

# Wageningen IMARES BV

## Institute for Marine Resources and Ecosystem Studies

Postbus 68  
1970 AB IJmuiden  
Tel.: 0255 564646  
Fax.: 0255 564644  
E-mail: visserijonderzoek.asg@wur.nl  
Internet: www.rivo.wageningen-ur.nl

Vestiging Yerseke  
Centrum voor Schelpdier Onderzoek  
Postbus 77  
4400 AB Yerseke  
Tel.: 0113 672300  
Fax.: 0113 573477

Vestiging Texel  
Postbus 167  
1790 AD Den Burg  
TEXEL  
Tel: 0222 369700  
Fax: 0222 319700

## Rapport

Nummer: C025/06  
RIZA rapport MB

## Biologische Monitoring Zoete Rijkswateren: microverontreinigingen in driehoeksmosselen - 2005

dr. ir. M.J.J. Kotterman

Opdrachtgever: RIZA  
Postbus 17  
8200 AA Lelystad

Project nummer: 3441228029  
Contract nummer: RI-3782A

Akkoord: Drs. E. Jagtman  
Hoofd Onderzoeksorganisatie

Handtekening: \_\_\_\_\_

Datum: 26 april 2006

Aantal exemplaren: 15  
Aantal pagina's: 31  
Aantal tabellen: 8  
Aantal figuren: 19  
Aantal bijlagen: 9

In verband met de  
verzelfstandiging van de  
Stichting DLO, waartoe tevens  
RIVO behoort, maken wij sinds 1  
juni 1999 geen deel meer uit van  
het Ministerie van Landbouw,  
Natuur en Voedselkwaliteit. Wij  
zijn geregistreerd in het  
Handelsregister Amsterdam nr.  
34135929

De Directie van het Nederlands Instituut voor Visserij Onderzoek (RIVO) BV is niet aansprakelijk voor gevolgschade, alsmede voor schade welke voortvloeit uit toepassingen van de resultaten van werkzaamheden of andere gegevens verkregen van het Nederlands Instituut voor Visserij Onderzoek (RIVO) BV; opdrachtgever vrijwaart het Nederlands Instituut voor Visserij Onderzoek (RIVO) BV 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:

<b>Inhoudsopgave:</b> .....	<b>2</b>
<b>Samenvatting</b> .....	<b>3</b>
<b>Voorwoord</b> .....	<b>4</b>
<b>1. Inleiding</b> .....	<b>5</b>
<b>2. Materialen en methoden</b> .....	<b>6</b>
2.1 <i>Bemonstering driehoeksmosselen</i> .....	6
2.2 <i>Uitvoering ABM onderzoek</i> .....	8
2.3 <i>Analysemethoden</i> .....	9
2.3.1 <i>Algemeen</i> .....	9
2.3.2 <i>Zware metalen</i> .....	9
2.3.3 <i>PCBs, organochloorpesticiden en vlamvertragers</i> .....	9
2.3.4 <i>Vocht-, vet- en asgehalte</i> .....	10
2.3.5 <i>Polycyclische aromatische koolwaterstoffen</i> .....	10
2.3.6 <i>Bewerking / presentatie analyseresultaten</i> .....	10
2.4 <i>Kritische waarden</i> .....	10
2.5 <i>Kwaliteitsborging</i> .....	11
<b>3. Resultaten</b> .....	<b>13</b>
<b>4. Discussie</b> .....	<b>14</b>
4.1 <i>Veranderingen van de biochemische samenstelling van mosselmonsters</i> .....	14
4.2 <i>Veranderingen van de gehalten aan microverontreinigingen</i> .....	14
4.3 <i>Risico-analyse</i> .....	21
<b>5. Vergelijking met eerdere data / trends</b> .....	<b>23</b>
<b>6. Conclusies</b> .....	<b>26</b>
<b>7. Aanbevelingen</b> .....	<b>27</b>
<b>8. Referenties</b> .....	<b>28</b>
<i>Verklarende woordenlijst:</i> .....	30

## Samenvatting

In het kader van de Biologische Monitoring Zoete Rijkswateren is in 2005 een actieve biologische monitoring (ABM) onderzoek uitgevoerd met driehoeksmosselen (*Dreissena polymorpha*) in een aantal zoete rijkswateren. Het betreft een uitvoering van het deelproject "Microverontreinigingen in driehoeksmosselen 2003-2005" dat in opdracht van RIZA Lelystad wordt uitgevoerd door het RIVO te IJmuiden.

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

In 2005 werden de volgende Rijkswateren onderzocht: Het Eemmeer, het Wolderwijd, het Twentekanaal Wiene-Goor, het IJ Amsterdam, het Amsterdam-Rijnkanaal, het Ketelmeer, het Kanaal Gent-Terneuzen en de Hollandse IJssel. Op de monsters mosselweefsel zijn chemische analyses uitgevoerd voor PCB's, organochloorpesticiden,  $\alpha$ -endosulfan, PAKs, kwik, cadmium en lood. Tevens werd het voorkomen van een drietal vlamvertragers van de groep polygebromeerde difenylethers (PBDE's) is onderzocht.

De bemonstering van het Kanaal Gent – Terneuzen is dit jaar succesvol verlopen. Ondanks een hoge sterfte (waarschijnlijk veroorzaakt door het binnendringen van zout water in het kanaal) kon er voldoende analysemateriaal verzameld worden.

In vrijwel alle gevallen was de concentratie van de onderzochte contaminanten na zes weken expositie toegenomen in de uitgehangen mosselen in vergelijking met het uitgangsmateriaal (Zeughoek, IJsselmeer), behalve voor cadmium in de Hollandse IJssel en het Twentekanaal. PCB's en OCP in IJsselmeer. De toename in concentratie van bepaalde stoffen, bv PAKs en PCBs was op locaties als het Kanaal Gent Terneuzen enorm.

Van de metalen varieerde het loodgehalte het sterkst, het loodgehalte was het hoogst in het Kanaal Gent Terneuzen. Opvallend was dat het cadmiumgehalte licht daalde in de uitgehangen mosselen op de locaties Twentekanaal en de Hollandse IJssel ten opzichte van het uitgangsmateriaal.

Hoge PCB-gehalten zijn gemeten in de locaties Kanaal Gent-Terneuzen en de Hollandse IJssel.

De hoogste dieldringehalten zijn wederom gemeten in de Hollandse IJssel bij Gouda, dit jaar met 883 mg/kg vet weer hoger dan in 2004 (395 mg/kg). Deze hoge gehalten van dieldrin zijn nog steeds het gevolg van het in het verleden (illegaal) storten van zwaar vervuild bedrijfsafval op de toenmalige stortplaatsen bij Ouderkerk en Moordrecht (Gouderak).

De gehalten aan  $\Sigma$ DDT in de uitgehangen mosselen waren in alle locaties sterk toegenomen, het IJ Amsterdam bevatte het hoogste  $\Sigma$ DDT gehalte.

In drie locaties, Zeughoek, Wolderwijd en het Twentekanaal, konden niet alle gebromeerde vlamvertragers gedetecteerd worden boven de bepalingsgrens. Relatief hoge concentraties werden gemeten in het Kanaal Gent Terneuzen.

Voor alle in 2005 onderzochte locaties werd de HC5 voor cadmium nog steeds overschreden tot een ernstig risiconiveau voor mosseletende hogere organismen. Opmerkelijk is dat ook in de Zeughoek in het IJsselmeer sprake is van een ernstig risico voor mosseletende hogere organismen. Het cadmiumgehalte in het Twentekanaal en de Hollandse IJssel was zelfs iets lager dan in de Zeughoek.

## Voorwoord

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

Doelstellingen van de metingen zijn:

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

Parametergroepen die onderdeel uitmaken van het monitoringsprogramma zijn: algen, zoöplankton, macrofauna, waterplanten en oevervegetatie, vissen, broedvogels en watervogels benevens ecotoxicologische parameters.

Een deelproject van de Biologische Monitoring Zoete Rijkswateren heeft als werktitel "Microverontreinigingen in driehoeksmosselen (*Dreissena polymorpha*) 2005" en wordt uitgevoerd door het Nederlands Instituut voor Visserijonderzoek (RIVO).

De uit te voeren werkzaamheden betreffen het bemonsteren van driehoeksmosselen en het analyseren van microverontreinigingen daarin.  
Dit rapport bevat de resultaten van onderzoek in 2005 van het genoemde deelproject.

Het project wordt begeleid door de heer B. van den Boogaard en mevr. J.L. Maas van het Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling (RIZA) van Rijkswaterstaat. Als project(groep)leider en contactpersoon voor het RIVO fungeert Dr. Ir. M.J.J. Kotterman.

# 1. Inleiding

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

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

Het monitororganisme dient plaatsgebonden te zijn, zodat gemeten interne gehalten ook daadwerkelijk inzicht geven over de beschikbaarheid van contaminanten op vooraf vastgestelde locaties. Bodemorganismen of zoetwatermosselen voldoen duidelijk aan deze voorwaarde, maar zijn niet steeds in voldoende mate aanwezig of ontbreken op belangrijke locaties geheel.

Een actieve biologische monitoring waarbij zoetwatermosselen van één bepaalde herkomst worden uitgezet gedurende een vaste tijd op de te meten locaties, kan dan uitkomst bieden.

Voor de uitvoering van actieve biomonitoring in het zoete water blijkt de driehoeksmossel *Dreissena polymorpha* zeer geschikt te zijn. De driehoeksmossel komt wijd verspreid in de binnenwateren voor, is sterk plaatsgebonden en relatief tolerant voor de aanwezigheid van verontreinigende stoffen (Marquenie, 1981). Tevens kunnen microverontreinigingen in de weefsels van de driehoeksmossel tot hoge concentraties accumuleren. Bepaalde stofgroepen (zware metalen, PAKs) accumuleren in driehoeksmosselen veel beter dan in hogere aquatische organismen zoals vissen (Pieters en Verboom, 1994).

Het uithangen van driehoeksmosselen in oppervlaktewateren geeft met name een indruk van de waterkwaliteit (Marquenie, 1981), al of niet beïnvloed via nalevering van contaminanten uit de waterbodem.

Naast het accumulatie-niveau en de biobeschikbaarheid van microverontreinigingen kan tevens een beeld verkregen worden van de beïnvloeding op biologische parameters zoals sterfte en groei. Voordelen van deze methode zijn dat verschillen in waterkwaliteit tussen diverse locaties snel in kaart gebracht kunnen worden, omdat steeds van hetzelfde uitgangsmateriaal gebruik wordt gemaakt en de invloed van puntbronnen direct zichtbaar worden.

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

In het kader van het deelproject "Accumulatie van microverontreinigingen in driehoeksmosselen, 2005" werden ABM onderzoeken door het RIVO uitgevoerd op een achttal locaties (plus de referentie locatie) in het Nederlandse oppervlaktewater. De locaties voor het uithangen van de driehoeksmosselen zijn afgestemd op de locaties, waaraan in het kader van het MWTL meetnet analyses in zwevend stof worden verricht. In 2005 zijn de onderzochte Rijkswateren: Het Eemmeer, het Wolderwijd, het Twentekanaal Wiene-Goor, het IJ Amsterdam, het Amsterdam-Rijnkanaal, het Ketelmeer, het Kanaal Gent-Terneuzen nabij Sas van Gent en de Hollandse IJssel nabij Gouda. In de monsters mosselen zijn chemische analyses uitgevoerd voor PCBs, organochloorpesticiden,  $\alpha$ -endosulfan, PAKs, kwik, cadmium en lood. Dit jaar zijn ook als screening drie gebromeerde vlamvertragers gemeten.

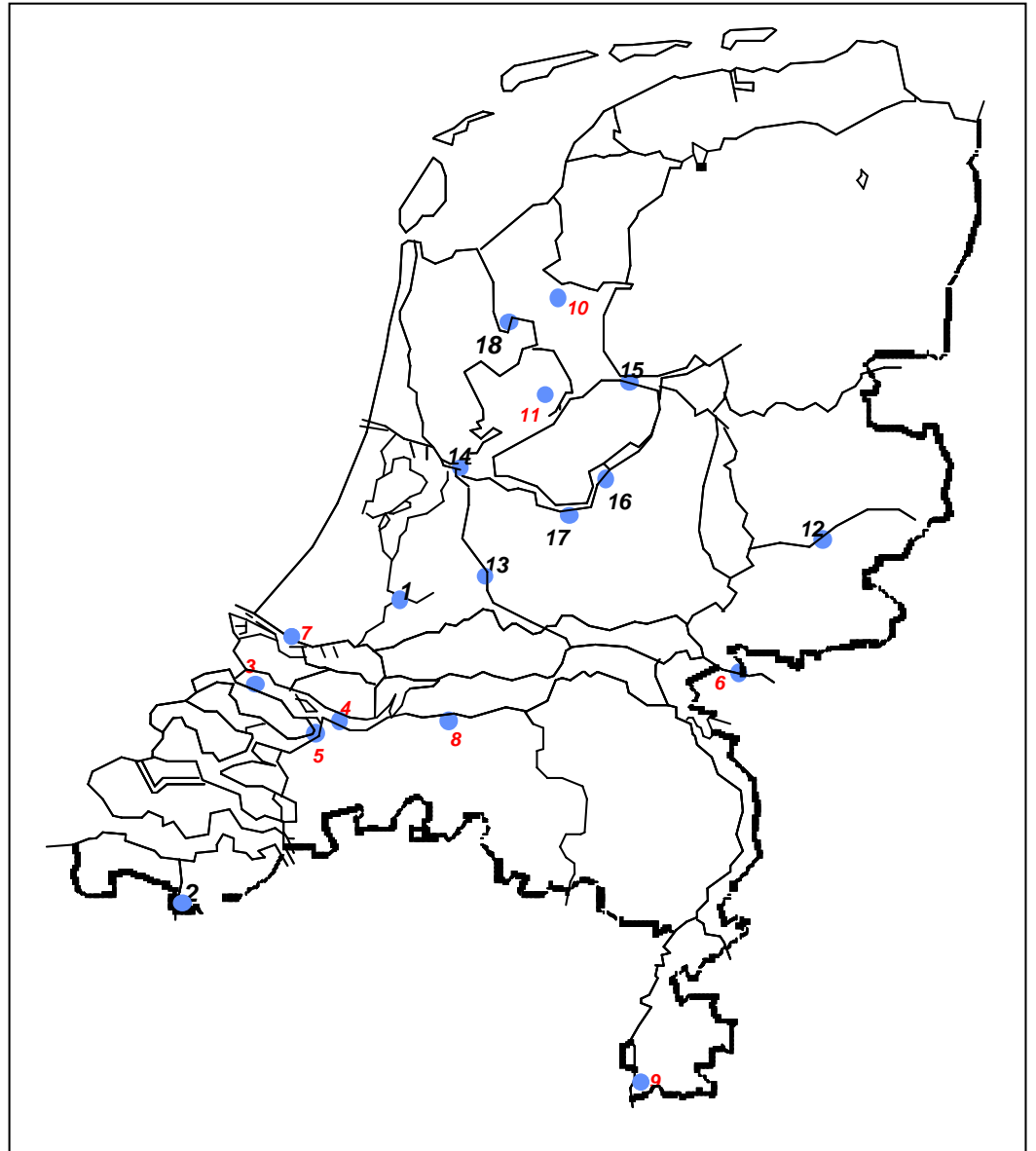
## 2. Materialen en methoden

### 2.1 Bemonstering driehoeksmosselen

Volgens Bij de Vaate (1991) zijn er in de beginjaren negentig in het IJsselmeer uitgestrekte mosselbanken van de driehoeksmossel (*Dreissena polymorpha*) ontstaan. Deze zoetwatermossel bleek zeer geschikt om als uitgangsmateriaal te gebruiken in actief biologisch monitoringonderzoek (ABM) in de rijkswateren. Voor de uitvoering van de actieve monitoring werden vanaf 1992 jaarlijks in september driehoeksmosselen opgevist door de meetdienst van Directie IJsselmeergebied van Rijkswaterstaat in de Zeughoek ten noorden van Medemblik in het IJsselmeer. De mosselen werden dezelfde dag naar het RIVO getransporteerd. De mosselen van deze locatie hebben een laag verontreinigingsniveau en zijn daardoor goed te gebruiken in ABM onderzoek. Ook voor 2005 zijn mosselen van dezelfde locatie gebruikt. Dit jaar werden de mosselen door een beroepsvisser verzameld. Vanaf de dag van verzamelen tot het tijdstip van uithangen op de diverse locaties zijn de driehoeksmosselen bewaard in het RIVO-aquarium in stromend, kopervrij leidingwater (watertemperatuur circa 12°C; zuurstofgehalte >9 g/m<sup>3</sup>). Figuur 1 geeft de monsterlocaties aan van het monitoringsonderzoek. De locaties waar de mosselen zijn uitgehangen in het najaar van 2005 (nr 1-2; en 12 t/m 17) en de plaats van herkomst (referentiegebied: Zeughoek in het IJsselmeer, nr 18) van de driehoeksmosselen zijn vetgedrukt weergegeven. Omschrijvingen van alle monsterlocaties in de rijkswateren staan vermeld in tabel 1.

Legenda van monsterlocaties in figuur 1:

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



*Figuur 1. Biologische monitoring zoete rijkswateren (2005): Monsterlocaties*

Het huidige programma "Microverontreinigingen in driehoeksmosselen (*Dreissena polymorpha*)" loopt tot en met 2005, waarbij de te meten locaties van jaar tot jaar wisselen volgens de indeling van tabel 1.

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

Watersysteem	DONAR code	DONAR omschrijving	Jaar
IJsselmeer	ZEUGHK	Zeughoek	alle
Hollandsche IJssel	GOUDVHVN	Gouda voorhaven	alle
Kanaal Gent-Terneuzen	SASVGT	Sas van Gent	alle
Haringvliet	HARVSS	Haringvlietsluis	2002
Hollandsch Diep	BOVSS	Bovensluis	2002
Volkerak-Zoommeer	STEENBGN	Steenbergen	2002
Rijn	LOBPTN	Lobith ponton	2003
Rijn	MAASSS	Maassluis	2003
Maas	KEIZVR	Keizersveer	2004
Maas	EIJSDPTN	Eijsden ponton	2004
IJsselmeer	VROUWZD	Vrouwezand	2004
Markermeer	MARKMMDN	Markermeer midden	2004
Twenthekanaal	WIENE	Wiene	2005
Amsterdam Rijnkanaal	LOENN	Loenen	2005
Noordzeekanaal	AMSDM	Amsterdam	2005
Ketelmeer	KETMWT	Ketelmeer west	2005
Randmeren oost	WOLDMDN	Wolderwijd midden	2005
Randmeren zuid	EEMMDK	Eemmeerdijk	2005

## 2.2 Uitvoering ABM onderzoek

De mosselen werden op de onderzoekslocaties uitgehangen in twee in elkaar geschoven netjes (rekbaar kunststof garen) van 60 cm lengte, een diameter van omstreeks 10 à 15 cm en een maaswijdte van 9 mm. Elk netje bevatte circa 300 g mosselen. Onder- en bovenkant van de netjes werden afgesloten door een knoop. In het midden van elk netje mosselen werd vervolgens met behulp van stevig draad een insnoering gemaakt, zodat een saucijsvormig pakketje mosselen wordt verkregen. Een aantal van deze netjes mosselen werd aan een meetpaal (dit jaar in het Ketelmeer), aan een damwand, oevervegetatie of een meerpaal opgehangen, afhankelijk van de situatie bij de te onderzoeken locatie. De afstand van de waterbodem bedroeg afhankelijk van de locatie 0,5 tot 2 m.

De mosselen zijn, met uitzondering van de verwijdering van enige grove tarra (grote lege schelpen), niet vooraf geschoond of van elkaar losgeknipt. Per locatie zijn vier tot zes netjes met driehoeksmosselen uitgehangen, wat neerkomt op 1 tot 2 kg bruto. De netjes met driehoeksmosselen zijn in week 40 (2005) op de diverse locaties uitgehangen en in week 46 weer opgehaald. Een aantal netjes met mosselen werden niet uitgehangen, maar direct in de vriezer opgeslagen om de uitgangssituatie vast te leggen.

Deze najaarsperiode is bewust gekozen omdat de spawningsperiode (productie en afzetten van ei- en zaadcellen: gametogenese) dan is afgelopen en de overlast (storm, ijsgang) van herfst en winter nog gering is.

Om na de zesweekse periode van uithangen van de mosselen de eventueel opgetreden groei te kunnen beoordelen zijn van het uitgangsmateriaal (Zeughoek, IJsselmeer) en van de opgehaalde mosselmonsters frequentieverdelingen van de schelpenlengte opgesteld. Van elk monster werd een submonster (random geselecteerd uit de weer opgehaalde mosselen), overeenkomende met 80 tot 200 g bruto driehoeksmosselen, genomen, waarin de aanwezige tarra, het totaal aantal mosselen, het aantal ondermaatse mosselen (<14 mm), het aantal, het totale gewicht, het totale schelpgewicht en het totale vleesgewicht van de bovenmaatse mosselen (>14 mm), het aantal levende en het aantal dode mosselen (lege dubbele schelpen) werd bepaald. Van de levende mosselen zijn na schoning de lengtes gemeten. Van het referentiemonster (blanco) is vooraf een submonster genomen ter bepaling van dezelfde gegevens (zie bijlage 1).



## 2.3 Analysemethoden

### 2.3.1 Algemeen

Per mosselmonster werd van een bovenmaatse lengtegroep (> 14 mm, (zie tabel 4 en bijlage 1)) een hoeveelheid mosselen uitgepeld tot een totaal van circa 120 g mosselweefsel (natgewicht) werd verkregen. Alleen het aanhangend mosselvocht werd hierbij meegenomen. Het pellen werd uitgevoerd in een speciale Contaminatie Arme Ruimte (CAR) met toevoer van gefilterde lucht. Dit om contaminatie van de monsters (in het bijzonder met metalen en PAKs) te voorkomen. Het ruwe mosselmateriaal werd tot een homogenaat verwerkt met behulp van een Waring Blendor en opgeslagen in glazen potten bij een temperatuur van  $-25^{\circ}\text{C}$ . Een deelmonster, voor de analyse van zware metalen, werd opgeslagen in plastic potten. In de voorbereekte mosselhomogenaten werden na ontdooien de analyses zoals weergegeven in Tabel 2 uitgevoerd.

Tabel 2. Lijst van uitgevoerde analyses aan het mosselweefsel

Stofgroep:	Stofnaam:
Zware metalen:	Kwik, cadmium en lood
PCB's	CB28, CB52, CB101, CB118, CB138, CB153, CB180
OCB's	HCB, QCB, HCB $\alpha$ -HCH, $\beta$ -HCH, $\gamma$ -HCH, $\alpha$ -Endosulfan Dieldrin, Endrin, DDE, DDD, DDT
Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen	Acenafteen, Fluoreen, Fenantreen, Antraceen Fluoranteen, Pyreen, Benzo(a)antraceen, Chryseen, Benzo(e)pyreen, Benzo(b)fluoranteen, Benzo(k)fluoranteen, Benzo(a)pyreen, Dibenzo(ah)antraceen, Benzo(ghi)peryleen, Indeno(123cd)pyreen
Vlamvertragers	BDE 47, 99 en 100

### 2.3.2 Zware metalen

Totaalkwik (Hg) is bepaald door middel van flow injectie analyse en vlamloze atoom-absorptie spectrometrie. Gebruikte apparatuur bestond uit een AS-90 autoinjector, een FIAS-200 flow injectie systeem en een AAS-3100 spectrofotometer, alle van Perkin Elmer. Voorafgaande destructie van de monsters werd uitgevoerd in teflon vaatjes bij verhoogde temperatuur en druk in aanwezigheid van 10 ml 65%  $\text{HNO}_3$  met behulp van een MDS 2000 Microwave (CEM) monsterdestructiesysteem. De bepalingsgrens bedroeg 0,0036 mg/kg op productbasis. De analyse van cadmium en lood is uitgevoerd met de ICP-MS (Elan 6000). Voor de bepaling wordt het monster in een teflon buis gedestruëerd met salpeterzuur in een microwave oven zoals bij de kwikbepaling. Het gehalte aan cadmium en lood in het destruaat wordt dan bepaald met behulp van ICP-MS. Om te corrigeren voor respectievelijk matrixeffecten en fluctuaties in de apparatuur wordt standaardadditie toegepast en gemeten in aanwezigheid van voor de te bepalen componenten geschikte diverse interne standaarden. De bepalingsgrens voor lood bedroeg 0,04 mg/kg en voor cadmium 0.004 mg/kg op productbasis.

### 2.3.3 PCBs, organochloorpesticiden en vlamvertragers

De opwerking van monsters vond plaats door middel van een soxhletextractie met dichloormethaan/n-pentaaan (1:1) gedurende 12 uur (voor mosselen). De organochloor (en broom)-verbindingen werden uit de lipidfractie geïsoleerd door een tweevoudige kolomchromatografische scheiding, eerst over een  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\% \text{H}_2\text{O}$  kolom en vervolgens fractionering op een

SiO<sub>2</sub>-1.5% H<sub>2</sub>O kolom. De PCBs en een aantal OCPs komen in de eerste fractie terecht, de BDEs en de rest van de OCPs komen in de tweede fractie terecht. Als interne standaard werd toegevoegd CB 112 (2,2,5,6,3'-penta CB). De componenten zijn geanalyseerd met behulp van een gaschromatograaf (Agilent 6890), uitgerust met een CP-Sil 19 CB kolom en <sup>63</sup>Ni-ECD detector. Tegelijk met elke serie monsters werd een intern referentiemonster geanalyseerd. Voor een aantal CB's en organochloorpesticiden werden de uitslagen van de analyses in een kwaliteitskaart opgenomen, waarmee de kwaliteit van elke monsterserie werd getoetst. Gehalten zijn gecorrigeerd voor het recovery percentage (Dao *et al.*, 1998).

Bij de analyse van CBs kunnen de congenere CB 138 en 163 slecht gescheiden worden, de CB 138 gehalten bestaan daardoor in feite voor ca. 25% uit CB 163 (de Boer en Dao, 1991).

### 2.3.4 Vocht, vet- en asgehalte

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

De vetgehalten van mosselmonsters werden bepaald volgens de methode van Bligh en Dyer (Dao, Lohman en de Wit, 1998).

Het asgehalte werd bepaald door middel van droge verassing op 550°C.

### 2.3.5 Polycyclische aromatische koolwaterstoffen

Ontsluiting van de mosselmonsters gebeurt door verzeping van 30 g mosselhomogenaat met 160 ml ethanolische KOH-oplossing gedurende drie uur in een incubator bij 37°C. Het verzepingsproduct wordt driemaal geëxtraheerd met 100 ml hexaan, waarna na indampen een zuiveringsstap volgt met behulp van een Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/silica kolom. Het eluaat wordt ingedampd en opgenomen in 3 ml acetonitril. Analyse van de PAK verbindingen wordt uitgevoerd met HPLC en fluorescentie-detectie in drie runs bij verschillende golflengten. De detectiegrens bedraagt 0,01 - 0,05 µg/kg natgewicht (Riekwel-Booij, 1998).

### 2.3.6 Bewerking / presentatie analyseresultaten

De op productbasis bepaalde gehalten zijn met behulp van het bijbehorende vetgehalte omgerekend op vetbasis. In geval gehalten niet zijn gemeten staat dit aangegeven met "-". Indien een component niet nauwkeurig bepaald kon worden, door bv. grote storende pieken, is dit aangegeven met "nb". Gehalten die onder de bepalingsgrens liggen zijn aangegeven met "<...". De bepalingsgrens kan per monster variëren (matrix effecten, ruis).

## 2.4 Kritische waarden

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

- a. Toetsing aan 'kritische waarden' voor hogere organismen; een overschrijding van de concentratie in het voedsel is een indicatie voor risico voor hogere vis- of mosseletende organismen.
- b. Toetsing aan waterkwaliteitsdoelstellingen; concentraties in vis of mosselen worden omgerekend naar concentraties in water (of omgekeerd: MTR waarde omgezet naar concentratie in vis) en getoetst aan het MTR voor oppervlaktewater; een overschrijding van deze concentratie is een indicatie voor risico voor het aquatisch ecosysteem.
- c. Toetsing aan maximaal toegestane concentraties in visserijproducten voor de menselijke consumptie; overschrijding van de concentraties in het voedsel is een indicatie voor risico voor de mens.

In Maas (2003) staan bovenstaande toetsingskaders uitgebreid beschreven. De gehalten aan prioritare stoffen in driehoeksmosselen zijn in dit rapport getoetst aan HC5 (MTR) waarden. Een HC5 waarde is de Hazard Concentratie, waarbij 5% van de organismen niet is beschermd. De HC5 waarden voor zowel visetende als mosseletende hogere organismen staan vermeld in Tabel 3.

Tabel 3. Diverse gehanteerde normwaarden voor mosselen in µg/kg (de MTR waarden gelden (Beek, 1995, 2002) voor standaardmosselen met 10% droge stof (zware metalen) of 1,3% vet (organochloorverbindingen))

Stoffen	Productbasis				
			Beek, 1995		
	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg
	Warenwet norm	LAC-concept norm	MTR ecosysteem mossel	HC <sub>5</sub> -hogere organismen vis	HC <sub>5</sub> -hogere organismen mossel
<b>PCBs</b>					
CB 28	100	-	-	-	
CB 52	40	-	-	-	
CB 101	80	-	-	-	
CB 118	80	-	-	-	
CB 153	100	-	84	200	50
CB153 als indicatie voor toxPCB	-	-	-	5	5
CB 138	100	-	-	-	
CB 180	120	-	-	-	
<b>OCBs</b>					
QCB	-	-	60	100	100
HCB	-	50	15	24	26
α-HCH	-	25	195	1000	1000
β-HCH	-	25	7	40	40
γ-HCH	-	50	154	240	260
Dieldrin	-	50	40	76	78
α-Endosulfan	-	-	0.02	140	150
p,p'-DDE	-	-	18	22	36
p,p'-DDD	-	-	10	30	22
p,p'-DDT	-	-	48	42	100
Σ DDT	-	500	20	73	
<b>Zware metalen</b>					
Totaal kwik	1000	-	4.8	80	150
Methylkwik	-	-	24.7	24	32
Cadmium	1000	-	8	8	70
Lood	2000	-	-	-	

## 2.5 Kwaliteitsborging

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

Het RIVO 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 10 en 11 januari 2006. Daarnaast beschikt het laboratorium over een NEN-EN-ISO/IEC 17025:2000 accreditatie voor testlaboratoria met nummer L097. Deze accreditatie is geldig tot 27 maart 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 28 September 2005.

Voor details betreffende de kwaliteit van de analysemethoden wordt verwezen naar het RIVO-Kwaliteitshandboek en naar de volgende interne standaard werkvoorschriften (ISW's): ISW A002 "Bepaling van PCBs, OCPs en andere gehalogeneerde microverontreinigingen in vis", ISW A004 "Bepaling van het totaal vetgehalte volgens Bligh and Dyer", ISW A014 "Schelpdieren: Bepaling van het gehalte aan Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen met behulp van Hogedrukvlloeistofchromatografie", ISW A021 "Bepaling van kwik in vis door vlamloze atoom absorptiespectrometrie", ISW A034 "Bepaling van het gehalte vocht (droogstoofmethode)", ISW A 105 "Bepaling van het as-gehalte" en ISW 099 "Bepaling van cadmium en lood in vis met ICP-MS". Bij de in dit onderzoek gebruikte analysemethoden kunnen, gebaseerd op de lange termijn variantie, de volgende variatiecoëfficiënten optreden:

PCBs	10-20% (afhankelijk van de concentratie)
OCPs	10-25% (afhankelijk van de concentratie)
PAKs	10-25% (afhankelijk van de concentratie)
Metalen	10%
Totaal vet	5%
Vocht	3%

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

### 3. Resultaten

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

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

In bijlage 2 zijn de frequentieverdelingen grafisch weergegeven.

De resultaten van de chemische analyses zijn weergegeven in de bijlagen 3 tot en met 8:

Bijlage 3	Zware metaalgehalten op natgewicht en asvrij drooggewicht
Bijlage 4	PCB gehalten op product- en vetbasis
Bijlage 5 en 6	OCP gehalten op product- en vetbasis
Bijlage 7	Chloorbenzenen op productbasis
Bijlage 8	PAK gehalten op product- en vetbasis

In bijlage 9 worden de berekende HC5 waarden voor alle stoffen op elke locatie weergegeven.

In tabel 4 zijn enkele relevante resultaten uit het ABM onderzoek, na een verblijf van de mosselen van ongeveer zes weken op de diverse locaties (behalve voor Zeughoek), vermeld. Het betreft hier gemiddelde lengte, het gemiddelde gewicht, het percentage lege schelpen (sterfte), het percentage tarra en het percentage ondermaatse mosselen. Op alle locaties kon voldoende mosselmateriaal verzameld worden voor de chemische analyses.

Tabel 4. Resultaten van het ABM onderzoek: samenstelling mosselmonsters.

Locatie	gemiddelde lengte (mm)			gemiddeld gewicht (g)		sterfte (%)	% tarra gewicht (%)	% ondermaatse mosselen
	4-25 (mm)	4-13 (mm)	14-25 (mm)	14-25 mm				
				schelp	vlees			
IJsselmeer Zeughoek (uitgang)	12.8	10.3	15.7	0.24	0.07	14.3	10.5	54.6
Eemmeer	12.5	11.1	15.6	0.29	0.14	4.3	9.2	67.9
Wolderwijd	14.4	8.3	20.9	0.23	0.13	4.4	11.4	52.0
Twentekanaal Wiene-Goor	13.0	11.4	15.5	0.21	0.10	5.1	13.9	62.0
IJ Amsterdam	12.7	11.1	15.4	0.22	0.08	9.8	7.8	66.9
Amsterdam-Rijnkanaal	14.0	11.8	15.5	0.23	0.13	4.5	11.1	42.1
Sas van Gent	13.0	11.4	15.5	0.21	0.15	33.7	15.0	59.1
Ketelmeer	12.7	10.9	15.8	0.25	0.13	3.3	12.2	59.2
Hollandse IJssel	13.7	11.4	15.8	0.19	0.08	5.4	14.9	49.3

## 4. Discussie

### 4.1 Veranderingen van de biochemische samenstelling van mosselmonsters

Dit jaar zijn er slechts kleine verschillen tussen de verschillende locaties. Het uitgangsmonster (Zeughoek) bevatte een hoger asgewicht dan de mosselen die op de verschillende locaties waren uitgehangen. Dit werd waarschijnlijk veroorzaakt door het feit dat de uitgehangen mosselen op hun locatie nog zes weken vrij van de bodem hingen en zodoende zand en slib konden kwijtraken.

Het aandeel lege schelpen (Tabel 4; sterfte) was in het uitgangsmonster hoger dan in de meeste monsters van uitgehangen mosselen. Blijkbaar zijn tijdens de uithangperiode lege schelpen uit de netjes gespoeld, waardoor het aandeel lege schelpen daalde. Dit is in elk geval een indicatie dat er tijdens de uithangperiode op deze locaties geen substantiele sterfte plaatsvond. Een uitzondering hierop vormde de partij mosselen die was uitgehangen in het Kanaal Gent Terneuzen bij Sas van Gent, waar het aandeel lege schelpen tijdens de uithangperiode wel duidelijk toenam.

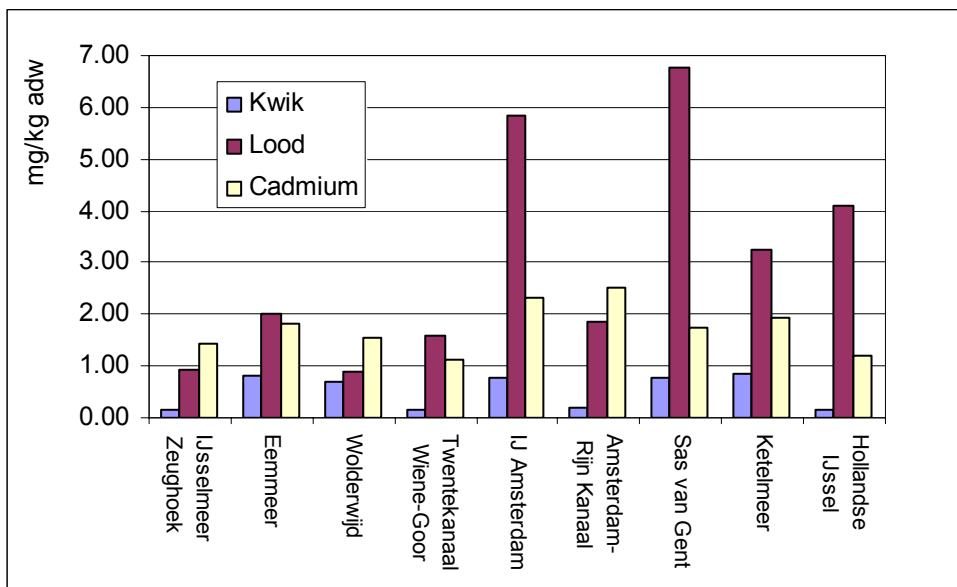
Tabel 5. Biochemische samenstelling van de mosselen, submonsters 14-25 mm.

Monsternr.	Locatie	Droge stof g/kg	Asvrijdroog- gewicht g/kg	As g/kg	Vet (BD) g/kg
2005/1318	IJsselmeer Zeughoek (uitgang)	56	43	13	7
2005/1558	Eemmeer	40	36	4	5
2005/1559	Wolderwijd	45	41	4	4
2005/1555	Twentekanaal Wiene-Goor	57	51	6	6
2005/1556	IJ Amsterdam	42	36	6	4
2005/1557	Amsterdam-Rijn Kanaal	36	32	4	4
2005/1560	Sas van Gent	42	37	5	3
2005/1561	Ketelmeer	44	40	4	4
2005/1562	Hollandse IJssel	50	44	6	6

### 4.2 Veranderingen van de gehalten aan microverontreinigingen

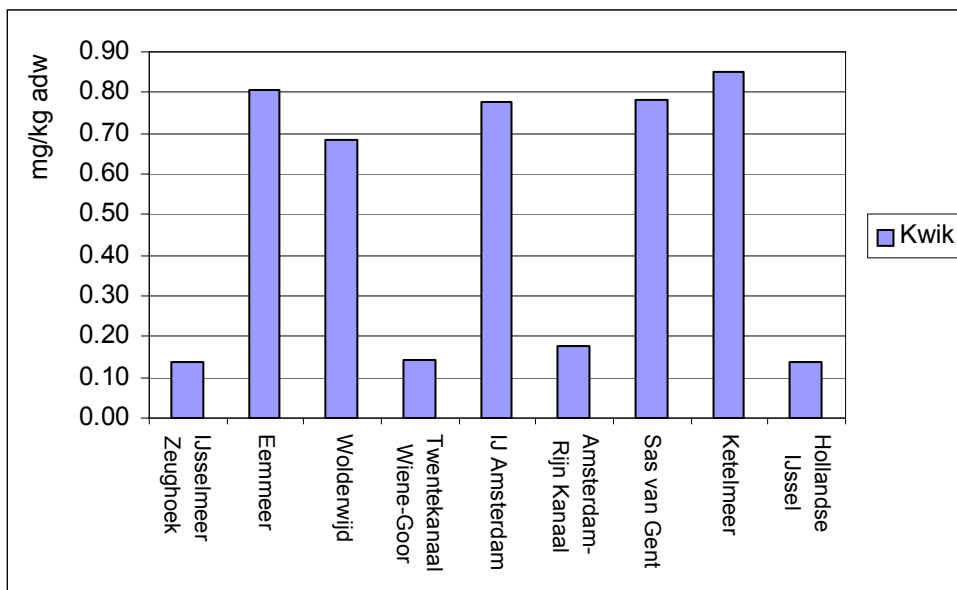
#### *Zware metalen*

Het Cd gehalte in het weefsel van de uitgehangen driehoeksmosselen varieerde weinig tussen de verschillende locaties. Ten opzichte van het uitgangsmateriaal werd alleen een duidelijke verhoging van het cadmium gehalte gemeten in de mosselen uit het IJ en het Amsterdam-Rijnkanaal, terwijl dit gehalte na verblijf in de Hollandse IJssel en het Twentekanaal licht af nam (figuur 2).



Figuur 2: Gehalten van kwik, lood en cadmium in driehoeksmosselen op basis van asvrijdrooggewicht na 6 weken blootstelling op verschillende locaties in 2005. Het monster 'IJsselmeer Zeughoek' vormt de uitgangssituatie

De loodconcentratie in het mosselweefsel nam op alle locaties met uitzondering van het Wolderwijd, toe. De sterkste toename werd geconstateerd in de mosselen van Sas van Gent en het IJ Amsterdam. De biobeschikbaarheid van lood voor opname in de voedselketen varieert dus, evenals voorgaande jaren, aanzienlijk in de rijkswateren.



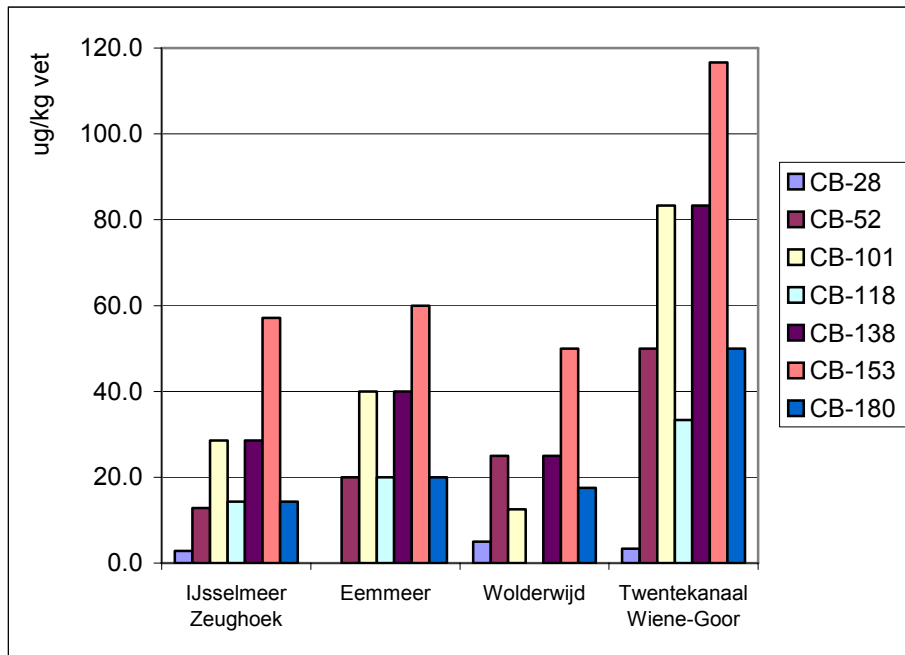
Figuur 3: Gehalten van kwik, in driehoeksmosselen op basis van asvrijdrooggewicht na 6 weken blootstelling op verschillende locaties in 2005. Het monster 'IJsselmeer Zeughoek' vormt de uitgangssituatie (detail van Figuur 2)

Het kwikgehalte verschilde in drie locaties niet van de 0.14 mg/kg adw van het uitgangsmateriaal. Op vijf locaties nam het kwikgehalte echter sterk toe tot maximaal 0.85 mg/kg adw in het Ketelmeer (Figuur 3).

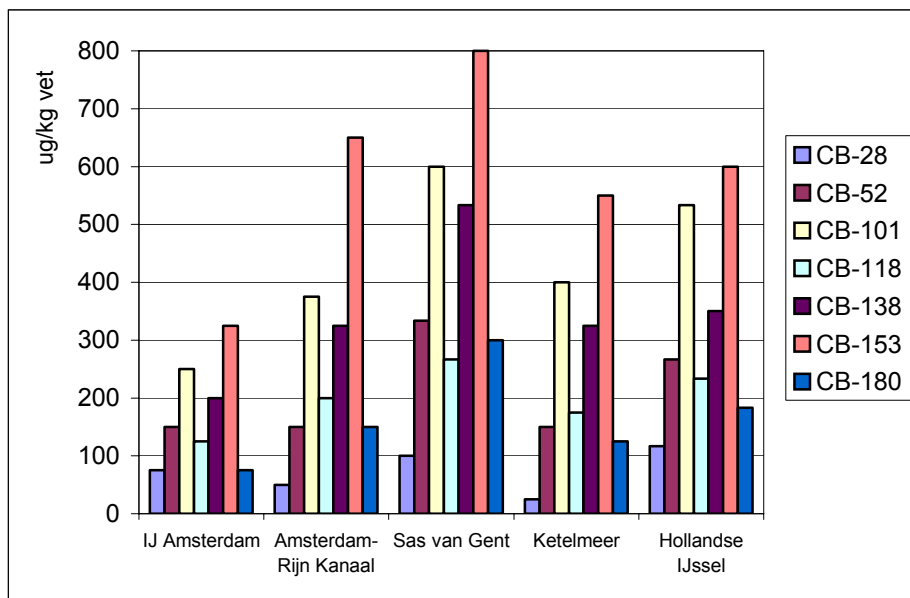
*Organochloorverbindingen*

**PCB's**

Het gehalte aan CB congenere en  $\Sigma$ PCB neemt op alle locaties toe ten opzichte van de uitgangssituatie . De gehalten waren in Sas van Gent het hoogst.



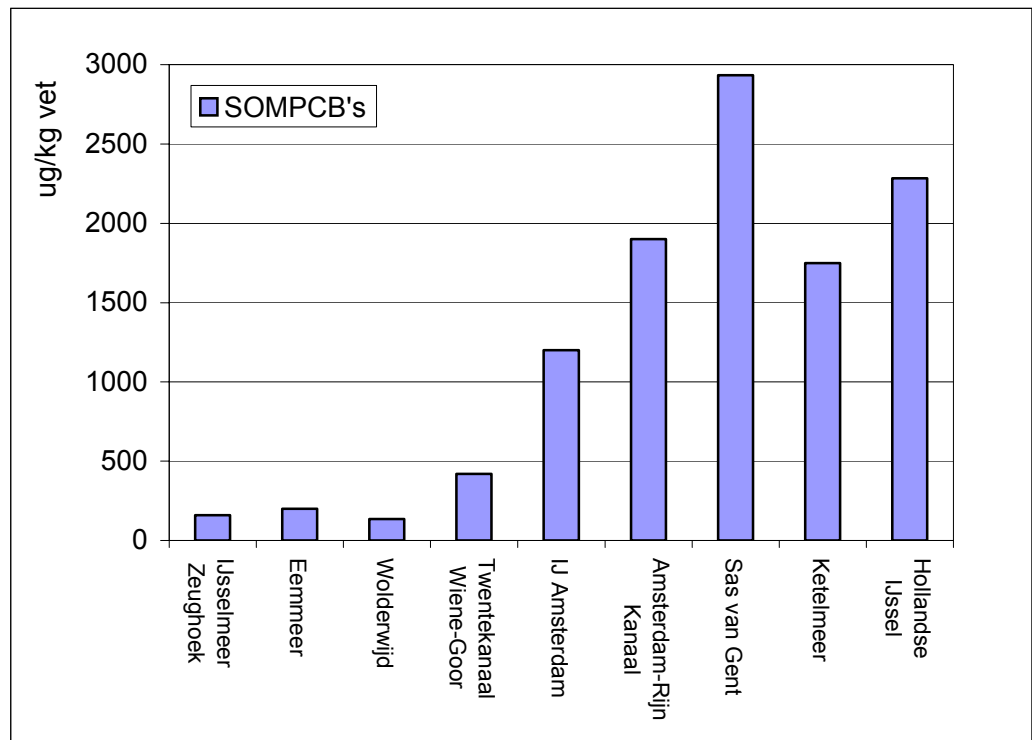
*Figuur 4a: Gehalten van PCB's in driehoeksmosselen in Zeughoek, Eemmeer, Wolderwijd en het Twentekanaal in 2005. Het monster 'IJsselmeer Zeughoek' vormt de uitgangssituatie*



*Figuur 4b: Gehalten van PCB's in driehoeksmosselen in het IJ Amsterdam, Amsterdam-Rijnkanaal, Sas van Gent, Ketelmeer en de Hollandse IJssel in 2005. Het monster 'IJsselmeer Zeughoek' vormt de uitgangssituatie (zie figuur 4a).*

De relatief hoge percentages aan CB28 in de Hollandse IJssel en het IJ (5.1 en 6.3% van de SOM PCB's) zijn dit jaar minder uitgesproken dan in voorgaande jaren. Op de andere locaties varieert deze bijdrage van deze kleine PCB van 0.8 tot 3.7%.





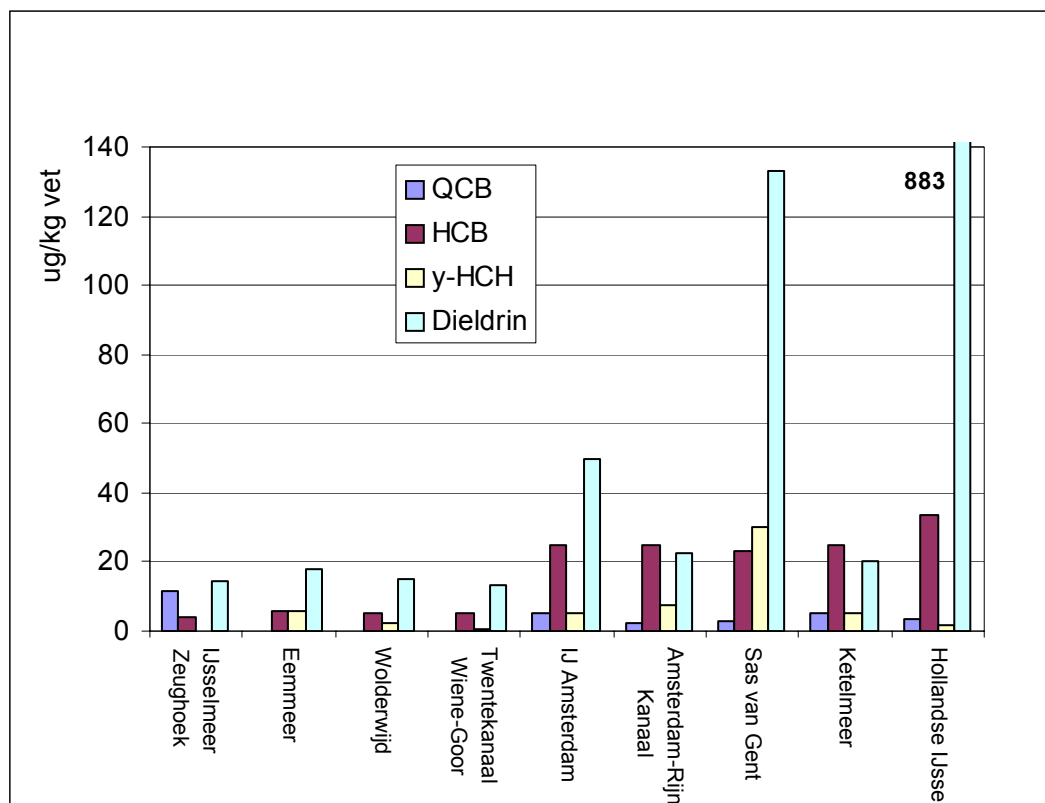
*Figuur 5: Gehalten van  $\Sigma$ PCB's in driehoeksmosselen in de rijkswateren in 2005. Het monster 'IJsselmeer Zeughoek' vormt de uitgangssituatie.*

Figuur 5 geeft de variatie van  $\Sigma$ PCB's in het mosselweefsel op de diverse locaties. Hieruit blijken duidelijk de lage gehalten aan PCB's in het uitgangsmoester uit het IJsselmeergebied en de enorme toename op de andere locaties.

### Organochloorpesticiden

Een aantal organochloorpesticiden (HBCD en QCB) bleek op diverse locaties een gehalte te hebben onder de detectiegrens (in bijlage aangegeven met een '<' teken). Alleen de stoffen HCB, Dieldrin, pp\_DDE en  $\gamma$ -HCH waren op vrijwel alle locaties goed te kwantificeren (zie bijlage 5).

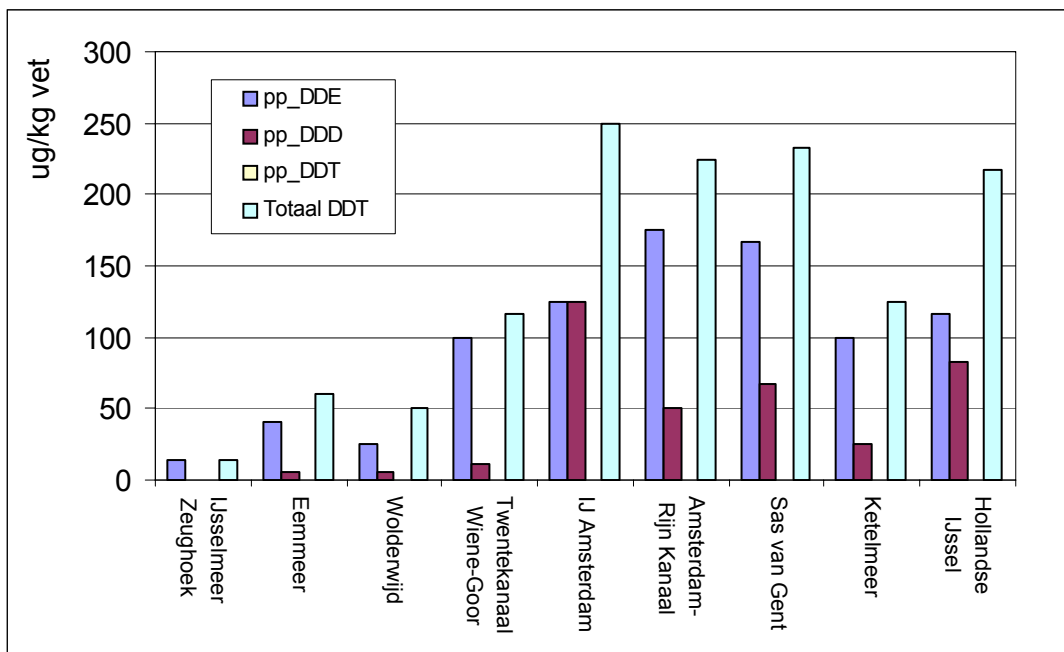
Een extreem hoog gehalte aan Dieldrin werd wederom gemeten in de mosselen die waren uitgehangen in de Hollandse IJssel (figuur 6), twee maal zo hoog als in 2004. Het Dieldrin is nog afkomstig van de grootschalige verontreiniging in de 70er en 80er jaren als gevolg van industriële lozingen in dit gebied (Baarse, 1993; Pieters e.a., 1998). De uitgevoerde saneringswerken in de negentiger jaren lijken het effect van de lozingen niet geheel ongedaan gemaakt te hebben. Opvallend is de hoge QCB-concentratie in de uitgangsmosselen uit de Zeughoek. Dit is hoger dan op alle andere locaties.



*Figuur 6: Gehalten aan QCB, HCB, Dieldrin, en  $\gamma$ -HCH in de uitgehangen driehoeksmosselen in 2005. Het monster 'IJsselmeer Zeughoek' vormt de uitgangssituatie*

Het hogere Dieldringehalte in het Kanaal Gent-Terneuzen (locatie Sas van Gent) is mogelijk veroorzaakt door grensoverschrijdende verontreiniging vanuit het industriegebied van Sas van Gent in België.

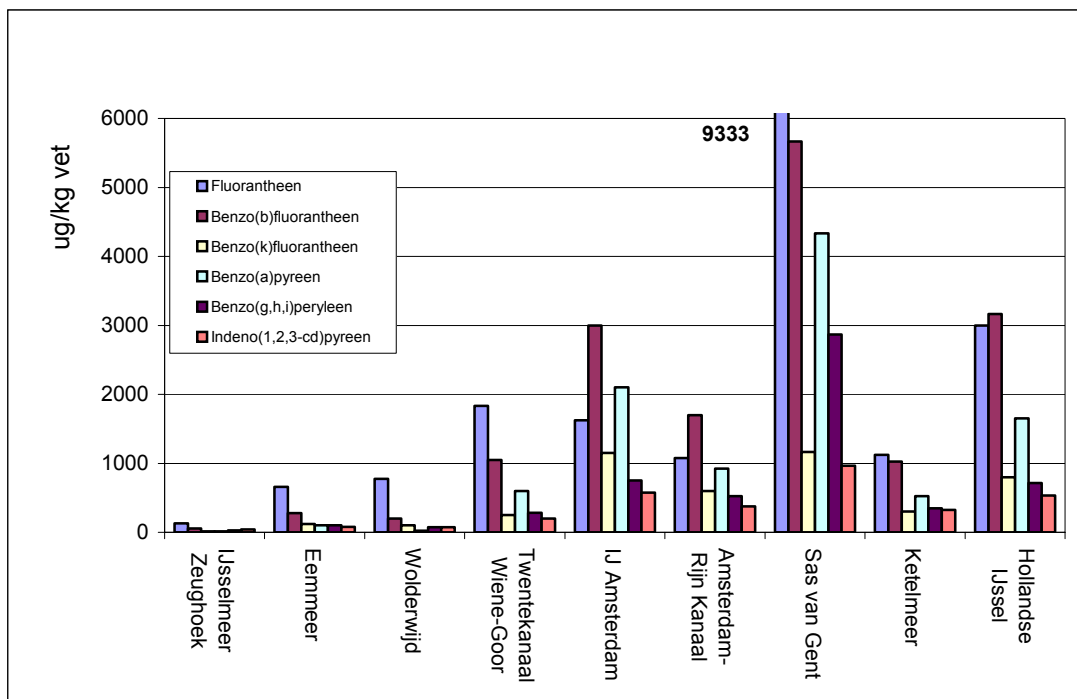
Weefselgehalten aan  $\gamma$ -HCH waren op alle locaties verhoogd ten opzichte van de uitgang (Zeughoek), relatief hoge waarden zijn gemeten in Sas van Gent. De gehalten aan DDT-achtigen waren verhoogd tov de Zeughoek op alle locaties. De mosselen uit het IJ, Amsterdam-Rijnkanaal, Hollandse IJssel en Sas van Gent hadden de hoogste gehalten.



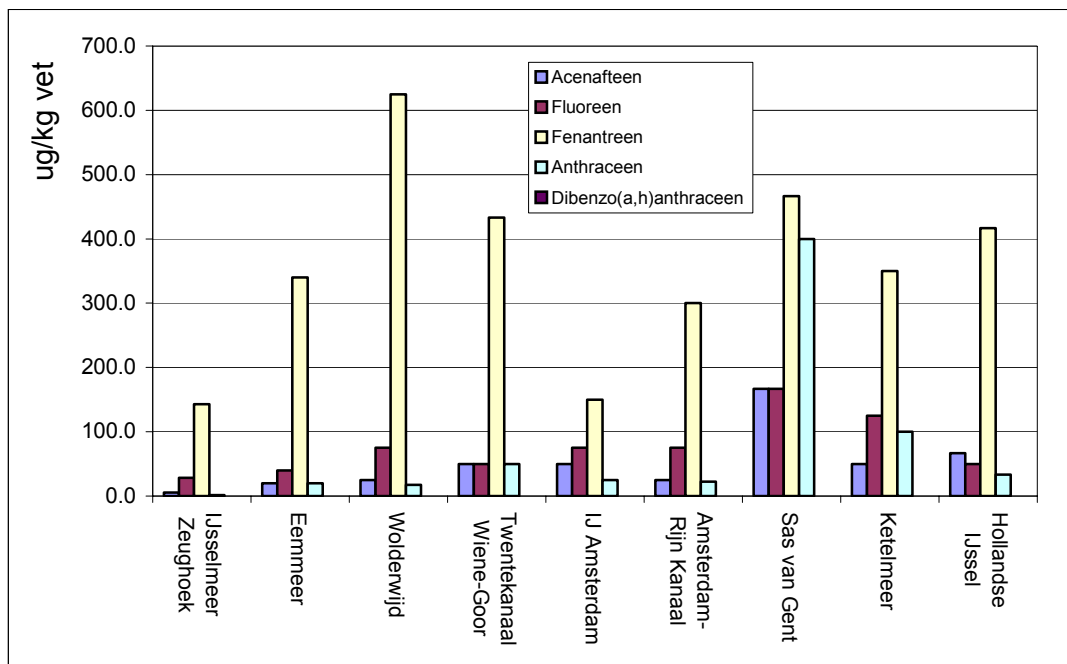
Figuur 7: De gehalten van ΣDDT, DDE, DDD en pp\_DDT in de uitgehangen driehoeksmosselen in 2005. Het monster 'IJsselmeer Zeughoek' vormt de uitgangssituatie.

Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen

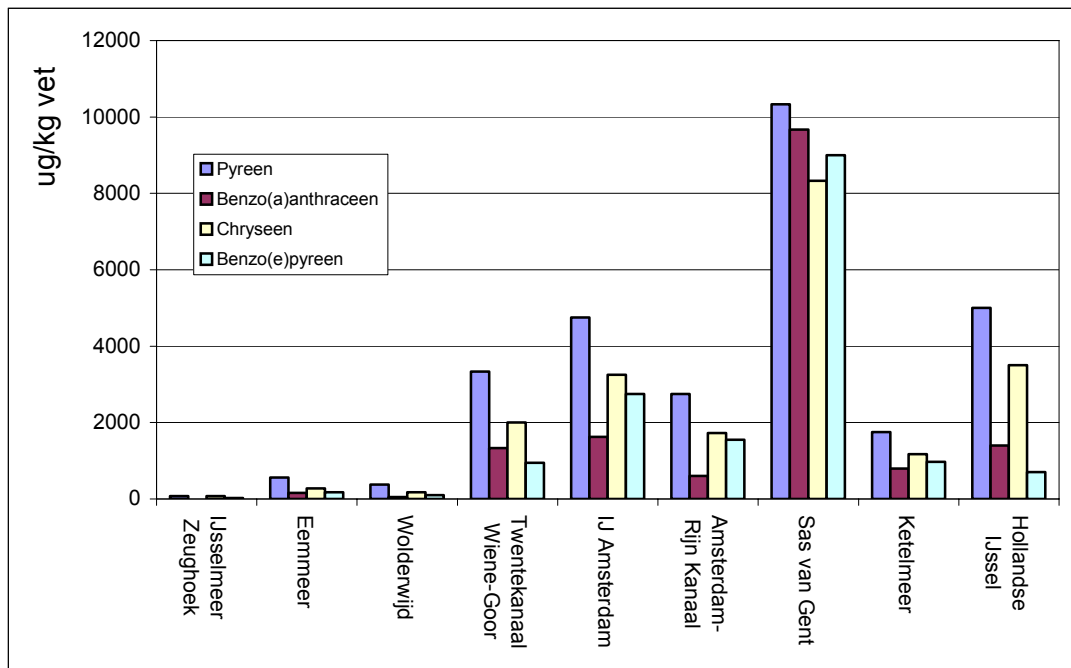
Op alle locaties zijn de PAK-gehalten sterk tot zeer sterk toegenomen ten opzichte van de uitgangssituatie van de Zeughoek. Het hoogste gehalte aan PAK's is gemeten in het kanaal Gent-Terneuzen. Op deze sterk vervuilde locatie zijn ook de concentraties van de grotere PAK's erg hoog.



Figuur 8: Gehalten van zes Borneff PAKs per locatie in de uitgehangen driehoeksmosselen in 2005. Het monster 'IJsselmeer Zeughoek' vormt de uitgangssituatie



Figuur 9: Gehalten van overige PAKs (acenaftteen, fluoreen, fenantreen, anthraceen en dibenzo(ah)-anthraceen) per locatie in de uitgehangen driehoeksmosselen in 2005. Het monster 'IJsselmeer Zeughoek' vormt de uitgangssituatie



Figuur 10: Gehalten van overige PAKs (pyreen, benzo(a)anthraceen, chryseen en benzo(e)pyreen) in de driehoeksmosselen per locatie in 2005

Gebromeerde vlamvertragers

Ook dit jaar zijn drie gebromeerde vlamvertragers, BDE47, 99 en 100, meegenomen in het onderzoek. In onderstaande tabel 6 staan de gegevens. Er is een groot verschil in concentratie per locatie, de onderlinge verhouding tussen de drie stoffen komt overeen met eerdere data uit biota en sediment. De hoogste gehalten zijn aangetroffen in de mosselen uit het kanaal Gent-Terneuzen, maar ook de gehalten in het Eemmeer en het Amsterdam Rijnkanaal zijn relatief hoog te noemen.

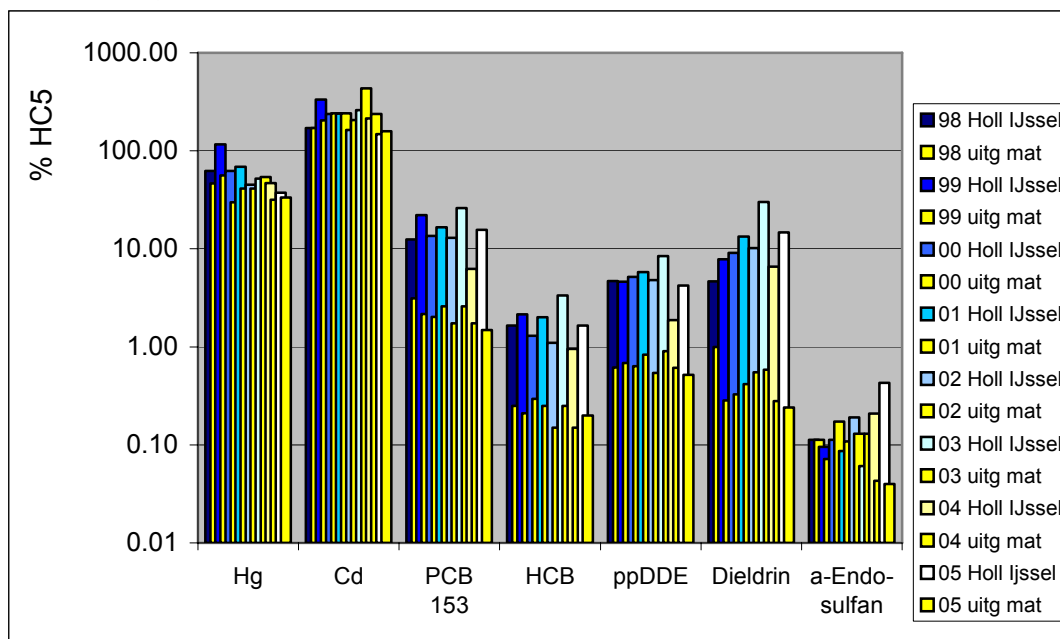
Tabel 6. Gehalten van drie gebromeerde difenylethers in mosselweefsel uitgedrukt op basis van nat- en vetgewicht ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )

Locatie	Vet (BD) %	BDE 47 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		BDE 100 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		BDE 99 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	
		Nat	Vet	Nat	Vet	Nat	Vet
IJsselmeer Zeughoek	0.7	<0.04	<5.7	<0.008	<1.1	<0.04	<5.7
Eemmeer	0.5	0.2	40	0.06	12	0.08	16
Wolderwijd	0.4	<0.04	<10	<0.007	<1.8	<0.04	<10
Twentekanaal Wiene- Goor	0.6	<0.04	<6.7	<0.007	<1.2	<0.04	<6.7
IJ Amsterdam	0.4	<0.04	<10	0.005	1.3	0.02	5.0
Amsterdam-Rijn Kanaal	0.4	0.1	25	0.06	15	0.1	25
Sas van Gent	0.3	0.3	100	0.09	30	0.3	100
Ketelmeer	0.4	<0.04	<10	0.04	10	0.08	20
Hollandse IJssel	0.6	0.1	17	0.06	10	0.1	17

### 4.3 Risico-analyse

Voor de vergelijking met de HC5 (MTR) waarden voor mosseletende hogere organismen zijn de gemeten gehalten op productbasis omgerekend naar standaard droge stofgehalte (10%), voor zware metalen of standaard vetgehalte (1,3%) voor organische contaminanten. De HC5 (Hazard Concentration) is het niveau van een prioritare stof in voedsel waarbij 95% van de hogere organismen is beschermd tegen doorvergiftiging in de voedselketen (Maas, 2003).

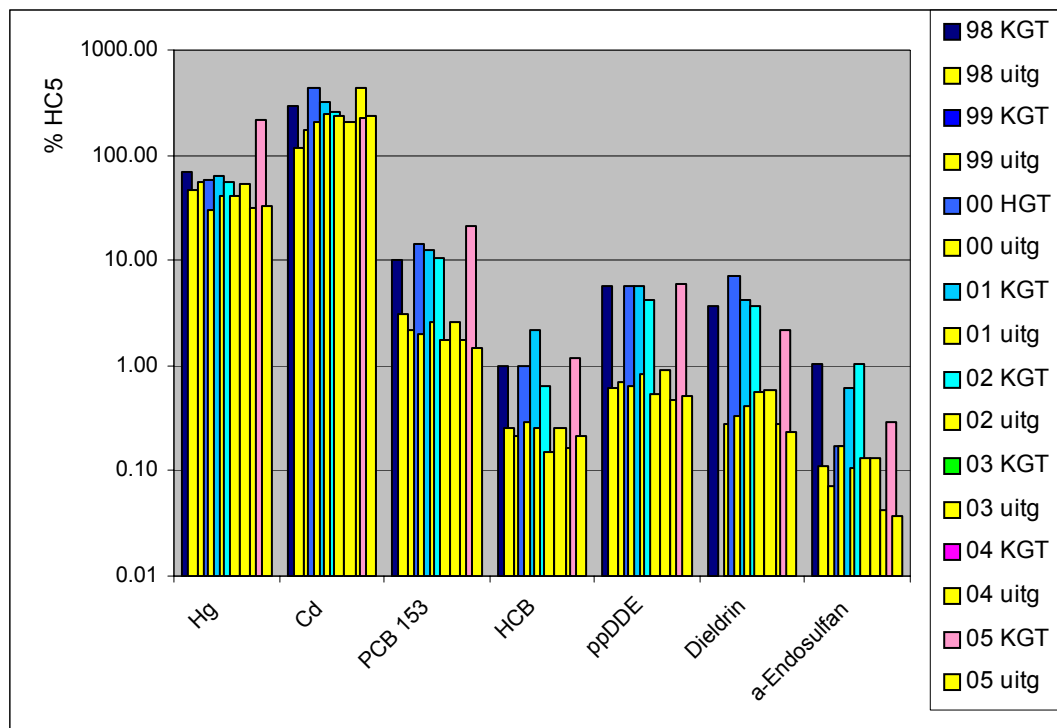
De standaardgehalten in de driehoeksmosselen werden vervolgens geconverteerd naar percentages HC5. Voor de Hollandse IJssel zijn voor een aantal prioritare stoffen het % HC5 uitgezet tegen de tijd. Tevens is in geel de waarde voor het uitgangsmateriaal (Zeughoek, IJsselmeer) ingetekend.



Figuur 13: Standaardgehalten in driehoeksmosselen in de Hollandse IJssel, omgezet naar %HC5 als risicowaarde voor mosseletende hogere organismen

In 2005 zijn de gehalten van de zware metalen in de Hollandse IJssel ten opzichte van 2004 licht gedaald. Dit resulteerde in lagere risicopercentages, maar de HC5 voor cadmium werd in de Hollandse IJssel nog steeds overschreden tot ernstig risico. Opmerkelijk is dat ook in de Zeughoek in het IJsselmeer sprake is van ernstig risico voor mosseletende hogere organismen,

dat volledig wordt veroorzaakt door cadmium. De risicopercentages, veroorzaakt door organische microverontreinigingen stegen in 2005.



Figuur 14: Standaardgehalten in driehoeksmosselen in het Kanaal Gent Terneuzen, omgezet naar %HC5 als risicowaarde voor mosseletende hogere organismen

In het Kanaal Gent Terneuzen is het risico, veroorzaakt door kwik, sterk gestegen in vergelijking tot de voorgaande jaren. Samen met cadmium vormt kwik nu het grootste risico voor mosseletende organismen. Het risico, veroorzaakt door dieldrin en endosulfan, is in 2005 beduidend lager dan in de voorgaande jaren

In bijlage 9 worden de HC5 waarden voor alle stoffen op alle locaties weergegeven. De hoogste bijdragen aan de som van HC5 zijn op alle locaties cadmium en kwik.

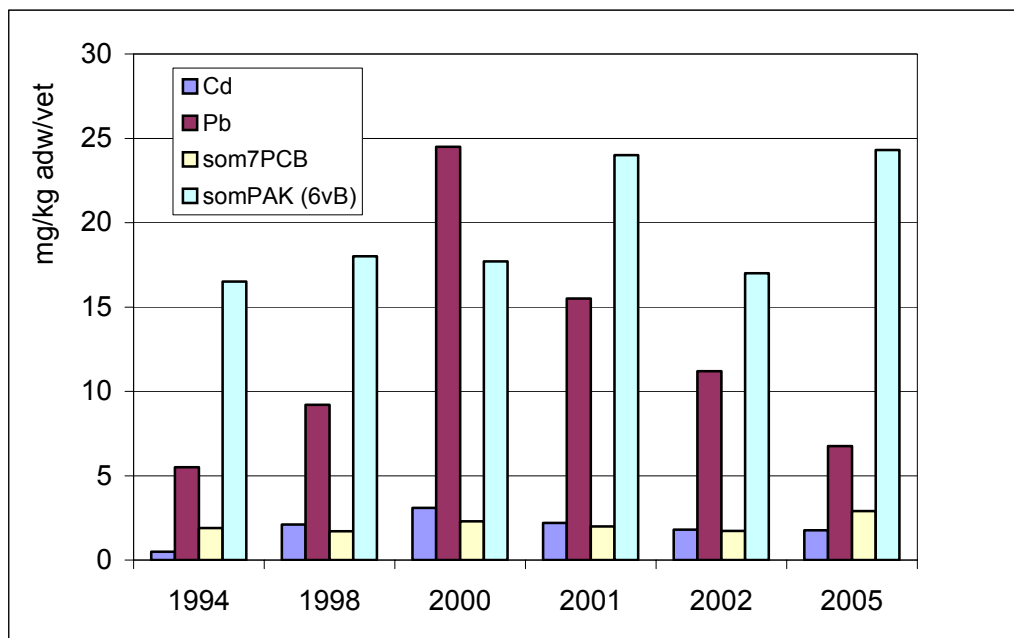
## 5. Vergelijking met eerdere data / trends

### Kanaal Gent Terneuzen

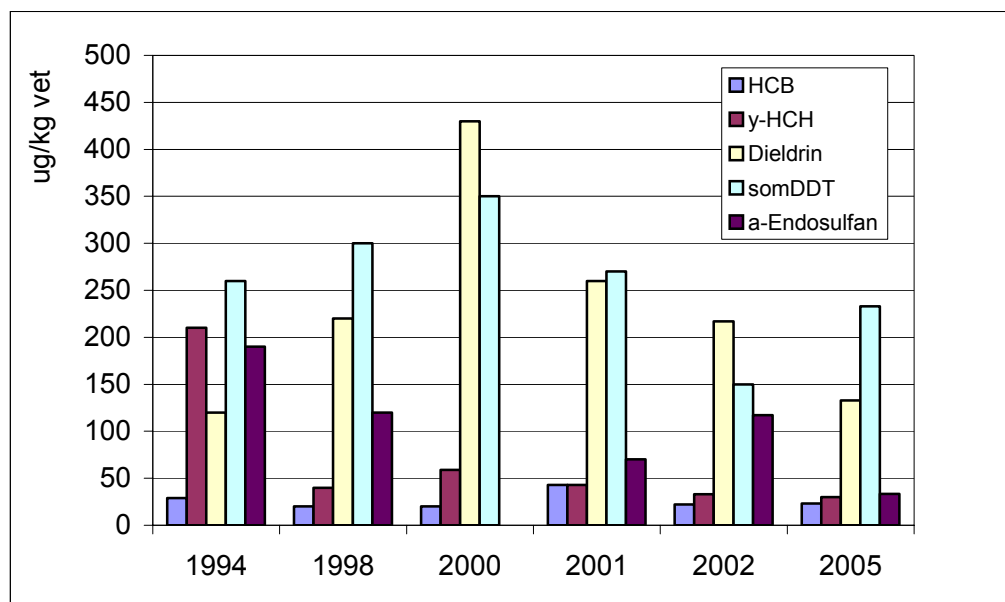
In tabel 7 en figuur 16 is een overzicht gegeven van de gehalten microverontreinigingen in driehoeksmosselen bij eerdere ABM-onderzoeken. In het Kanaal Gent Terneuzen is het loodgehalte, na de piek in 2000, verder gedaald. Ditzelfde geldt voor dieldrin en in minder mate somDDT. Het endosulfagehalte in de mosselen is sinds 1994 met pieken en dalen bijna een factor 6 gedaald,  $\gamma$ -HCH met een factor 7. Het cadmiumgehalte is echter onveranderd gebleven sinds 2002. De somPAK en somPCB zijn gestegen en bevinden zich op het hoogste gemeten niveau sinds 1994.

Tabel 7. Vergelijking accumulatie data in driehoeksmosselen voor het kanaal Gent Terneuzen in het najaar van 1996 - 2005. Gehalten zijn op asvrij droge stof cq vetbasis berekend.

Stof	Eenheid	1994	1998	2000	2001	2002	2003	2004	2005
Cd	mg/kg	0.5	2.1	3.1	2.2	1.8	nb	nb	1.8
Pb	mg/kg	5.5	9.2	24.5	15.5	11.2	nb	nb	6.8
som7PCB	mg/kg	1.9	1.7	2.3	2	1.7	nb	nb	3
HCB	$\mu$ g/kg	29	20	20	43	22	nb	nb	23.3
$\gamma$ -HCH	$\mu$ g/kg	210	40	59	43	33	nb	nb	30
Dieldrin	$\mu$ g/kg	120	220	430	260	217	nb	nb	133
somDDT	$\mu$ g/kg	260	300	350	270	150	nb	nb	233
a-Endosulfan	$\mu$ g/kg	190	120	nb	70	117	nb	nb	33.3
somPAK (6vB)	mg/kg	16.5	18	17.7	24	17	nb	nb	24.3



Figuur 16: Trends voor zware metalen, PCB's en PAK's in het kanaal Gent Terneuzen



Figuur 17: Trendveranderingen voor enkele OCP's in het kanaal Gent Terneuzen

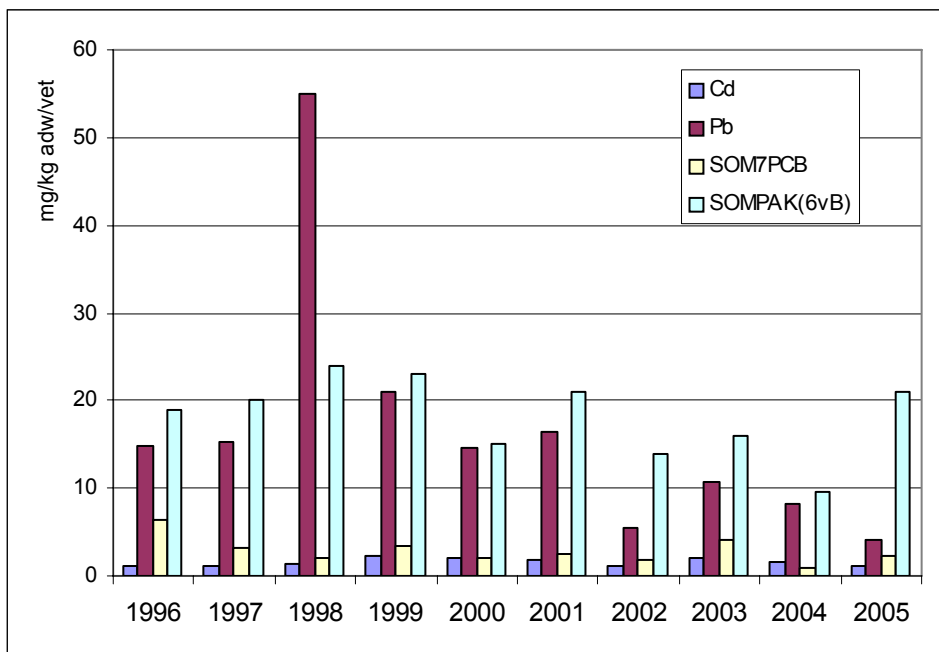
#### De Hollandse IJssel

In de Hollandse IJssel zette de daling van het loodgehalte, na de sterke stijging in 1998, in 2005 door (tabel 8 en figuur 16). Het cadmiumgehalte is weer bijna op het niveau van 1996. De voorzichtige daling van de somPAKs is in 2005 doorbroken, ook de somPCB en som DDT zijn in 2005 hoger dan in 2004. Het bestrijdingsmiddel γ-HCH is sinds 1996 drastisch gedaald, deze trend zet zich door in 2005.

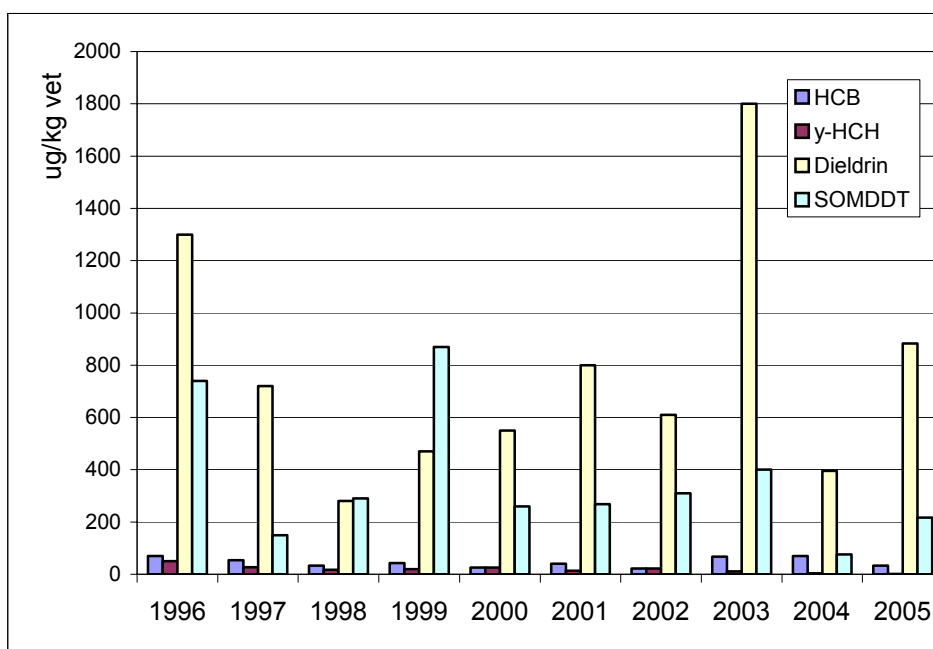
Tabel 8. Vergelijking accumulatie data in driehoeksmosselen voor de Hollandse IJssel in het najaar van 1996 - 2005. Gehalten zijn op asvrij droge stof cq vetbasis berekend.

Stof	eenheid	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005
Cd	mg/kg	1.1	1.1	1.3	2.3	2.0	1.8	1.2	2.0	1.7	1.2
Pb	mg/kg	14.8	15.2	55	21	14.5	16.5	5.4	10.7	8.3	4.1
som7PCB	mg/kg	6.4	3.3	2.1	3.4	2.1	2.6	1.9	4.0	0.9	2.3
HCB	µg/kg	70	54	33	43	26	40	22	67	70	33
γ-HCH	µg/kg	50	27	17	19	26	14	22	11	3.3	1.7
Dieldrin	µg/kg	1300	720	280	470	550	800	610	1800	395	883
somDDT	µg/kg	740	150	290	870	260	268	310	400	76	217
somPAK (6vB)	mg/kg	19	20	24	23	15	21	14	16	9.5	21





Figuur 18: Trends voor zware metalen, PCB's en PAK's in de Hollandse IJssel



Figuur 19: Trendveranderingen voor enkele OCP's in de Hollandse IJssel

Het gehalte aan dieldrin blijft in de Hollandse IJssel erg hoog, dit is nog steeds het gevolg van het in het verleden (illegaal) storten van zwaar vervuild bedrijfsafval op de toenmalige stortplaatsen bij Ouderkerk en Moordrecht (Gouderak).

Ondanks de sanering van de waterbodembodem van de Hollandse IJssel door baggeractiviteiten in de negentiger jaren, blijven sterk verhoogde drin-gehalten gemeten worden in de uitgehangen mosselen.

## 6. Conclusies

Het project is dit meetjaar volgens plan verlopen. Er zijn bij sommige locaties wel mosselmonsters verloren (ophangdraad doorgesneden) maar door de extra hoeveelheid mosselen die was uitgehangen vormde dit geen probleem. Dit jaar konden ook in de mosselen van Gent Terneuzen alle analyses weer worden uitgevoerd.

In de uitgehangen mosselen namen de concentraties van de te analyseren stoffen bijna allemaal toe. Vooral in verontreinigde lokaties werd in de zes weken expositietijd een grote toename van bepaalde stoffen gerealiseerd.

Zoals ook in de afgelopen jaren is geconstateerd blijft de Hollandse IJssel sterk vervuild met Dieldrin, de gehalten die in het mosselweefsel verder aangetroffen zijn veel hoger dan op de andere locaties. De inspanningen om deze vervuilde locatie schoner te krijgen zijn blijkbaar niet voor alle contaminanten succesvol.

Het kanaal Gent Terneuzen blijft een sterk verontreinigde locatie. Ofschoon sommige contaminanten als lood, dieldrin en DDT afnamen, namen PAKs en PCBs in de afgelopen jaren zelfs toe.

De meting van BDE's liet zien dat ook op verschillende locaties van 2005 de waarden in de uitgehangen mosselen sterk toenamen tot goed meetbare waarden. De hoogste concentraties werden voor deze stoffen in het Kanaal Gent Terneuzen gemeten.

De HC5-waarde voor cadmium werd in alle locaties, inclusief de Zeughoek in het IJsselmeer, overschreden tot een licht tot ernstig risico voor mosseletende hogere organismen. De HC5-waarde voor kwik werd op slechts vier locaties niet overschreden. Voor de overige contaminanten bestaat geen risico voor doorvergiftiging.

### **Dankwoord**

De heer E. van Barneveld van het RIVO wordt hartelijk bedankt voor zijn inzet bij het uitzetten van driehoeksmosselen. De medewerking van een aantal medewerkers van de Meetdienst, Directie IJsselmeergebied wordt eveneens zeer op prijs gesteld.

## 7. Aanbevelingen

Van een aantal stofgroepen die nieuw in de belangstelling staan, zijn nauwelijks gegevens bekend van de gehalten in lagere organismen, zoals zoetwatermosselen. Het wordt daarom ook aanbevolen in volgende MWTL onderzoeken in de rijkswateren een aantal van deze stoffen in de analyses van driehoeksmosselen mee te nemen. Uit de resultaten van 2004 en 2005 blijkt dat een drietal vlamvertragers (PBDEs) al goed meetbaar zijn met de mosselen, het vóórkomen van deze BDE's op de andere locaties kan daarom de komende jaren goed onderzocht worden. Deze lager gebromeerde BDE's worden niet meer geproduceerd, het is interessant om te onderzoeken of de concentraties in het milieu nu ook afnemen. Sinds eind 2000 is de Europese Kaderrichtlijn Water van kracht. Deze moet ervoor zorgen dat de kwaliteit van het oppervlakte- en grondwater in Europa in 2015 op orde is. Vlamvertragers; BDE's worden in dit document vermeld als een prioritaire stof, het is echter nog niet geheel duidelijk welke BDE's. Aangezien de BDE's uit de (reeds verboden) "penta-mix" de hoogste bioaccumulatie vertonen en daarmee het hoogste risico inhouden lijken dit goede kandidiaten. Dit zijn de BDE's 47, 99 en 100, gemeten in dit rapport.

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

**HBCD** wordt in biota en sediment in soms hogere gehalten aangetroffen dan de PBDE's (Leonards, 2001). PBDE-gehalten in vis laten zien dat deze in dezelfde orde grootte liggen als de gehalten aan PCB's en DDT. Anders dan voor PCB's, bestaat er voor gebromeerde vlamvertragers nog een groot aantal (diffuse) emissiebronnen, waardoor er grote variaties in gehalteniveaus worden aangetroffen in aquatische organismen. Bovendien neemt het gebruik van deze stoffen nog steeds toe (de Boer, J., 2000).

**TBBP-A** is de vlamvertrager met hoogste productiecijfers, maar tot nu toe zijn nog geen hoge gehalten in biota en sediment (analysemethode net ontwikkeld) gemeten. dit hangt mogelijk samen met het meer polaire karakter van deze stof.

In de Maas bij Eijsden en Borgharen worden zo nu en dan piekwaarden in prioritaire stoffen waargenomen in de zwevende stof (H. Maas). Het gaat hier in het bijzonder om PCB's. Om de grote variatie, en van jaar tot jaar sterk wisselende gehalten aan prioritaire stoffen in de Maas beter in beeld te kunnen brengen, kan in overweging genomen worden jaarlijks een ABM onderzoek met driehoeksmosselen in de Maas bij Eijsden te laten uitvoeren. Zoals dit nu het geval is bij Sas van Gent in het Kanaal Gent-Terneuzen,. Deze gegevens kunnen ook nuttig zijn met betrekking tot het Maas Actie Programma.

## 8. Referenties

- Baarse, G. (1993). Saneringsonderzoek Waterbodembodem Hollandsche IJssel, Activiteitenplan, Rijkswaterstaat, Directie Zuid-Holland, Rotterdam.
- Beek, M.A. (1995). De risico's van normen. Werkdocument 95.097X, WSC, Ecotoxicologie, 94.10, RIZA, Lelystad.
- Beek, M.A. (2002). Risicogetallen voor doorvergiftiging voor hogere organismen. Werkdocument 2002.182X, RIZA-WCS, Lelystad.
- Boer, J. de (1988). Chlorobiphenyls in bound and non-bound lipids of fishes; comparison of different extraction methods, *Chemosphere* 17, 1803.
- Boer, J. de, P.G. Wester, H.J.C. Klammer, W.E. Lewis en J.P. Boon (1998). Do flame retardants threaten ocean life? *Nature*, 394, 28.
- Boer, J. de, K. de Boer en J.P. Boon (2000) Polybrominated Biphenyls and Diphenylethers. The Handbook of Environmental Chemistry Vol. 3 Part K New Types of Persistent Halogenated Compounds (ed. J. Paasivirta), Springer Verlag, Berlin Heidelberg 2000.
- Bligh, E.G. and W.J. Dyer (1959). A rapid method of total lipid extraction and purification. *Can. J. Biochem. Physiol.* 37, 911.
- Bouquet, W. en E. van Barneveld (1998). Bepaling van het gehalte aan cadmium en lood door square wave stripping voltammetrie in vis en visserijproducten. ISW nr. A042, RIVO-DLO, IJmuiden.
- Dao, Q.T. en M.M. de Wit (1997). Bepaling van het totaal vetgehalte volgens Bligh en Dyer. ISW nr. A004, RIVO-DLO, IJmuiden.
- Dao, Q.T., M.M. de Wit en M. Lohman (1998). Bepaling van het gehalte aan PCB's en andere gehalogeneerde microverontreinigingen met behulp van capillaire gaschromatografie. ISW nr. A002, RIVO-DLO, IJmuiden.
- Derde Nota Waterhuishouding, V&W, 1989.
- Hoek, M.. (2000). Het bepalen van kwik door vlamloze atoomabsorptie spectrometrie in vis en visproducten. ISW nr. A021, RIVO-DLO, IJmuiden.
- Kaminsky, R. and R.A. Hites (1984). Octachlorostyrene in Lake Ontario: Sources and Fates, *Environ. Sci. Technol.* 18, 275.
- Kraak, M.H.S. et al (1991). Biomonitoring of Heavy Metals in the Western European Rivers Rhine and Meuse Using the Freshwater Mussel *Dreissena polymorpha*. *Environ. Pollut.* 74,101.
- Kotterman, M.J.J. en Pieters, H., (2003). Biologische Monitoring Zoete Rijkswateren. Microverontreinigingen in driehoeksmosselen – 2002, Rapport C016/03, RIVO-DLO, IJmuiden.
- Kotterman, M.J.J. en Pieters, H., (2004). Biologische Monitoring Zoete Rijkswateren. Microverontreinigingen in driehoeksmosselen – 2003, Rapport C026/04, RIVO-DLO, IJmuiden.
- Kotterman, M.J.J. en Pieters, H., (2005). Biologische Monitoring Zoete Rijkswateren. Microverontreinigingen in driehoeksmosselen – 2004, Rapport C026/05, RIVO-DLO, IJmuiden.
- Leonards, P., (2001) Personal Communication, IJmuiden.
- LNV, 1990 Ministerie van Landbouw, Natuurbeheer en Visserij, Landbouw-Adviescommissie (LAC), Stuurgroep "Visverontreiniging", Jaarverslag 1988.
- Maas, J.L. (2003). Biologische Monitoring Zoete Rijkswateren. Bioaccumulatie in aal en driehoeksmosselen. RIZA rapport 2003.013, april 2003, Lelystad
- Pieters, H. (1996). Biologische monitoring zoete rijkswateren: microverontreinigingen in driehoeksmosselen - 1995, RIVO rapport C042/96, IJmuiden.
- Pieters, H., B.L. Verboom en V. Geuke (1997). Biologische monitoring zoete rijkswateren: microverontreinigingen in driehoeksmosselen - 1996, RIVO rapport C028/97, IJmuiden.
- Pieters, H., V. Geuke en J. de Boer (1999). Biologische monitoring zoete rijkswateren: microverontreinigingen in driehoeksmosselen - 1998, RIVO rapport C050/99, IJmuiden.
- Pieters, H. en J. de Boer (2000). Biologische monitoring zoete rijkswateren: microverontreinigingen in driehoeksmosselen - 1999, RIVO rapport C026/00, IJmuiden.
- Pieters, H. en J. de Boer (2001). Biologische monitoring zoete rijkswateren: microverontreinigingen in driehoeksmosselen - 2000, RIVO rapport C026/01, IJmuiden.

- 
- Pieters, H. en J. de Boer (2002). Biologische monitoring zoete rijkswateren: microverontreinigingen in driehoeksmosselen - 2001, RIVO rapport C032/02, IJmuiden.
- Pieters, H. en J. de Boer (2002). Biologische monitoring zoete rijkswateren: microverontreinigingen in rode aal - 2001, RIVO rapport C030/02, IJmuiden.
- Pieters H. en B.L. Verboom (1994). Biologische monitoring zoete rijkswateren: microverontreinigingen in driehoeksmosselen - 1993, RIVO rapport C004/94, IJmuiden.
- Pieters H., J. de Boer, B.L. Verboom en V. Geuke (1998). Effecten van nautisch baggeren op de biobeschikbaarheid van stoffen in de Hollandse IJssel, gemeten met actieve biologische monitoring (ABM). RIVO rapport C052/98, IJmuiden.
- Riekwel-Booy G., (1998) Schelpdieren: bepalen van het gehalte aan polycyclische aromatische koolwaterstoffen met behulp van hogedruk-vloeistofchromatografie. ISW nr. A014, RIVO-DLO, IJmuiden.
- Van der Valk, F., Q.T. Dao and J. Speur (1989). Contaminant Contents of Freshwater Mussels (*Dreissena polymorpha*) incubated at various Locations in the River Rhine from Switzerland to the Netherlands, RIVO rapport MO 89-206, IJmuiden.
- Verboom, B.L., H. Pieters en J. de Boer (1995). Biologische monitoring zoete rijkswateren: microverontreinigingen in rode aal - 1995, RIVO rapport C008/96, IJmuiden.
- Visser, W., W. Verlinden & E. Landman (1991). Het kwaliteitsonderzoek in de Rijks-wateren, planning 1992, RIZA nota, nr. 91.084, Lelystad.
- Warenwet, Regeling normen zware metalen , februari 1992, nr DGVgz/WVP/L92417.Stcrt 43; Regeling normen PCB's, nr 141639, Ministerie VROM, 1984

**Verklarende woordenlijst:**

AAS	Atoomabsorptiespectrometer
ABM	Actieve Biologische Monitoring
AMK 2000	Algemene Milieu Kwaliteit 2000
adw	Asvrij drooggewicht
CB	Chloorbifenyf
CLB	Chloorbenzenen
Ecotoxicologische waarden	Concentratieniveau voor Ecotoxicologische normen van effecten op het ecosysteem
FIAS	Flow Injection Analysis System
HCB	Hexachloorbenzeen
HCBD	Hexachloorbutadiëen
HCH	Hexachloorcyclohexaan
Consumptiestandaard	Normen vastgelegd in de Warenwet
MTR	Maximaal Toelaatbaar Risiconiveau
Natgewicht	Versgewicht van filet of andere organen, c.q. organismen
OCP	Organochloorpesticiden
OCS	Octachloorstyreen
PAK	Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen
PCB	Polychloorbifenyf
Productbasis	Gehalten uitgedrukt op basis van natgewicht
QCB	Pentachloorbenzeen
Vetbasis	Concentraties uitgedrukt op basis van het vetgehalte
p,p'-DDE	p,p' - dichloordifenyldichlooretheen
p,p'-DDD	p,p' - dichloordifenyldichloorethaan
p,p'-DDT	p,p' - dichloordifenyftrichloorethaan

## **Bijlagen**