

Nederlands Instituut voor Visserijonderzoek (RIVO)

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

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

Rapport

Nummer: C020/05 RIVO rapport
RIZA rapport MB

Biologische Monitoring Zoete Rijkswateren: microverontreinigingen in driehoeksmosselen - 2004

Drs. H. Pieters en dr. ir. M.J.J. Kotterman

Opdrachtgever: RIZA
Postbus 17
8200 AA Lelystad

Project nummer: 3441228029
Contract nummer: RI-3782A

Akkoord: dr. J. de Boer
Afdelingshoofd Milieu en Voedselveiligheid

Handtekening: _____

Datum: 31 mei 2005

Aantal exemplaren: 20
Aantal pagina's: 34
Aantal tabellen: 9
Aantal figuren: 21
Aantal bijlagen: 8

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
BTW nr. NL 811383696B04.

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:

Inhoudsopgave:.....	2
Samenvatting.....	3
Voorwoord.....	4
1. Inleiding	5
2. Materialen en methoden.....	6
2.1 Bemonstering driehoeksmosselen	6
2.2 Uitvoering ABM onderzoek	8
2.3 Analysemethoden	9
2.3.1 Algemeen	9
2.3.2 Zware metalen	9
2.3.3 PCBs, organochloorpesticiden en vlamvertragers	9
2.3.4 Vocht-, vet- en asgehalte	10
2.3.5 Polycyclische aromatische koolwaterstoffen	10
2.3.6 Bewerking / presentatie analyseresultaten	10
2.4 Kritische waarden.....	10
2.5 Kwaliteitsborging.....	11
3. Resultaten	13
4. Discussie	14
4.1 Veranderingen van de biochemische samenstelling van mosselmonsters	14
4.2 Veranderingen van de gehalten aan microverontreinigingen	14
4.3 Risico-analyse	21
5. Vergelijking met eerdere data / trends.....	24
6. Conclusies	29
7. Aanbevelingen	30
8. Referenties.....	31
Verklarende woordenlijst:	33

Samenvatting

In het kader van de Biologische Monitoring Zoete Rijkswateren is in 2004 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.

In het kader van een actieve biologische monitoring worden driehoeksmosselen afkomstig van een relatief schone locatie gedurende een bepaalde periode uitgezet in een oppervlaktewater, waarvan men een aantal parameters met betrekking tot de waterkwaliteit wil bepalen. Het gehalte aan microverontreinigingen in het oppervlaktewater is te laag om rechtstreeks te kunnen bepalen. Daarom wordt het concentratieniveau in biota bepaald, dat een nauw omschreven relatie met het gehalte in de waterkolom heeft. Het gehalte in driehoeksmosselen geeft direct een actueel beeld van de biologische beschikbaarheid van microverontreinigingen in het desbetreffende watersysteem.

In 2004 werden de volgende Rijkswateren onderzocht: Het IJsselmeer, het Markermeer, de Maas Eijsden, de Maas Keizersveer, het Kanaal Gent-Terneuzen en de Hollandse IJssel. In de monsters mosselen zijn chemische analyses uitgevoerd voor PCB's, organochloorpesticiden, α -endosulfan, PAKs, kwik, cadmium en lood. Dit jaar is ook een extra analyse uitgevoerd, het voorkomen van een drietal vlamvertragers van de groep polygebromeerde difenylethers (PBDE's) is onderzocht.

Omdat zeewater soms aanzienlijk diep het Kanaal Gent – Terneuzen kan binnendringen zijn de driehoeksmosselen zowel laag ("normaal") als hoog in de waterkolom uitgehangen. Desondanks zijn in het Kanaal Gent – Terneuzen slechts weinig levende driehoeksmosselen teruggevonden en was het analysemateriaal hierdoor erg beperkt.

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 PCB's en OCP in IJsselmeer midden (licht gedaald).

Cadmium concentraties varieerden minder per locatie dan de loodgehalten. Het loodgehalte was het hoogst in de Maas bij Eijsden.

De organische contaminanten worden op basis van vetgewicht met elkaar vergeleken. Dit jaar was er een grote variatie in vetpercentages tussen de verschillende locaties. Hoge PCB-gehalten (op natgewicht) zijn gemeten in de Maas bij Eijsden, maar door het lage vetgehalte van de mosselen uit Maas Keizersveer zijn hier de hoogste PCB-gehalten op vetgewicht bepaald.

De hoogste dieldringehalten zijn wederom gemeten in de Hollandse IJssel bij Gouda, dit jaar met 395 mg/kg vet een stuk lager dan de extreme waarde van 2003 (1.8 mg/kg vet). Deze hoge gehalten van dieldrin zijn nog steeds het gevolg van het (illegaal) storten van zwaar vervuild bedrijfsafval op de toenmalige stortplaatsen bij Ouderkerk en Moordrecht (Gouderak).

De gehalten aan Σ DDT waren in alle locaties, behalve het IJsselmeer, verhoogd ten opzichte van de Zeughoek. De Maas Keizersveer bevatte op vetbasis de hoogste Σ DDT gehalte.

Gebromeerde vlamvertragers werden in alle locaties gedetecteerd, met de hoogste waarden in de Maas.

Ondanks de lichte daling van het cadmiumgehalte in de Hollandse IJssel werd de HC5 voor cadmium nog steeds overschreden tot een ernstig risiconiveau voor mosseletende hogere organismen. Dit is ook het geval voor de andere in 2004 onderzochte locaties. Opmerkelijk is dat ook in de Zeughoek in het IJsselmeer sprake is van een ernstig risico voor mosseletende hogere organismen.

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*) 2004" 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 2004 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 fungeren Dr. Ir. M.J.J. Kotterman en Drs. H. Pieters.

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 grote fout te kunnen worden uitgevoerd. Bodemorganismen, zoetwatermosselen en sommige vissoorten (aal, snoekbaars, blankvoorn) worden het meest gebruikt in de monitoring van contaminanten in zoetwater systemen.

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

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 wordt uitgegaan en de invloed van puntbronnen direct zichtbaar worden gemaakt.

Het achtergrondniveau van accumulerende stoffen van 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, 2004" werden ABM onderzoeken door het RIVO uitgevoerd op een zestal locaties 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 2004 zijn de onderzochte Rijkswateren: Het IJsselmeer, het Markermeer, de Maas Eijsden, de Maas Keizersveer, 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, α -endosulfan, PAKs, kwik, cadmium en lood. Dit jaar zijn ook als screening drie gebromeerde vlamvertragers gemeten.

2. Materialen en methoden

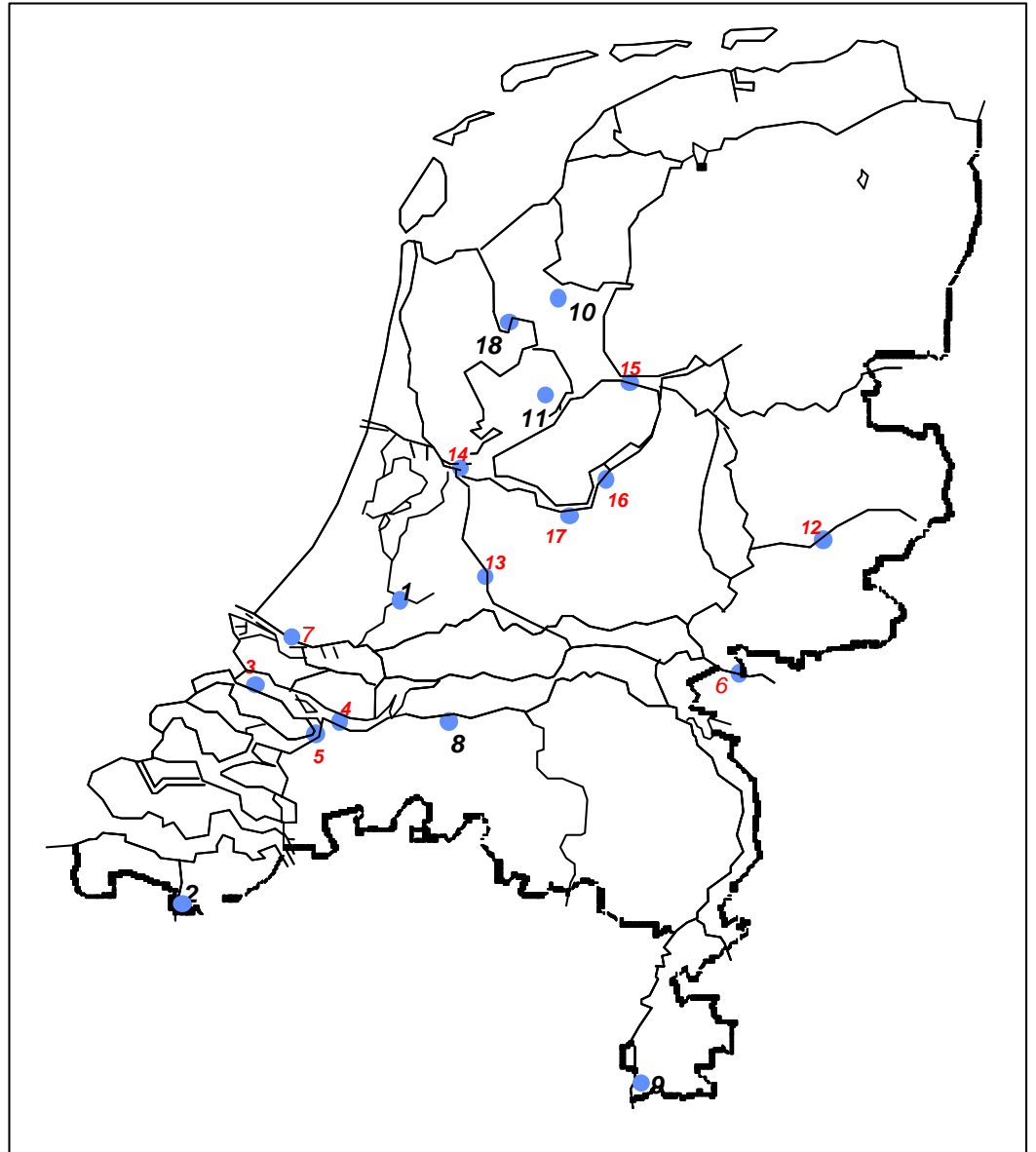
2.1 Bemonstering driehoeksmosselen

Volgens Bij de Vaate (1991) waren er in de beginjaren negentig in het IJsselmeer uitgestrekte mosselbanken van de driehoeksmossel (*Dreissena polymorpha*) ontstaan. Deze zoetwater-mossel bleek zeer geschikt om als uitgangsmateriaal te gebruiken in actief biologisch monitoringonderzoek (ABM) in de rijkswateren. Vanaf 1992 worden jaarlijks in september driehoeksmosselen opgevisst door de meetdienst van Directie IJsselmeergebied van Rijkswaterstaat in de Zeughoek ten noorden van Medemblik in het IJsselmeer en dezelfde dag naar het RIVO getransporteerd. De gehalten aan prioritare stoffen in de mosselen van deze locatie waren laag en goed te gebruiken in het ABM onderzoek. Tot aan 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/m³).

Figuur 1 geeft de monsterlocaties aan van het monitoringonderzoek. De locaties waar de mosselen zijn uitgehangen in het najaar van 2003 (nr 1-2; en 6-7) en de plaats van herkomst (referentiegebied: Zeughoek in het IJsselmeer, nr 18) van de driehoeksmosselen zijn dikgedrukt weergegeven. Omschrijvingen van alle monsterlocaties in de rijkswateren staan vermeld in tabel 1.

Legenda van monsterlocaties in figuur 1:

1	Hollandse IJssel	Gouda voorhaven
2	Kan. Gent-Terneuzen	Sas van Gent
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
12	Twentekanaal	Wiene
13	Amsterdam Rijnkanaal	Loenen
14	Noordzeekanaal	Amsterdam
15	Ketelmeer	Ketelmeer west
16	Randmeren oost	Wolderwijd midden
17	Randmeren zuid	Eemmeerdijk
18	IJsselmeer	Zeughoek



Figuur 1. Biologische monitoring zoete rijkswateren (2004): 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

In twee in elkaar geschoven netjes van 60 cm lengte (rekbaar kunststof garen), een diameter van omstreeks 10 à 15 cm en een maaswijdte van 9 mm, worden trosjes mosselen geschoven. Elk netje bevat circa 300 g mosselen. Onder- en bovenkant van de netjes worden afgesloten door een knoop. In het midden van elk netje mosselen wordt vervolgens met behulp van stevig draad een insnoering gemaakt, waaraan de netjes ook worden opgehangen, zodat een saucijsvormig pakketje mosselen wordt verkregen. Een aantal van deze netjes mosselen wordt aan een meetpaal (dit jaar in het IJsselmeer en Markermeer), aan een damwand, oevervegetatie of een meerpaal opgehangen, afhankelijk van de situatie bij de te onderzoeken locatie.

De mosselen worden, behalve de verwijdering van enige grove tarra (grote lege schelpen), niet vooraf geschoond of van elkaar losgeknipt. Per locatie zijn vier tot zes van zulke netjes met driehoeksmosselen uitgehangen, hetgeen neerkomt op 1 tot 2 kg bruto. De hoogte boven de waterbodem bedraagt afhankelijk van de locatie 0,5 tot 2 m. De netjes met driehoeksmosselen zijn in week 40 (2004) op de diverse locaties uitgehangen en in week 46 weer opgehaald.

Deze najaarsperiode is 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 (> 13 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 ruwe mosselmateriaal werd tot een homogenaat verwerkt met behulp van een Waring Blendor en opgeslagen in glazen potten bij een temperatuur van -25°C . In de voorbereikte mosselhomogenaten werden na ontdooien de volgende analyses van prioritaire stoffen volgens de onderstaande tabel uitgevoerd:

Tabel 2. Te analyseren prioritaire stoffen.

Stofgroep:	Prioritaire stof:
Zware metalen:	Kwik, cadmium en lood
PCB's	CB28, CB52, CB101, CB118, CB138, CB153, CB180
OCB's	HCB, QCB, HCB α -HCH, β -HCH, γ -HCH, α -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% 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 gedestruerd 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 0,068 mg/kg en voor cadmium 0.004 mg/kg op productbasis.

2.3.3 PCBs, organochloorpesticiden en vlamvertragers

Polychloorbifenylen, organochloorpesticiden en PBDE's werden geanalyseerd met behulp van gaschromatografie (Perkin Elmer 8500) met ^{63}Ni -ECD detectie met een CP-Sil 19 CB kolom (de Boer, 1988). 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 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,6\% \text{H}_2\text{O}$ kolom en vervolgens fractionering op een $\text{SiO}_2 \cdot 0,3\% \text{H}_2\text{O}$ kolom. Als interne standaard werd toegevoegd CB 112 (2,2,5,6,3'-penta CB). 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 verzeeping van 30 g mosselhomogenaat met 160 ml ethanolische KOH-oplossing gedurende drie uur in een incubator bij 37°C . Het verzeepingsproduct wordt driemaal geëxtraheerd met 100 ml hexaan, waarna na indampen een zuiveringsstap volgt met behulp van een Al_2O_3 /silica kolom. Het eluaat wordt ingedampt 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 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 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):

- Toetsing aan 'kritische waarden' voor hogere organismen; een overschrijding van de concentratie in het voedsel is een indicatie voor risico op hogere vis- of mosseletende organismen.
- 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 op het aquatisch ecosysteem.
- Toetsing aan maximaal toegestane concentraties in visserijproducten voor de menselijke consumptie; overschrijding van de concentraties in het voedsel is een indicatie voor risico op de mens.

In Maas (2003) staan bovenstaande toetsingskaders uitgebreid beschreven. De gehalten aan prioritaire stoffen in driehoeksmosselen worden 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.

2.5 Kwaliteitsborging

Het RIVO is Sterlab geaccrediteerd (accreditatienr. L097) voor een groot aantal analyses, waaronder PCB en OCP analyses, metaal analyses en PAK analyses. 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.

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

Stoffen	Productbasis				
			Beek, 1995		
	$\mu\text{g}/\text{kg}$	$\mu\text{g}/\text{kg}$	$\mu\text{g}/\text{kg}$	$\mu\text{g}/\text{kg}$	$\mu\text{g}/\text{kg}$
	Warenwet norm	LAC-concept norm	MTR ecosysteem mossel	HC ₅ -hogere organismen vis	HC ₅ -hogere organismen mossel
PCBs					
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	-	-	-	
OCBs					
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	
Zware metalen					
Totaal kwik	1000	-	4.8	80	150
Methylkwik	-	-	24.7	24	32
Cadmium	1000	-	8	8	70
Lood	2000	-	-	-	

3. Resultaten

Alle gemeten gehalten worden overzichtelijk gepresenteerd in de bijlagen in tabelvorm. In bijlage 1 zijn de ruwe data van de monsters driehoeksmosselen alsmede de frequentieverdelingen voor de lengte van de mosselen gegeven en enkele gemiddelde waarden voor lengte en gewicht voor de submonsters onder- en bovenmaats en het totale monster. In het submonster bovenmaats (lengteklasse circa 14 tot 25 mm) worden de diverse chemische analyses uitgevoerd.

In bijlage 2 zijn de frequentieverdelingen grafisch weergegeven.

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 en 8 PAK gehalten op product- en vetbasis

In de hoofdstukken 4 en 5; "Discussie" en "Trends", worden tevens van een aantal contaminanten (PCBs, OCBs, kwik, cadmium en lood) geselecteerde data in figuren 2 tot en met 21 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 zoals de gemiddelde lengte, het gemiddelde gewicht, het sterftepercentage, het percentage tarra en het percentage ondermaatse mosselen.

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

Locatie	gemiddelde lengte (mm)		gemiddeld gewicht (g)		sterfte (%)	% tarra gewicht (%)	% ondermaatse mosselen
	4 - 25 mm	14 - 25 mm	14 - 25 mm schelp	14 - 25 mm vlees			
IJsselmeer, Zeughoek	11.4	16.0	0.189	0.127	7	26	72
IJsselmeer midden	11.6	15.8	0.213	0.122	10	25.4	76
Markermeer midden	11.5	16.0	0.122	0.126	13.5	21	84
Maas Eijsden	11.3	15.3	0.204	0.158	18	26.6	83
Maas Keizersveer	12.1	15.7	0.152	0.121	16.5	25.2	68
Hollandse IJssel, Gouda	11.7	15.7	0.327	0.088	14	20.5	72
Kanaal Gent-Terneuzen, Sas van Gent	12.9	16.7	nb	nb	92	41.5	55

Ondanks de genomen maatregelen tegen te hoge saliniteit (mosselen hoger in de waterkolom uithangen) was de sterfte bij Sas van Gent onder de driehoeksmosselen hoog.

Door gebrek aan materiaal zijn in het monster Kanaal Gent – Terneuzen alleen de PCB's en OCP's gemeten en op natgewichtbasis uitgerekend.

4. Discussie

4.1 Veranderingen van de biochemische samenstelling van mosselmonsters

In de Maas bij Eijsden is het droge stofgehalte van de uitgehangen driehoeksmosselen sterk toegenomen ten opzichte van het uitgangsmateriaal uit de Zeughoek (Tabel 5), in de Maas Keizersveer is het droge stofgehalte licht gedaald. Voor het Kanaal Gent – Terneuzen zijn geen bepalingen uitgevoerd, wegens onvoldoende materiaal.

Opvallend zijn de grote verschillen in vetpercentage, de mosselen in de Hollandse IJssel zijn vaker "vet"; het vetpercentage van 2.1 procent is erg hoog. Het vetpercentage in Maas Keizersveer is daarentegen erg laag (0.2 %).

Het tarrapercentage in de opgehaalde mosselmonsters bleek binnen een nauwe range te liggen van 20,5 % tot 26,6%. In het Kanaal Gent-Terneuzen was dit percentage tweemaal zo hoog (41,5%) als gevolg van de hoge sterfte. De sterfte onder de uitgehangen mosselen varieerde van 7% (Zeughoek, uitgangsmateriaal) tot 18% (Maas bij Eijsden) en nam behalve in het IJsselmeer (midden) na uithangen met een factor 2 toe. In het Kanaal Gent-Terneuzen was de sterfte extreem met 92% als gevolg van een te hoge saliniteit.

Ten opzichte van het uitgangsmateriaal uit de Zeughoek is het gemiddelde schelpgewicht van de fractie bovenmaatse mosselen (de fractie > 14 mm, waarin de analyses worden uitgevoerd) in het IJsselmeer, de Maas bij Eijsden en de Hollandse IJssel toegenomen en in het Markermeer en de Maas bij Keizersveer afgenomen (Tabel 4). De verschillen in de frequentieverdeling tussen de diverse monsters zijn niet groot, zodat deze groeiverschillen waarschijnlijk worden veroorzaakt door gunstige of juist ongunstige omstandigheden in het betreffende oppervlaktewater. Het lage gemiddelde schelpgewicht in het Markermeer wordt veroorzaakt door een grote troebelheid van het water, waardoor weinig voedsel wordt opgenomen. In de Hollandse IJssel valt het hoge schelpgewicht samen met een hoog vetgehalte, maar in tegenstelling daarmee is het gemiddelde vleesgewicht per mossel juist afgenomen. Het gemiddeld vleesgewicht per mossel nam alleen in de Maas bij Eijsden toe, overeenkomende met een hoog droge stofgehalte (Tabel 5): groei dus.

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

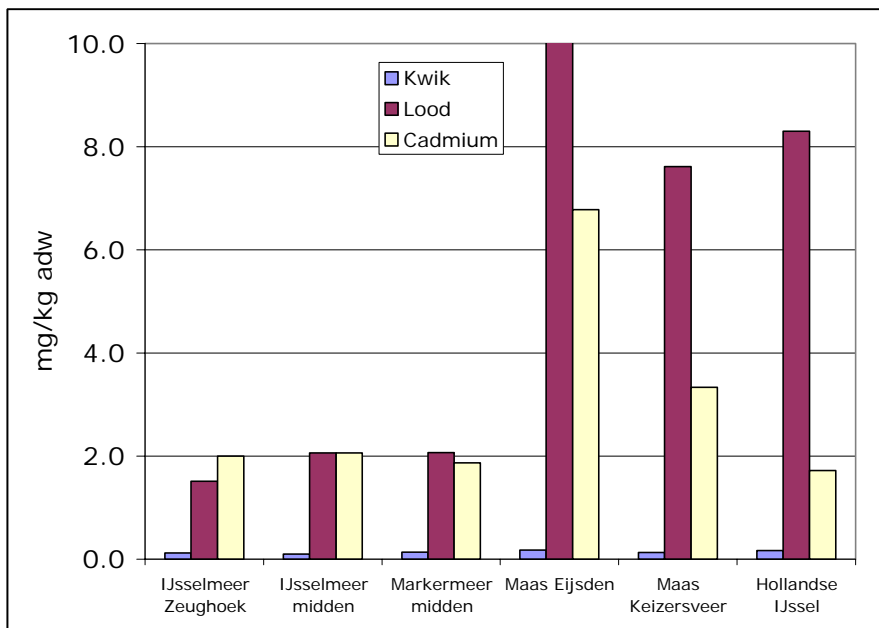
Monster nr.	Locatie	Droge stof (g/kg)	As (g/kg)	Asvrij drogestof (g/kg)	Vet (BD) (g/kg)
2004/2181	IJsselmeer Zeughoek	54	9	45	0,6
2004/2184	IJsselmeer midden	73	5	68	1,7
2004/2185	Markermeer midden	55	9	46	0,4
2004/2182	Maas Eijsden	130	15	115	1,7
2004/2186	Maas Keizersveer	47	5	42	0,2
2004/2187	Hollandse IJssel	60	7	53	2,1
2004/2183	Kanaal Gent-Terneuzen	nb	nb	nb	nb

4.2 Veranderingen van de gehalten aan microverontreinigingen

Zware metalen

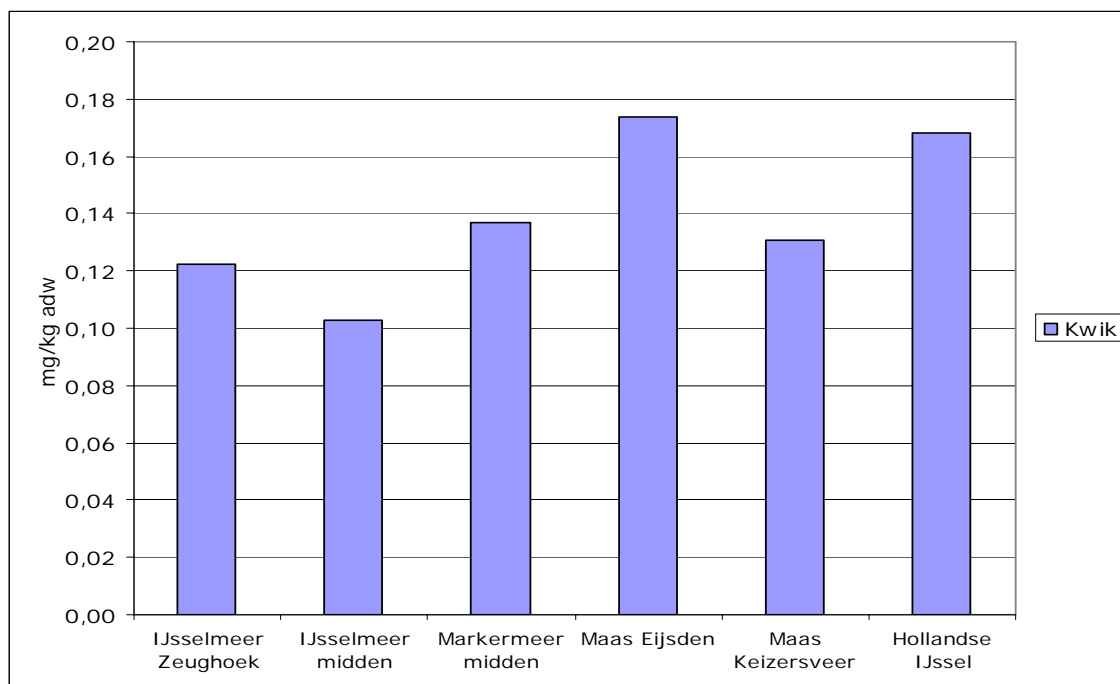
Het Cd gehalte in de uitgehangen monsters driehoeksmosselen varieerde slechts gering van locatie tot locatie, echter in de Maas werden fors verhoogde waarden gemeten (figuur 2).

Evenals in 2003 nam in de Hollandse IJssel in 2004 het cadmiumgehalte in de driehoeksmosselen ten opzichte van de Zeughoek licht af.



Figuur 2: Gehalten van kwik, lood en cadmium in driehoeksmosselen op basis van asvrij droge stof in 2004

Echter, lood nam in alle locaties toe, vooral in de rivieren. De toename was het grootst in de Maas bij Eijsden. De biobeschikbaarheid van lood voor opname in de voedselketen varieert dus, evenals voorgaande jaren, aanzienlijk in de rijkswateren. Het Kanaal Gent – Terneuzen is wegens te weinig materiaal niet geanalyseerd.



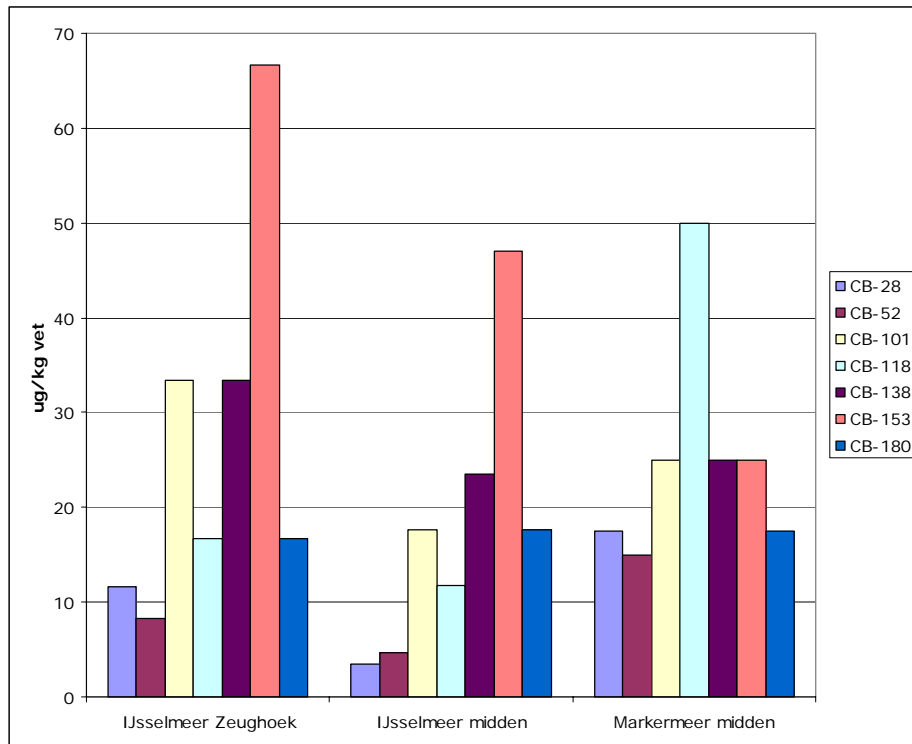
Figuur 3: Variatie in het kwikgehalte van de uitgehangen driehoeksmosselen in de rijkswateren in 2004

Het kwikgehalte varieerde in de gemeten locaties slechts gering van 0.12 mg/kg adw in de Zeughoek (blanco) tot 0.17 mg/kg adw in de Hollandse IJssel en de Maas bij Eijsden. In figuur 3 zijn de kwikgehalten in de rijkswateren apart weergegeven.

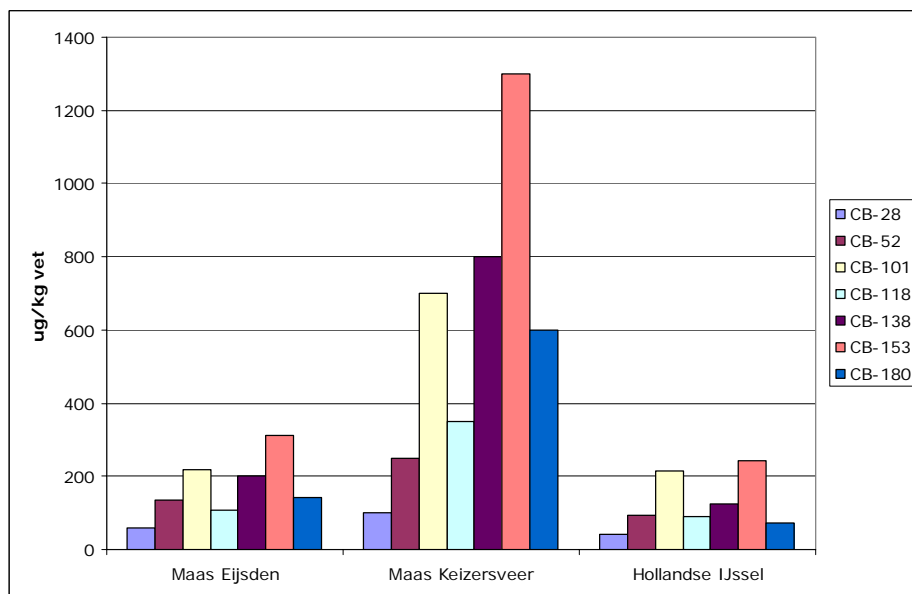
Organochloorverbindingen

PCB's

Het gehalte aan CB congenen en Σ PCB is in de rivieren aanzienlijk hoger dan in het IJsselmeergebied. De gehalten op vetbasis waren in de Maas bij Keizersveer het hoogst.

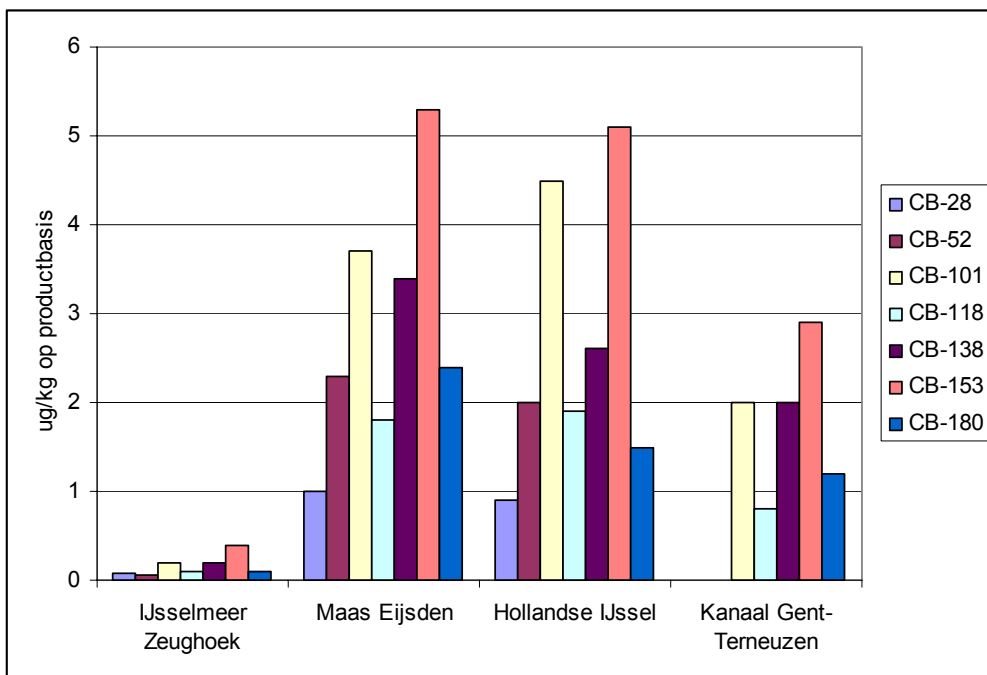


Figuur 4a: Gehalten van PCB's in driehoeksmosselen in Zeughoek, IJsselmeer midden en Markermeer midden in 2004



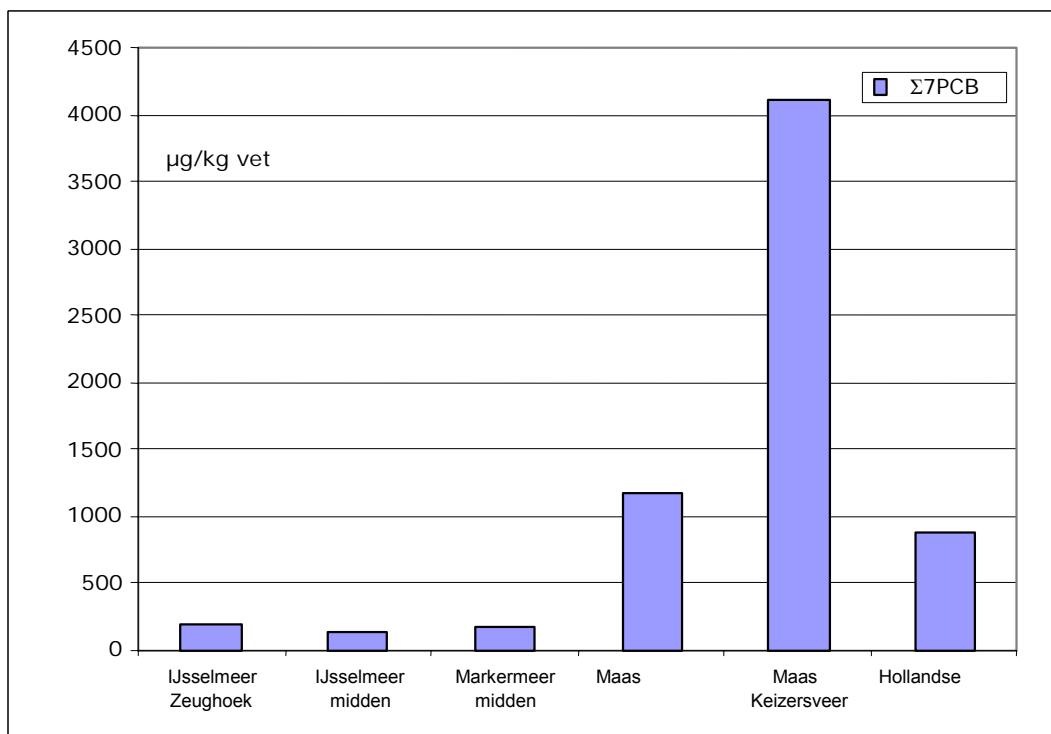
Figuur 4b: Gehalten van PCB's in driehoeksmosselen in Maas Eijsden, Maas Keizersveer en de Hollandse IJssel in 2004

De relatief hoge percentages aan CB28 en CB52 in de Hollandse IJssel zijn dit jaar minder uitgesproken dan de voorgaande jaren. Omdat het vetgehalte in het monster Kanaal GT niet kon worden bepaald, zijn in figuur 4c de PCB gegevens voor drie locaties ook uitgezet op basis van natgewicht. Hieruit blijkt dat in de Maas bij Eijsden hogere gehalten aan PCB's voorkomen dan bij Sas van Gent in het Kanaal Gent-Terneuzen.



Figuur 4c: Gehalten van PCB's in driehoeksmosselen op basis van natgewicht

Figuur 5 geeft de variatie van Σ PCB's in de diverse locaties. Hieruit blijken duidelijk de lage gehalten aan PCB's in het IJsselmeergebied, het IJsselmeer midden zelfs iets lager dan de referentie-locatie (Zeughoek).

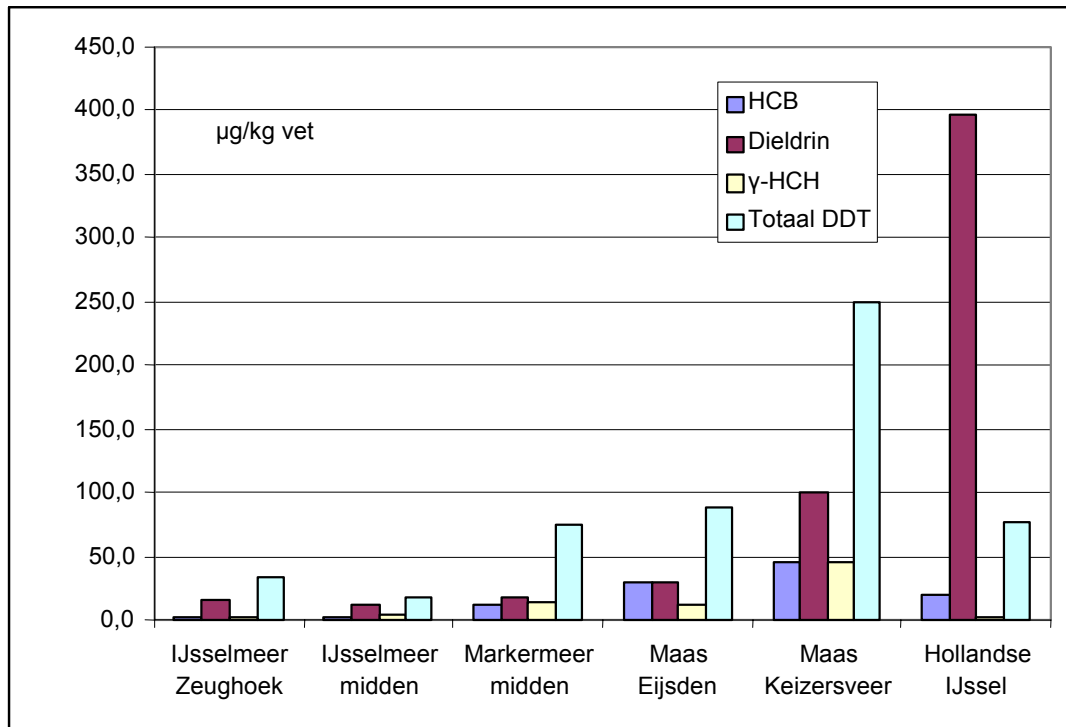


Figuur 5: Gehalten van Σ PCB's in driehoeksmosselen in de rijkswateren in 2004

Organochloorpesticiden

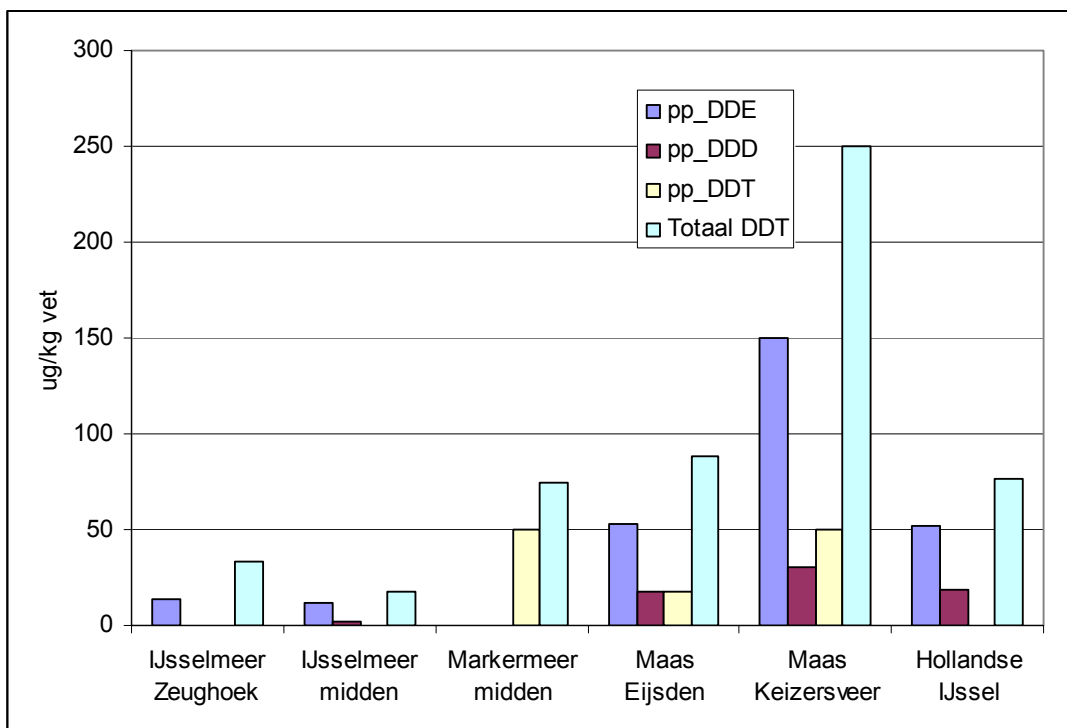
Een groot aantal organochloorpesticiden bleek op diverse locaties een gehalte te hebben onder de detectiegrens (aangegeven met een < teken). Alleen de stoffen HCB, Dieldrin, pp_DDE en γ -HCH waren in vrijwel alle locaties goed te kwantificeren (zie bijlage 5).

Een extreem hoog gehalte aan Dieldrin is wederom gemeten in de Hollandse IJssel (figuur 6), op basis van natgewicht was het Kanaal Gent-Terneuzen bij Sas van Gent een goede tweede. Het Dieldrin in de Hollandse IJssel is nog afkomstig van de uitgebreide verontreiniging in de 70er en 80er jaren als gevolg van industriële lozingen in dit gebied (Baarse, 1993; Pieters e.a., 1998).



Figuur 6: Gehalten aan HCB, Dieldrin, γ -HCH en Σ DDT in de uitgehangen driehoeksmosselen in 2004

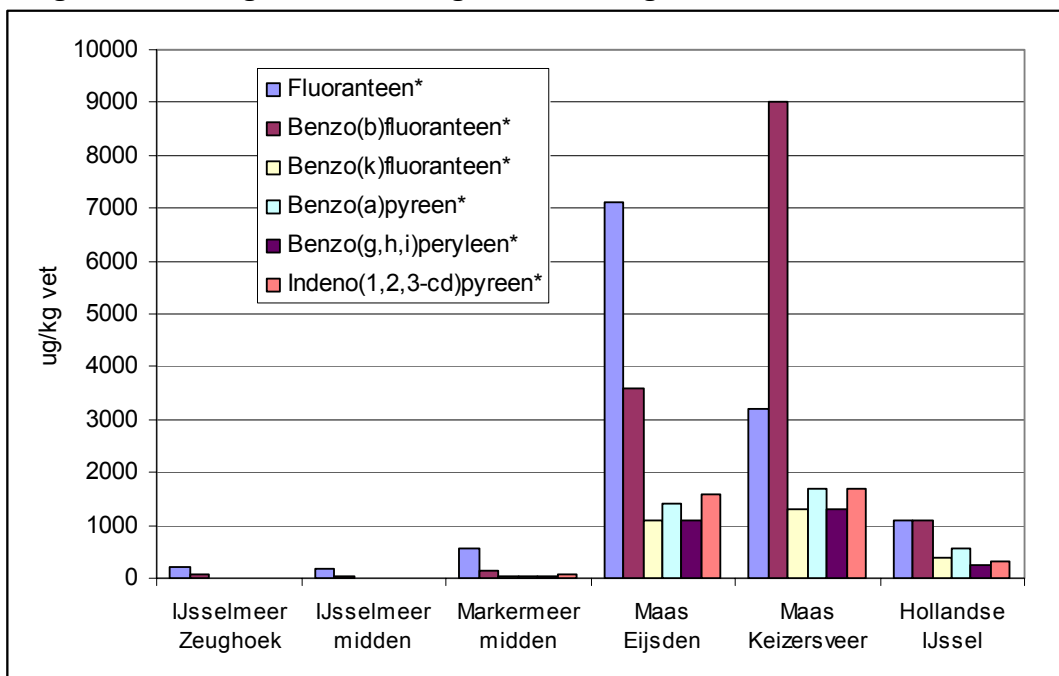
Het hogere Dieldringehalte in het Kanaal Gent-Terneuzen kan mogelijk zijn veroorzaakt door grensoverschrijdende verontreiniging vanuit het industriegebied van Sas van Gent in België. Gehalten aan γ -HCH waren op alle locaties verhoogd ten opzichte van de Zeughoek, relatief hoge waarden zijn gemeten in de Maas Keizersveer. Ook de DDT achtigen waren het hoogst in de Maas Keizersveer (figuur 7).



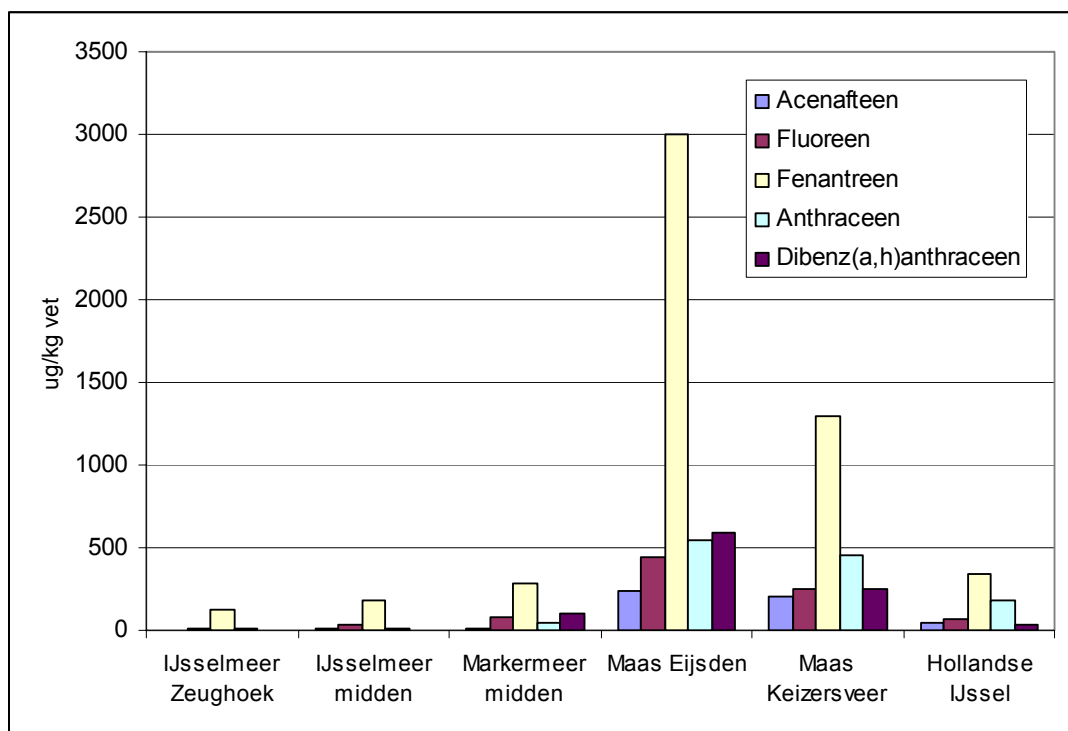
Figuur 7: De gehalten van Σ DDT, DDE, DDD en pp_DDT in de uitgehangen driehoeksmosselen in 2004

Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen

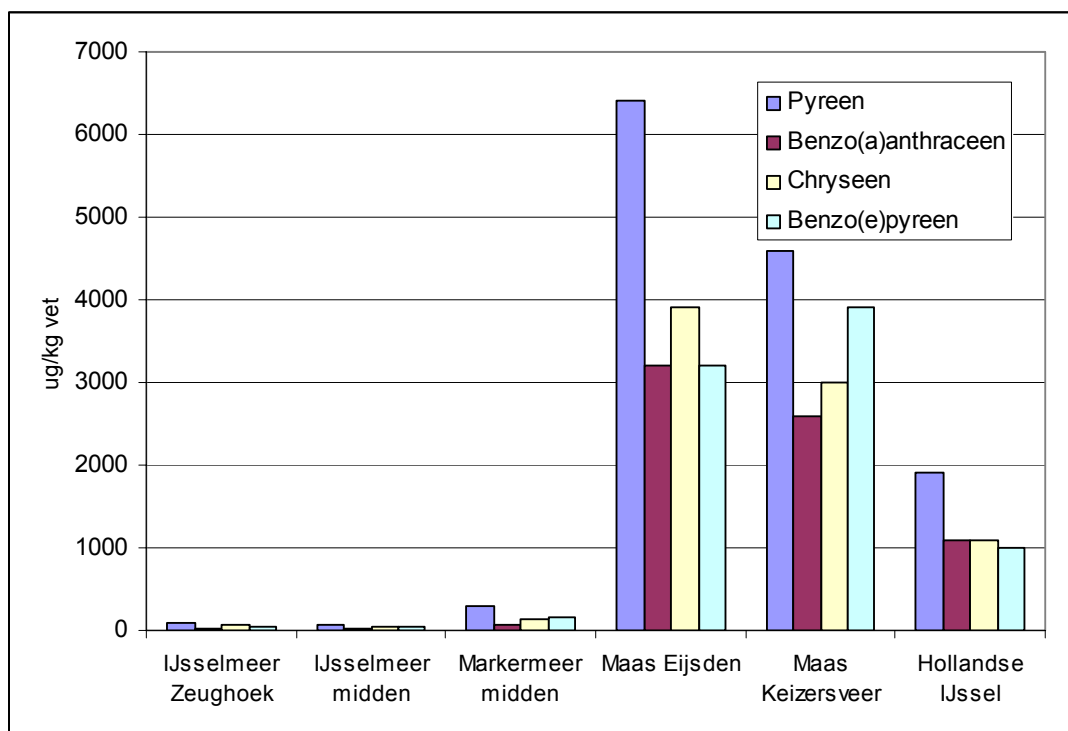
In alle locaties, behalve het IJsselmeer midden, zijn de PAK-gehalten toegenomen ten opzichte van de Zeughoek. Het hoogste gehalte aan PAK's is gemeten in de Maas. Opvallend is het grote verschil in benzo(b)fluoranteen tussen de locaties Eijsden en Keizersveer (figuur 8). Ook de gehalten van de overige PAK verbindingen waren het hoogst in de Maas (figuur 9 en 10).



Figuur 8: Gehalten van zes Borneff PAKs per locatie in de uitgehangen driehoeksmosselen in 2004



Figuur 9: Gehalten van overige PAKs (acenaftteen, fluoreen, fenantreen, anthraceen en dibenzo(ah)-anthraceen) per locatie in de uitgehangen driehoeksmosselen in 2004



Figuur 10: Gehalten van overige PAKs (pyreen, benzo(a)anthraceen, chryseen en benzo(e)pyreen) in de driehoeksmosselen per locatie in 2004

Gebromeerde vlamvertragers

Dit jaar zijn ook drie gebromeerde vlamvertragers, BDE47, 99 en 100, meegenomen in het onderzoek. In onderstaande tabel 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 waarden zijn "normaal" en volgens een verhouding die vaak voor deze drie stoffen voorkomt.

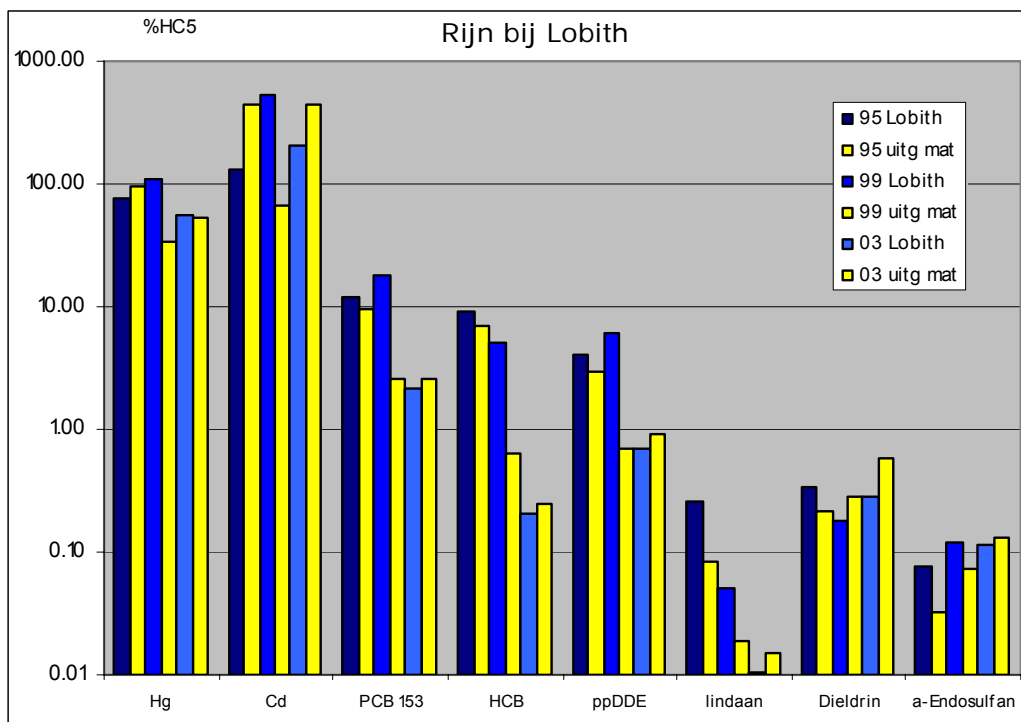
Tabel 6. Gehalten van drie gebromeerde difenylethers op nat en vetgewicht ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

Monster nr.	Locatie	BDE47		BDE100		BDE99	
		Nat	Vet	Nat	Vet	Nat	Vet
2004/2181	IJsselmeer Zeughoek	<0.05	<8	0.02	3.3	<0.05	<8
2004/2184	IJsselmeer midden	0.06	3.5	0.03	2	0.1	6
2004/2185	Markermeer midden	<0.1	<25	<0.03	<8	0.2	50
2004/2182	Maas Eijsden	1.4	82	0.4	24	1.4	88
2004/2186	Maas Keizersveer	<0.1	<50	0.03	15	0.2	100
2004/2187	Hollandse IJssel	0.3	14	0.2	10	0.3	14
2004/2183	Kanaal Gent-Terneuzen	Nb	Nb	Nb	Nb	Nb	Nb

4.3 Risico-analyse

Voor de vergelijking met de HC5 (MTR) waarden voor mosseletende hogere organismen worden 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 prioritaire stof in voedsel waarbij 95% van de hogere organismen is beschermd tegen doorvergiftiging in de voedselketen (Maas, 2003).

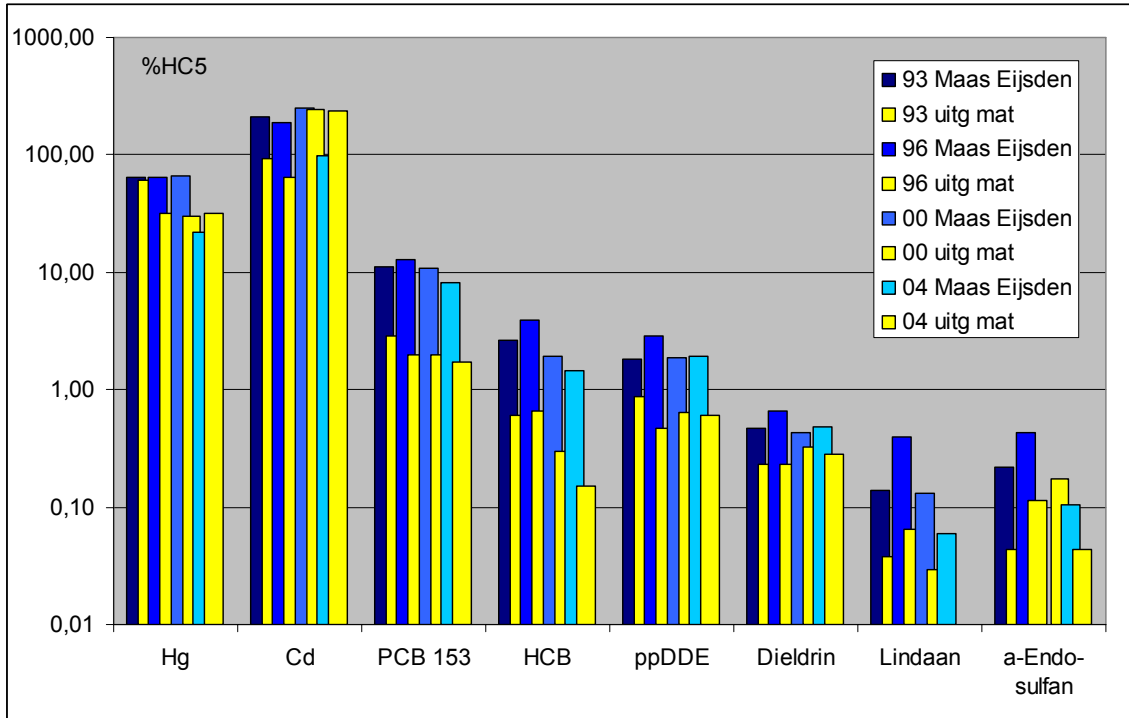
De standaardgehalten in de driehoeksmosselen worden vervolgens geconverteerd naar percentages HC5. Voor de Rijn bij Lobith, de Maas bij Eijsden en de Hollandse IJssel zijn voor een aantal prioritaire stoffen het % HC5 uitgezet tegen de tijd. Tevens is in geel de waarde voor het uitgangsmateriaal (Zeughoek, IJsselmeer) ingetekend. Voor de Rijn bij Lobith zijn alleen gegevens beschikbaar tot en met 2003.



Figuur 11: Standaardgehalten in driehoeksmosselen, omgezet naar %HC5 als risicowaarde voor mosseletende hogere organismen

In de Rijn bij Lobith werd de HC5 waarde alleen voor cadmium overschreden, waarbij sprake is van licht tot ernstig risico voor mosseletende hogere organismen. Voor kwik werd de HC5 alleen in 1999 overschreden.

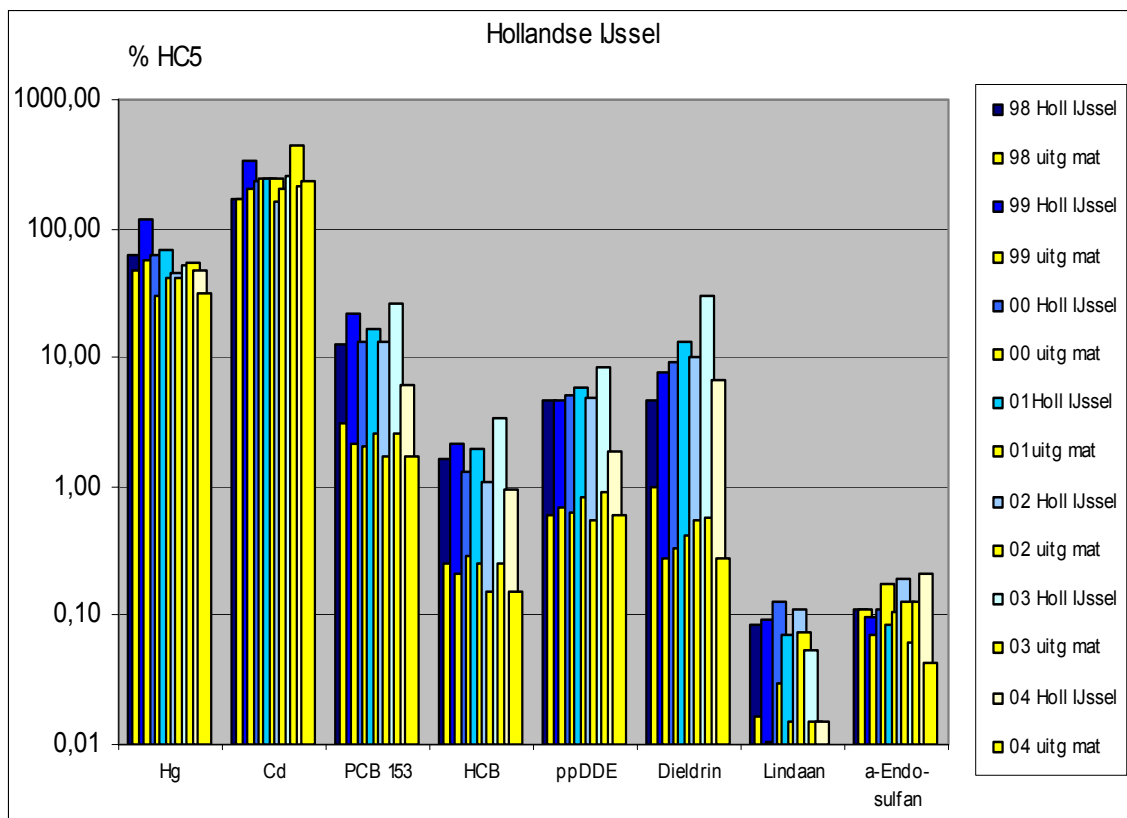
Voor de overige contaminanten bestaat geen risico voor doorvergiftiging. Vooral voor PCB153, HCB, DDE en lindaan zijn de gehalten in de Rijn in de periode 1995 – 2003 drastisch teruggelopen. In 2004 werd de norm voor CB153 als indicator voor toxische PCBs (5 µg/kg) in alle locaties, behalve de Zeughoek, overschreden.



Figuur 12: Standaardgehalten in driehoeksmosselen, omgezet naar %HC5 als risicowaarde voor mosseletende hogere organismen in de Maas bij Eijsden.

Het risico voor mosseletende hogere organismen (%HC5) voor een aantal belangrijke stoffen in de Maas bij Eijsden is weergegeven in figuur 12.

Ogenscheinlijk is het verschil tussen de Maas bij Eijsden en de Rijn bij Lobith gering. Evenals in de Rijn het geval is, overschrijdt in de Maas ook alleen cadmium het risiconiveau voor hogere organismen tot een ernstig risico. Van kwik wordt het risiconiveau voor een groot deel opgevuld en is het risico van CB153 'slechts' 10% van zijn risicowaarde. Voor de overige contaminanten is ook in de Maas bij Eijsden het risico op doorvergiftiging nihil. Echter, de dalende trend die in de Rijn bij meerdere stoffen opvalt (HCB, lindaan), is niet of in mindere mate aanwezig in de Maas.



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

Ondanks de hogere gehalten in 2004 in de Hollandse IJssel (Dieldrin, DDE en PCB153) in vergelijking met de Rijn bij Lobith (2003) leverde dit geen extra risico op. In 2004 zijn de gehalten van microverontreinigingen in de Hollandse IJssel ten opzichte van 2003 overwegend gedaald. Dit resulteerde in lagere risicopercentages, behalve voor cadmium. 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.

5. Vergelijking met eerdere data / trends

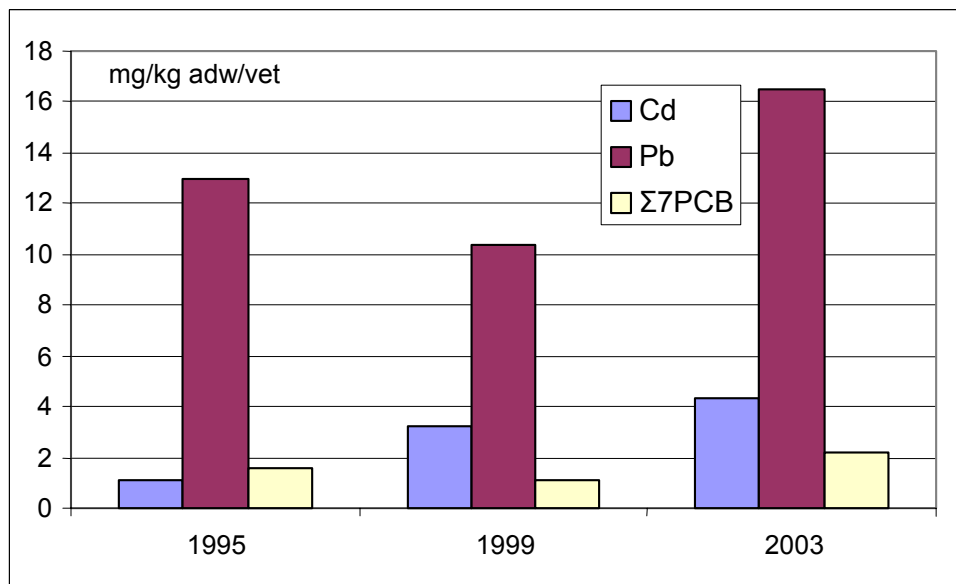
De Rijn bij Lobith

Alhoewel de Rijn bij Lobith in 2004 niet is onderzocht, worden de trendgegevens wel in dit rapport weergegeven om als referentielocatie te kunnen gebruiken voor de vergelijking met de Maas bij Eijsden en andere vervuilde locaties. Sinds 1995 is een sterke stijging in het cadmiumgehalte zichtbaar met een viervoudige toename in 2003. Ook op andere locaties is de afgelopen tien jaar een toename in cadmium in driehoeksmosselen waargenomen (Kotterman en Pieters, 2002). Een eenduidige verklaring voor dit fenomeen is moeilijk te geven. Het kan mogelijk samenhangen met toegenomen baggeractiviteiten in vele waterlopen of het gevolg zijn van veranderingen in naleveringsprocessen in de waterbodem.

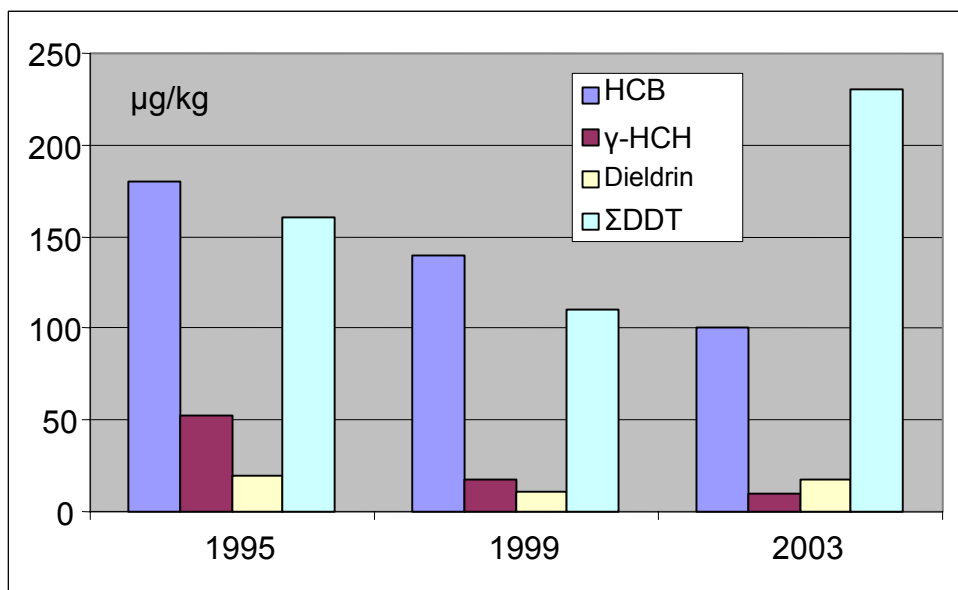
In tegenstelling tot de waargenomen dalende trend in rode aal (Pieters en Kotterman, 2004) is in de uitgehangen driehoeksmosselen in najaar 2003 voor een aantal stoffen in de Rijn bij Lobith een toename ($\Sigma 7\text{PCB}$, Dieldrin en ΣDDT) gemeten sinds de laatste meting in 1999 (tabel 7, fig 14 en 15). De verschillen met 1999 kunnen echter extreem groot uitvallen door het lage vetgehalte in 2003.

Tabel 7. Vergelijking accumulatie data in driehoeksmosselen voor de Rijn bij Lobith in het najaar van 1995 - 2003. Gehalten zijn op asvrij droge stof cq vetbasis berekend.

Stof	eenheid	najaar 1995	najaar 1999	najaar 2003
Cd	mg/kg	1.1	3.2	4.3
Pb	mg/kg	13	10.4	16.5
$\Sigma 7\text{PCB}$	mg/kg	1.6	1.1	2.2
HCB	$\mu\text{g}/\text{kg}$	180	140	100
$\gamma\text{-HCH}$	$\mu\text{g}/\text{kg}$	52	17	10
Dieldrin	$\mu\text{g}/\text{kg}$	20	11	17
ΣDDT	$\mu\text{g}/\text{kg}$	160	110	230
$\Sigma\text{PAK (6vB)}$	mg/kg	10.2	5.3	11.3



Figuur 14: Veranderingen in gehalten van cadmium, lood en Som7PCB in de Rijn bij Lobith



Figuur 15: Veranderingen in gehalte van HCB, γ -HCH, Dieldrin en Σ DDT in de Rijn bij Lobith

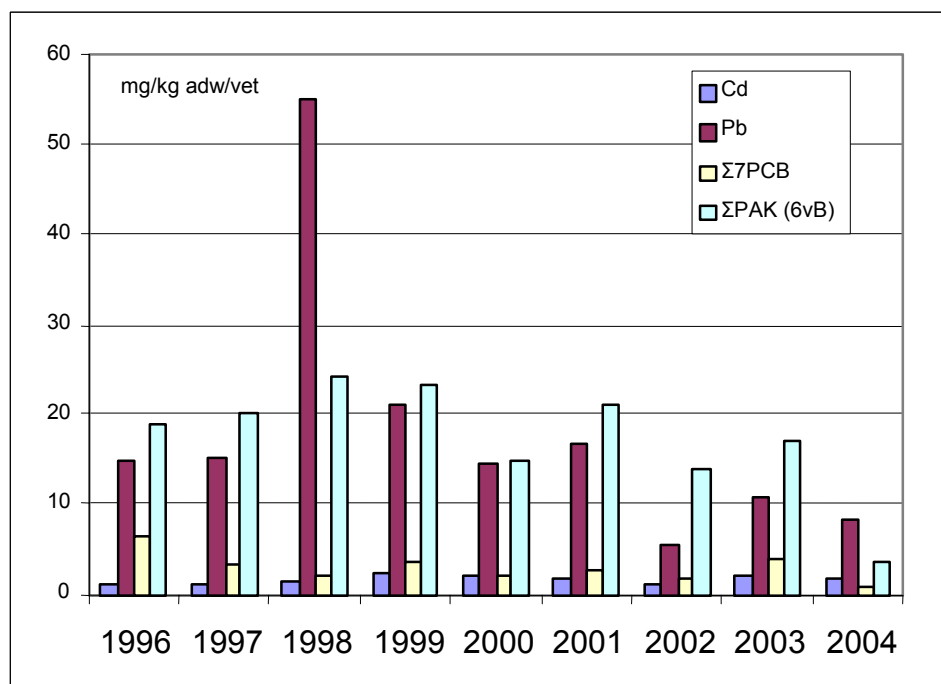
De Hollandse IJssel

Na de sterke stijging van lood in 1998 in de Hollandse IJssel, hetgeen verband hield met baggeractiviteiten ter plaatse, zette in 1999 de daling van het loodgehalte in (tabel 8). In 2004 lijkt de dalende trend in het loodgehalte door te zetten. Het cadmiumgehalte blijft op een tamelijk hoog niveau.

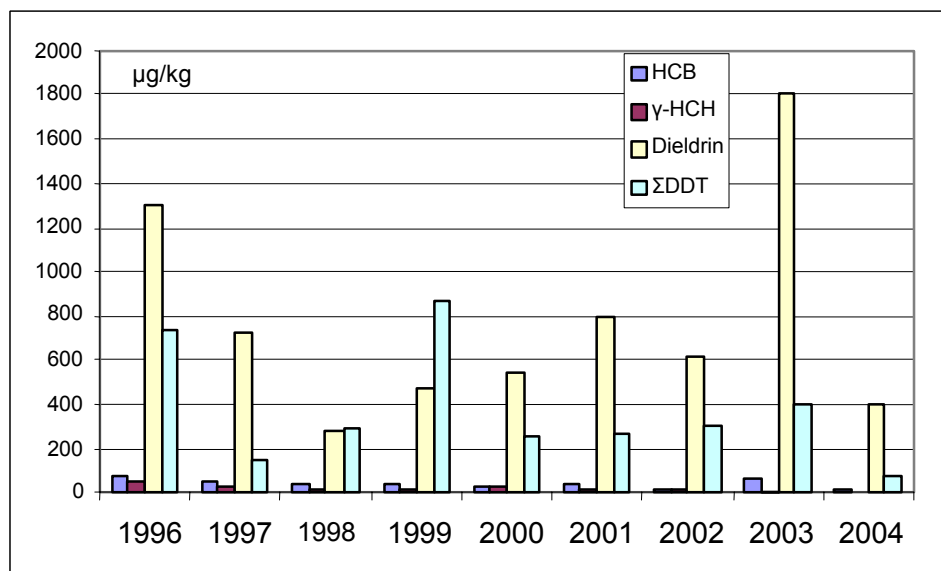
Alle organische contaminanten, behalve HCB, vertonen een sterke daling in 2004. en Σ DDT blijft relatief stabiel over de jaren, uitgezonderd de pieken in 1996 en 1999 (figuur 16).

Tabel 8. Vergelijking accumulatie data in driehoeksmosselen voor de Hollandse IJssel in het najaar van 1996 - 2004. Gehalten zijn op asvrij droge stof cq vetbasis berekend.

Stof	eenheid	najaar 1996	najaar 1997	najaar 1998	najaar 1999	najaar 2000	najaar 2001	najaar 2002	najaar 2003	najaar 2004
Cd	mg/kg	1.1	1.1	1.3	2.3	2.0	1.8	1.2	2.0	1.7
Pb	mg/kg	14.8	15.2	55	21	14.5	16.5	5.4	10.7	8.3
Σ 7PCB	mg/kg	6.4	3.3	2.1	3.4	2.1	2.6	1.9	4.0	0.9
HCB	μ g/kg	70	54	33	43	26	40	22	67	70
γ -HCH	μ g/kg	50	27	17	19	26	14	22	11	3.3
Dieldrin	μ g/kg	1300	720	280	470	550	800	610	1800	395
Σ DDT	μ g/kg	740	150	290	870	260	268	310	400	76
Σ PAK (6vB)	mg/kg	19	20	24	23	15	21	14	16	9.5



Figuur 16: Trends voor zware metalen, PCB's en PAK's in de Hollandse IJssel

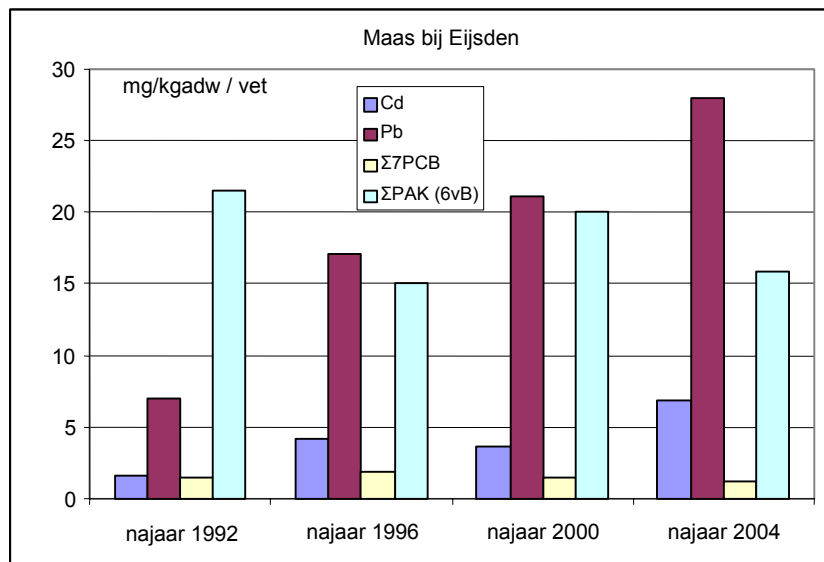


Figuur 17: Trendveranderingen voor enkele OCP's in de Hollandse IJssel

De hoge gehalten van Dieldrin zijn nog steeds het gevolg van het (illegaal) storten van zwaar vervuild bedrijfsafval op de toenmalige stortplaatsen bij Ouderkerk en Moordrecht (Gouderak). Ondanks de sanering van de waterbodem van de Hollandse IJssel door baggeractiviteiten in de negentiger jaren, blijven sterk verhoogde dringehalten gemeten worden. Toch lijkt de sanering wat betreft organische contaminanten zijn vruchten af te werpen.

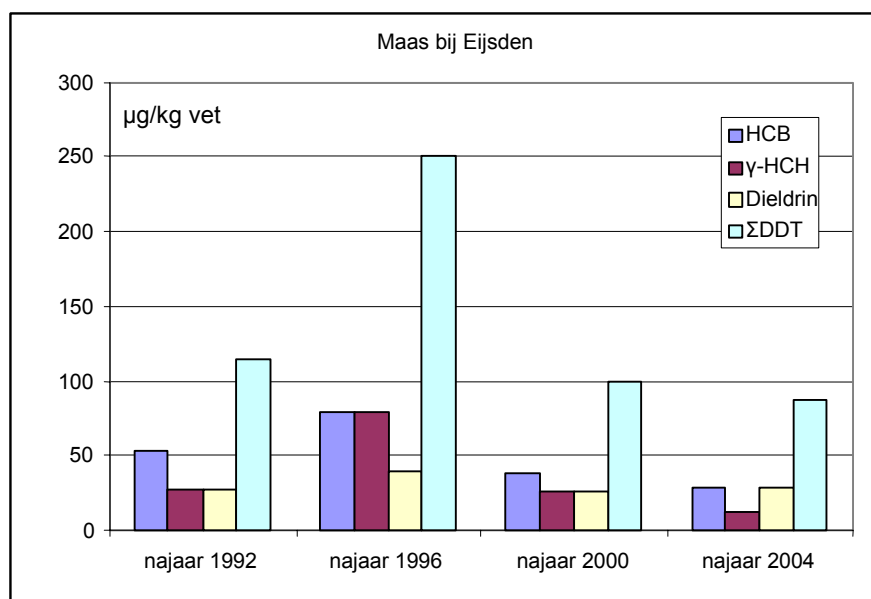
De Maas bij Eijsden en Keizersveer

De cadmium- en vooral loodgehalten blijven stijgen in de Maas. PCB en PAK gehalten blijven hoog. De Maas bij Eijsden is hiermee meer vervuild dan de Rijn bij Lobith. Andere organische contaminanten als HCB, HCH en DDT nemen na de piek van 1996 nog steeds licht af.

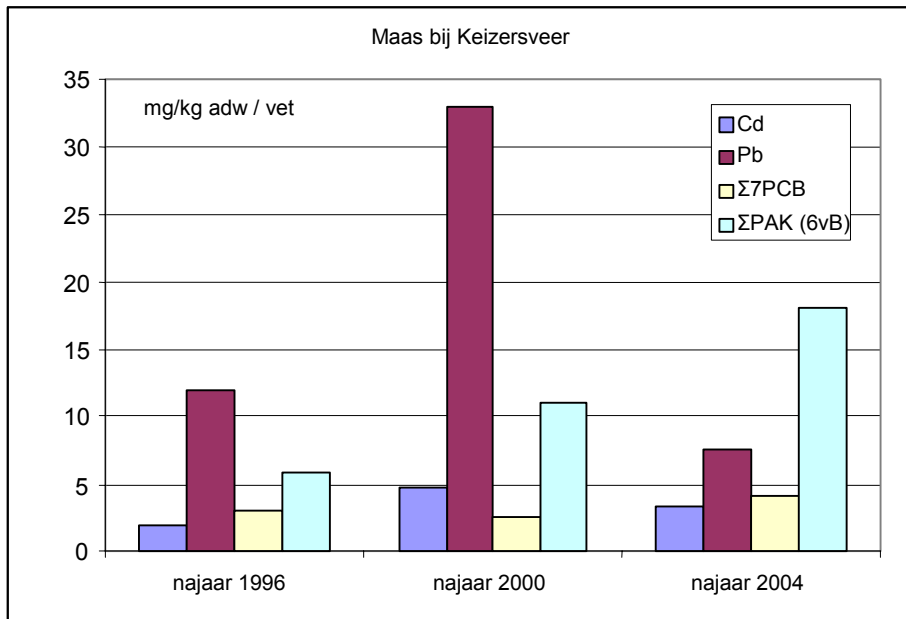


Figuur 18. Trends voor zware metalen, PCB's en PAK's in de Maas bij Eijsden

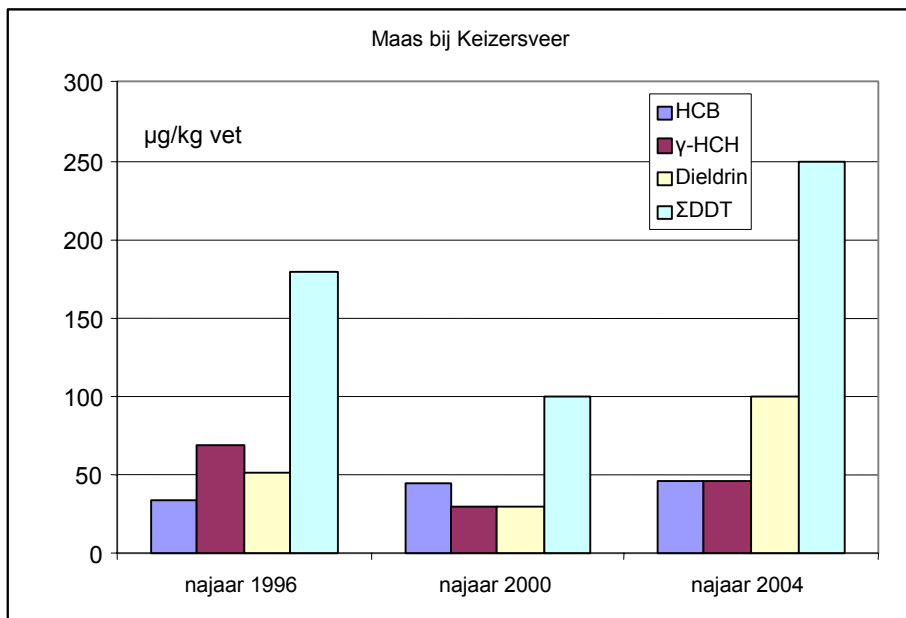
In de Maas bij Keizersveer zijn de lood en cadmium gehalten weer gezakt tot onder het nivo van 1996. De PAK gehalten nemen echter sinds 1996 gestaag toe.



Figuur 19. Trendveranderingen voor enkele OCP's in de Maas Eijsden



Figuur 20. Trends voor zware metalen, PCB's en PAK's in de Maas Keizersveer



Figuur 21. Trendveranderingen voor enkele OCP's in de Maas Keizersveer

De gehalten van organische contaminanten (zie figuur 21) zijn alle verhoogd ten opzichte van 2000 en (behalve HCH) ook ten opzichte van 1996.

6. Conclusies

Het project is dit meetjaar volgens plan verlopen. In de uitgehangen mosselen namen de concentraties van de te analyseren stoffen bijna allemaal toe.

Helaas was van de zes onderzochte locaties dit jaar de overleving van de mosselen bij Gent Terneuzen weer slecht. Dit is in de voorgaande jaren ook al een probleem geweest, maar maatregelen die de mosselen tegen het zoute water moesten beschermen (hoog in de waterkolom hangen) hebben geen effect gehad. Hierdoor zijn de analyses slechts ten dele uitgevoerd.

Het vetgehalte in de uitgehangen mosselmonsters is ten opzichte van het uitgangsmateriaal aanzienlijk toegenomen in het IJsselmeer, de Maas bij Eijsden en de Hollandse IJssel. In de Maas bij Eijsden is ook het droge stofgehalte tijdens de expositieperiode sterk gestegen.

Ten opzichte van het uitgangsmateriaal (Zeughoek) zijn de gehalten van cadmium en vooral lood sterk toegenomen in de Maas. In het IJsselmeer namen de cadmium niet toe en in de Hollandse IJssel nam het een beetje af. Het gehalte van kwik liet weinig verandering zien.

Het gehalte aan CB congenereën en Σ PCB is aanzienlijk toegenomen in de rivieren, de hoogste concentraties op vetgewicht zijn gemeten in Maas Keizersveer.

Ook dit jaar is een relatief tot de ander lokaties erg hoog gehalte aan Dieldrin gevonden in de Hollandse IJssel, maar vergeleken met de extreem hoge waarde van 2003 is dit een sterke daling. De meting van BDE's liet zien dat ook hier de waarden in de uitgehangen mosselen sterk toenamen tot goed meetbare waarden. De hoogste concentraties werden ook voor deze stoffen in de Maas gemeten. De gevonden gehalten wijken niet veel af van andere data voor biota op deze locaties (aal).

Alleen 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. 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 zoetwattmosselen. Het wordt daarom ook aanbevolen in volgende MWTL onderzoeken in de rijkswatert en een aantal van deze stoffen in de analyses van driehoeksmosselen mee te nemen.

De volgende stoffen komen in aanmerking:

- **HBCD** (hexabroomcycloodecaan)
- **PBDEs** (polybroomdifenylethers): congenere: 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183.
Congeneer 209 (decaBDE) komt voor in hoge gehalten in zwevend stof en sediment, maar leek tot voor kort niet te accumuleren. Echter, recente gegevens laten accumulatie zien in vogels.

Eventueel ook:

- **TBBP-A** (tetrabroombisfenol-A) en dimethyl metaboliet daarvan. Vlamvertrager met hoogste productiecijfers, maar tot nu toe nog niet zulke hoge gehalten in biota en sediment (analysemethode net ontwikkeld); mogelijk meer in waterfase vanwege meer polaire karakter.

De resultaten van dit jaar laten zien dat BDE's goed meetbaar zijn in driehoeksmosselen. Het voorkomen 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.

De chemische en fysische eigenschappen, het gedrag in het milieu en de toxiciteit van BVT's (geBromeerde VlamverTragers) lijken sterk op verbindingen als polychloorbifenylen (PCB's) en DDT, en kunnen daarom geclassificeerd worden als persistente, toxische en bioaccumuleerbare verbindingen. PBDE's kunnen onder andere effect hebben op de schildklierhormoonhuishouding en immunotoxiciteit veroorzaken. BVT's zijn in verschillende milieucompartimenten aangetoond, zoals waterbodems, vis, vogels en zoogdieren. In potvissen die afkomstig waren uit de Atlantische Oceaan zijn PBDE's en PBB's aangetroffen (de Boer et al., 1998), wat aantoont dat deze stoffen wijdverspreid in het milieu voorkomen. De vlamvertrager 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 en neemt het gebruik van deze stoffen nog steeds toe (de Boer, J., 2000).

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 kandidaten. Dit zijn de BDE's 47, 99 en 100, gemeten in dit rapport.

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, evenals dit het geval is bij Sas van Gent in het Kanaal Gent-Terneuzen, te laten uitvoeren. Deze gegevens zouden ook nuttig kunnen zijn met betrekking tot het Maas Actie Programma.

Het uithangen van driehoeksmosselen in het kanaal Gent-Terneuzen is een paar keer slecht verlopen, waarschijnlijk door te hoge zoutconcentraties. Bij de volgende bemonstering zouden er, naast de driehoeksmosselen erg hoog in de waterkolom, ook zeemosselen uitgehangen kunnen worden. Om de overlevingskans te vergroten zouden deze een paar km noordelijker richting Terneuzen vlak bij de bodem gehangen moeten worden (hogere zoutconcentraties). Het spreekt vanzelf dat er schone mosselen als uitgangsmateriaal gebruikt moeten worden en dat ook deze geanalyseerd worden.

8. Referenties

- Baarse, G. (1993). Saneringsonderzoek Waterbodem 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.
- 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 hogedrukvlloeistofchromatografie. 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/WP/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