport 1637.2001.* AquaSense, Amsterdam.

Åkerman, J. (2001). *Acute- en genotoxiciteit van oppervlaktesedimenten uit de Noordzee.* Werkdocument RIKZ/OS/2001.610X.

Åkerman, J., T. Smit. (2003). *Effectgerichte toetsing in de waterfase van de Waddenzee en Eems-Dollard.* Werkdocument RIKZ/AB/2003.607x.

Afkortingenlijst

ASE	Accelerated Solvent Extraction
BBP	benzylbutylftalaat
CTT	Chemie Toxiciteit Toets
DBP	dibutylftalaat
DEHP	di(2-ethylhexyl)ftalaat
DEP	diethylftalaat
DIDP	di-isodecylftalaat
DINP	di-isononylftalaat
DMP	dimethylftalaat
DOP	dioctylftalaat
ds	droge stof
EEQ	estradiol equivalenten
GPC	Gelpermeatie Chromatografie
GPC-TEQ	Respons DR-CALUX® na opwerking monster met ASE-extractie en GPC opzuivering
HBCD	hexabroomcyclododecaan
HCB	Hexachloorbenzeen
PAK	Polyaromatische koolwaterstoffen
IMO	Internationale maritieme organisatie
IVM	Instituut voor Milieuvraagstukken
KRW	Kaderrichtlijn water
LOEC	Lowest Observed Effect Concentration
LOES	Landelijk onderzoek estrogene stoffen
MTR	Maximaal Toelaatbaar Risico
MWTL	Monitoringsprogramma Rijkswaterstaat
NW4	Vierde Nota Waterhuishouding
NZ	Noordzee
OC	organisch koolstof
OSPAR	Oslo-Parijse Conventies
PBT	Persistent, Bioaccumulerend en Toxisch
(P)BDE	(poly)broomdifenylethers
PCB	polychloordifenyln
PFOA	perfluorooctaan zuur
PFOS	perfluorooctylsulfon zuur
RIVO	Nederlands Instituut voor Visserijonderzoek
RWS/DNZ	Rijkswaterstaat, Directie Noordzee
RWS/DNN	Rijkswaterstaat, Directie Noord-Nederland
Si-TEQ	Respons DR-CALUX® na opwerking monster met Soxhlett-extractie en Multilayer Silicakolom opzuivering
TBBP-a	tetrabroombisfenol-A
TBT	tributyltin
TBT/TFT+	TBT/TFT-ionen
TCDD	2,3,7,8,-tetrachloordibenzo-p-dioxine
TEQ	toxiciteit equivalenten
TFT	trifenyln

UvA Universiteit van Amsterdam
WZ Waddenzee

Bijlagen

Bijlage 1: Achtergronden van;

- 1.1 de gemeten stoffen;
- 1.2 en biologische effectmetingen.

Bijlage 2: Projectbeschrijvingen

- 2.1 Lakmoes;
- 2.2 Toestand van de Zee;
- 2.3 Methoden Stoffenidentificatie;
- 2.4 WB*Specie & Veldeffecten.

Bijlage 3: Kaarten deelstroomgebieden

- 3.1 Schelde;
- 3.2 Rijn-West (incl. Maas);
- 3.3 Rijn-Noord (Waddenzee);
- 3.4 Eems (Eems-Dollardgebied).

Bijlage 4: Resultaten stofanalyses en bioassays

- 4.1 Ftalaten;
- 4.2 Gebromeerde vlamvertragers;
- 4.3 Organotinverbindingen;
- 4.4 DR-CALUX®;
- 4.5 ER-CALUX®.

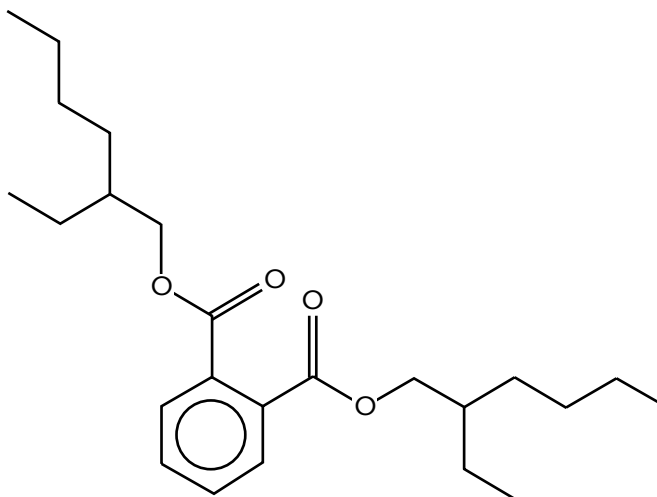
Bijlage 1: Achtergronden van de gemeten stoffen (1.1) en biologische effectmetingen (1.2)

1.1 Achtergronden van de gemeten stoffen: wat zijn het voor stoffen en waarom is er aandacht voor?

1.1.1 Ftalaten

Wat zijn ftalaten?

Ftalaten zijn een groep verbindingen met een benzeenring met op de orthoplaatsen twee carbonzuurgroepen die als esters twee al dan niet vertakte ketens van C-atomen hebben. In figuur 1 is de meest gebruikte ftalaatverbinding di(2-ethylhexyl)ftalaat (DEHP) opgenomen.



Figuur 1. DEHP

Waarvoor worden ze gebruikt, hoeveel wordt er geproduceerd, en hoe groot is de emissie?

Ftalaten worden in veel buigzame plastics gebruikt voor industriële polymeerproducten en consumentenproducten. Voorbeelden hiervan zijn bouwmaterialen, speelgoed, kleding (schoenen en regenkleding) en auto-onderdelen (bijvoorbeeld kunststof zittingen). Ze worden ook als niet-polymeer gebruikt in verven en lakken, lijmen en inkten (ECB, 2001). De meest gebruikte verbinding, het DEHP, wordt vooral gebruikt als weekmaker in flexibel PVC.

In Nederland wordt 300.000 ton DEHP per jaar geproduceerd, in Europa 640.000-990.000 ton/jaar (Harris, 1997). DEHP komt zowel bij de productie en formulering als bij het gebruik van producten en in de afvalfase vrij (ECB, 2001). Uit onderzoek blijkt dat het grootste deel van de emissie van polymeren met DEHP plaatsvindt tijdens het

gebruik (ongeveer 32%) en de afvalfase (ongeveer 63%) (ECB, 2001). Deze emissie is wijdverspreid, met lokale puntbronnen bij industriële lozingen.

Sommige emissiebronnen hebben een lange levensduur (begraven kabels, in het milieu achtergelaten afval en bouw materiaal), zodat de emissie in de toekomst zou kunnen toenemen. Omdat echter de consumptie van DEHP al lang – dertig jaar – redelijk constant is, zullen de concentraties van DEHP in het milieu naar verwachting redelijk constant zijn en de komende jaren constant blijven als tenminste het consumptievolume en het gebruik stabiel blijven (ECB, 2001).

Lot van ftalaten in het milieu

Ftalaten komen gedurende de gehele gebruiksfase vrij in het milieu door langzame diffusie uit producten. Deeltjes gevormd door vertering van in het milieu achtergelaten afval vormen waarschijnlijk de belangrijkste route van DEHP-distributie. Dit duurt langer voor DEHP gebonden in polymeren dan voor DEHP in andere producten. Afhankelijk van de milieumomstandigheden zal DEHP verdampen, neerslaan, worden afgebroken of worden geabsorbeerd aan organisch materiaal. De meeste ftalaten komen in het aquatisch milieu via de lucht (in de gasfase of aan deeltjes gebonden) en via afvalwaterzuiverings-installaties (gebonden aan zuiveringsslib) (ECB, 2001).

Persistentie

DEHP wordt niet gehydrolyseerd. DEHP in dampvorm zal in enige mate afbreken in de atmosfeer. In water en bodem speelt fotodegradatie naar alle waarschijnlijkheid nauwelijks een rol. Onderzoek naar biodegradatie heeft geen eenduidig resultaat opgeleverd. Onder optimale omstandigheden zal DEHP snel afbreken. In standaardtesten blijkt DEHP 'readily biodegradable' te zijn, onder meer realistische milieumomstandigheden (gebonden aan organisch materiaal) lijkt de afbreekbaarheid veel lager. In de uiteindelijke 'bestemming', aquatisch sediment, zullen de anaërobe condities de afbreekbaarheid nog verder verlagen. In zuiveringsslib breekt DEHP slecht af doordat het sterk gebonden zit aan deeltjes en de afbraak afhankelijk is van de beschikbare zuurstof (an- of aëroob) (ECB, 2001).

Bioaccumulatie

DEHP bioaccumuleert in aquatische organismen, het meest in evertebraten. DEHP dat geabsorbeerd is aan deeltjes, verhoogt de bioaccumulatie in *filterfeeders* en organismen met een grote verhouding tussen lichaamsoppervlakte en lichaamsgewicht. De lagere absorptie in vis kan ook het gevolg zijn van een meer effectief metabolisme, zodat lagere concentraties worden gemeten dan welke worden geabsorbeerd (ECB, 2001).

Toxiciteit

De eigenschappen van ftalaten maken dat het lastige verbindingen zijn om toxiciteitstesten mee uit te voeren. Daarom is het onmogelijk

een betrouwbare NOEC (No-Observed-Effect Concentration) te bepalen. Er zijn wel effecten in vis geconstateerd als DEHP via voedsel wordt toegediend (bij 6 mg·kg DEHP voedsel). Een overall PNEC (*Predicted No-Effect Concentration*) van >100 mg·kg ds⁻¹ voor sedimentorganismen is gekozen voor het RAR (*Risk Assessment Report*) van de EU (ECB, 2001).

Normen sediment en zwevend stof

Er zijn geen formele Nederlandse normen voor DEHP. Momenteel bestaat er alleen een Nederlandse wetenschappelijke norm voor DEHP van 1 mg·kg ds⁻¹ sediment (gestandaardiseerd op 10% organische stof) (Van Wezel et al., 1999). Voorstellen voor Kaderrichtlijn Water (KRW) normen zijn: 100 mg·kg ds⁻¹ zoet sediment met de vermelding dat deze norm voorlopig ook voor zout gebruikt kan worden. Voor zout zwevend stof is de voorgestelde KRW-norm 20,4 mg kg·ds⁻¹.

Beleid

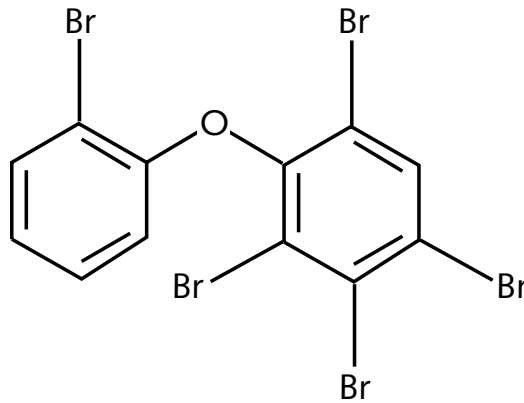
Ftalaten als groep stonden al op de eerste versie van de OSPAR-lijst van prioritaire stoffen. DBP en DEHP staan op de huidige lijst van stoffen voor 'priority action' van OSPAR. DEHP staat ook op de lijst van prioritaire stoffen van de Kaderrichtlijn water. Vanuit het stoffenbeleid is er in het 'Technical Guidance Document' (TGD mariene risicobeoordeling) ter bescherming van het mariene milieu een PBT-criterium opgesteld (ECB, 2003). Als stoffen voldoen aan deze criteria moeten maatregelen genomen worden om het gebruik van deze stoffen te beëindigen (European Commission, 2003).

Of DEHP een PBT-stof (Persistent, Bioaccumulerend en Toxisch) is, is aan discussie onderhevig. In HSC 03/4/17 (OSPAR, 2003), waarin de status van het OSPAR 'background document' wordt beschreven, staat dat Zweden, die het RAR schrijft, tot de conclusie komt dat DEHP overall niet beschouwd wordt aan de PBT-criteria te voldoen. DEHP zou ook niet voldoen aan het persistentie-criterium van Dynamec (OSPAR-methode van prioritering, zie Tabel 1 aan het einde van deze bijlage). Er lopen nog meerdere onderzoeken om de effecten van doorvergiftiging en effecten op reproductie te bepalen.

1.1.2 Gebromeerde vlamvertragers

Wat zijn gebromeerde vlamvertragers?

Gebromeerde vlamvertragers zijn chemisch diverse groepen stoffen. Ze hebben gemeen dat ze gebruikt worden om de brandbaarheid van producten te verminderen en broom bevatten. De in figuur 2 afgebeelde verbinding is pentabroomdifenylether.



Figuur 2. Pentabroomdifenyylether

Waarvoor worden ze gebruikt, hoeveel wordt er geproduceerd, en hoe groot is de emissie?

Gebromeerde vlamvertragers worden gebruikt in polymeren, rubber, textiel en op hout. De polymeren worden gebruikt in auto's, elektronische apparaten, computers, elektrisch equipment en bouwmaterialen (Groshart et al., 2000) .

De meest gebruikte verbindingen zijn decaBDE (decabroom-difenyylether) en tetrabisphe­nol A (TBBPA). Andere veel gebruikte verbindingen zijn octaBDE, pentaBDE en HBCD (hexabroomcyclododecaan). De hoeveelheid gebruikte decaBDE in Europa is in 1994 geschat op 8210 ton/jaar (OSPAR, 2001). TBBPA wordt niet in Europa vervaardigd. Het gebruik is geschat op 40.000 ton/jaar (OSPAR, 2004b). Het gebruik van octaBDE is geschat op 2550 ton/jaar en pentaBDE op 125 ton/jaar (OSPAR, 2001). Van HBCD wordt ongeveer 40.000 ton/jaar in Europa ingevoerd en gebruikt (OSPAR, 2004a,b).

Volgens modelberekeningen komen de meeste vlamvertragers in de afvalfase in vuilstorten of afvalverbrandingsinstallaties terecht. De berekeningen geven in Europa voor pentaBDE 932 ton/jaar, voor octaBDE 2295 ton/jaar en voor decaBDE 7476 ton/jaar aan. Naar de lucht en naar oppervlaktewater is berekend dat in Europa respectievelijk 39 en 5 ton/jaar pentaBDE, 13 en 1 ton/jaar octaBDE en 26 en 245 ton/jaar decaBDE wordt geëmitteerd. De emissie van gebromeerde vlamvertragers naar zee komt via de rivieren en via de atmosfeer. Er zijn te weinig data om de dominante route te bepalen. Voor TBBPA is afvalwater waarschijnlijk de belangrijkste route, ofschoon er aanwijzingen zijn dat ook transport over lange afstand, gebonden aan deeltjes, een bijdrage levert aan de belasting van het mariene milieu (OSPAR 2001, 2004a,b).

Lot van gebromeerde vlamvertragers in het milieu (Groshart e. a., 2000)

De gebromeerde vlamvertragers binden in het aquatisch milieu sterk aan sediment. TBBPA heeft de laagst gemeten K_{ow} (4,9) (log octanol-waterverhouding); decaBDE heeft de hoogste K_{ow} (9,97). HBCD, TBBPA en pentaBDE kunnen uit water vervluchtigen met een

halfwaardetijd tot ongeveer 10 dagen, halfwaardetijden voor octa en deca zijn aanmerkelijk hoger, respectievelijk 38 en 380 dagen.

Persistentie

Er zijn geen data over mogelijke hydrolyse van gebromeerde brandvertragers. Abiotische afbraak van pentaBDE in water wordt niet verwacht. Abiotische afbraak van octaBDE in water is geheel onbekend, maar er is zorg dat er afbraak is naar de lagere BDE's die veel schadelijker zijn. DecaBDE wordt anaërobisch niet verwacht af te breken. Naar fotolytische afbraak in water wordt nader onderzoek gedaan, dit is nog niet echt uit te sluiten. De halfwaardetijd door fotolyse van TBBPA in water is berekend: 6,6 dagen in de zomer, 80,7 dagen in de winter. Fotolytische afbraak van HBCD is onbekend.

Biodegradatie

PentaBDE, octaBDE en decaBDE zijn 'aerobic not ready biodegradation' (volgens OECD-test), van anaërobische afbraak zijn geen data. TBBPA: aërobische halfwaardetijd in sediment is 55-100 dagen, in steriele grond is dat, geëxtrapoleerd, 1300 dagen. Voor HBCD zijn er geen data, de geschatte hydrolyse/hydroxylatie in water is enkele weken, volledige mineralisatie zal verschillende maanden duren.

Bioaccumulatie

De bioconcentratiefactor (BCF) in vis: commerciële pentaBDE: 14.350 l/kg, de biomagnificatiefactor (opnamen uit voedsel): BMF vis 20. OctaBDE wordt niet significant geaccumuleerd, dit geldt ook voor decaBDE. TBBPA: BCF vis 1200; BCF oester 780. HBCD accumuleert behoorlijk: 18.100 BCF in vis. Zoals in Tabel 1 is te zien, is de OSPAR-trigger 500 en de EU/TGD-trigger 2000.

Toxiciteit

	Algae		Protozoan/bacteria/ insects		Crustaceans		Vis	
	acut	chronisch	acut	chronisch	acut	chronisch	acut	chronisch
PentaBDE	-	**	-	-	***	***	0	-
OctaBDE	-	-	-	-	-	***	0	-
DecaBDE	-	-	-	-	-	-	0	-
TBBPA	***	-	**	0	***	*	***	*
HBCD	-	-	-	-	-	-	-	-

Voor uitleg zie Tabel 1 aan het einde van deze bijlage.

*** = erg toxisch. Acut: <1 mg/l; chronisch <0,01 mg/l.

** = gematigd toxisch. Acut 1-10 mg/l; chronisch 0,01-0,1 mg/l.

* = licht toxisch. Acut 10-100 mg/l; chronisch 0,1-1 mg/l.

Uit SOTA vergeten stoffen (Berbee en Pijnenburg, 2004):

OSPAR-trigger acut: ***; chronisch ** of ***.

EU-trigger TGD: chronisch ***. PentaBDE is verdacht van oestrogene activiteit.

Normen

Voor de gebromeerde vlamvertragers zijn er in Nederland ad-hoc normen voor water, maar niet voor sediment en zwevend stof. Het FHI heeft ten behoeve van de KRW de volgende normen voor pentaBDE voorgesteld:

Pelagisch: $2,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ zwevend stof drooggewicht; bentisch: $62 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ drooggewicht, wat overeenkomt met $310 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ drooggewicht (TGD-standaard sediment). Rekening houdend met doorvergiftiging is de zwevend-stofnorm voorgesteld: $8,6 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ drooggewicht. De EAC voor pentaBDE is voorgesteld voor sediment $0,062 \text{ mg kg droge stof} = 62 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ drooggewicht. Er zijn geen sediment- of zwevend-stofnormen voor decaBDE.

Beleid

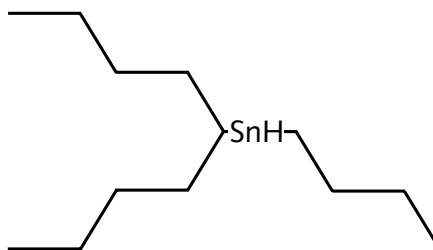
Gebromeerde vlamvertragers staan op de lijst van stoffen voor priority action van de OSPAR. Er zijn achtergronddocumenten voor PBDE, PBB en HBCD (gezamenlijk) en voor (TBBPA apart). Op de lijst van prioritaire stoffen van de Kaderrichtlijn Water staan octa-, deca- en pentaBDE. Alleen penta is een gevaarlijke prioritaire stof, waarvoor voorstellen worden gedaan om te komen tot een progressieve vermindering van de lozingen, emissies en verliezen die leiden tot een beëindiging of uitfasering van de lozingen, emissies en verliezen.

De EU heeft in het bestaande stoffenbeleid onder regulering EEC 793/93 maatregelen afgekondigd voor pentaBDE die moeten leiden tot een ban op de stof. Eventuele maatregelen voor octa- en decaBDE zijn nog niet te voorspellen. De industrie heeft zich gecommitteerd aan een vermindering van het gebruik van pentaBDE en TBBPA, niet aan een volledige uitfasering (OSPAR, 2001 (update 2004)).

1.1.3 TBT

Wat is TBT ?

Tributyltin (TBT) is een organische tinverbinding (figuur 3).



Figuur 3. Tributyltin

Waarvoor worden ze gebruikt, hoeveel wordt er geproduceerd, en hoe groot is de emissie?

TBT wordt gebruikt in aangroeiwerende verven die op schepen worden aangebracht. Het is een toxische stof die langzaam uit de verflaag diffundeert en voorkomt dat zeeorganismen zoals zeepokken zich op de scheepshuid vestigen. Dit is belangrijk voor de scheepvaart, omdat de aangroei van organismen op de scheepsromp de weerstand van het schip in het water vergroot.

Lot van TBT in het milieu

TBT wordt in het aquatisch milieu sterk aan sediment gebonden. De log K_{oc} van TBT is 4,6 (Evers e.a., 1995).

Persistentie

TBT wordt zowel door fotolyse als door biodegradatie in het water afgebroken. De snelheid is afhankelijk van het seizoen en van de helderheid en slibrijkheid van het water. De grootste afbraak treedt op in de zomer in slibrijk water. De halfwaardetijd is dan ongeveer zes dagen. De halfwaardetijd kan oplopen tot 335 dagen in helder water in de winter. Gebonden aan aëroob sediment is een halfwaardetijd van 120-673 dagen geconstateerd, in anaëroob sediment loopt dit op tot 475-1606 dagen (Evers e.a., 1995).

Bioaccumulatie

TBT bioaccumuleert sterk in organismen. De mate van bioaccumulatie hangt af van de concentratie TBT waaraan de organismen worden blootgesteld, en is sterker bij lage concentraties. Voor mosselen zijn bioconcentratiefactoren (BCF) tot 60.000 gevonden, in zoutwatervis is een BCF van 11.000 gemeten en in alg waarden tot 12.000 (Evers e.a., 1995). Deze waarden betekenen dat TBT voldoet aan de triggers van de OSPAR en de EU en tot de sterk bioaccumulerende stoffen behoort (zie Tabel1).

Toxiciteit

In de jaren tachtig werd duidelijk dat TBT een (zeer) schadelijke invloed heeft op het mariene milieu. Met name weekdieren als (zee)slakken, maar ook andere organismen worden negatief beïnvloed (Evers et al., 1995). Hormoonontregelende effecten van TBT zijn in de Noordzee en ook elders op de wereld aangetoond. Het meest in het oog springende gevolg van de blootstelling van organismen aan TBT is het optreden van interseks en imposeks. Interseks en imposeks zijn verschijnselen waarbij vrouwelijke slakken mannelijke geslachtsorganen ontwikkelen, waardoor populaties geheel of gedeeltelijk steriel worden en soorten als de wulk en alikruik (De Wolf e.a., 2004) in de Nederlandse kustwateren zeldzaam zijn geworden.

In toxiciteitsexperimenten is de laagste NOEC voor vissen gevonden bij $0,036 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. TBT is dus een erg toxische stof. Imposex is al aangetoond bij concentraties van $2,5 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$ TBT (Evers e.a., 1995).

Normen

De MTR voor TBT is $0,7 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ds standaard sediment, het verwaarloosbaar risico: $0,007 \mu\text{g kg}\cdot\text{ds}^{-1}$ standaard sediment. Het FHI heeft ten behoeve van de KRW als norm voor tributyltin(oxide) in zwevend stof $0,011 \mu\text{g TBT}\cdot\text{kg}^{-1}$ zwevend stof (jaargemiddelde) (Lepper, 2002). Als Environmental Assessment Criteria (EAC) van de OSPAR is in 2004 voorgesteld $0,01 \mu\text{g}\cdot\text{kg ds}^{-1}$, de oude en nog geldende EAC sediment is $0,005\text{-}0,05 \mu\text{g}\cdot\text{kg ds}^{-1}$ TBT.

Beleid

Door de Internationale Maritieme Organisatie (IMO) is een verdrag opgesteld dat uiteindelijk moet leiden tot beëindiging van het gebruik van TBT. In de periode 2003-2008 zal ratificering van het IMO-verdrag internationaal leiden tot uitfasering van organotingebruik. Vanaf 2002 kan het verdrag na twaalf maanden worden geratificeerd, wanneer 25 landen, die gezamenlijk 25% van het scheepstonnage ter wereld vervoeren (EU, 2003), het document hebben ondertekend. Dat is nog niet het geval.

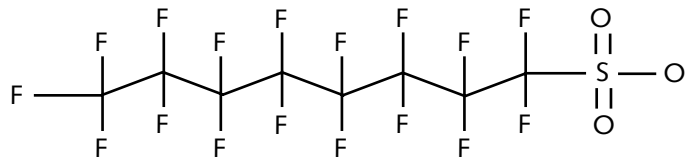
In Nederland is de invoering in 2004 van de baggerspeciebeoordeling met de Chemie-Toxiciteit-Toets (Staatscourant, 5 juli 2004, nr. 125, p. 14) van TBT als parameter in de verspreidingsnorm echter niet afhankelijk van de ratificatie van het IMO-verdrag, gericht op de uitfasering van productie en gebruik van organotin in scheepsverven voor 2008. In Duitsland is de invoering wel afhankelijk van de ratificatie van het IMO-verdrag.

Internationaal is er het voornemen (IMO) om tributyltin (TBT) dat gebruikt wordt in aangroeiwerende verven, wereldwijd te verbieden. Tot die tijd zijn kustwateren en zeehavens, en dus sediment dat vanuit deze gebieden wordt opgebaggerd, mogelijk verontreinigd met TBT. In een nieuw ontwikkeld beoordelingssysteem voor baggerspecie (CTT) is een norm voor TBT opgenomen van $100\text{-}250 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ds uitgedrukt in Sn (tin), wat ertoe kan leiden dat verontreiniging van de Noordzee door TBT via baggerstort vermindert. Hierdoor kan mogelijk herstel van de getroffen slakkenpopulaties optreden.

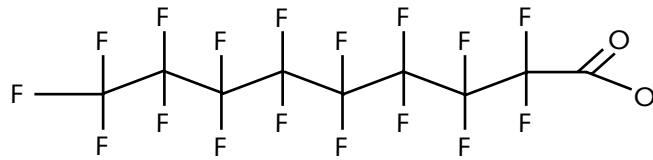
1.1.4 Geperfluoreerde verbindingen

Wat zijn geperfluoreerde verbindingen?

Geperfluoreerde verbindingen (PFAS) zijn fluorhoudende verbindingen die bestaan uit een gefluoreerde koolstofketen (apolair deel) en een niet-gefluoreerde 'kop' (polair deel). De koolstofketen kan in lengte verschillen, maar is volledig gefluoreerd (geperfluoreerd). In figuur 4 is de structuur van twee geperfluoreerde verbindingen, perfluorooctylsulfonzuur (PFOS) en perfluorooctaanzuur (PFOA), gegeven (Schrap en Pijnenburg, 2004).



PFOS



PFOA

Figuur 4. De structuur van perfluorooctylsulfonzuur (PFOS-zuur) en perfluorooctaanzuur (PFOA).

Waarvoor worden ze gebruikt, hoeveel wordt er geproduceerd, en hoe groot is de emissie?

De grootste hoeveelheden PFAS worden gebruikt bij de toepassing in waterproof en vetvrij papier. De hoeveelheid die hiervoor in Nederland wordt gebruikt, is geschat op 6000-7000 ton per jaar. Geschat is dat hierin 60-105 ton PFAS zit verwerkt (Hekster e.a., 2002). Over de emissie vanuit dit vetvrij papier zijn geen gegevens bekend.

Lot van geperfluoreerde surfactanten

PFOS blijkt sterk aan sediment en zwevend stof te sorberen. PFOS zal door zijn eigenschappen vooral in sediment worden aangetroffen, terwijl voor PFOA de waterfase belangrijker zal zijn. Verschillende geperfluoreerde verbindingen kunnen makkelijk vanuit de waterfase naar lucht ontsnappen en zo verspreid worden over grote afstand. Dit kan verklaren waarom deze stoffen, waaronder PFOS en PFOA, wereldwijd worden aangetroffen.

Persistentie

Beide stoffen zijn over het algemeen slecht afbreekbaar in het milieu. PFOS is zowel aërobisch als anaërobisch persistent, dat wil zeggen dat er onder milieumstandigheden geen hydrolyse, geen fotolyse en geen biodegradatie optreedt (Hekster et al., 2002). PFOS is volgens de EU-criteria zeer persistent (RPA, 2004, zie ook Tabel 1)

Bioaccumulatie

Hoewel de informatie over de bioaccumulatie beperkt is, worden bioaccumulatiefactoren (BCF) tot 2800 gerapporteerd (Brooke e. a., 2004). Dat PFOS bioaccumuleert, wordt nog eens bevestigd door het feit dat de stof veelvuldig in hogere organismen in Europa wordt aangetroffen (RPA, 2004). De stof wordt vooral in bloed en lever van de organismen teruggevonden. PFOA accumuleert en sorbeert in veel mindere mate dan PFOS. Ook de bioaccumulatie van PFOS is hoger dan het EU-criterium (Schrap en Pijnenburg, 2004, zie ook Tabel 1)

Toxiciteit

PFOS is toxisch voor algen, evertibraten en vissen, maar minder toxisch dan de waarde van het T-criterium van de EU (zie Tabel1). Het grootste risico van PFOS betreft doorvergiftiging zowel voor zoetwater- als voor marine predatoren en marine toppredatoren. Op basis van zoogdierstudies uit risicobeoordelingsrapporten van de OECD en van 3M zou het kaliumzout van PFOS echter geclassificeerd moeten worden als 'Risk Phrase R48': danger of serious damage to health by prolonged exposure.

Beleid

Onder andere de EU heeft criteria vastgesteld voor deze PBT-factoren op grond waarvan beoordeeld wordt of beleidsmaatregelen voor de betreffende stof noodzakelijk zijn. PFOS behoren tot de PBT stoffen

1.2 Biologische effectmetingen

Biologische effectmetingen, met technieken zoals bioassays en biomarkers, worden gebruikt om de milieubezwaarlijkheid van mogelijk verontreinigd water of een mogelijk verontreinigde waterbodem te bepalen aan de hand van effecten. Het RIKZ gebruikt hiervoor meerdere bioassays, waarvan een aantal in de huidige studie is toegepast.

Een bioassay kan als volgt worden omschreven (Maas e.a., 2003): *Een techniek waarmee biologische effecten van giftige verontreinigende stoffen zichtbaar gemaakt kunnen worden. In een bioassay worden uit laboratoriumkweek of uit het veld verkregen organismen of delen van organismen (weefsels of cellen) op gestandaardiseerde wijze in het laboratorium of in een veldsituatie blootgesteld aan milieumonsters.*

Bioassays kunnen op verschillende manieren worden onderscheiden, waaronder in in vivo- en in vitrobioassays. Er bestaan van deze termen meerdere definities, maar door het RIKZ (en RIZA) worden de volgende definities gehanteerd (Swertz e.a., 1999):

- *In vivo bioassays zijn proeven waarin levende complete organismen (inclusief bacteriën) worden blootgesteld aan water, sediment, effluent of baggerspecie, of extracten daarvan. Deze testen kunnen worden uitgevoerd in het laboratorium of in de veldsituatie (in situ).*
- *In vitro bioassays zijn laboratoriumproeven waarin gebruikgemaakt wordt van geprepareerde cellen of subcellulaire fracties die geïsoleerd zijn uit organismen, of van gemodificeerde bacteriën.*

Naast de bovenstaande definities kunnen bioassays ook onderscheiden worden in breedspectrum- of werkingsspecifieke, en acute of chronische bioassays. Breedspectrum-bioassays reageren ten gevolge van verschillende typen (en vaak onbekende) mechanismen van

toxiciteit. Eindpunten van deze bioassays zijn bijvoorbeeld sterfte of immobiliteit. Werkingsspecifieke bioassays reageren daarentegen wel op een specifiek toxicologisch werkingsmechanisme, zoals hormoonverstoring en genotoxiciteit. Acute bioassays zijn testen die na een relatief korte duur (van minuten tot enkele dagen) effecten vertonen, terwijl chronische bioassays effecten vertonen na een langere duur (van dagen tot maanden).

In de survey zijn drie in vitroassays, de Mutatox[®], ER- en DR-CALUX[®], en drie in vivoassays, de Microtox[®] Solid Phase, *Nereis diversicolor* en *Corophium voluntator*, uitgevoerd. Deze bioassays zijn deels uitgevoerd door het RIKZ zelf in de laboratoria van Haren (Mutatox[®]) en Jacobahaven (MSP, *Nereis* en *Corophium*), en deels door het bedrijf Biodetection Systems (BDS) te Amsterdam (ER- en DR-CALUX[®]). De afzonderlijke bioassays worden in hoofdstuk 2 nader toegelicht.

*Tabel 1 (uit Berbee en Pijnenburg, 2004):
In onderstaande tabel is een overzicht opgenomen voor de PBT-criteria die gebruikt worden in de verschillende selectiesystemen. Voor selectie is het nodig dat aan alle criteria in de verschillende kolommen wordt voldaan.*

	P	T	B
OSPAR (Dynamec)	T _{1/2} > 50 d. (zoet of zout)	Acute LC50 ≤ 1 mg/l of Chronische NOEC ≤ 0,1 mg/l Zoogdier toxiciteit: CMR of chronische toxiciteit	Lok K _{ow} ≥ 4 of BCF ≥ 500
UNEP POP Convention	T _{1/2} > 2 maanden in water. (zoet of zout) of. T _{1/2} > 6 maanden in sediment of grond	Bewijs van nadelige effecten voor de gezondheid van mensen of het milieu of toxiciteits aanwijzingen die aangeven dat er schade kan optreden voor mensen of het milieu	BCF or BAF > 5000 of log K _{ow} > 5 of monitoring data in biota
EU/PBT stoffen onder het PBT criterium van het TGD, mariene risicobeoordeling	T _{1/2} > 60 d. in marien water, of T _{1/2} > 40 d. in zoet water*, of T _{1/2} > 180 d. in marien sediment, of T _{1/2} > 120 d. in zoetwater* sediment	NOEC < 0,01 mg/l (chronisch) of CRM of endocriene werking	BCF > 2000
EU/VPvB stoffen onder het TGD, mariene risicobeoordeling	T _{1/2} > 60 d. in marien en zoet water of T _{1/2} > 180 d. in marien en zoetwater sediment	N.v.t.	BCF > 5000

Zoetwaterdata worden overruled als zoutwaterdata beschikbaar zijn.

Bijlage 2: Projectbeschrijvingen

2.1 Lakmoes

In het kader van project Lakmoes zijn nu drie jaar onderzoeken verricht binnen het (deel)project Aanvullende Monitoring in opdracht van RWS directie Noord-Nederland en RWS directie Noord-Holland.

Bij het opstarten van het (deel)project Aanvullende Monitoring is er geïnventariseerd welke stoffen in aanmerking kwamen voor extra monitoringsonderzoek.

Voor de Waddenzee worden in het kader van het project Lakmoes stoffen gemeten, die:

- (nog) niet in het MWTL-programma zitten en
- al wel gemeten worden in het MWTL-kader, maar waarvoor mogelijk andere, betere, meer meetpunten moeten worden opgenomen om meer kennis op te bouwen voor de bepaling van onder andere bronnen, paden en lotgevallen van de stof;
- prioritair zijn van de Kaderrichtlijn water.
- De (voor)selectie van potentiële probleemstoffen voor de Noordzee;
- de kennis en wensen van waterbeheerders DNN en DNH op basis van de rapportage van het Hoogheemraadschap Uitwaterende Sluizen Hollands Noorderkwartier (USHN) en het (concept)emissie beheersplan Waddenzee naar voren brachten.

Binnen Aanvullende Monitoring is in 2001 gestart met onderzoek naar organotinverbindingen (bestrijdingsmiddelen en antifouling) in sediment bij spuilocaties (Bellert en Van de Ven, 2003a). In het jaar 2002 heeft er een onderzoek plaatsgevonden naar de antifoulingmiddelen Irgarol 1051 en diuron in de westelijke Waddenzee en aangrenzende havenlocaties (Bellert en Van de Ven, 2003b,c). Gedurende 2002 heeft verder onderzoek plaatsgevonden, waarbij met behulp van enkele bioassays de waterkwaliteit van de Waddenzee en Eems-Dollard effectgericht getoetst is (Åkerman en Smit, 2003).

Doelen: in het huidige onderzoek zijn gebromeerde vlamvertragers en ftalaten in aanmerking gekomen voor extra monitoringsonderzoek. Naast onderzoek naar het voorkomen van de stoffen is de survey ook gericht op het ontdekken van een gradiënt vanuit een specifieke bron of aanvoeroute, bijvoorbeeld van de Noordzee naar de Waddenzee. Daarnaast zijn er bioassays uitgevoerd voor het toetsen op oestrogene activiteit, dioxineachtige toxiciteit en genotoxiciteit.

2.2 Toestand van de Zee

Voor het anticiperen op en het implementeren van nieuw beleid op het gebied van stoffen (Kaderrichtlijn water) vindt directie Noordzee het noodzakelijk inzicht te hebben in het vóórkomen in de Noordzee van prioritare stoffen van de Kaderrichtlijn water.

Hiervoor is in 2003 in het kader van het project Toestand van de Zee een survey uitgevoerd. De survey is een verkennend onderzoek dat bedoeld is om te verifiëren of de gesignaleerde prioritare stoffen daadwerkelijk in het beheersgebied bestaan, en om eventuele nadelige effecten door stoffen op zee te kunnen identificeren.

Keuze van de gemeten stoffen is gebaseerd op een eerder verschenen nota (Laane e.a., 2001), waarin mogelijke probleemstoffen voor de Noordzee zijn gesignaleerd en eerder veldonderzoek is verricht in het kader van NZ*toxtoptien (Klamer, 2002).

Voor deze survey is een keuze gemaakt uit stoffen die voldoen aan de volgende criteria:

- er zijn voldoende betrouwbare analysemethoden beschikbaar;
- er zijn aanwijzingen dat ze op de Noordzee in significante hoeveelheden voorkomen;
- er zijn nationale of internationale normen beschikbaar of komen binnenkort beschikbaar;
- ze staan op prioritare lijsten van de Kaderrichtlijn water en/of de OSPAR.

De doelen van dit onderzoek zijn identiek aan die van het bovengenoemde Lakmoes-onderzoek.

2.3 Methoden Stoffenidentificatie

Onder het thema Integraal watermanagement heeft DGW een project gedefinieerd met de naam Stoffenidentificatie. Doel is kennis te krijgen over de (aanvullende) stoffen, die een respons vertonen in de Mutatox[®]-bioassay.

Hiervoor is de Mutatox[®]-response gemeten in sediment- en zwevend-stofmonsters van verschillende locaties uit de Noordzee en Waddenzee.

Doel van dit project is de stoffen die de respons in de bioassay veroorzaken, te identificeren en te kwantificeren, en te trachten een relatie te leggen met de bron(nen) van de desbetreffende stoffen.

2.4 WB*Specie & Veldeffecten

Het doel van dit project is om de impact van het gewijzigde organotinbeleid op effecten langs de Nederlandse kust (2004-2006) te inventariseren. Voordat de CTT (Chemie-Toxiciteit-Test) wordt geïmplementeerd, is er behoefte aan een T-nulmeting, waardoor het

later mogelijk wordt de invoering van de CTT-methode te evalueren. Onder het thema Veldeffecten toxische stoffen heeft DGW hiervoor in 2003 een project T-nulmeting TBT Noordzee gedefinieerd. Dit project is in 2003 uitgevoerd door het meten van TBT-concentraties in zwevend stof, sediment en biota (aliquit) van locaties langs de Nederlandse kust.

Doel van de 'T-nulsurvey' is om in 2003, voordat de CTT en het IMO-verdrag beleidsmatig zijn ingevoerd, inzicht te hebben in de mate en geografische TBT-verontreiniging langs de Nederlandse kust, het in kaart brengen van 'TBT-hotspots' en op middellange termijn een uitspraak te kunnen maken over de effecten van het ingezette beleid tot uitfasering van organotin.

2.5 Onbekende stoffen

In het project 'onbekende stoffen' van DGW heeft RIKZ samen met het RIZA een survey uitgevoerd naar geperfluoreerde surfactanten. Dit is een groep stoffen waarvan pas recent is aangetoond dat ze schadelijk zijn voor het aquatisch milieu. De analysemethodiek voor deze stoffen is nog niet volledig gevalideerd, maar voldoende ontwikkeld om een beeld te geven van het voorkomen van deze stoffen.

Het doel van dit project is een eerste verkenning naar het voorkomen van deze stoffen in de Nederlandse wateren.

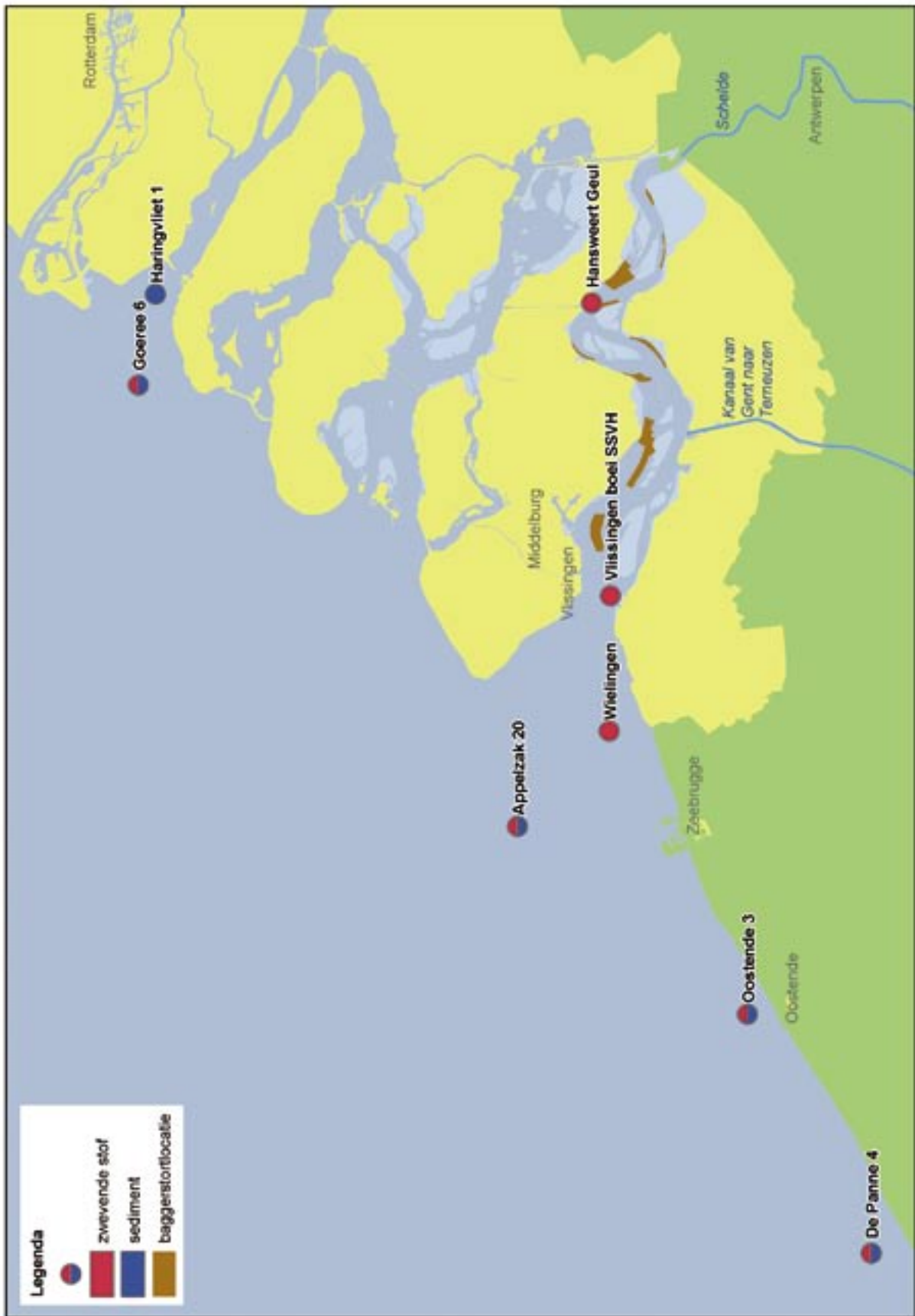
Bijlage 3: Detailkaarten deelstroomgebieden

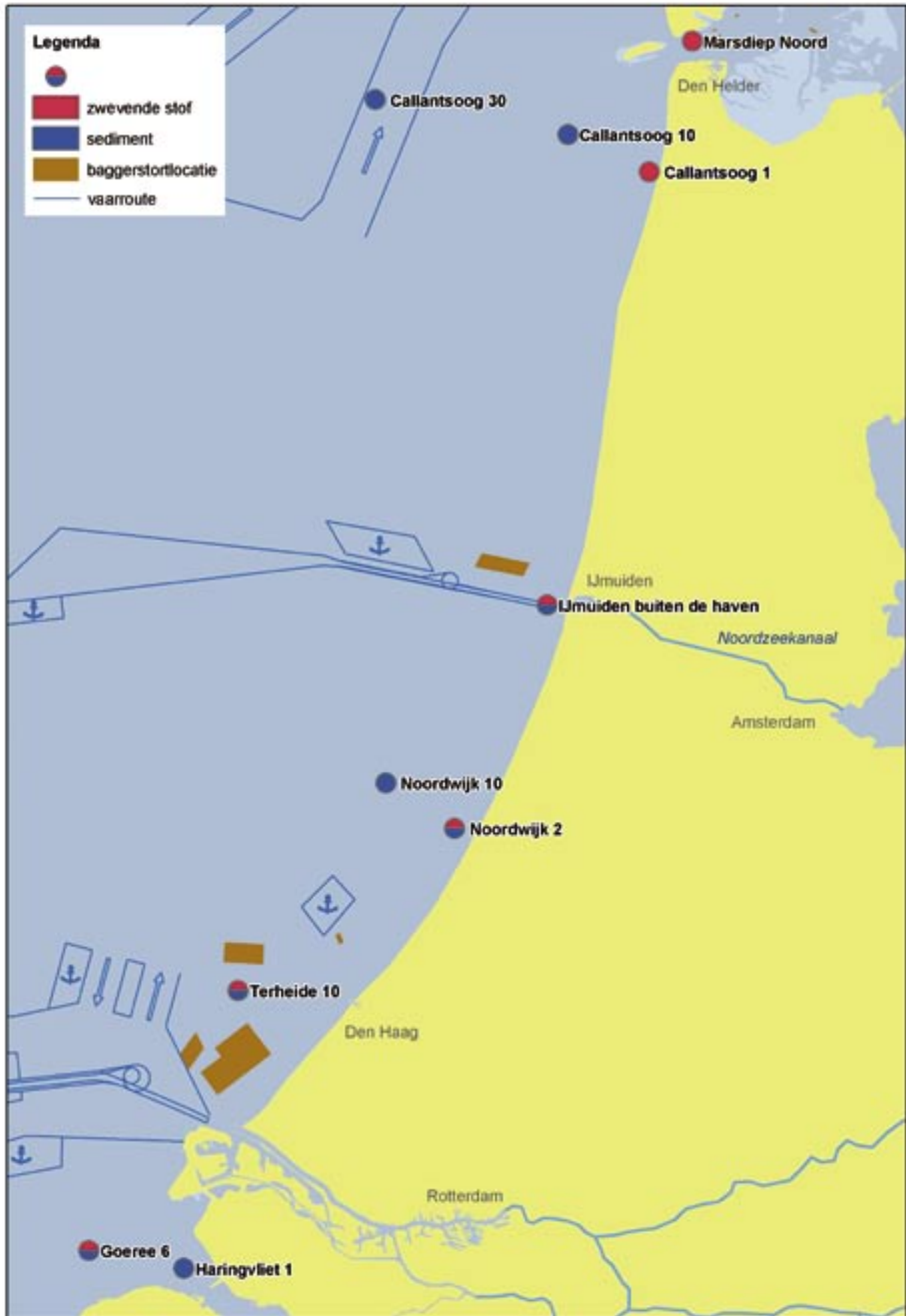
3.1 Schelde

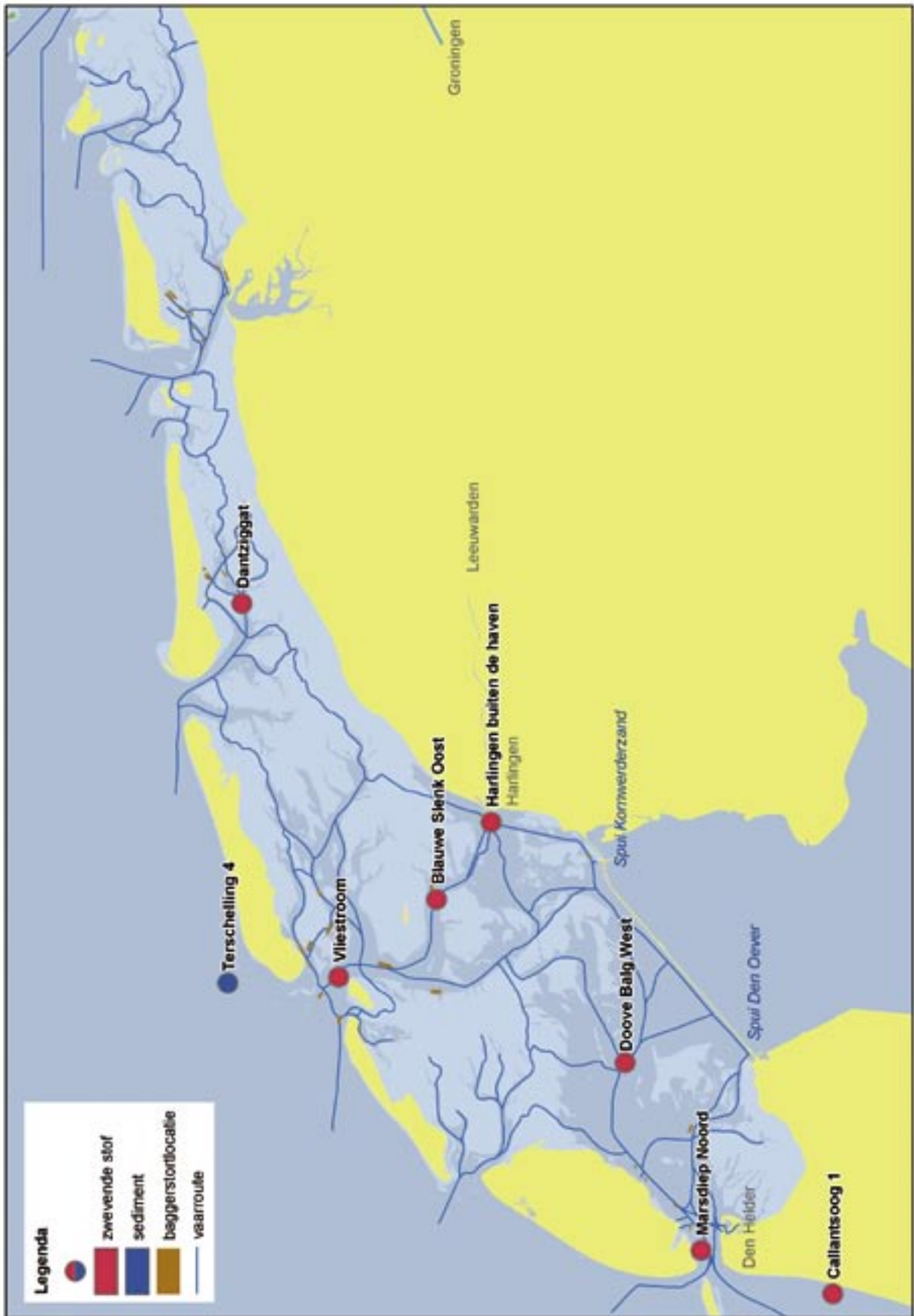
3.2 Rijn-West (incl. Maas)

3.3 Rijn-Noord (Waddenzee)

3.4 Eems (Eems-Dollard estuarium)









Bijlage 4: Resultaten stofanalyses en bioassays

In deze bijlage worden de resultaten van de stofanalyses en de bioassays (ER- en DR-CALUX[®]) weergegeven. Voor meer meetdata zoals de resultaten van de overige chemische, maar ook fysische, parameters wordt verwezen naar de bij dit rapport bijgeleverde rapport.

In deze bijlage worden de resultaten van de volgende stofanalyses en bioassays weergegeven:

- 4.1: Ftalaten;
- 4.2: Gebromeerde vlamvertragers (incl. berekening som BDE 47, 49, 99 en 100);
- 4.3: Organotinverbindingen;
- 4.4: DR-CALUX[®];
- 4.5: ER-CALUX[®].

De resultaten van de stofanalyses worden weergegeven als de gemeten stofconcentratie (mg of µg) per kilogram droge stof (kg·ds) en de gestandaardiseerde stofconcentratie per kilogram organisch koolstof (kg OC). Resultaten van de bioassays DR- en ER-CALUX[®] zijn uitgedrukt in effect (resp. pg TCDD TEQ of pmol EEQ) per gram droge stof (g·ds).

4.1: Resultaten analyses ftalaten:

Concentraties ftalaten in 'ftalaat-arm' bemonsterd sediment uit de Delta en Noordzee:

Locatie	Gemeten gehalten (mg·kg ⁻¹ droge stof)					Gestandaardiseerde gehalten op 100% organisch koolstof (mg·kg ⁻¹ OC)					
	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DOP
De Panne 4	<0,1	<0,2	<0,3	<0,01	<0,1	<0,01	<0,01	<0,01	n.d.	n.d.	n.d.
Oostende 3	<0,1	<0,2	<0,3	<0,01	0,12	<0,01	<0,01	<0,01	n.d.	n.d.	6,22
Appelzak 20	<0,3	<0,5	<0,7	<0,02	<0,1	<0,03	<0,03	<0,03	n.d.	n.d.	n.d.
Goeree 6	<0,2	<0,3	<0,4	<0,01	0,37	<0,02	<0,02	<0,02	n.d.	n.d.	16,09
Haringvliet 1	<0,2	<0,3	<0,4	<0,01	0,51	<0,02	<0,02	<0,02	n.d.	n.d.	17,00
Terheide 10	<0,2	<0,3	<0,4	<0,01	0,38	<0,02	<0,02	<0,02	n.d.	n.d.	16,52
Noordwijk 10	<0,2	<0,3	<0,4	<0,03	0,48	<0,02	<0,02	<0,02	n.d.	n.d.	17,78
IJmuiden buiten de haven	<0,2	<0,3	<0,4	<0,01	0,36	<0,02	<0,02	<0,02	n.d.	n.d.	11,25
Callantsoog 70	<0,2	<0,3	<0,4	<0,02	0,2	0,08	<0,02	<0,02	n.d.	n.d.	5,56
Terschelling 4	<0,2	<0,3	<0,4	0,02	0,26	<0,02	<0,02	<0,02	n.d.	n.d.	7,88
Terschelling 235	<0,2	<0,3	<0,4	<0,01	0,23	<0,02	<0,02	<0,02	n.d.	n.d.	4,89

Concentraties ftalaten in 'ftalaat-arm' bemonsterd zwevende stof uit de Delta, Noordzee, Waddenzee en Eems-Dollard:

Locatie	Gemeten gehalten (mg·kg ⁻¹ droge stof)					Gestandaardiseerde gehalten op 100% organisch koolstof (mg·kg ⁻¹ OC)					
	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DOP
De Panne 4	<0,3	<0,5	<0,6	<0,02	0,25	<0,03	<0,03	<0,03	n.d.	n.d.	3,55
Oostende 3	<0,3	<0,5	<0,7	<0,02	0,54	<0,03	<0,03	<0,03	n.d.	n.d.	7,76
Appelzak 20	<0,3	<0,5	<0,6	<0,02	0,18	<0,03	<0,03	<0,03	n.d.	n.d.	4,20
Goeree 6	<0,3	<0,5	<0,6	<0,02	0,17	<0,03	<0,03	<0,03	n.d.	n.d.	1,81
Terheide 10	<0,3	<0,4	<0,5	<0,02	0,83	<0,03	<0,03	<0,03	n.d.	n.d.	8,23
IJmuiden buiten de haven	<0,3	<0,5	<0,6	<0,02	0,65	<0,03	<0,03	<0,03	n.d.	n.d.	11,25
Callantsoog 1	<0,2	<0,4	<0,5	<0,01	0,5	<0,02	<0,02	<0,02	n.d.	n.d.	7,65
Marsdiep Noord	<0,3	<0,4	<0,5	0,04	0,21	<0,03	<0,03	<0,03	n.d.	0,63	3,31
Doove Balg West	<0,3	<0,5	<0,6	<0,02	0,48	<0,03	<0,03	<0,03	n.d.	n.d.	3,75
Vliestroom	<0,3	<0,5	<0,7	<0,02	0,13	<0,03	<0,03	<0,03	n.d.	n.d.	2,95
Blauwe Slenk Oost	<0,3	<0,4	<0,5	0,12	0,12	<0,03	<0,03	<0,03	n.d.	n.d.	2,73
Harlingen buiten de haven	<0,3	<0,4	<0,5	<0,02	0,31	<0,03	<0,03	<0,03	n.d.	n.d.	5,96
Dantziggat	<0,2	<0,3	<0,4	<0,01	0,29	<0,02	<0,02	<0,02	n.d.	n.d.	4,92
Huibertgat oost	<0,2	<0,4	<0,5	0,02	0,44	<0,02	<0,02	<0,02	n.d.	n.d.	7,21
Bocht van Watum	<0,2	<0,3	<0,4	<0,01	0,12	<0,02	<0,02	<0,02	n.d.	n.d.	4,44
Delfzijl buiten de haven	<0,2	<0,4	<0,5	<0,01	0,17	<0,02	<0,02	<0,02	n.d.	n.d.	4,47
Groote Gat Noord	<0,4	<0,6	<0,7	<0,02	0,19	<0,04	<0,04	<0,04	n.d.	n.d.	4,87
Pogum	<0,2	<0,3	<0,4	<0,01	0,12	<0,02	<0,02	<0,02	n.d.	n.d.	3,75

Concentraties ftalaten in 'regulier' bemonsterd sediment uit de Noordzee:

Locatie	Gestandaardiseerde gehalten op 100% organisch koolstof (mg·kg ⁻¹ OC)											
	Gemeten gehalten (mg·kg ⁻¹ droge stof)					Gestandaardiseerde gehalten op 100% organisch koolstof (mg·kg ⁻¹ OC)						
	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DOP	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DOP
Appelzak 20	<0,3	<0,5	<0,6	<0,02	0,15	<0,03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	7,50	n.d.
Terheide 10	<0,3	<0,5	<0,7	<0,02	0,29	<0,03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	12,61	n.d.
Terschelling 4	<0,4	<0,6	<0,7	<0,02	<0,2	<0,04	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Terschelling 70	<0,2	<0,4	<0,5	<0,01	0,14	<0,02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	7,78	n.d.

Concentraties ftalaten in 'regulier' bemonsterd zwevende stof uit de Delta en Noordzee:

Locatie	Gestandaardiseerde gehalten op 100% organisch koolstof (mg·kg ⁻¹ OC)											
	Gemeten gehalten (mg·kg ⁻¹ droge stof)					Gestandaardiseerde gehalten op 100% organisch koolstof (mg·kg ⁻¹ OC)						
	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DOP	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DOP
Appelzak 20	<0,3	<0,5	<0,7	0,04	0,28	0,13	n.d.	n.d.	n.d.	0,89	6,21	2,88
Goeree 6	<0,2	<0,4	<0,5	0,06	0,37	0,26	n.d.	n.d.	n.d.	0,66	4,06	2,85
Terheide 10	<0,3	<0,5	<0,7	0,05	3,5	0,67	n.d.	n.d.	n.d.	0,50	34,69	6,64
IJmuiden buiten de haven	<0,3	<0,5	<0,6	<0,02	0,8	0,12	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	12,78	1,92

4.2: Resultaten analyses gebromeerde vlamvertragers:

Concentraties gebromeerde vlamvertragers in sediment uit de Noordzee en Delta:

Locatie	Gemeten gehalten ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ droge stof)																	
	BDE28	BDE47	BDE49	BDE66	BDE71	BDE75	BDE77	BDE85	BDE99	BDE100	BDE119	BDE138	BDE154	BDE183	BDE190	BDE209	Me-TBBP-A	HBCD
Appelzak 20	0,05	0,13	0,02	<0,05	<0,05	0,06	0,05	<0,04	0,1	1,36	<0,05	<0,05	0,17	0,26	<0,2	74,1	<0,01	10,6
Haringvliet 1	0,09	0,49	0,10	<0,05	<0,05	0,12	<0,05	0,03	0,52	0,14	<0,05	<0,05	0,11	0,18	<0,2	21,4	<0,01	7,57
Terheide 10	0,06	0,53	0,13	<0,05	<0,05	0,09	<0,05	0,03	0,44	0,14	<0,05	<0,05	0,11	0,1	<0,2	37,9	<0,01	10,5
IJmuiden buiten de haven	0,09	0,5	0,13	<0,05	<0,05	0,06	<0,05	<0,04	0,43	0,11	<0,05	<0,05	0,15	0,08	<0,2	35,4	<0,01	9,85
Terschelling 4	0,3	0,4	0,1	<0,05	<0,05	0,1	<0,05	0,04	0,6	0,1	<0,06	<0,04	0,1	0,1	<0,3	132	<0,02	29,7
Terschelling 70	0,04	0,38	0,07	<0,05	<0,05	0,06	<0,05	<0,04	0,20	0,06	<0,05	<0,05	0,09	0,11	<0,2	4,0	<0,01	0,26
Terschelling 100	<0,04	0,18	<0,01	<0,04	<0,04	0,04	<0,05	0,02	0,09	0,04	<0,04	<0,04	0,06	0,18	<0,2	1,0	<0,01	0,04
Terschelling 135	<0,04	0,23	0,02	<0,04	<0,04	0,04	<0,05	0,03	0,14	0,04	<0,04	<0,04	0,13	0,12	<0,2	0,92	<0,01	0,22

Locatie	Gestandaardiseerde gehalten op 100% organisch koolstof ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ OC)																	
	BDE28	BDE47	BDE49	BDE66	BDE71	BDE75	BDE77	BDE85	BDE99	BDE100	BDE119	BDE138	BDE154	BDE183	BDE190	BDE209	Me-TBBP-A	HBCD
Appelzak 20	2,50	6,50	1,07	n.d.	n.d.	3,00	2,50	n.d.	5,00	68,00	n.d.	n.d.	8,50	13,00	n.d.	3705,0	n.d.	530,0
Haringvliet 1	3,00	16,33	3,20	n.d.	n.d.	4,00	n.d.	1,00	17,33	4,67	n.d.	n.d.	3,67	6,00	n.d.	713,3	n.d.	252,3
Terheide 10	2,61	23,04	5,56	n.d.	n.d.	3,91	n.d.	1,30	19,73	6,09	n.d.	n.d.	4,78	4,35	n.d.	1647,8	n.d.	456,5
IJmuiden buiten de haven	2,81	15,63	4,00	n.d.	n.d.	1,88	n.d.	n.d.	13,44	3,44	n.d.	n.d.	4,69	2,50	n.d.	1106,3	n.d.	307,8
Terschelling 4	8,55	12,73	2,65	n.d.	n.d.	3,51	n.d.	1,21	17,28	3,48	n.d.	n.d.	2,44	1,88	n.d.	4003,0	n.d.	900,4
Terschelling 70	2,22	21,11	4,14	n.d.	n.d.	3,33	n.d.	n.d.	11,11	3,33	n.d.	n.d.	5,00	6,11	n.d.	221,7	n.d.	14,4
Terschelling 100	n.d.	13,85	n.d.	n.d.	n.d.	3,08	n.d.	1,54	6,92	3,08	n.d.	n.d.	4,62	13,85	n.d.	76,9	n.d.	3,1
Terschelling 135	n.d.	12,11	1,12	n.d.	n.d.	2,11	n.d.	1,58	7,37	2,11	n.d.	n.d.	6,84	6,32	n.d.	48,4	n.d.	11,6

Concentraties gebromeerde vlamvertragers in zwevend stof uit de Westerschelde, Noordzee, Waddenzee en Eems-Dollard:

Locatie	Gemeten gehalten ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ droge stof)																BDE209	Me-TBBP-A	HBCD
	BDE28	BDE47	BDE66	BDE71	BDE75	BDE77	BDE85	BDE99	BDE100	BDE119	BDE138	BDE154	BDE183	BDE190					
De Panne 4	0,51	0,42	0,02	<0,05	0,11	<0,05	0,04	0,61	0,07	<0,04	<0,04	0,04	0,05	<0,2	34	<0,01	7,4		
Oostende 3	0,06	<0,4	0,11	<0,05	0,11	<0,05	<0,02	<0,3	0,09	<0,05	<0,05	0,06	0,07	<0,2	140	<0,01	32		
Hansweert Geul	0,69	5,32	2,35	<0,06	0,95	<0,07	0,43	6,04	2,17	<0,06	<0,06	1,350	0,54	0,01	2700	<0,02	313		
Vlissingen boei SSVH	0,13	0,93	0,37	<0,06	0,23	<0,06	0,06	0,90	0,30	<0,06	<0,06	0,20	0,13	<0,3	560	<0,02	53		
Wielingen boei W2	0,05	<0,5	0,15	<0,06	0,13	<0,06	0,04	0,53	0,16	<0,06	<0,06	0,12	0,07	<0,3	230	<0,02	52		
Appelzak 20	0,05	0,28	0,07	<0,06	0,07	<0,07	<0,06	0,22	0,08	<0,06	<0,06	0,07	0,09	<0,3	190	<0,02	37		
Goeree 6	0,07	0,57	0,13	<0,07	0,12	<0,07	0,2	0,60	0,16	<0,07	<0,07	0,10	0,10	<0,4	100	<0,02	34		
Terheide 10	0,13	1,27	0,22	<0,05	0,13	<0,05	0,07	1,1	0,3	<0,05	<0,05	0,22	0,13	<0,2	90,8	<0,01	31		
Noordwijk 2	0,10	0,97	0,15	0,04	0,14	<0,05	0,06	0,97	0,24	<0,05	<0,05	0,15	0,11	<0,2	62	0,01	36		
Ijmuiden buiten de haven	0,07	0,87	0,14	0,04	0,14	<0,04	0,04	<0,04	0,21	<0,04	<0,04	0,12	0,07	<0,2	42,2	<0,01	35		
Callantsoog 1	0,05	0,55	0,08	<0,05	0,06	<0,05	0,04	0,60	0,12	<0,04	<0,04	0,10	0,04	<0,2	28	<0,01	25		
Marsdiep Noord	<0,05	0,48	0,08	<0,05	0,05	0,03	0,02	0,51	0,09	<0,05	<0,05	0,07	0,04	<0,2	20	0,02	11		
Doove Balg West	<0,05	0,8	0,06	<0,05	<0,05	<0,05	0,01	0,5	0,16	<0,05	<0,05	0,08	0,04	<0,2	27	<0,02	13		
Vlietstroom	0,03	0,39	0,02	<0,05	<0,05	<0,05	0,02	0,33	0,1	<0,04	<0,04	0,07	0,04	<0,2	13,7	<0,01	27		
Blauwe Slenk Oost	0,03	0,28	0,03	<0,05	0,04	<0,05	0,01	0,21	0,07	<0,05	<0,05	0,05	0,08	<0,2	19,2	<0,01	14		
Harlingen buiten de haven	0,07	0,36	0,04	<0,04	0,08	<0,05	0,02	0,30	0,08	<0,04	<0,04	0,07	0,06	<0,2	25,5	<0,01	29		
Dantziggat	0,05	0,36	0,03	<0,05	0,05	<0,05	0,01	0,33	0,09	<0,05	<0,05	0,06	0,06	<0,2	21,1	<0,01	14		
Huiberfat oost	0,07	0,45	0,03	<0,05	<0,05	<0,05	0,02	0,37	0,1	<0,05	<0,05	0,06	0,07	<0,2	30,2	<0,01	13		
Bocht van Watum	0,03	0,20	0,02	<0,05	0,06	<0,05	0,01	0,19	0,05	<0,05	<0,05	0,05	0,03	<0,2	13,6	<0,01	15		
Delfzijl buiten de haven	0,05	0,35	0,04	<0,05	0,07	0,08	0,02	0,32	0,07	<0,04	<0,04	0,06	0,06	<0,2	20,9	<0,01	10		
Groote Gat Noord	0,05	0,28	0,03	<0,04	0,09	0,02	0,02	0,27	0,06	<0,04	<0,04	0,06	0,05	<0,2	19,5	<0,01	16		
Pogum	0,03	<0,2	0,03	<0,07	0,09	0,05	0,02	<0,3	0,07	<0,07	<0,07	0,07	0,05	<0,4	12	<0,02	6		

Locatie	Gestandaardiseerde gehalten op 100% organisch koolstof ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ OC)																Me-TBBP-A	HBGD
	BDE28	BDE47	BDE49	BDE66	BDE71	BDE75	BDE77	BDE85	BDE99	BDE100	BDE119	BDE138	BDE154	BDE183	BDE190	BDE209		
De Panne 4	5,10	4,19	0,22	n.d.	n.d.	1,05	n.d.	0,40	6,04	0,70	n.d.	n.d.	0,40	0,52	n.d.	341	n.d.	73,4
Oostende 3	0,81	n.d.	1,41	n.d.	n.d.	1,36	n.d.	n.d.	n.d.	1,16	n.d.	n.d.	0,78	0,94	n.d.	1809	n.d.	411
Hansweert Geul	20,89	161,21	71,21	8,48	n.d.	28,74	n.d.	13,03	183,10	65,76	n.d.	n.d.	40,92	16,32	0,30	81818	n.d.	9486
Vlissingen boei SSVH	4,33	31,00	12,43	n.d.	n.d.	7,67	n.d.	2,00	30,00	10,00	n.d.	n.d.	6,67	4,33	n.d.	18667	n.d.	1770
Wielingen boei W2	1,68	n.d.	4,94	n.d.	n.d.	4,08	n.d.	1,29	17,24	5,16	n.d.	n.d.	3,90	2,34	n.d.	7419	n.d.	1679
Appelzak 20	1,01	6,19	1,64	n.d.	n.d.	1,62	n.d.	n.d.	4,93	1,66	n.d.	n.d.	1,44	2,02	n.d.	4213	n.d.	822
Goeree 6	0,74	6,20	1,38	n.d.	n.d.	1,27	n.d.	2,19	6,54	1,70	n.d.	n.d.	1,10	1,08	n.d.	1096	n.d.	376
Terheide 10	1,29	12,59	2,22	n.d.	n.d.	1,29	n.d.	0,69	10,90	2,97	n.d.	n.d.	2,18	1,29	n.d.	899,9	n.d.	303
Noordwijk 2	1,27	11,83	1,87	0,49	n.d.	1,67	n.d.	0,73	11,78	2,93	n.d.	n.d.	1,84	1,39	n.d.	750	0,12	444
IJmuiden buiten de haven	1,17	13,90	2,27	0,64	n.d.	2,19	n.d.	0,64	n.d.	3,35	n.d.	n.d.	1,93	1,16	n.d.	674,1	n.d.	553
Callantsoog 1	0,79	8,27	1,15	n.d.	n.d.	0,95	n.d.	0,60	8,96	1,80	n.d.	n.d.	1,52	0,62	n.d.	427	n.d.	379
Marsdiep Noord	n.d.	5,52	0,88	n.d.	n.d.	0,61	0,36	0,23	5,91	1,04	n.d.	n.d.	0,81	0,48	n.d.	230	0,23	131
Doove Balg West	n.d.	6,62	0,51	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,08	3,88	1,28	n.d.	n.d.	0,64	0,32	n.d.	216	n.d.	100
Vliestroom	0,74	8,54	0,46	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,43	7,19	2,17	n.d.	n.d.	1,52	0,88	n.d.	297,8	n.d.	590
Blauwe Slenk Oost	0,92	7,54	0,86	n.d.	n.d.	1,13	n.d.	0,27	5,58	1,89	n.d.	n.d.	1,35	2,19	n.d.	518,9	n.d.	371
Harlingen buiten de haven	1,32	6,96	0,81	n.d.	n.d.	1,60	n.d.	0,38	5,76	1,54	n.d.	n.d.	1,35	1,17	n.d.	490,4	n.d.	553
Dantziggat	0,77	6,13	0,54	n.d.	n.d.	0,88	n.d.	0,17	5,60	1,53	n.d.	n.d.	1,02	1,03	n.d.	357,6	n.d.	236
Huiberggat oost	1,09	7,22	0,50	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,32	5,90	1,59	n.d.	n.d.	0,95	1,12	n.d.	479,4	n.d.	200
Bocht van Watum	1,04	5,95	0,64	n.d.	n.d.	1,89	n.d.	0,30	5,64	1,52	n.d.	n.d.	1,52	0,92	n.d.	412,1	n.d.	456
Delfzijl buiten de haven	1,23	9,50	1,15	n.d.	n.d.	1,97	2,26	0,54	8,66	1,89	n.d.	n.d.	1,62	1,64	n.d.	564,9	n.d.	283
Groote Gat Noord	1,17	7,16	0,81	n.d.	n.d.	2,40	0,54	0,51	6,89	1,54	n.d.	n.d.	1,54	1,30	n.d.	500,0	n.d.	405
Pogum	0,98	n.d.	1,02	n.d.	n.d.	2,96	1,62	0,63	n.d.	2,19	n.d.	n.d.	2,20	1,62	n.d.	375	n.d.	192

Som van BDE47, 49, 99 en 100, die gebruikt is voor normtoetsing:

Gemeten concentraties (in µg/kg d.s.) in sediment:

Locatie	BDE 47	BDE 49	BDE 99	BDE 100	Som
Binnen Appenzak 20	0,13	0,02	0,1	1,36	1,61
Haringvliet 1	0,49	0,10	0,52	0,14	1,25
Ter Heide 10	0,53	0,13	0,44	0,14	1,24
Ijmuiden buiten de haven	0,5	0,13	0,43	0,11	1,17
Terschelling 4	0,4	0,1	0,6	0,1	1,19
Terschelling 70	0,38	0,07	0,20	0,06	0,71
Terschelling 100	0,18		0,09	0,04	0,31
Terschelling 135	0,23	0,02	0,14	0,04	0,43

Gemeten concentraties (in µg/kg d.s.) in zwevend stof:

Locatie	BDE 47	BDE 49	BDE 99	BDE 100	Som
De Panne 4	0,42	0,02	0,61	0,07	1,12
Oostende 3	<0,4	0,11	<0,3	0,09	0,20
Hansweert Geul	5,32	2,35	6,04	2,17	15,88
Vlissingen boei SSVH	0,93	0,37	0,90	0,30	2,50
Wielingen boei W2		0,15	0,53	0,16	0,85
Binnen Appenzak 20	0,28	0,07	0,22	0,08	0,65
Goeree 6	0,57	0,13	0,60	0,16	1,44
Ter Heide 10	1,27	0,22	1,1	0,3	2,89
Noordwijk 2	0,97	0,15	0,97	0,24	2,33
Ijmuiden buiten haven	0,87	0,14		0,21	1,22
Callantsoog 1	0,55	0,08	0,60	0,12	1,34
Marsdiep Noord	0,48	0,08	0,51	0,09	1,16
Doove Balg West	0,8	0,06	0,5	0,16	1,54
Vliestroom	0,39	0,02	0,33	0,1	0,84
Blauwe Slenk Oost	0,28	0,03	0,21	0,07	0,59
Harlingen buiten haven	0,36	0,04	0,30	0,08	0,78
Dantziggat	0,36	0,03	0,33	0,09	0,81
Huibertgat oost	0,45	0,03	0,37	0,1	0,96
Bocht van Watum	0,20	0,02	0,19	0,05	0,45
Delfzijl buiten haven	0,35	0,04	0,32	0,07	0,78
Groote Gat Noord	0,28	0,03	0,27	0,06	0,64
Pogum		0,03		0,07	0,10

4.3: Resultaten analyses organotinverbindingen

Concentraties organotin in sediment uit de Belgische Noordzeekust:

Locatie	Gestandaardiseerde gehalten op 100% organisch koolstof ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ OC)						Gestandaardiseerde gehalten op 100% organisch koolstof ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ OC)					
	TBT	DBT	MBT	TFT	DFT	MFT	TBT	DBT	MBT	TFT	DFT	MFT
De Panne 4	30	9	7	11	18	17	1009	286	232	374	591	555
Oostende 3	29	23	6	< 3	4	21	1521	1210	317	n.d.	182	1064

Concentraties organotin in zwevend stof uit de Noordzee, Delta, Waddenzee en Eems-Dollard:

Locatie	Gestandaardiseerde gehalten op 100% organisch koolstof ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ OC)						Gestandaardiseerde gehalten op 100% organisch koolstof ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ OC)					
	TBT	DBT	MBT	TFT	DFT	MFT	TBT	DBT	MBT	TFT	DFT	MFT
De Panne 4	43	8	6	6	13	4	607	112	85	89	181	53
Oostende 3	45	8	8	14	7	< 3	650	111	114	197	98	n.d.
Appelzak 20	20	6	7	6	9	< 3	462	135	172	133	200	n.d.
Goeree 6	15	6	9	6	10	< 3	162	64	100	66	108	n.d.
Terheide 10	162	21	14	16	9	3	1601	204	134	155	90	33
IJmuiden buiten de haven	128	20	14	5	10	9	2222	344	251	90	169	164
Callantssoog 1	51	9	10	< 3	9	3	784	144	146	n.d.	145	50
Marsdiep Noord	64	6	7	5	15	4	1010	97	110	71	237	62
Doove Balg West	16	6	8	10	9	6	125	46	61	82	73	47
Vliestroom	14	3	5	4	6	5	323	75	103	83	142	107
Blauwe Slenk Oost	16	6	6	< 3	7	4	363	125	146	n.d.	154	99
Harlingen buiten de haven	60	12	8	4	5	4	1159	239	162	77	94	73
Dantziggat	23	6	7	4	4	< 3	394	100	121	62	65	n.d.
Huibertgat oost	23	6	8	11	11	6	369	94	136	184	179	97
Bocht van Watum	19	6	8	4	6	4	701	213	293	165	206	130
Delfzijl buiten de haven	27	5	6	7	5	< 3	717	142	165	191	136	n.d.
Groote Gat Noord	29	8	6	8	7	5	752	199	143	197	174	137
Pogum	28	7	8	< 3	9	6	865	233	264	n.d.	275	190

4.4: Resultaten DR-CALUX bioassay:

DR-CALUX toxiciteit in sediment uit de Noordzee (en Delta):

Locatie	ASE/GPC		Soxhlett/MLS	
	TCDD-TEQ (pg/g)	S.D.	TCDD-TEQ (pg/g)	S.D.
Appelzak 20	7366	148	15,3	0,7
Haringvliet 1	15037	1207	17,7	0,9
Terheide 10	11035	397	32,8	0,6
Ijmuiden buiten de haven	13385	354	18,3	1,2
Terschelling 4	1858	18	25,5	0,7
Terschelling 70	3617	71	19,5	0,4
Terschelling 100	2349	59	13,5	0,3
Terschelling 135	3108	73	16,5	0,4

DR-CALUX toxiciteit in zwevend stof uit de Noordzee, Westerschelde, Waddenzee en Eems-Dollard:

Locatie	ASE/GPC		Soxhlett/MLS	
	TCDD-TEQ (pg/g)	S.D.	TCDD-TEQ (pg/g)	S.D.
De Panne 4	4935	482	17,7	0,5
Oostende 3	1303	14	29,7	1,5
Hansweert	4561	124	40,5	1,3
Vlissingen boei SSVH	2423	177	25,2	0,8
Wielingen boei W2	1756	81	19,8	0,4
Appelzak 20	5594	227	23,5	0,4
Goeree 6	5244	364	16,1	1,6
Terheide 10	12428	644	45,3	0,7
Noordwijk 2	2887	58	46,4	3,2
Ijmuiden buiten de haven	8958	202	26,1	0,7
Callantsoog 1	1737	73	26,2	1,5
Marsdiep Noord	2555	113	29,7	1,5
Doove Balg West	2684	69	26,8	1,2
Vliestroom	1381	30	12,6	0,3
Blauwe Slenk Oost	2017	151	26,1	0,7
Harlingen buiten de haven	3477	260	30,9	1,7
Dantziggat	2053	49	17,6	0,2
Huibertgat oost	4539	179	21,4	1,1
Bocht van Watum	2369	126	18,2	0,9
Delfzijl buiten haven	4740	83	26,2	1,4
Groote Gat Noord	2680	133	28,8	1,2
Pogum	1713	38	25,8	0,3

4.5: Resultaten ER-CALUX bioassay:

ER-CALUX activiteit in sediment uit de Noordzee (en Delta):

Locatie	pmol EEQ/g	S.D.
Appelzak 20	7366	148
Haringvliet 1	15037	1207
Terheide 10	11035	397
Ijmuiden buiten de haven	13385	354
Terschelling 4	1858	18
Terschelling 70	3617	71
Terschelling 100	2349	59
Terschelling 135	3108	73

ER-CALUX activiteit in zwevend stof uit de Noordzee, Westerschelde, Waddenzee en Eems-Dollard:

Locatie	pmol EEQ/g	S.D.
De Panne 4	4935	482
Oostende 3	1303	14
Hansweert	4561	124
Vlissingen boei SSVH	2423	177
Wielingen boei W2	1756	81
Appelzak 20	5594	227
Goeree 6	5244	364
Terheide 10	12428	644
Noordwijk 2	2887	58
Ijmuiden buiten de haven	8958	202
Callantsoog 1	1737	73
Marsdiep Noord	2555	113
Doove Balg West	2684	69
Vliestroom	1381	30
Blauwe Slenk Oost	2017	151
Harlingen buiten de haven	3477	260
Dantziggat	2053	49
Huibertgat oost	4539	179
Bocht van Watum	2369	126
Delfzijl buiten haven	4740	83
Groote Gat Noord	2680	133
Pogum	1713	38
