

# Monitoring perfluor- en organotinverbindingen in kabeljauw- en heeklever 2003-2010

M. Hoek- van Nieuwenhuizen<sup>1</sup>, C.J.A.F. Kwadijk<sup>1</sup>,  
Dr. Ing. M.K. van der Lee<sup>2</sup>, Dr. Ir. L.A.P. Hoogenboom<sup>2</sup>  
Rapportnummer C159/10

<sup>1</sup>IMARES, <sup>2</sup>RIKILT

# IMARES Wageningen UR

(IMARES - Institute for Marine Resources & Ecosystem Studies)

Oprichtgever:

Ministerie van Economische Zaken, Landbouw & Innovatie  
Postbus 20401  
2500 EK Den Haag

BAS-code: WOT-02-001-056

Publicatiedatum:

12 maart 2012

**IMARES is:**

- een onafhankelijk, objectief en gezaghebbend instituut dat kennis levert die noodzakelijk is voor integrale duurzame bescherming, exploitatie en ruimtelijk gebruik van de zee en kustzones;
- een instituut dat de benodigde kennis levert voor een geïntegreerde duurzame bescherming, exploitatie en ruimtelijk gebruik van zee en kustzones;
- een belangrijke, proactieve speler in nationale en internationale mariene onderzoeksnetwerken (zoals ICES en EFARO).

P.O. Box 68 1970 AB IJmuiden Phone: +31 (0)317 48 09 00 Fax: +31 (0)317 48 73 26 E-Mail: imares@wur.nl www.imares.wur.nl	P.O. Box 77 4400 AB Yerseke Phone: +31 (0)317 48 09 00 Fax: +31 (0)317 48 73 59 E-Mail: imares@wur.nl www.imares.wur.nl	P.O. Box 57 1780 AB Den Helder Phone: +31 (0)317 48 09 00 Fax: +31 (0)223 63 06 87 E-Mail: imares@wur.nl www.imares.wur.nl	P.O. Box 167 1790 AD Den Burg Texel Phone: +31 (0)317 48 09 00 Fax: +31 (0)317 48 73 62 E-Mail: imares@wur.nl www.imares.wur.nl
--	--	---	--

© 2011 IMARES Wageningen UR

IMARES is onderdeel van Stichting DLO  
KvK nr. 09098104,  
IMARES BTW nr. NL 8113.83.696.B16

De Directie van IMARES is niet aansprakelijk voor gevolgschade, noch voor schade welke voortvloeit uit toepassingen van de resultaten van werkzaamheden of andere gegevens verkregen van IMARES; opdrachtgever vrijwaart 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 uit dit rapport mag weergegeven en/of gepubliceerd worden, gefotokopieerd of op enige andere manier gebruikt worden zonder schriftelijke toestemming van de opdrachtgever.

A\_4\_3\_1-V12.2

## Inhoudsopgave

Inhoudsopgave .....	3
Samenvatting .....	4
1. Inleiding .....	5
2. Kennisvraag .....	6
3. Methoden .....	7
3.1 Uitvoering van de bemonstering van kabeljauw- en heeklever .....	7
3.2 Bepaling van perfluorverbindingen .....	7
3.3 Bepaling van organotinverbindingen .....	7
3.4 Achtergrond stoffen, hun beoordelingscriteria en aanbevelingen .....	8
4. Resultaten en discussie .....	11
5. Kwaliteitsborging .....	13
6. Aanbeveling .....	14
Referenties .....	15
Verantwoording .....	16
Bijlage A. Biologische parameters .....	17
Bijlage B. Resultaten perfluorverbindingen in vislevers .....	17
Bijlage C. Resultaten organotinverbindingen in vislevers .....	19

## Samenvatting

Dit onderzoek naar perfluor- en organotinverbindingen in kabeljauw- en heeklever is uitgevoerd in opdracht van het ministerie van Economische Zaken, Landbouw & Innovatie (voormalig Ministerie van Landbouw, Natuur en Voedselkwaliteit) en levert een bijdrage aan de verplichting van Nederland om de Goede Ecologische Status (descriptor 9) van de Noordzee te beschrijven.

In 2010 heeft de werkgroep Kaderrichtlijn Mariene Strategie (KRMS) geadviseerd trends van perfluor- en organotinverbindingen te volgen in zeevis in afwachting van officiële normen.

Voor PFOS is eind januari 2012 een Milieu Kwaliteitsnorm (MKN) voorgesteld voor biota van 9.1 µg/kg nat gewicht.

De gehalten aan PFOS in kabeljauwlevers, afkomstig uit de Noordzee, bevinden zich in de periode 2003-2009 boven de MKN voor PFOS in biota van 9.1 µg/kg nat gewicht. Bovendien is vanaf 2007 een stijgende lijn waarneembaar voor de gehalten PFOS in kabeljauwlever uit de Noordzee. De monitoring voortzetten voor deze component lijkt daarom zinvol.

Voor heeklevers, afkomstig van Zuid-West Ierland, liggen de gehalten voor PFOS in de periode 2003-2010 tevens boven de MKN op één waarde, gemeten in 2008, na.

De gehalten aan het TBT-kation liggen voor alle gemeten vislevers in de periode 2003-2010 ongeveer op hetzelfde niveau van 5 – 15 µg/kg, maar ver beneden de concept KRW-biotanorm van 230 µg/kg.

## 1. Inleiding

In 2003 is ten behoeve van het ministerie van Landbouw, Natuur en Voedselkwaliteit (LNV, tegenwoordig het Ministerie van Economische Zaken, Landbouw & Innovatie (EL&I)) programma 378, "Bewaking van de kwaliteit en veiligheid van land-, tuinbouw- en visserijproducten" (momenteel programma 438, gecoördineerd door het RIKILT Instituut voor Voedselveiligheid), opgestart waarbij als onderdeel van dit programma jaarlijks gehalten van organische microverontreinigingen in kabeljauw- en heeklever worden gemeten.

Tot nu toe heeft dit programma zich beperkt tot het analyseren van PCB's, OCP's en toxafeen in kabeljauw- en heeklever. Een meerjarenrapportage van dit onderzoek is in 2010 verschenen (I. Velzeboer et al., 2010). De monsters, geanalyseerd in dat onderzoek vanaf 2003 tot heden, heeft IMARES in opslag. Dit rapport beschrijft de analyseresultaten van perfluor- en organotinverbindingen in dezelfde monsters en hun trends. Dit project is gefinancierd door het Ministerie van Economische Zaken, Landbouw & Innovatie.

## 2. Kennisvraag

Op 11 december 2009 heeft het Europees Parlement ingestemd met de Kaderrichtlijn Mariene Strategie (KRMS). Uiterlijk in 2010 moet de richtlijn in nationale wet- en regelgeving zijn overgenomen. De richtlijn verplicht landen om maatregelen te nemen die een achteruitgang van het mariene milieu tegengaan. De maatregelen treden in 2015 in werking. Daarna volgt uitwerking van de richtlijn per regio; voor Nederland is dat de Noordzee.

Eén van de descriptorren van de KRMS betreft "Contaminants in fish and other seafood for human consumption do not exceed levels established by Community legislation or other relevant standards". Een internationale werkgroep heeft recent een rapport (TG 9 Report) geschreven welke soorten en contaminanten gemeten moeten worden. Voor de Noordzee is kabeljauw, naast de haring, aangewezen als meest geconsumeerde vis.

Naast de eerder geanalyseerde stoffen (PCB's, OCP's en toxafeen) schrijft de werkgroep ook voor om een aantal andere stoffen te meten; o.a. perfluorverbindingen en organotinverbindingen. De aanwezigheid van historische monsters biedt IMARES de mogelijkheid om dit onderzoek uit te voeren.

Verscheidende EU landen, de industrie en verschillende organisaties als de OECD en de EFSA zijn bezig met een risicobeoordeling voor perfluor- en organotinverbindingen. Organotinverbindingen zijn typische zout water contaminanten (gebruikt als aangroeiwerend middel op zeeschepen) met reeds aangetoonde milieueffecten. Toetsing van de gehalten in visserijproducten aan de normen is van belang voor de consumenten.

Nederland voldoet met het onderzoek voor deze stoffen aan zijn verplichting om de Goede Ecologische Status van de Noordzee te beschrijven, zowel op het gebied van voedselveiligheid, als op het gebied van milieu. De resultaten van het onderzoek kunnen een bijdrage leveren aan de dataset waaruit de noodzaak voor het nemen van maatregelen kan blijken.

Kabeljauw en heek zijn predatoren die hoog in de voedselketen staan waardoor hun concentraties aan bioaccumulerende stoffen naar alle waarschijnlijkheid hoog zijn. Het feit dat deze vissen veel door de mens worden geconsumeerd maakt ze tot een relevante toetsingssoort.

Zowel perfluor- als organotinverbindingen hopen zich op in de eiwitrijke levers van deze vissen. Naast het feit dat kabeljauw een van de meest geconsumeerde vissoorten is, maakt dit kabeljauw geschikt om als indicatorsoort voor beide verbindingen te fungeren. Er is geen informatie bekend over hoe de gehalten in de levers zich verhouden tot de gehalten in het visvlees. IMARES heeft echter monsters in opslag van visvlees van dezelfde vissen als waarvan in dit onderzoek de levers zijn doorgemeten. Door in vervolgonderzoek deze monsters visvlees te meten voor perfluor- en organotinverbindingen wordt deze verhouding bekend.

### **3. Methoden**

#### **3.1 Uitvoering van de bemonstering van kabeljauw- en heeklever**

In het kader van het jaarlijkse monitoringsprogramma zijn levers verzameld van vissen afkomstig van drie plaatsen uit de Noordzee (zuidelijk, centraal en noordelijk) en van de locaties Zuidwest van Ierland en Zuid van Ierland. Van elke locatie zijn, indien mogelijk, 25 vissen bemonsterd. Er is gestreefd naar vissen in de lengteklasse 40-50 cm, maar dat is niet altijd haalbaar, vanwege de lage dichtheid van deze vissen. De levers van deze vissen zijn per locatie samengevoegd tot een mengmonster, waarin vervolgens perfluor- en organotinverbindingen zijn gemeten. Omdat kabeljauw niet meer op alle locaties gevangen kon worden, wegens de lage dichtheid, is tevens gekozen voor heek. Deze vis lijkt op kabeljauw wat betreft leefwijze, voedselkeuze en de combinatie van een vetarme filet en een vette lever.

#### **3.2 Bepaling van perfluorverbindingen**

De analyse van perfluorverbindingen in de levermonsters is uitgevoerd volgens de volgende methode: Na homogeniseren wordt 1-5 gram monster genomen en geëxtraheerd door middel van ultrasone extractie met acetonitril. Vervolgens worden de extracten gedroogd over een glasfilter met natriumsulfaat waarna er een opschoningsstap met actieve kool plaatsvindt. Het eindextract wordt geanalyseerd met behulp van LC-MS-ESI<sup>-</sup>.

Deze methode (ISW 2.10.3.045 Bepaling van perfluorverbindingen met LCMS) is gevalideerd, toegepast in een AIO-onderzoek en gepubliceerd (Kwadijk, C. et al., 2010).

Op het tijdstip van uitvoeren van de analyse (mei 2010) was de verrichting nog niet geaccrediteerd.

Op 21 oktober 2010 is betreffende methode aangeboden aan de Raad voor Accreditatie als uitbreiding op de huidige accreditatie. De analyse van perfluorverbindingen is vervolgens door de Raad voor Accreditatie opgenomen bij de geaccrediteerde verrichtingen op hun website (geldig van 21/12/2010 t/m 01/04/2013). De componenten PFOS en PFOA zijn momenteel geaccrediteerd (testlaboratoriumnummer L097, verrichting nummer 7).

#### **3.3 Bepaling van organotinverbindingen**

Bij deze methode wordt de extractie en derivatisering simultaan uitgevoerd. Een korte beschrijving van de methode is als volgt: water gebufferd tot een pH 4-5 en een mengsel van azijnzuur en natrium acetaat, methanol en hexaan worden toegevoegd aan het monster. Na een continue toevoeging van natriumtetraethylboraat gedurende 15 minuten en continu roeren, wordt de pH boven de 12 gebracht met natrium hydroxide. De organische laag wordt d.m.v. centrifugeren gescheiden van de waterfase en het extract wordt gefractioneerd over een aluminiumoxide kolom. De stoffen worden, na concentratie van het monster, met behulp van GC-MS geanalyseerd (SIM mode). Zes organotinverbindingen worden gerapporteerd (MBT, DBT, TBT, MPT, DPT en TPT) als Sn en als kation.

Deze methode (ISW 2.10.3.024 Biota en milieumatrices: Bepaling van organotin m.b.v. GCMS) is gevalideerd en wordt regelmatig toegepast in onderzoeken t.b.v. Rijkswaterstaat. Op 21 oktober 2010 is betreffende methode aangeboden aan de Raad voor Accreditatie als uitbreiding op de huidige accreditatie. De analyse van organotinverbindingen is door de Raad voor Accreditatie opgenomen bij de geaccrediteerde verrichtingen op hun website (geldig van 21/12/2010 t/m 01/04/2013). De componenten TBT en DBT zijn geaccrediteerd (testlaboratoriumnummer L097, verrichting nummer 8).

### 3.4 Achtergrond stoffen, hun beoordelingscriteria en aanbevelingen

#### PFOS:

PFOS (perfluorooctanylsulfonaat) is het afbraakproduct van gefluoreerde alkanen die veelvuldig gebruikt zijn als water/vuil afstotend middel bij diverse producten, zoals verpakkingsmaterialen, tapijten, textiel, leerbescherming en in blusmiddelen. De stof PFOS is persistent en doordat het sterk accumulerende eigenschappen heeft kan het in hoge concentraties aangetroffen worden in consumptievis. PFOS wordt in het lichaam niet gemetaboliseerd, maar bindt zich aan lichaamseiwitten en heeft daardoor een lange verblijftijd in het lichaam. Gebieden waarvan bekend is dat er hoge concentraties aan PFOS in vis aangetroffen worden zijn de Westerschelde, voor de Belgische kust (als gevolg van de uitstoot van de 3M-fabriek in Antwerpen) en het Rijnland door het lozen van blusmiddel in de buurt van Schiphol in 2008 (Kotterman, 2009).

In Nederland en de EU is er een groeiend besef dat het gebruik van gefluoreerde alkanen mogelijk schadelijke effecten kan hebben op mens en milieu. In de EU is, middels een amendement van de Stoffenverbodsrichtlijn (76/769/EEG), een beperking van het gebruik van perfluorooctansulfonaten. Deze richtlijn is echter vanaf 1 juni 2009 komen te vervallen met de invoering van Titel VIII en Bijlage XVII van de REACH-verordening (1907/2006/EG).

PFOS en gerelateerde verbindingen zijn in 2006 nieuw toegevoegd aan de Nederlandse lijst van prioritaire stoffen met als kwalificatie zeer ernstige zorg (doelstelling: beëindiging van lozingen, emissies en verliezen ten gevolge van menselijke activiteiten, vóór 2020). Van PFOS zijn onvoldoende gegevens bekend over de concentraties in het milieu, waardoor de stof nog niet kan worden ingedeeld (beleidsmatige status D). De EFSA adviseert eveneens perfluorverbindingen te monitoren (aanbeveling 2010/161/EU).

Beoordelingscriteria:

Op het gebied van milieu:

Voor PFOS is eind januari 2012 een Milieukwaliteitsnorm (MKN) voorgesteld voor biota van 9.1 µg/kg nat gewicht (zie richtlijn 2011/0429 (COD), 31/01/2012. Voorstel voor een RICHTLIJN VAN HET EUROPEES PARLEMENT EN DE RAAD tot wijziging van Richtlijnen 2000/60/EG en 2008/105/EG betreffende prioritaire stoffen op het gebied van het waterbeleid).

Op het gebied van voedselveiligheid:

Het Bureau Risicobeoordeling van de VWA heeft op 21 juli 2008, n.a.v. de Schipholbrand, een advies uitgebracht om een voorlopige afkeurgrens voor PFOS in vis te hanteren van 200 µg/kg (kenmerk: VWA/BuR/2008/26493). In principe geldt deze niet voor vislevers.

#### Organotinverbindingen:

Tri-gesubstitueerde organotinverbindingen worden (voornamelijk: werden) gebruikt als biociden en pesticiden (vooral tributyltin(oxide), maar ook trifenylytin) in aangroeiwerende verf (anti-fouling) voor schepen en in houtverduurzamingsmiddelen (tributyltin).

Het gebruik van tributyltin en trifenylytin in anti-fouling is inmiddels in de EU verboden (sinds 1989 voor pleziervaart (schepen kleiner dan 25 meter) en sinds 2003 voor zeeschepen), maar tributyltin wordt nog gebruikt als biocide in de houtverduurzaming en andere toepassingen. De productie en het gebruik van tributyltin als biocide in de houtverduurzaming zal in de nabije toekomst worden beëindigd (op vrijwillig initiatief van de industrie).

Tributyltin en trifenylytin werden in Nederland vooral gebruikt als pesticide (fungicide) in de aardappelteelt en azocyclotin als pesticide (tegen spint) in de fruitteelt. De toepassing van deze stoffen als pesticide is nu verboden binnen de EU (op grond van EU Directive 91/414/EEG).



Di-gesubstitueerde organotinverbindingen (vooral dioctyltin, maar ook dibutyltin en dimethyltin) worden gebruikt als stabilisatoren in PVC en als katalysatoren in uiteenlopende producten (vaak in combinatie met mono-gesubstitueerde en soms trigesubstitueerde organotinverbindingen). Mono-gesubstitueerde organotinverbindingen worden ook gebruikt als glascoating; tijdens dit gebruik wordt dit organotin omgezet naar anorganisch tinoxide (SnO<sub>2</sub>). Het huidige gebruik van organotin betreft vooral di- en mono-gesubstitueerde verbindingen, met verreweg het grootste gebruik als stabilisator in uiteenlopende PVC producten. Di- en mono-gesubstitueerde organotinverbindingen staan niet op de Nederlandse Prioritaire stoffenlijst.

Organotinverbindingen zijn aanwezig in een groot aantal consumentenproducten, door het gebruik als biocide (tributyltin, o.a. in voetspray, fietsbroeken, bedkussens en inlegzolen), als stabilisator van zacht en hard PVC (di-gesubstitueerde verbindingen, vooral dioctyltin, onder andere in handschoenen, sandalen, speelgoed en PVC-opdrukken op T-shirts) en als katalysator (dibutyltin, onder andere in producten voor lichaamsverzorging) (RPA, 2005). Organotinverbindingen komen ook voor in coatings (verf en lakken).

Organotinverbindingen beïnvloeden het immuunsysteem en kunnen bij de mens ernstige schade veroorzaken bij langdurige blootstelling aan lage hoeveelheden, waarbij de verschillende verbindingen, met dezelfde werkingsmechanismen en doelorganen, een additieve werking hebben.

Tributyltinverbindingen en triphenyltinverbindingen zijn zeer persistent en bioaccumulerend en voldoen ook aan het EU "screening" criterium voor aquatische toxiciteit. Vooral mariene organismen, in het bijzonder weekdieren (zoals alikruiken, fuikhoorns en wulken), zijn zeer gevoelig voor triphenyltin en vooral voor tributyltin, met als meest opvallende effect een verstoring van de hormoonhuishouding waardoor vrouwelijke dieren mannelijke eigenschappen krijgen (imposex), met onvruchtbaarheid als gevolg. Dibutyltinverbindingen zijn persistent, mogelijk bioaccumulerend en waarschijnlijk toxisch voor aquatische organismen.

Voortvloeiend uit de EU Kaderrichtlijn Water (KRW: 2000/60/EG) zijn tributylverbindingen (met als specifiek genoemd voorbeeld tributyltin-kation) in EU beschikking 2455/2001/EG aangewezen als prioritaire gevaarlijke stoffen (doelstelling: beëindiging van lozingen, emissies en verliezen ten gevolge van menselijke activiteiten, binnen 20 jaar, dus vóór 2020).

De stofgroep organotinverbindingen is in 2006 nieuw toegevoegd aan de Nederlandse prioritaire stoffenlijst ("List of Chemicals for priority action") met als kwalificaties prioritair gevaarlijk en zeer ernstige zorg, gericht op het mariene milieu. (Factsheet Organotinverbindingen RIVM, 2009). Aan organotinverbindingen is de beleidsmatige status A toegekend, d.w.z. dat er sprake is van een groot milieuprobleem t.a.v. deze stoffen.

Beoordelingscriterium:

De Kaderrichtlijn Water hanteert een concept biotnorm voor tributyl (kation) van 230 µg/kg. Dit betreft een Milieukwaliteitsnorm voor prioritaire stoffen voorgesteld door het Fraunhofer Instituut (CIS Data Sheets). Deze norm heeft echter geen officiële status.

KRMS:

De werkgroep Kaderrichtlijn Mariene Strategie adviseert in haar rapport (TG9 Report) in ieder geval de volgende contaminanten te monitoren:

- Heavy metals
  - o Lead
  - o Cadmium
  - o Mercury
- Polycyclic aromatic hydrocarbons
- Dioxins (including dioxin like PCBs)
- Radionuclides

Daarnaast adviseert zij de volgende componenten met relevantie monitoren:

- Arsenic
- Non dioxin like PCBs
- Phthalates
- Organochlorine pesticides
- Organotin compounds
- Brominated flame retardants
- Polyfluorinated compounds

Het vaststellen van normen is een dynamisch proces. Voor de laatst genoemde componenten zijn nog geen wettelijke normen vastgesteld, maar het ligt in de lijn der verwachting dat hierover besluiten zullen worden genomen gedurende de looptijd van de Kaderrichtlijn Mariene Strategie, aldus het rapport van de werkgroep (TG9 Report). Monitoring zal vereist worden, nadat wettelijke normen t.a.v. deze componenten zijn vastgesteld. Geadviseerd wordt door de werkgroep, in afwachting van de normen, trendanalyse voor deze stoffen toe te passen.

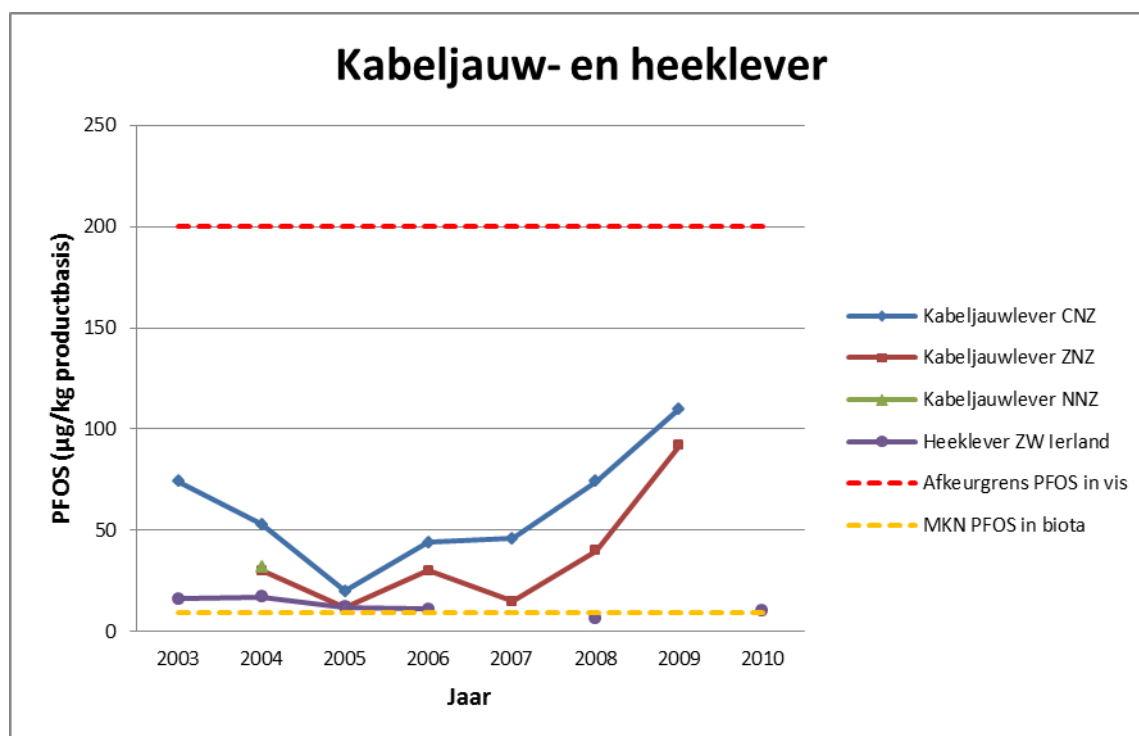
Voor perfluorverbindingen wordt aanbevolen te focussen op de verbindingen PFOS en PFOA, voor organotinverbindingen op de verbindingen TBT, TPT en DBT.

#### 4. Resultaten en discussie

De resultaten vermeld in dit rapport zijn alleen van toepassing op de geanalyseerde monsters.

De gemiddelde lengtes en gewichten van de hele vissen en de vetpercentages in de levers zijn weergegeven in bijlage A (biologische parameters).

De resultaten van de analyses van de perfluorverbindingen in de levers zijn weergegeven in bijlage B. De gehalten aan perfluorverbindingen in de levers zijn onder de rapportagegrenzen, behalve voor de component PFOS.



Figuur 1. Gehalte aan PFOS in kabeljauw- en heeklever op productbasis van 2003 t/m 2010

Voor de afkeurgrens van PFOS in vis is een waarde vastgesteld van 200 µg/kg op productbasis (kenmerk: VWA/BuR/2008/26493). Voor vislevers is geen norm of grens vastgesteld.

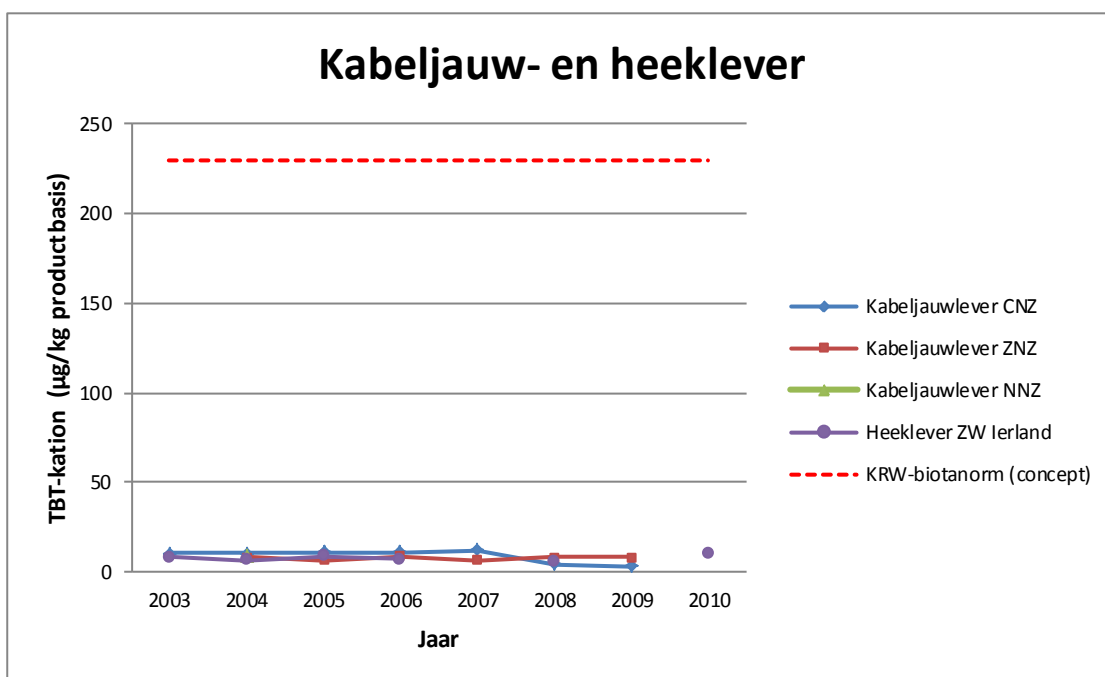
Er zijn geen analyses verricht in de filets van de betreffende vissen, maar naar verwachting zal het gehalte aan PFOS in de filets lager zijn dan in de levers (C. Kwadijk, 2010). De gemeten kabeljauw- en heeklevers overschrijden de afkeurgrens voor vis in geen enkel geval.

Eind januari 2012 is een Milieukwaliteitsnorm (MKN) voorgesteld voor PFOS in biota van 9.1 µg/kg nat gewicht (zie richtlijn 2011/0429 (COD), 31/01/2012. Voorstel voor een RICHTLIJN VAN HET EUROPEES PARLEMENT EN DE RAAD tot wijziging van Richtlijnen 2000/60/EG en 2008/105/EG betreffende prioritair stoffen op het gebied van het waterbeleid).

De gehalten aan PFOS in de kabeljauwlevers afkomstig uit de Centrale Noordzee (CNZ), de Zuidelijke Noordzee (ZNZ) en de Noordelijke Noordzee (NNZ) overschrijden de MKN voor biota. Voor heeklever afkomstig van Zuid-West Ierland (ZW Ierland) is dit eveneens het geval, op één waarde na in 2008.

Opvallend is dat de gehalten aan PFOS in de kabeljauwlevers uit de Zuidelijke Noordzee alle lager liggen dan die uit de Centrale Noordzee, terwijl kabeljauwlever uit de Centrale Noordzee nagenoeg hetzelfde verloop vertoont als kabeljauwlever uit de Zuidelijke Noordzee. Vanaf 2007 is voor het gehalte aan PFOS in kabeljauwlever afkomstig uit de Noordzee een aanzienlijke stijging waarneembaar. Om te volgen of deze stijging zich verder voortzet lijkt het zinvol om het verdere verloop voor PFOS in de komende jaren blijven monitoren. Hiermee voldoet Nederland tevens aan de verplichting om de Goede Ecologische Status (descriptor 9) van de Noordzee te beschrijven.

De resultaten van de analyses van de organotinverbindingen in de levers zijn weergegeven in bijlage C. De gehalten aan organotinverbindingen in de levers liggen onder de rapportagegrenzen, behalve voor de component TBT (TBT-kation).



Figuur 2. Gehalten aan TBT-kation in kabeljauw- en heeklever op productbasis van 2003 t/m 2010

De concept KRW-biotanorm voor het TBT-kation is vastgesteld op 230 µg/kg op productbasis. Deze norm wordt bij lange na niet overschreden in de gemeten vislevers. De gehalten aan het TBT-kation liggen voor alle gemeten vislevers ongeveer op hetzelfde lage niveau van 5 – 15 µg/kg. Het ligt in de lijn der verwachting dat dit in de komende jaren niet veel zal wijzigen.

## 5. Kwaliteitsborging

IMARES beschikt over een ISO 9001:2008 gecertificeerd kwaliteitsmanagementsysteem (certificaatnummer: 57846-2009-AQ-NLD-RvA). Dit certificaat is geldig tot 15 december 2012. De organisatie is gecertificeerd sinds 27 februari 2001. De certificering is uitgevoerd door DNV Certification B.V. Daarnaast beschikt het chemisch laboratorium van de afdeling Milieu over een NEN-EN-ISO/IEC 17025:2005 accreditatie voor testlaboratoria met nummer L097. Deze accreditatie is geldig tot 27 maart 2013 en is voor het eerst verleend op 27 maart 1997; deze accreditatie is verleend door de Raad voor Accreditatie.

IMARES streeft voortdurend naar kwaliteitsverbetering; een groot aantal analyses zijn RvA geaccrediteerd. De juistheid van de analysemethoden wordt regelmatig getoetst door deelname aan ringonderzoeken waaronder het QUASIMEME project (criterium:  $-2 < Z\text{-score} < 2$ ). Standaard worden de resultaten van elke (serie van) meting(en) gecontroleerd door het gebruik van gecertificeerd (CRM) en/of intern referentiemateriaal (IRM). De "gecertificeerde" gehalten en de waarden van de waarschuwingsgrens (tweemaal standaarddeviatie) van de gebruikte referentiematerialen, evenals de gemeten waarden worden in kwaliteitscontrolekaarten bijgehouden conform NPR 6603. Daarnaast organiseert IMARES zelf ringonderzoeken op het gebied van de analyse van contaminanten in milieumonsters en maakt het referentiematerialen voor certificering. IMARES speelt daarmee een prominente rol in QUASIMEME en staat daarmee veelal aan de basis van internationale ringtesten.

Eventueel kunnen kwaliteitsparameters nader worden opgevraagd.

## 6. Aanbeveling

Voor PFOS is eind januari 2012 een Milieu Kwaliteitsnorm (MKN) voorgesteld voor biota van 9.1 µg/kg nat gewicht (zie richtlijn 2011/0429 (COD), 31/01/2012. Voorstel voor een RICHTLIJN VAN HET EUROPEES PARLEMENT EN DE RAAD tot wijziging van Richtlijnen 2000/60/EG en 2008/105/EG betreffende prioritare stoffen op het gebied van het waterbeleid). Het verdient aanbeveling om aan deze voorgestelde norm te toetsen.

In 2010 heeft de werkgroep Kaderrichtlijn Mariene Strategie (KRMS) al geadviseerd trends van perfluor- en organotinverbindingen te volgen in zeevis in afwachting van officiële normen.

De gehalten PFOS in kabeljauwlevers uit de Noordzee en in heeklevers afkomstig van Zuid-West Ierland bevinden zich boven de MKN voor biota en bovendien stijgen de gehalten vanaf 2007 in de levers uit de Noordzee. De monitoring voortzetten voor deze component lijkt ook daarom zinvol.

De gehalten aan het TBT-kation liggen voor alle gemeten vislevers in de periode 2003-2010 ongeveer op hetzelfde niveau van 5 – 15 µg/kg, maar ver beneden de concept KRW-biotanorm van 230 µg/kg. Door de werkgroep KRMS wordt geadviseerd deze stof te monitoren, maar verwacht wordt dat het concentratieniveau van deze stof niet veel zal wijzigen.

In het lopende monitoringsprogramma "monitoring Nederlandse visserijproducten" worden verschillende microcontaminanten gemeten in diverse soorten zeevis afkomstig uit de Noordzee. Perfluor- en organotinverbindingen zijn in het huidige programma niet opgenomen. Aangezien er van perfluorverbindingen onvoldoende gegevens bekend zijn over de concentraties in het milieu, kan de stof nog niet worden ingedeeld (beleidsmatige status D). Aan organotinverbindingen is de beleidsmatige status A toegekend, d.w.z. dat er sprake is van een groot milieuprobleem t.a.v. deze stoffen. Gegevens verzamelen over deze stoffen in zeevis is om die redenen zinvol. Tevens heeft Nederland de verplichting om de Goede Ecologische Status (descriptor 9) van de Noordzee te beschrijven. Geadviseerd wordt daarom om deze stoffen op te nemen in de monitoring van Nederlandse visserijproducten.

IMARES heeft historische monsters zeevis afkomstig uit de Noordzee in opslag die in het verleden gemeten zijn voor de monitoring Nederlandse visserijproducten. Perfluor- en organotinverbindingen zijn toen niet gemeten t.b.v. dit programma. Door deze stoffen te meten in historische monsters kan zichtbaar gemaakt worden of zich een trend t.a.v. deze stoffen voordoet, hetgeen waardevolle informatie kan opleveren in het kader van de KRMS.

## Referenties

Drs. I. Velzeboer<sup>1</sup>, M. Hoek- van Nieuwenhuizen<sup>1</sup>, Dr. Ir. M.J.J. Kotterman<sup>1</sup>, Dr. Ing. M.K. van der Lee<sup>2</sup>, Dr. Ir. L.A.P. Hoogenboom (2010). Monitoring kabeljauw- en heeklever: resultaten 2003-2009. IJmuiden: IMARES<sup>1</sup>/RIKILT<sup>2</sup> Rapport C036/10.

Factsheet RIVM, 2009. Organotinverbindingen. Document opgesteld in het kader van het verschijnen van de Voortgangsrapportage Milieubeleid voor Nederlandse Prioritaire Stoffen (publicatiedatum 1 november 2009).

Kotterman, M.J.J.; Kwadijk, C.J.A.F. (2009). PFOS onderzoek in waterbodem en vis. IJmuiden : IMARES Rapport C064/09.

Kwadijk, C.; Korytar, P.; Koelmans, A. A., 2010. Distribution of Perfluorinated Compounds in Aquatic Systems in The Netherlands. *Environ. Sci. Technol.* 44, (10), 3746-3751.

Moermond, C.T.A.; Verbruggen, E.M.J.; Smit, C.E., 2010. Environmental risk limits for PFOS. A proposal for water quality standards in accordance with the Water Framework Directive. RIVM Report 601714013/2010.

Recommendation 2010/161/EU. Commission Recommendation on the monitoring of perfluoroalkylated substances in food.

Voortgangsrapportage Milieubeleid voor Nederlandse Prioritaire Stoffen, November 2006.

Marine Strategy Framework Directive. Good Environmental Status. Contaminants in fish and other seafood for human consumption do not exceed levels established by Community legislation or other relevant standards. Task Group 9 Report.

## Verantwoording

Rapportnummer : C159/10

Projectnummer : 430.51056.06

Dit rapport is met grote zorgvuldigheid tot stand gekomen. De wetenschappelijke kwaliteit is intern getoetst door een collega-onderzoeker en het betreffende afdelingshoofd van IMARES.

Akkoord: Dr. Ir. M.J.J. Kotterman  
Projectleider afdeling Vis



Handtekening:

Datum: 29 mei 2012

Akkoord: Drs. J.H.M. Schobben  
Hoofd afdeling Vis



Handtekening:

Datum: 29 mei 2012



## Bijlage A. Biologische parameters

Soort	Locatie	Jaar	LIMS nr.	LIMS nr.	Vet(B&D)	Vet(Soxhlet)	Aantal	Gem. lengte	Gem. gewicht
			corresponderend met Rapport C036/10	nieuw	lever %	lever %	vissen	hele vis cm	hele vis g
Kabeljauw	CNZ	2003	2003/1910	2010/0780	46.8	45.0	23	53.3	1563.6
Kabeljauw	CNZ	2004	2004/1090	2010/0781	44.9	42.1	24	51.3	1498.3
Kabeljauw	CNZ	2005	2005/0606	2010/0782	45.1	41.3	25	47.9	1171.7
Kabeljauw	CNZ	2006	2006/0131	2010/0783	37.9	35.8	25	54.8	1796.1
Kabeljauw	CNZ	2007	2007/0721	2010/0784	41.3	40.6	25	58.3	2123.6
Kabeljauw	CNZ	2008	2008/0698	2010/0785	34.9	30.0	24	50.4	1325.4
Kabeljauw	CNZ	2009	2009/0810	2010/0786	42.9	39.1	18	51.1	1364.4
Kabeljauw	ZNZ	2004	2004/1092	2010/0787	60.4	54.0	24	46.8	1152.3
Kabeljauw	ZNZ	2005	2005/0612	2010/0788	40.5	39.5	25	56.9	1957.2
Kabeljauw	ZNZ	2006	2006/1084	2010/0789	42.3	41.3	11	53.7	1743.8
Kabeljauw	ZNZ	2007	2007/1169	2010/0790	47.0	46.2	25	51.1	1590.6
Kabeljauw	ZNZ	2008	2008/0428	2010/0791	56.9	52.4	25	61.0	2702.4
Kabeljauw	ZNZ	2009	2009/0185	2010/0792	49.3	47.5	24	59.4	2496.3
Kabeljauw	NNZ	2004	2004/1209	2010/0793	35.0	32.7	22	58.4	2105.9
Heek	ZW Ierland	2003	2004/0326	2010/0794	53.1	49.2	25	35.7	328.6
Heek	ZW Ierland	2004	2004/0720	2010/0795	54.2	52.6	20	52.4	1150.4
Heek	ZW Ierland	2005	2005/0951	2010/0796	47.1	46.5	25	42.9	545.5
Heek	ZW Ierland	2006	2006/0531	2010/0797	21.4	18.8	25	33.4	250.8
Heek	ZW Ierland	2008	2008/0442	2010/0798	47.4	43.8	23	50.1	827.1
Heek	ZW Ierland	2010	2010/0799	2010/0799	nb	nb	22	46.3	714.4

## Bijlage B. Resultaten perfluorverbindingen in vislevers

Soort	Locatie	Jaar	LIMS nr.	analyse- datum	PFOA µg/kg	PFOS µg/kg	PFHxA µg/kg	PFNA µg/kg	PFUnA µg/kg	PFBA µg/kg	PFBS µg/kg	PFDoA µg/kg	PFHxS µg/kg	PFHpS µg/kg	PFDS µg/kg	PFTA µg/kg	PFTeA µg/kg
Kabeljauw	CNZ	2003	2010/0780	15/11/2010	<0.4	74	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.6	<0.4	<0.6	<0.6	<0.4	<0.4	<0.4
Kabeljauw	CNZ	2004	2010/0781	15/11/2010	<0.4	53	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.6	<0.4	<0.7	<0.7	<0.4	<0.4	<0.4
Kabeljauw	CNZ	2005	2010/0782	15/11/2010	<0.3	20	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.5	<0.3	<0.5	<0.5	<0.6	<0.3	<0.3
Kabeljauw	CNZ	2006	2010/0783	15/11/2010	<0.3	44	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.5	<0.3	<0.5	<0.5	<0.5	<0.3	<0.3
Kabeljauw	CNZ	2007	2010/0784	15/11/2010	<0.2	46	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.4	<0.2	<0.4	<0.4	<0.4	<0.2	<0.2
Kabeljauw	CNZ	2008	2010/0785	15/11/2010	<0.2	74	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.4	<0.2	<0.4	<0.4	<0.4	<0.2	<0.2
Kabeljauw	CNZ	2009	2010/0786	15/11/2010	<0.3	110	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.5	<0.3	<0.5	<0.5	<0.5	<0.3	<0.3
Kabeljauw	CNZ	2004	2010/0787	15/11/2010	<0.3	30	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.4	<0.3	<0.5	<0.5	<0.5	<0.3	<0.3
Kabeljauw	CNZ	2005	2010/0788	15/11/2010	<0.3	12	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.5	<0.3	<0.5	<0.5	<0.5	<0.3	<0.3
Kabeljauw	CNZ	2006	2010/0789	15/11/2010	<0.4	30	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.6	<0.4	<0.6	<0.6	<0.4	<0.4	<0.4
Kabeljauw	CNZ	2007	2010/0790	15/11/2010	<0.2	15	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.3	<0.2	<0.3	<0.3	<0.3	<0.2	<0.2
Kabeljauw	CNZ	2008	2010/0791	15/11/2010	<0.3	40	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.5	<0.3	<0.6	<0.6	<0.6	<0.3	<0.3
Kabeljauw	CNZ	2009	2010/0792	15/11/2010	<0.4	92	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.7	<0.4	<0.8	<0.8	<0.8	<0.4	<0.4
Kabeljauw	CNZ	2004	2010/0793	15/11/2010	<0.2	32	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.3	<0.2	<0.3	<0.3	<0.3	<0.2	<0.2
Heek	ZW/erland	2003	2010/0794	15/11/2010	<0.3	16	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.5	<0.3	<0.5	<0.5	<0.5	<0.3	<0.3
Heek	ZW/erland	2004	2010/0795	15/11/2010	<0.4	17	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.7	<0.4	<0.7	<0.7	<0.4	<0.4	<0.4
Heek	ZW/erland	2005	2010/0796	15/11/2010	<0.2	12	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.4	<0.2	<0.4	<0.4	<0.4	<0.2	<0.2
Heek	ZW/erland	2006	2010/0797	15/11/2010	<0.3	11	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.5	<0.3	<0.5	<0.5	<0.5	<0.3	<0.3
Heek	ZW/erland	2008	2010/0798	15/11/2010	<0.4	6.5	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.6	<0.4	<0.6	<0.6	<0.6	<0.4	<0.4
Heek	ZW/erland	2010	2010/0799	15/11/2010	<0.2	10	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.3	<0.2	<0.4	<0.4	<0.4	<0.2	<0.2
Afkeurgrens in vis*						200											
MKN in biota						9.1											

\* Dit betreft een voorlopige afkeurgrens voor PFOS in vis (kenmerk: VWA/BuR/2008/26493)

overschrijding van de MKN in biota

### Bijlage C. Resultaten organotinverbindingen in vislevers

Soort	Locatie	Jaar	LIMS nr.		analyse- datum	DBT µg/kg	DBTKation		DPHT   DPhTKation		MBT   MBTKation		MPHT   MPHTkation		TBT µg/kg	TBTKation µg/kg	TPHT µg/kg	TPHTkation µg/kg
			nieuw	2010/0780			µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg				
Kabeljauw	CNZ	2003	2010/0780	26/11/2010	<1.3	<2.6	<1.2	<2.8	<2.1	<3.1	<1.3	<2.3	4.2	10	<0.8	<2.3		
Kabeljauw	CNZ	2004	2010/0781	26/11/2010	<1.7	<3.4	<1.6	<3.8	<1.6	<2.3	<1.7	<3.0	4.0	10	<1.0	<3.0		
Kabeljauw	CNZ	2005	2010/0782	26/11/2010	<2.2	<4.3	<2.6	<6.3	<2.1	<3.2	<2.2	<3.8	4.3	11	<1.2	<3.8		
Kabeljauw	CNZ	2006	2010/0783	26/11/2010	<1.3	<2.5	<1.1	<2.6	<2.0	<3.0	<1.3	<2.2	4.3	11	<0.7	<2.2		
Kabeljauw	CNZ	2007	2010/0784	26/11/2010	<2.1	<4.1	<2.0	<4.9	<0.6	<0.9	<2.1	<3.6	4.9	12	<1.2	<3.6		
Kabeljauw	CNZ	2008	2010/0785	26/11/2010	<1.5	<2.9	<1.3	<3.1	<2.3	<3.4	<1.5	<2.6	1.6	4.0	<0.8	<2.6		
Kabeljauw	CNZ	2009	2010/0786	26/11/2010	<1.0	<1.9	<0.8	<2.0	<1.5	<2.2	<1.0	<1.7	1.1	2.8	<0.6	<1.7		
Kabeljauw	ZNZ	2004	2010/0787	26/11/2010	<2.9	<5.7	<2.5	<6.0	<2.5	<3.8	<2.9	<5.0	3.4	8.3	<1.6	<5.0		
Kabeljauw	ZNZ	2005	2010/0788	26/11/2010	<2.8	<5.4	<2.4	<5.7	<3.4	<5.0	<2.8	<4.7	2.6	6.3	<1.6	<4.8		
Kabeljauw	ZNZ	2006	2010/0789	26/11/2010	<2.7	<5.2	<2.3	<5.5	<0.9	<1.4	<2.7	<4.6	3.4	8.4	<1.5	<4.6		
Kabeljauw	ZNZ	2007	2010/0790	26/11/2010	<2.7	<5.4	<2.4	<5.7	<3.0	<4.5	<2.8	<4.7	<2.5	<6.2	<1.5	<4.8		
Kabeljauw	ZNZ	2008	2010/0791	26/11/2010	<3.4	<6.7	<2.9	<7.0	<3.8	<5.6	<3.4	<5.9	<3.2	<7.8	<1.9	<5.9		
Kabeljauw	ZNZ	2009	2010/0792	26/11/2010	<3.6	<7.1	<3.1	<7.5	<4.0	<5.9	<3.7	<6.2	<3.4	<8.2	<2.0	<6.3		
Kabeljauw	NNZ	2004	2010/0793	26/11/2010	<3.8	<7.5	<3.3	<7.9	<4.2	<6.2	<3.8	<6.5	<3.5	<8.6	<2.1	<6.6		
Heek	IZW Ierland	2003	2010/0794	26/11/2010	<3.5	<7.0	<3.0	<7.3	<3.9	<5.8	<3.6	<6.1	<3.3	<8.1	<2.0	<6.2		
Heek	IZW Ierland	2004	2010/0795	26/11/2010	<2.9	<5.7	<2.5	<6.0	<3.2	<4.7	<2.9	<5.0	<2.7	<6.6	<1.6	<5.0		
Heek	IZW Ierland	2005	2010/0796	26/11/2010	<3.7	<7.4	<3.2	<7.8	<4.1	<6.1	<3.8	<6.5	<3.5	<8.5	<2.1	<6.5		
Heek	IZW Ierland	2006	2010/0797	26/11/2010	<3.1	<6.0	<2.6	<6.4	<3.4	<5.0	<3.1	<5.3	<2.9	<7.0	<1.7	<5.4		
Heek	IZW Ierland	2008	2010/0798	26/11/2010	<2.5	<5.0	<2.2	<5.2	<2.8	<4.1	<2.5	<4.3	<2.3	<5.7	<1.4	<4.4		
Heek	IZW Ierland	2010	2010/0799	26/11/2010	<4.2	<8.2	<3.6	<8.7	<4.6	<6.9	<4.2	<7.2	<3.9	<10	<2.4	<7.3		
KRW-biotanorm (concept)													2.30					