

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 Postbus 167
4400 AB Yerseke
Tel.: 0113 672300
Fax: 0113 573477

Vestiging Texel
1790 AD Den Burg Texel
Tel.: 0222 369700
Fax: 0222 329235

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

Rapport

Nummer: C043.06

Gebromeerde vlamvertragers in zwevend stof

Pim Leonards

IMARES

Opdrachtgever: RIKZ
Dhr. J. Akerman

Project nummer:

Aantal exemplaren: 10
Aantal pagina's: 26
Aantal tabellen: 1
Aantal figuren: 3
Aantal bijlagen: 1

Inhoudsopgave:

Inhoudsopgave:.....	2
Samenvatting	3
1. Inleiding	4
2. Doel	4
3. Materialen en methoden	4
3.1 Bemonstering	4
3.2 Analyses BFRs	4
4. Resultaten en discussie	5
5. Conclusies en aanbevelingen	6
6. Referenties.....	10
7. Bijlagen.....	11

Samenvatting

Gebromeerde vlamvertragers (PBDE's, HBCD en TBBP-A) werden geanalyseerd in zwevend stof afkomstig van de Waddenzee en Eems-Dollard die bemonsterd werden in november/december 2005. De hoogste gehalten werden voor BDE209 aangetroffen (10 tot 34 ng/g droge stof). Lagere gehalten werden gevonden voor BDE47, BDE99 en BDE100 (<0.1 - 1,4 ng/g droge stof). γ -HBCD werd op een aantal locaties en TBBP-A op geen enkele locatie waargenomen. Opvallend waren de verhoogde gehalten van BDE209 in zwevend stof in november/december 2005 ten opzichte van een eerder bemonstering uit oktober 2005.

1. Inleiding

In het kader van het product 'Aanvullend Onderzoek Stoffen' als onderdeel van het deelproject 'Thema Waterkwaliteit Waddenzeegebied', project 'Water en Bodem' van Rijkswaterstaat (RWS) RIKZ werden gebromeerde vlamvertragers (BFRs) gemeten in zwevend stof afkomstig uit de Waddenzee en Eems-Dollard.

De achtergrond van het onderzoek is gelegen in het thema 'Waterkwaliteit Waddenzeegebied' van RWS waarin de chemische kwaliteit van de Waddenzee en de Eems-Dollard worden geëvalueerd. Hiertoe worden de gevonden gehalten van contaminanten getoetst aan landelijke en Europese normen en worden bronnen in kaart gebracht. Naast de bekende stoffen wordt er ook naar stoffen gekeken die niet regulier gemonitord (o.a. BFRs) worden. Op deze wijze wordt er meer inzicht verkregen in de bronnen en verspreiding van deze stoffen en of deze stoffen een probleem vormen voor de waterkwaliteit.

2. Doel

Doel van het onderzoek was de bepaling van gebromeerde vlamvertragers (PBDEs, HBCD, TBBP-A) in monsters zwevend stof die afkomstig waren uit de Waddenzee en Eems-Dollard estuarium.

3. Materialen en methoden

3.1 Bemonstering

Het zwevend stof werd door het RIKZ in de periode november/december 2005 in de Waddenzee en Eems-Dollard bemonsterd. In enkele monsters waren veel algen aanwezig. De monsters werden vervolgens gevriesdroogd en verzonden naar het RIVO.

3.2 Analyses BFRs

Het gevriesdroogde monster werd ingewogen en geanalyseerd volgens een gevalideerde procedure (A-102 Analyse gebromeerde vlamvertragers in biota en sediment). De methode is geaccrediteerd door de RVA. Extractie van het monster vond plaats met een Soxhlet apparaat (hexane:aceton, 3:1 v/v). Na indampen van het extract werd het aangezuurd en gezuiverd met gel permeatie chromatografie (GPC) (PL-gel columns, 600 x 25 mm, dichloormethaan als

elutiemiddel). Het gezuiverde extract werd vervolgens behandeld met zwavelzuur en verder gezuiverd met silica gel en ingedampt tot circa 200 µl. Het eindextract werd geanalyseerd met GC-MS in de NCI mode voor PBDEs en dimethyl-TBBP-A (dime-TBBP-A). Het extract werd vervolgens met stikstof ingedampt en 100 µl methanol werd toegevoegd. In dit extract werden de HBCD-isomeren (a,b,y-HBCD) en TBBP-A geanalyseerd met LC-MS. In tabel 1 wordt een overzicht gegeven van de geanalyseerde stoffen. De detectiegrenzen, gebaseerd op een inweeg van ca. 5 gram sediment, van PBDEs lagen tussen de 0,05 en 0,1 ng/g ds. Voor HBCD en TBBP-A lag de detectiegrens rond de 1 – 5 ng/g ds. Een uitgebreide beschrijving van de analysemethoden wordt gegeven in de Boer et al. (2003) en Morris et al. (2004).

Voor de kwaliteitscontrole werd in iedere serie procedurele blanco's, recoveries, duplo metingen en een intern referentie materiaal (IRM sediment, Westerschelde) geanalyseerd.

Tabel 1: Overzicht van geanalyseerde BFRs.

17 PBDE congenere	
BDE-28	BDE-100
BDE-47	BDE-119
BDE-66	BDE-138
BDE-71	BDE-154
BDE-75	BDE-183
BDE-77	BDE-190
BDE-85	BDE-209
BDE-99	
a.b.y-HBCD	
TBBP-A	
Dime-TBBP-A	

4. Resultaten en discussie

In bijlage 1 worden de gehalten van PBDE's, HBCD en TBBP-A in de zwevend stof monsters bemonsterd in november/december 2005 weergegeven. In oktober 2005 werd op dezelfde locaties zwevend stof bemonsterd en geanalyseerd op BFRs. De gegevens van BDE47, BDE209, en HBCD van beide bemonsteringen zijn weergegeven in figuren 1, 2 en 3, respectievelijk. De hoogste BFR-gehalten werden gevonden voor BDE209. BDE209 werd op alle locaties aangetroffen in de range van 10 tot 34 ng/g droge stof. Opvallend zijn de duidelijk hogere BDE209-gehalten voor de locaties Den Helder buitenhaven, Harlingen binnenhaven, Kornwerderzand, Lauwersoog en Nieuwe Statenzijl in november/december 2005 t.o.v. oktober 2005. Het grootste verschil werd gevonden voor Lauwersoog waarbij de gehalten in

november/december 3 tot 5 maal hoger waren dan in oktober. Een mogelijke relatie met het TOC-gehalte van de monsters zou verder onderzocht moeten worden.

De lager gebromeerde PBDE's, voornamelijk BDE47, BDE99, BDE100 die aanwezig zijn in het commerciële product "pentamix", werden op de meeste locaties aangetroffen. De gehalten zijn lager dan de gehalten aan BDE209 en liggen in de range van <0,1 tot 1,4 ng/g droge stof. Voor een aantal locaties (Eemskanaal, Kornwerderzand en Nieuwe Statenzijl) is een kleine toename in BDE47-gehalte zichtbaar voor november/december t.o.v. oktober 2005.

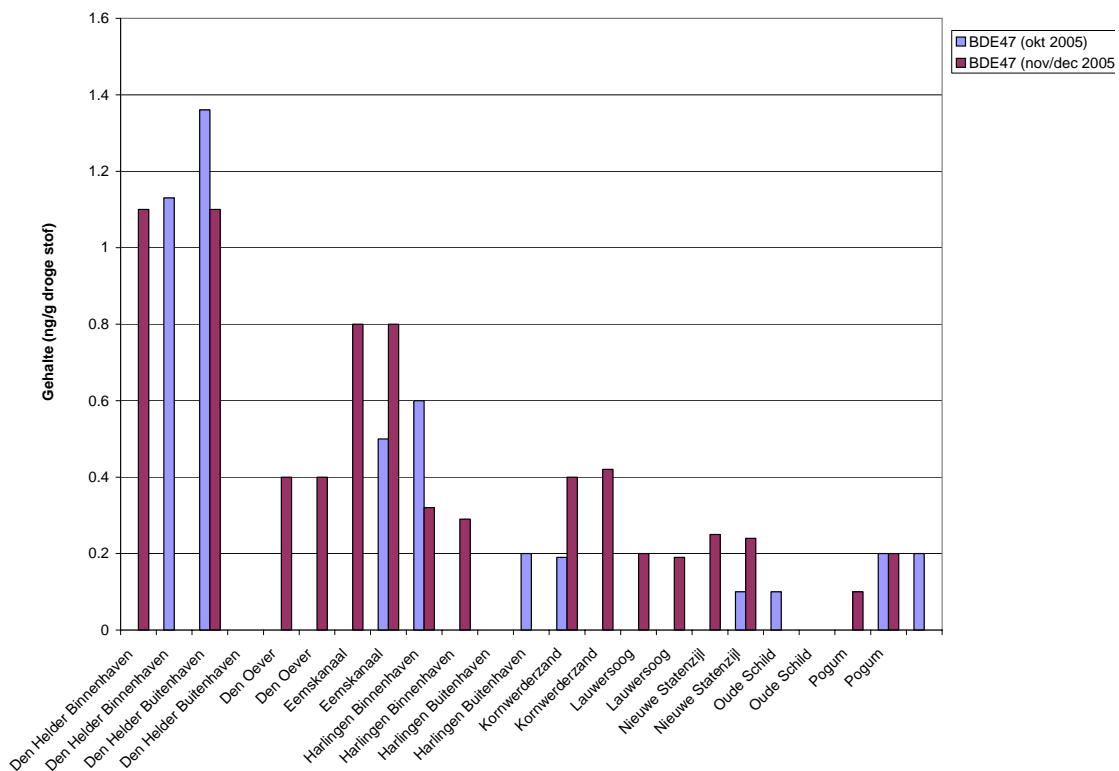
In de zwevend stof monsters werd y-HBCD aangetroffen, de isomeer die voornamelijk in het technisch mengsel aanwezig is (ca. 70-80% van het technisch mengsel bestaat uit y-HBCD). y-HBCD werd gevonden op de locaties Den Helder, Den Oever, Pogum, Oude Schild, Kornwerderzand en Harlingen in gehalten van 4 tot 22 ng/g droge stof. Jammer genoeg werd Oude Schild, waar de hoogste gehalten worden gevonden, niet in november/december bemonsterd. Er is geen duidelijk trend zichtbaar in HBCD-gehalten tussen de oktober en november/december bemonstering.

TBBP-A werd in geen enkel monster boven de detectielimiet aangetroffen. Dimethyl-TBBP-A werd aangetroffen in Den Helder binnenhaven en Eemskanaal in lage concentraties van <0,02 tot 0,1 ng/g droge stof.

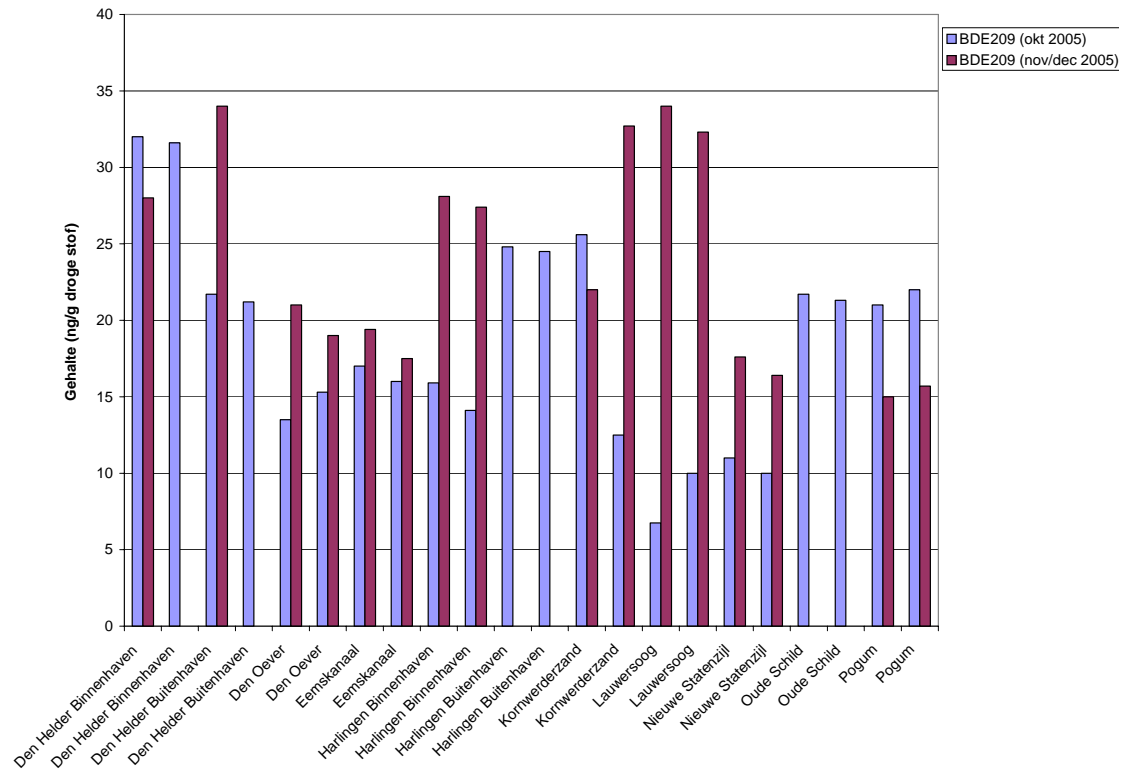
5. Conclusies en aanbevelingen

- Het hoogste gehalte in zwevend stof afkomstig van de Waddenzee en Eems-Dollard werd gevonden voor BDE209. BDE209 werd op alle locaties aangetroffen.
- BDE47, BDE99 en BDE100 werden op de meeste locaties aangetroffen in lagere gehalten dan BDE209. Er werd een minder duidelijk trend waargenomen tussen oktober en november/december.
- y-HBCD werd op enkele locaties aangetroffen en TBBP-A werd op geen enkele locatie gevonden.
- Voor een aantal locaties werd een toename in het BDE209-gehalte in zwevend stof in november/december t.o.v. de oktober gevonden. Het is momenteel onduidelijk waardoor deze toename wordt veroorzaakt (een mogelijke correlatie met TOC-gehalte zou verder onderzocht moeten worden). Het zou interessant zijn om voor een aantal locaties gedurende een geheel jaar de gehalten aan BDE209 te volgen om een beter inzicht te krijgen in de fluctuaties. De huidige studie beperkt zich tot een periode van

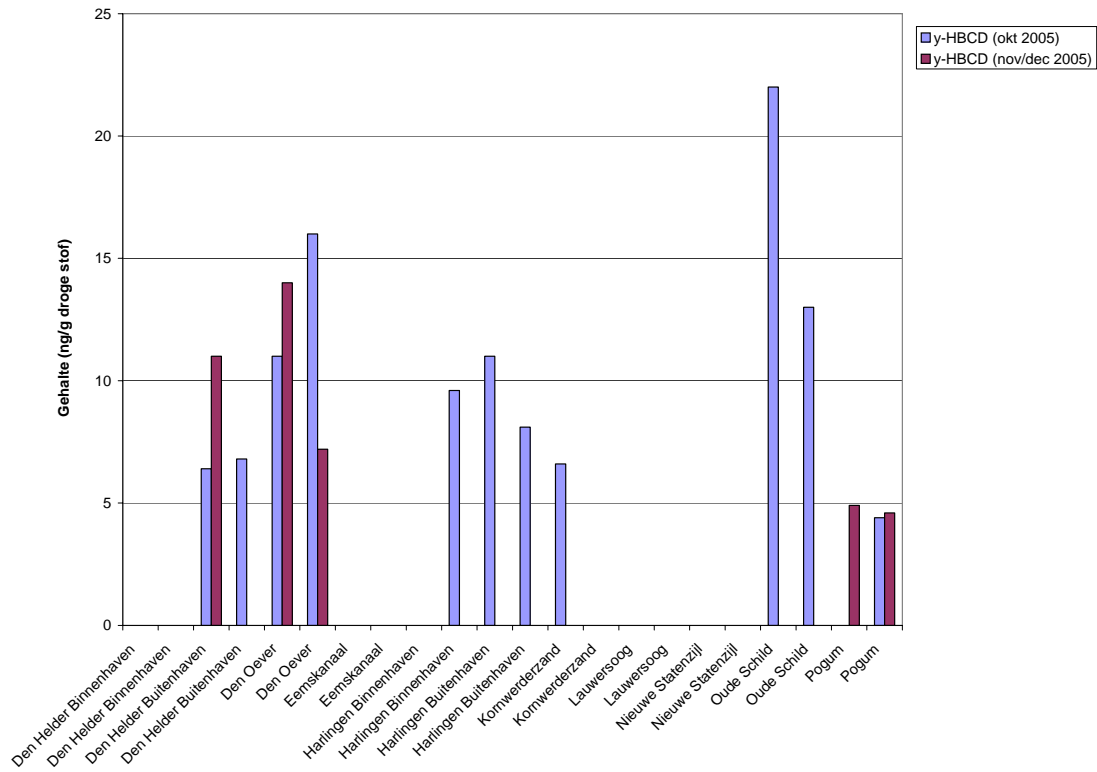
drie maanden waarbij een maximaal verschil in BDE209-gehalte met een factor 5 werd gevonden.



Figuur 1: Gehalten BDE47 (ng/g droge stof) in zwevend stof. Gehalten beneden de detectielimiet zijn niet aangegeven. Niet alle locaties werden in november/december 2005 bemonsterd.



Figuur 2: Gehalten BDE209 (ng/g droge stof) in zwevend stof. Gehalten beneden de detectielimiet zijn niet aangegeven. Niet alle locaties werden in november/december 2005 bemonsterd.



Figuur 3: Gehalten γ -HBCD (ng/g droge stof) in zwevend stof. Gehalten beneden de detectielimiet zijn niet aangegeven. Niet alle locaties werden in november/december 2005 bemonsterd.

6. Referenties

- de Boer J., Wester P.G., van der Horst A., Leonards P.E.G. 2003. Polybrominated diphenyl ethers in influents, suspended particulate matter, sediments, sewage treatment plant and effluents and biota from the Netherlands. *Environ Pollut* 122 (1): 63-74.
- Morris S., Allchin C.R., Zegers B.N., Haftka J.J.H., Boon J.P., Belpaire C., Leonards P.E.G., Van Leeuwen S.P.J., De Boer J. 2004. Distribution and fate of HBCD and TBBPA brominated flame retardants in North Sea estuaries and aquatic food webs. *Environ. Sci. Technol.* 38 (21), 5497-5504.

7. Bijlagen

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.

Bijlage 1: PBDE, HBCD en TBBP-A gehalten (ng/g droge stof) in zwevend stof.

RIVO LIMS nr.	2006/0400	2006/0401	2006/0402	2006/0403	2006/0404	2006/0405	2006/0406	2006/0407	2006/0408	2006/0409	2006/0410	2006/0411
RIKZ code	10050617	10049505	10050619	10049513	10050620	10049517	10049520	10049521	10050621	10049986	100050622	10049990
Locatie code	HARLGBTN	HARLGBTN	EEMSKNL	EEMSKNL	NIEUWSTZL	NIEUWSTZL	POGM	POGM	DENHDBNN	DENHDBTN	DENOVVR	DENOVVR
Locatie	Harlingen Buitenhaven	Harlingen Buitenhaven	Eemskanaal	Eemskanaal	Nieuwe Statenzijl	Nieuwe Statenzijl	Pogum	Pogum	Den Helder Binnenhaven	Den Helder Buitenhaven	Den Oever	Den Oever
Periode bemonstering	Oktober 2005	Oktober 2005	Oktober 2005	Oktober 2005	Oktober 2005	Oktober 2005	Oktober 2005	Oktober 2005	November/Dec 2005	November/Dec 2005	November/Dec 2005	November/Dec 2005
BDE28	<0.035	0.037	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.07	<0.07	<0.10	<0.1	<0.09	<0.09
BDE47	0.2	0.19	0.5	0.6	0.1	0.1	0.2	0.2	1.1	1.1	0.4	0.4
BDE49	0.046	0.053	0.1	0.1	<0.04	<0.04	0.05	0.05	0.1	0.1	0.07	0.08
BDE66	<0.031	<0.030	<0.1	<0.1	<0.09	<0.10	<0.06	<0.06	<0.08	<0.1	<0.08	<0.07
BDE71	<0.029	<0.029	<0.1	<0.1	<0.09	<0.10	<0.06	<0.06	<0.08	<0.1	<0.08	<0.07
BDE75	<0.031	<0.031	<0.1	<0.1	<0.09	<0.1	<0.06	<0.06	<0.08	<0.1	<0.08	<0.08
BDE77	<0.031	<0.031	<0.1	<0.1	<0.09	<0.1	<0.06	<0.06	<0.08	<0.1	<0.08	<0.08
BDE85	0.012	0.012	<0.04	<0.04	<0.03	<0.03	0.03	0.02	0.1	0.1	<0.03	0.05
BDE99	0.2	0.17	<0.5	<0.6	<0.2	<0.2	<0.3	<0.2	<1.4	<1.3	<0.4	<0.5
BDE100	0.048	0.042	0.2	0.2	<0.10	<0.1	0.06	<0.06	0.4	0.4	0.1	0.1
BDE119	<0.030	<0.030	<0.1	<0.1	<0.09	<0.10	<0.06	<0.06	<0.08	<0.1	<0.08	<0.07
BDE138	<0.029	<0.029	<0.1	<0.1	<0.09	<0.10	<0.06	<0.06	<0.08	<0.1	<0.08	<0.07
BDE154 + BB153	0.039	0.042	<0.1	<0.1	<0.09	<0.1	<0.06	0.06	0.2	0.2	0.1	0.1
BDE183	0.073	0.1	0.1	0.1	0.07	0.05	0.08	0.08	0.3	0.3	0.1	0.1
BDE190	<0.03	<0.03	<0.1	<0.1	<0.09	<0.10	<0.06	<0.06	<0.08	<0.1	<0.08	<0.07
BDE209	24.8	24.5	17	16	11	10	21	22	28	34	21	19
Me-TBBPA	<0.016	<0.016	0.1	<0.07	<0.05	<0.06	<0.03	<0.03	0.07	0.09	<0.05	<0.04
a-HBCD	<3.2	<3.2	<12	<12	<9.5	<10	<6.3	<6.1	<8.4	<12	<8.3	<7.8
b-HBCD	<3.2	<3.2	<12	<12	<9.5	<10	<6.3	<6.2	<8.4	<12	<8.3	<7.9
y-HBCD	11	8.1	<12	<12	<9.4	<10	<6.2	4.4	<8.3	11	14	7.2
TBBP-A	<1.3	<1.3	<4.8	<4.7	<3.7	<4.1	<2.5	<2.4	<3.3	<4.9	<3.3	<3.1

Vervolg bijlage 1: PBDE, HBCD en TBBP-A gehalten (ng/g droge stof) in zwevend stof.

RIVO LIMS nr.	2006/0412	2006/0413	2006/0414	2006/0415	2006/0416	2006/0417	2006/0418	2006/0419	2006/0420	2006/0421	2006/0422	2006/0423
RIKZ code	10050623	10049994	10050624	10049998	10050625	10050002	10050005	10050006	10050626	10050010	10050627	10050014
Locatie code	KORNWDZD	KORNWDZD	HARLGBNN	HARLGBNN	LAUWOG	LAUWOG	POGM	POGM	NIEUWSTZL	NIEUWSTZL	EEMSKNL	EEMSKNL
Locatie	Kornwerderzand	Kornwerderzand	Harlingen Binnenhaven	Harlingen Binnenhaven	Lauwersoog	Lauwersoog	Pogum	Pogum	Nieuwe Statenzijl	Nieuwe Statenzijl	Eemskanaal	Eemskanaal
Periode bemonstering	November/ Dec 2005	November/ Dec 2005	November/ Dec 2005	November/ Dec 2005	November/ Dec 2005	November/ Dec 2005	November/ Dec 2005	November/ Dec 2005	November/ Dec 2005	November/ Dec 2005	November/ Dec 2005	November/ Dec 2005
BDE28	<0.1	<0.14	<0.09	<0.09	<0.14	<0.13	<0.04	<0.046	<0.14	<0.14	<0.07	<0.07
BDE47	0.4	0.42	0.32	0.29	0.2	0.19	0.1	0.2	0.25	0.24	0.8	0.8
BDE49	0.05	0.076	0.045	0.047	<0.053	<0.051	<0.01	0.047	<0.055	<0.055	0.08	0.084
BDE66	<0.1	<0.12	<0.08	<0.08	<0.12	<0.12	<0.03	<0.040	<0.13	<0.12	<0.06	<0.06
BDE71	<0.1	<0.11	<0.08	<0.08	<0.12	<0.11	<0.03	<0.038	<0.12	<0.12	<0.06	<0.06
BDE75	<0.1	<0.12	<0.08	<0.08	<0.12	<0.12	<0.04	<0.041	<0.13	<0.13	<0.06	<0.06
BDE77	<0.1	<0.12	<0.08	<0.08	<0.12	<0.12	<0.03	<0.040	<0.13	<0.13	<0.06	<0.06
BDE85	<0.04	<0.041	<0.03	<0.03	<0.042	<0.041	0.03	0.032	<0.044	<0.043	0.056	0.063
BDE99	<0.4	0.39	0.28	0.29	0.21	0.23	<0.2	0.2	0.29	0.29	0.89	0.91
BDE100	<0.1	0.13	0.085	0.091	<0.13	<0.12	0.04	0.049	<0.13	<0.13	0.23	0.24
BDE119	<0.1	<0.12	<0.078	<0.077	<0.12	<0.11	<0.03	<0.039	<0.12	<0.12	<0.059	<0.058
BDE138	<0.1	1.22	<0.08	<0.08	<0.12	<0.11	<0.03	<0.038	<0.12	<0.12	<0.06	<0.06
BDE154 + BB153	<0.1	<0.12	<0.080	<0.079	<0.12	<0.12	0.05	0.049	<0.12	<0.12	0.11	0.1
BDE183	0.2	<0.046	0.082	0.083	0.077	0.092	0.06	0.054	0.086	0.12	0.14	0.16
BDE190	<0.1	<0.11	<0.08	<0.08	<0.1	<0.1	<0.03	<0.04	<0.1	<0.1	<0.06	<0.06
BDE209	22	32.7	28.1	27.4	34	32.3	15	15.7	17.6	16.4	19.4	17.5
Me-TBBPA	<0.07	<0.063	<0.043	<0.042	<0.064	<0.062	<0.02	<0.021	<0.066	<0.066	0.078	0.088
a-HBCD	<12	<12	<8.4	<8.2	<13	<12	<3.6	<4.1	<13	<13	<6.3	<6.2
b-HBCD	<12	<12	<8.4	<8.3	<13	<12	<3.6	<4.1	<13	<13	<6.3	<6.2
y-HBCD	<12	<12	<8.4	<8.2	<12	<12	4.9	4.6	<13	<13	<6.3	<6.2
TBBP-A	<4.8	<4.9	<3.3	<3.3	<4.9	<4.8	<1.4	<1.6	<5.1	<5.2	<2.5	<2.5

Handtekening:

Datum:

Juni 2006