

Wageningen IMARES

Institute for Marine Resources & Ecosystem Studies

Vestiging IJmuiden
Postbus 68
1970 AB IJmuiden
Tel.: 0255 564646
Fax: 0255 564644

Vestiging Yerseke
Postbus 77
4400 AB Yerseke
Tel.: 0113 672300
Fax: 0113 573477

Vestiging Den Helder
Postbus 57
1780 AB Den Helder
Tel.: 022 363 88 00
Fax: 022 363 06 87

Vestiging Texel
Postbus 167
1790 AD Den Burg Texel
Tel.: 0222 369700
Fax: 0222 319235

Internet: www.wageningenimares.wur.nl
E-mail: imares@wur.nl

Rapport

Nummer: C030/07

Resultaten van het RWS-RIKZ JAMP 2006 monitoringsprogramma van milieukritische stoffen in mosselen

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

Opdrachtgever:

RWS-RIKZ
Postbus 20907
2500 EX 's-Gravenhage

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



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

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

Inhoudsopgave

Inhoudsopgave	2
Samenvatting.....	3
1. Inleiding.....	4
2. Taakomschrijving Wageningen IMARES	5
3. Materialen en methoden	6
3.1 Bemonstering mosselen	6
3.2 Analysemethoden	6
3.2.1 PCBs en OCBs	6
3.2.2 Kwik	6
3.2.3 Koper, cadmium, lood, zink, chroom en nikkel TNO Zeist	6
3.2.4 Arseen	6
3.2.5 PAKs	6
3.2.6 Droge stof / vocht	7
3.2.7 Vet.....	7
3.2.8 As.....	7
3.3 Kwaliteitsborging.....	7
4. Resultaten.....	9
Verantwoording	10
 Bijlagen	

Samenvatting

In opdracht van RWS-RIKZ werden door Wageningen IMARES werkzaamheden uitgevoerd in het kader van het Joint Assessment and Monitoring Program van de OSPARCOM. De werkzaamheden bestonden uit analyse van milieukritische stoffen in mosselen en zijn dit jaar volgens protocol uitgevoerd.

Ook dit jaar was een gebrek aan mosselen van lengte 58-70 mm. In de Eems-Dollard is deze grootste klasse in het geheel niet door het RIKZ aangetroffen. In de Westerschelde zijn dit jaar slechts vier mosselen van deze lengte verzameld, met een gemiddelde lengte van 68.0 mm.

1. Inleiding

De in dit rapport beschreven werkzaamheden werden door Wageningen IMARES uitgevoerd op basis van een opdracht van Rijkswaterstaat- Rijksinstituut voor Kust en Zee (RIKZ) in het kader van het Joint Assessment and Monitoring Program van de OSPARCOM. De opdracht is bekrachtigd in overeenkomst RKZ-1560 .

Door het RIKZ zijn mosselen uit de twee locaties aangeleverd. De mosselmonsters zijn gekarakteriseerd waarna mosselvlees is verzameld voor het chemisch onderzoek door Wageningen IMARES.

Vanuit het RIKZ werd het project geleid en gecoördineerd door ing. R. Bovelander. Vanuit Wageningen IMARES fungeerde dr. M.J.J. Kotterman als projectleider.

Bij Wageningen IMARES werden de organisch chemische analyses en de analyses van kwik, arseen, vocht en as uitgevoerd (afd. Milieu). Vanwege een defect aan de ICPMS apparatuur van Wageningen IMARES zijn de overige analyses van spoorelementen uitgevoerd door TNO-Voeding in Zeist.

2. Taakomschrijving Wageningen IMARES

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

1. Karakteriseren mosselmonsters en verzamelen mosselvlees
2. Het uitvoeren van chemische analyses
3. Het rapporteren van de verkregen resultaten

3. Materialen en methoden

3.1 Bemonstering mosselen

Mosselen uit de Westerschelde en de Eemsmonding werden in oktober diepgevroren aangeleverd door RIKZ. Voor de chemische analyse van de mosselen worden vijf lengteklassen 25-31, 32-38, 39-47, 48-57, 58-70 mm verzameld voor het verkrijgen van minimaal 170 gr mosselvlees. In bijlage 1 worden analysenummers, schelpenlengtes en gewichten en tevens vleesgewicht gegeven.

De grootste klasse is al gedurende meerdere jaren moeilijk te verkrijgen; dit jaar zijn er geen mosselen van deze klasse geleverd uit de Eems-Dollard en een te verwaarlozen aantal (4) uit de Westerschelde. Het verzamelde gewicht mosselvlees was onvoldoende voor de analyses.

3.2 Analysemethoden

3.2.1 PCBs en OCBs

De monsters worden opgewerkt door middel van een Soxhlet extractie. De chloorverbindingen worden uit de lipidfractie geïsoleerd door een tweevoudige kolomchromatografische scheiding, waarna analyse plaatsvindt met behulp van gaschromatografie. De monsters worden gemeten tegen een ijklijn.

3.2.2 Kwik

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

3.2.3 Koper, cadmium, lood, zink, chroom en nikkel TNO Zeist

Voor koper, cadmium, lood en zink werd microwave destructie en ICP-MS gebruikt. Voor de bepaling wordt het monster in een teflon buis gedestruëerd met salpeterzuur in een microwave oven. Het gehalte aan koper, cadmium, lood en zink in het destruaat wordt bepaald met behulp van ICP-MS volgens TNO voorschrift LSP/055.

3.2.4 Arseen

Het monster wordt oxidatief verast in aanwezigheid van magnesiumnitraat en magnesiumoxide. Na oplossen van de asrest wordt het aanwezige As^{5+} gereduceerd tot As^{3+} . Hierna vindt reductie plaats tot AsH_3 . Het arseenhydride wordt overgebracht in een oplossing van AgDDC in pyridine waardoor een kleurreactie optreedt. Het gehalte aan arseen wordt spectrofotometrisch bepaald door meting tegen een ijklijn van arseen standaardoplossingen.

3.2.5 PAKs

Het monster wordt verzeept door enige uren onder verwarming te schudden met alcoholische loog. De PAKs worden uit het verzepte monster geëxtraheerd met hexaan. Na zuiveren van het extract worden de PAKs gescheiden op een HPLC-kolom en gedetecteerd met een fluorescentiedetector.

3.2.6 Droge stof / vocht

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

3.2.7 Vet

De bepaling van vrij extraheerbaar vet wordt uitgevoerd als onderdeel van de PCB analyse. Na de Soxhlet extractie wordt een deel van het extract drooggedampt en het residu gewogen. De totaal vet bepaling geschiedt volgens een aangepaste versie van de Bligh en Dyer methode, gebaseerd op een koude chloroform-methanol extractie.

3.2.8 As

Het monster wordt gedroogd, verast in moffeloven (550°C, 24 uur) en teruggewogen.

3.3 Kwaliteitsborging

De kwaliteit van de analysemethoden van de afdeling Milieu wordt op verschillende manieren gewaarborgd. De methoden zijn uitvoerig gevalideerd. Enkele resultaten van de validatieparameters staan weergegeven in bijlage 6.

De juistheid van de analysemethoden wordt regelmatig getoetst door deelname aan ringonderzoeken waaronder aan het QUASIMEME-project. Resultaten van de rondes staan weergegeven in bijlage 6. Daarnaast worden de resultaten van elke (serie van) meting(en) gecontroleerd door het gebruik van gecertificeerd en/of intern referentiemateriaal. De "gecertificeerde" gehalten en de waarden van de waarschuwingsgrens (tweemaal standaarddeviatie) van de gebruikte referentiematerialen staan weergegeven in bijlage 6. Deze gegevens worden in kwaliteitscontrolekaarten bijgehouden conform NPR 6603.

Wageningen IMARES beschikt over een ISO 9001:2000 gecertificeerd kwaliteitsmanagementsysteem (certificaat nummer: 08602-2004-AQ-ROT-RvA). Dit certificaat is geldig tot 15 december 2006. De organisatie is gecertificeerd sinds 27 februari 2001. De certificering is uitgevoerd door DNV Certification B.V. Het laatste controlebezoek vond plaats op 19 februari 2007. De toezegging voor verlenging van het certificaat is reeds verleend, maar een nieuwe datum is nog niet bekend.

Daarnaast beschikt het laboratorium over een NEN-EN-ISO/IEC 17025:2000 accreditatie voor testlaboratoria met nummer L 097. Deze accreditatie is geldig tot 27 maart 2009 en is voor het eerst verleend op 27 maart 1997, deze accreditatie is verleend door de Raad voor Accreditatie. Het laatste controlebezoek heeft plaatsgevonden op 26 oktober 2006.

De methoden van Wageningen IMARES voor de bepaling van PCB, HCB, PAKs, kwik, vet-, vocht- en as-gehalte zijn geaccrediteerd. De methode voor arseen is niet geaccrediteerd.

De volgende Interne Standaard Werkvoorschriften (ISWs) werden gebruikt:

Kwik	ISW A021 "Vis en visserijproducten. Bepaling van kwik door vlamloze atoom absorptie spectrometrie"
Arseen	ISW A047 "Bepaling van het gehalte arseen"
PCBs, HCB	ISW 2.10.3.001 "Vis en visserijproducten. Bepaling van PCBs en andere gehalogeneerde microverontreinigingen in vis"
PAKs	ISW 2.10.3.005 "De bepaling van het gehalte polycyclische koolwaterstoffen met behulp van hogedrukvlloeistofchromatografie".
Vetgehalte	ISW 2.10.3.002 "Vis en visserijproducten. Bepaling van het totaal vetgehalte volgens Bligh and Dyer"
Vochtgehalte	ISW 2.10.3.011 "Vis en visserijproducten. Bepaling van het gehalte aan vocht (droogstoofmethode)"
Asgehalte	ISW 2.10.3.018 " Vis en visserijproducten. Bepaling van het gehalte aan as

De methoden van TNO Voeding Zeist voor de bepaling van cadmium, koper, lood, nikkel en zink zijn geaccrediteerd volgens ISO/IEC 17025: 1999 voor testlaboratoria met nummer L 027, de methode voor de bepaling van chroom is niet geaccrediteerd.

4. Resultaten

De verzamelde gegevens en analyse-uitkomsten worden aangeleverd in tabelvorm en volgens opdracht tevens in spreadsheetvorm elektronisch verzonden. De analyse-uitkomsten en bijbehorende biologische gegevens worden ook aangeleverd als DIF file voor opslag in DONAR. De tabellen worden gepresenteerd op aparte, volgens onderwerp gescheiden, bijlagen.

Nummer	aantal	
1.	2	Biologische parameters mosselen
2.	1	PCBs en HCB gehalten mosselen
3.	1	Gehalten spoorelementen mosselen
4.	1	Gehalten PAKs mosselen
5.	1	Gehalten overige organische microverontreinigingen mosselen
6.	3	Validatiegegevens analysemethoden

Verantwoording

Dit rapport voor

Opdrachtgever: RWS-RIKZ
Postbus 20907
2500 EX 's-Gravenhage

Projectnummer: 3.42.12270.11
Contractnummer: RKZ-1560

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

Akkoord: Dr.ir. M.J.J. Kotterman
Senioronderzoeker

Handtekening: _____

Datum: 20 maart 2007

Akkoord: Dr. H.J. Lindeboom
Directielid Wetenschap

Handtekening: _____

Datum: 20 maart 2007

Aantal exemplaren: 10
Aantal pagina's: 10
Aantal tabellen: -
Aantal figuren: -
Aantal bijlagen: 6

JAMP Mosselen 2006 / Bijlage 1.2

Locatie Eems-Dollard

Klasse

1	2	3	4	5
Analysenr				
2006/0939	2006/0940	2006/0941	2006/0942	2006/0943

Vleesgewicht (g)

M= 0.59	M= 0.82	M= 1.28	M= 1.90
---------	---------	---------	---------

Schelpengte (mm)

<i>lengte</i>	<i>aantal</i>	<i>lengte</i>	<i>aantal</i>	<i>lengte</i>	<i>aantal</i>	<i>lengte</i>	<i>aantal</i>	<i>lengte</i>	<i>aantal</i>
---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------

25	49	32	45	39	8	48	5	58	0
26	48	33	70	40	9	49	5	59	0
27	71	34	67	41	11	50	12	60	0
28	50	35	54	42	29	51	14	61	0
29	47	36	28	43	21	52	20	62	0
30	72	37	18	44	30	53	10	63	0
31	77	38	20	45	26	54	12	64	0
				46	21	55	9	65	0
				47	23	56	6	66	0
						57	11	67	0
								68	0
								69	0
								70	0

n= 414

n= 302

n= 178

n= 104

M=28.3 ± 2.0

M= 34.3 ± 1.7

M= 43.7 ± 2.2

M= 52.6 ± 2.5

Schelpgewicht (g)

<i>gewicht</i>	<i>aantal</i>	<i>gewicht</i>	<i>aantal</i>	<i>gewicht</i>	<i>aantal</i>	<i>gewicht</i>	<i>aantal</i>	<i>gewicht</i>	<i>aantal</i>
----------------	---------------	----------------	---------------	----------------	---------------	----------------	---------------	----------------	---------------

0.8-0.9	33	1.3-1.8	14	2.1-2.3		5.3-5.7		8.3-8.8	0
1.0-1.1	64	1.9-2.0	26	2.4-2.6		5.8-6.2	1	8.9-9.4	0
1.2-1.3	69	2.1-2.2	46	2.7-2.9		6.3-6.7	4	9.5-10.0	0
1.4-1.5	62	2.3-2.4	50	3.0-3.2	1	6.8-7.2	13	10.1-10.6	0
1.6-1.7	64	2.5-2.7	61	3.3-3.5		7.3-7.7	14	10.7-11.2	0
1.8-1.9	54	2.8-3.0	45	3.6-3.8	4	7.8-8.2	13	11.3-11.8	0
2.0-2.1	42	3.1-3.3	27	3.9-4.1	6	8.3-8.7	15	11.9-12.4	0
2.2-2.3	14	3.4-3.7	21	4.2-4.4	8	8.8-9.2	16	12.5-13.0	0
2.4-2.5	5	3.8-4.0	3	4.5-4.7	14	9.3-9.7	12	13.1-13.6	0
2.6-2.7	4	4.1-4.3	3	4.8-5.0	21	9.8-10.2	5	13.7-14.2	0
2.8-2.9	2	4.4-4.6	1	5.1-5.3	22	10.3-10.7	4	14.3-14.8	0
3.0-3.1	1	4.7-4.9	3	5.4-5.6	22	10.8-11.2	4	14.9-15.4	0
3.2-3.3		5.0-5.3	2	5.7-5.9	20	11.3-11.7	1	15.5-16.0	0
3.4-3.5		5.4-5.9		6.0-6.2	21	11.9-13.5	2	16.1-16.6	0
3.6-3.7				6.3-6.5	14				
3.8-3.9				6.6-6.9	13				
4.0-4.1				7.0-7.5	10				
4.2-4.3				7.6-9.1	2				
4.4-4.5									

n= 414

n= 302

n= 178

n= 104

M= 1.51 ± 0.43

M= 2.63 ± 0.60

M= 5.56 ± 0.92

M= 8.55 ± 1.33

JAMP Mosselen 2005 / Bijlage 3

Gehalten aan sporelementen in mosselen in mg/kg produkt, as en vocht in g/kg

Locatie Eems-Dollard

Lengte klasse	Analyse nr.	Kwik	Cadmium	Lood	Koper	Zink	Chroom	Arseen	Nikkel	Vocht	As
1	2006/0944	0.027	0.13	0.55	1.1	13	0.73	1.15	0.63	853	28
2	2006/0945	0.033	0.15	0.62	1.1	16	0.77	1.30	0.66	843	28
3	2006/0946	0.043	0.19	0.63	0.96	17	0.66	1.40	0.67	868	27
4	2006/0947	0.050	0.20	0.62	0.99	19	0.70	1.31	0.64	869	25
5	2006/0948	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb

Locatie Westerschelde

Lengte klasse	Analyse nr.	Kwik	Cadmium	Lood	Koper	Zink	Chroom	Arseen	Nikkel	Vocht	As
1	2006/0923	0.032	0.80	0.69	1.5	30	1.3	0.96	0.77	847	26
2	2006/0924	0.025	0.76	0.44	1.1	23	0.43	0.84	0.52	879	24
3	2006/0925	0.034	0.95	0.70	1.1	30	0.74	1.06	0.59	876	25
4	2006/0926	0.036	0.98	0.67	1.0	24	0.54	1.10	0.60	885	26
5	2006/0927	nb	1.1	0.64	0.9	23	0.34	nb	0.47	nb	nb

