Actieve biologische Monitoring Zoete Rijkswateren: microverontreinigingen in zoetwatermosselen – 2012

M. Hoek-van Nieuwenhuizen

Rapport C119/13

IMARES Wageningen UR

(IMARES - Institute for Marine Resources & Ecosystem Studies)

Opdrachtgever: Rijkswaterstaat Waterdienst
Postbus 17
8200 AA Lelystad

Publicatiedatum: 24 juli 2013

IMARES WAGENINGEN UR

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

© 2013 IMARES Wageningen UR

IMARES, onderdeel van Stichting DLO.
KvK nr. 09098104,
IMARES BTW nr. NL 8113.83.696.B16.
Code BIC/SWIFT address: RABONL2U
IBAN code: NL 73 RABO 0373599285

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-V13

Inhoudsopgave

Inhoudsopgave 3

Samenvatting 4

1. Inleiding 5

2. Kennisvraag 5

3. Methoden 6

3.1 Bemonstering zoetwatermosselen 6

3.2 Uitvoering ABM onderzoek 8

3.3 Analysemethoden 9

3.3.1 Algemeen 10
3.3.2 Droge stof/as 11
3.3.3 Vet 11
3.3.4 Kwik 11
3.3.5 Cadmium en lood uitgevoerd door TNO Triskelion 11
3.3.6 PCB's 12
3.3.7 Non-ortho PCB's 12
3.3.8 PBDE's 12
3.3.9 PAK's 12

3.4 Kwaliteitsborging 12

4. Resultaten 14

5. Aanbeveling 17

Verantwoording 19

Bijlage 1. Accumulatieduur en uithang- en ophaaldatum quaggamosselen 20

Samenvatting

In het kader van de Monitoring chemische stoffen in Zoetwatermosselen is in 2012 een actieve biologische monitoring (ABM) uitgevoerd in een aantal zoete Rijkswateren. Het betreft de uitvoering van het deelproject "Actieve monitoring chemische stoffen zoetwatermosselen 2012" dat in opdracht van Rijkswaterstaat Waterdienst van het Ministerie van Verkeer en Waterstaat wordt uitgevoerd door IMARES te IJmuiden.

Normaliter worden driehoeksmosselen (*Dreissena polymorpha*) gebruikt voor het monitorprogramma. Deze worden verzameld op een relatief schone locatie, IJsselmeer – *Zeughoek*. De mosselen worden, tot aan verwerking tot uithangmonsters bewaard in het laboratorium, waarna ze uitgezet worden op de onderzoeklocaties voor een periode van 6 weken. Na afloop van de blootstellingsperiode wordt het gehalte aan microverontreinigingen in het mosselweefsel bepaald.

Aan de hand van de IJsselmeer surveys (RWS, 2009) blijkt dat al sinds 2007 de Driehoeksmossel wordt verdrongen door de Quaggamossel. Op de locatie Zeughoek is de Driehoeksmossel echter pas in 2011 verdrongen door de Quaggamossel; in 2011 bleek de populatie al voor meer dan 95% door deze Quaggamossel te worden gedomineerd.
In 2012 zijn op de locatie Zeughoek echter nagenoeg helemaal geen Driehoeksmosselen meer aangetroffen, zodat het onderzoek dit jaar alleen met Quaggamosselen heeft plaatsgevonden.

In dit rapport worden de analyseresultaten van het monotoringprogramma 2012 gerapporteerd.
De volgende zes locaties zijn in 2012 bemonsterd:

- Twentekanaal – Eefde boven
- Amsterdam-Rijnkanaal – Loenen
- Noordzeekanaal – Amsterdam
- Ketelmeer – West
- Randmeren oost – Wolderwijd, De Zegge
- Randmeren zuid – Eemmeer, De Dode Hond

De uitvoering van het project is dit jaar succesvol; op elke locatie (behalve Loenen) is voldoende mosselvlees verzameld na uithangen voor analyse. De analyses geven aan dat de mosselen de uithangperiode levend en actief zijn geweest. Het monster op de locatie Loenen is verloren gegaan; de touwen waarmee de mosselen waren uitgehangen waren doorgesneden.

1. Inleiding

Rijkswaterstaat Waterdienst van het Ministerie van Infrastructuur en Milieu is in 1992 gestart met de uitvoering van het monitoringprogramma "Monitoring Zoete Rijkswateren". Dit vormt een onderdeel van de "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).

De opdracht is gebaseerd op het werkdocument "Actieve monitoring chemische stoffen in zoetwatermosselen, projectplan chemisch meetnet MWTL 2012", van 10 juli 2012 en wordt uitgevoerd door IMARES.

De uit te voeren werkzaamheden betreffen het bemonsteren van zoetwatermosselen en het analyseren van microverontreinigingen daarin. Mosselbanken in IJsselmeer - *Zeughoek*, waar het uitgangsmateriaal voor het onderzoek verzameld wordt, bleken in 2011 al sterk gedomineerd te zijn door *Dreissena bugensis* (Quaggamossel). Dit jaar zijn er nagenoeg geen driehoeksmosselen meer aangetroffen. Dit rapport bevat de analyseresultaten van Quaggamosselen uit het onderzoek in 2012.

Het project wordt begeleid door M.H. van der Weijden van Rijkswaterstaat Waterdienst. Als projectleider en contactpersoon voor IMARES fungeert M. Kotterman.

Bij IMARES werden de organisch chemische analyses en de analyses van kwik, vocht en as uitgevoerd (afd. Vis). De overige analyses van spoorelementen zijn uitgevoerd door TNO Triskelion, Utrechtseweg 48, 3704 HE te Zeist.

2. Kennisvraag

In het kader van de hierboven genoemde opdracht werden door IMARES de volgende werkzaamheden uitgevoerd:

1. Verzamelen van uitgangsmateriaal op de referentielocatie
2. Uithangen en ophalen van uitgangmateriaal op diverse onderzoeklocaties
3. Karakteriseren zoetwatermosselen en verzamelen schelpdiervlees
4. Het uitvoeren van chemische analyses
5. Het rapporteren van de verkregen resultaten
6. Het genereren van DONAR-files

Daarnaast zijn parallel aan de mosselen ook passive samplers uitgehangen en opgehaald, ten bate van het project "Solid Phase Passive Samping (SPS) zoete rijkswateren".

3. Methoden

3.1 Bemonstering zoetwatermosselen

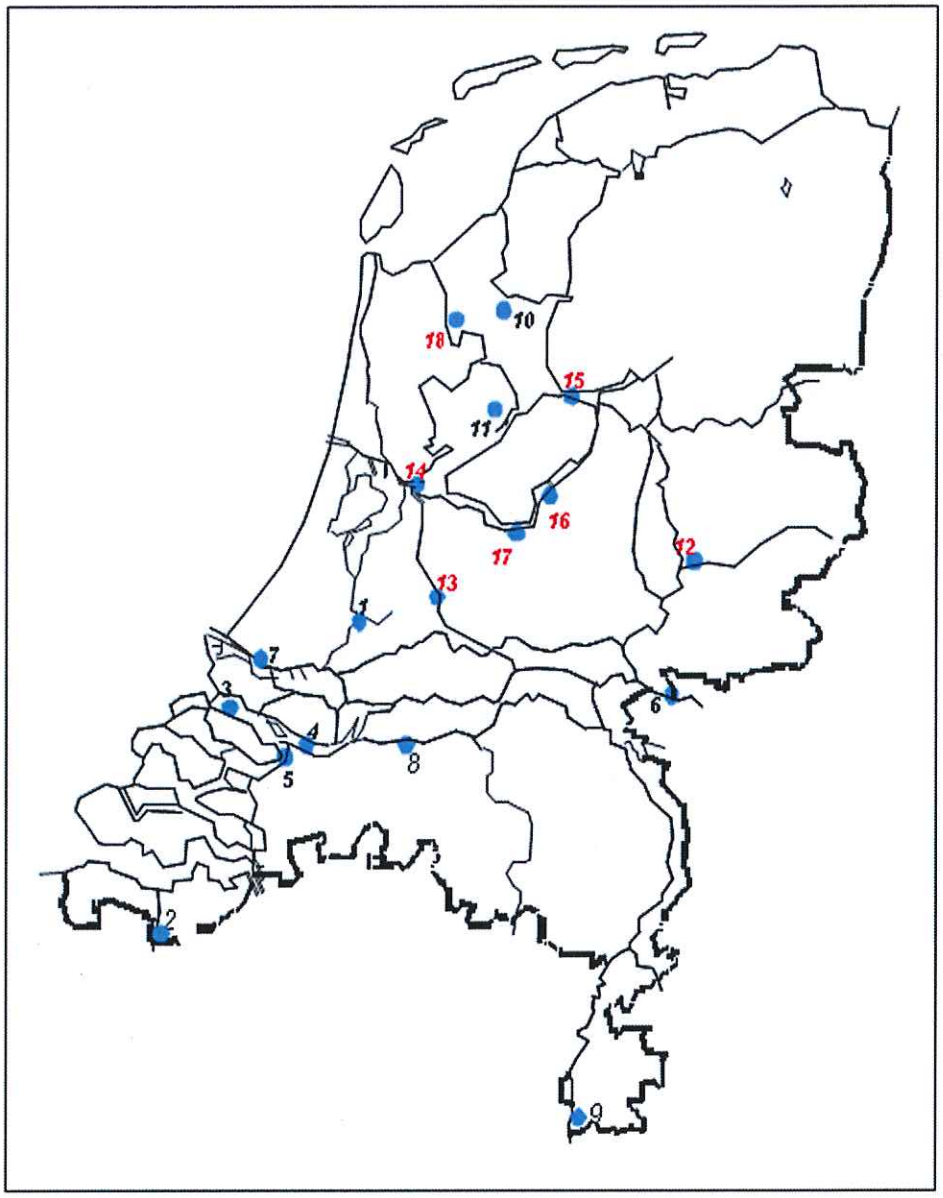
Mosselen verzameld bij IJsselmeer – *Zeughoek* zijn gebruikt als uitgangsmateriaal. Op 28 september 2012 zijn door RWS met behulp van een kornet de mosselen opgevist. Doel was om voldoende quaggamosselen te verzamelen voor het monitoren van alle zes de onderzoeklocaties en voldoende driehoeksmosselen voor het parallel monitoren van één onderzoeklocatie. Er bleken echter niet voldoende driehoeksmosselen aanwezig te zijn, ondanks het actief zoeken naar mosselbanken met driehoeksmosselen. Daarom zijn dit jaar uitsluitend quaggamosselen gebruikt voor onderzoek.

De verzamelde mosselen zijn dezelfde dag vervoerd naar IMARES in IJmuiden. De quaggamosselen zijn vervolgens gezeefd en gespoeld met water om zand en ander ongewenst materiaal (waaronder ook enkele kleine driehoeksmosselen) te verwijderen. Vanaf de dag van verzamelen tot het tijdstip van uithangen op de diverse locaties zijn de mosselen bewaard gedurende 7 dagen in een aquarium van IMARES in stromend, kopervrij leidingwater (watertemperatuur circa 12°C; zuurstofgehalte >9 g/m^3).

Figuur 1 geeft de monsterlocaties aan van het monitoringonderzoek. De omschrijvingen van alle monsterlocaties in de Rijkswateren zijn vermeld in Tabel 1. De locaties waar de mosselen zijn uitgehangen in het najaar van 2012 zijn vet gedrukt (nr. 12, 13, 14, 15, 16 en 17), de plaats van herkomst (referentiegebied IJsselmeer Zeughoek) is groen gedrukt.

Legenda van monsterlocaties in Figuur 1:

1 Hollandsche IJssel – Gouda voorhaven
2 Kanaal Gent-Terneuzen – Sas van Gent
3 Haringvliet – Haringvlietsluis
4 Hollandsch Diep – Bovensluis
5 Volkerak-Zoommeer – Steenbergen
6 Bijlandsch Kanaal (Rijn) - Lobith ponton
7 Nieuwe Waterweg – Maassluis
8 Bergsche Maas - Keizersveer
9 Grensmaas – Eijsden ponton
10 IJsselmeer – Vrouwenzand
11 Markermeer – midden
12 Twentekanaal – Eefde boven
13 Amsterdam Rijnkanaal – Loenen
14 Noordzeekanaal - Amsterdam
15 Ketelmeer – west
16 Randmeren oost – Wolderwijd De Zegge
17 Randmeren zuid – Eemmeer, De Dode Hond
18 IJsselmeer – Zeughoek (uitgangsmat.)



Figuur 1. Ligging locaties biologische monitoring zoete Rijkswateren. De locaties met rode cijfers zijn in 2012 bemonsterd.

De onderzoeklocaties worden niet elk jaar, maar in cycli van 3 jaar bemonsterd. In Tabel 1 wordt het bemonsteringsschema 2012 t/m 2014 weergegeven.

Tabel 1. Locaties en omschrijving ten behoeve van een actief biologische monitoring met driehoeksmosselen in Nederlandse oppervlaktewateren tot en met het jaar 2014.

Watersysteem	DONAR code	DONAR omschrijving	Jaar
IJsselmeer	ZEUGHK	Zeughoek	alle
Haringvliet	HARVSS	Haringvlietsluis	2013/2016/2019
Hollandsch Diep	BOVSS	Bovensluis	2013/2016/2019
Volkerak	STEENBGN	Steenbergen	2013/2016/2019
Bijlandsch Kanaal (Rijn)	LOBPTN	Lobith ponton	2013/2016/2019
Nieuwe Waterweg	MAASSS	Maassluis	2013/2016/2019
Hollandsch IJssel	GOUDVHVN	Gouda voorhaven	2014/2017/2020
Markermeer	MARKMMR	Markermeer midden	2014/2017/2020
Kanaal Gent-Terneuzen	SASVGT	Sas van Gent	2014/2017/2020
Bergsche Maas	KEIZVR	Keizersveer	2014/2017/2020
Grensmaas	EIJSDPTN	Eijsden ponton	2014/2017/2020
IJsselmeer	VROUWZD	Vrouwezand	2014/2017/2020
Twenthekanaal	EEFDBVN	Eefde boven	2012/2015/2018
Amsterdam Rijnkanaal	LOENN	Loenen	2012/2015/2018
Noordzeekanaal	AMSDM	Amsterdam	2012/2015/2018
Ketelmeer	KETMWT	Ketelmeer west	2012/2015/2018
Randmeren oost	DEZGE	Randmeren-oost, Wolderwijd, De Zegge	2012/2015/2018
Randmeren zuid	DODHD	Randmeren-zuid, Eemmeer, De Dode Hond	2012/2015/2018

3.2 Uitvoering ABM onderzoek

De quaggamosselen zijn op dezelfde manier op de onderzoeklocaties uitgehangen als voorheen met de driehoeksmosselen gebruikelijk was. De mosselen zijn in twee in elkaar geschoven netjes (rekbaar kunststof garen) van 60 cm lengte, een diameter van omstreeks 10 à 15 cm en een maaswijdte van 9 mm uitgehangen. Elk netje bevatte circa 300 g mosselen. Onder- en bovenkant van de netjes zijn afgesloten door een knoop. In het midden van elk netje mosselen is vervolgens met behulp van stevig draad een insnoering gemaakt, zodat een saucijsvormig pakketje mosselen is verkregen. De netjes zijn vastgemaakt aan een koord met een onderlinge afstand van 20 – 30 cm (3 tot 4 -netjes per koord). Drie koorden zijn vervolgens opgehangen aan een meetpaal, meerpaal of ponton, afhankelijk van de situatie bij de te onderzoeken locatie (Figuur 2). De afstand van de waterbodem bedroeg afhankelijk van de locatie 0.5 tot 2m.
Het onderzoek is op een aantal locaties gecombineerd met het project "Solid Phase Passive Sampling (SPS) zoete rijkswateren". Dit betreft tijdsgeïntegreerde monitoring van de gehaltes aan milieukritische stoffen in passive samplers (siliconen sheets) Deze samplers zijn in daarvoor speciaal ontworpen roestvast stalen frames naast de netjes quaggamosselen opgehangen.



Figuur 2. Voorbeelden van het uithangen van de mosselen. Bevestiging van de mosselen aan het koord (links) met schakels als gewichten, uithangen van een koord aan een meetpaal met een cementanker om het koord strak te houden (rechts).

Per locatie zijn ongeveer 15 netjes met quaggamosselen uitgehangen, wat neerkomt op 4,5 kg bruto. De netjes met quaggamosselen zijn in week 40/41 (2012) op de diverse locaties uitgehangen. Deze najaarsperiode is bewust gekozen, omdat de spawningsperiode (productie en afzetten van ei- en zaadcellen: gametogenese) dan is afgelopen en de overlast (storm, ijsgang) van herfst en winter nog gering is. De netjes zijn in week 46/47 weer opgehaald. De accumulatieduur in dagen is weergegeven in bijlage 1.
Een aantal netjes met mosselen is niet uitgehangen, maar in week 40 in de vriezer opgeslagen om de uitgangssituatie (IJsselmeer - *Zeughoek*) vast te leggen.

Van elk monster is een submonster, overeenkomend met ongeveer 250 - 300 g bruto quaggamosselen, genomen. Van dit monster zijn de volgende parameters bepaald: aanwezige tarra (lege schelpen), het aantal levende en het aantal dode mosselen, het totale gewicht, het totale schelpgewicht en het totale vleesgewicht. Er is, anders dan bij driehoeksmosselen, geen onderscheid gemaakt in onder- en bovenmaatse (>14mm) mosselen. Quaggamosselen zijn groter dan driehoeksmosselen en schelplengtes van <14 mm komen nagenoeg niet voor. Voor de analyses zijn mosselen >18 mm gebruikt.

3.3 Analysemethoden

Voor de kwaliteitsborging van de bepalingen zie paragraaf 3.4, voor rapportagegrenzen en meetonzekerheden zie bijlage 8.

3.3.1 Algemeen

Per mosselmonster is een hoeveelheid mosselen gepeld tot een totaal van circa 200 - 250 g mosselweefsel (natgewicht) wordt verkregen. Alleen het aanhangend mosselvocht is hierbij meegenomen. Het pellen is uitgevoerd in een speciale Contaminatie Arme Ruimte (CAR) met toevoer van gefilterde lucht. Dit om contaminatie van de monsters (in het bijzonder met metalen en PAK's) te voorkomen. Het ruwe mosselmateriaal is tot een homogenaat verwerkt met behulp van een Ultra Turrax met een disposable plastic staaf. Het homogenaat is vervolgens opgesplitst in deelmonsters. Een deelmonster voor analyse van de metalen is opgeslagen in plastic potten, andere deelmonsters zijn opgeslagen in glazen potten voor analyse van organische microverontreinigingen. De potten zijn opgeslagen bij een temperatuur van −25°C. In de voorbewerkte mossel homogenaten zijn de chemische analyses uitgevoerd (Tabel 2).

Tabel 2. Lijst van uitgevoerde analyses in het mosselweefsel

Component	**Rapport**	**Donar-code**	**CAS-nummer**
Percentage droge stof	Droge stof %	%DS	n.v.t.
Percentage gloeiverlies	AVDG	%GV	n.v.t.
Percentage gloeirest	As	%GR	n.v.t.
Vet: totaal B&D	Vet B&D	VET	n.v.t.
Kwik	Kwik	Hg	7439-97-6
Cadmium	Cadmium	Cd	7440-43-9
Lood	Lood	Pb	7439-92-1
Benzo(b)fluoranteen	Benzo(b)fluoranteen	BbF	205-99-2
Benzo(k)fluoranteen	Benzo(k)fluoranteen	BkF	207-08-9
Fluoranteen	Fluoranteen	Flu	206-44-0
Benzo(a)pyreen	Benzo(a)pyreen	PaP	50-32-8
Benzo(g,h,i)peryleen	Benzo(g,h,i)peryleen	BghiPe	191-24-2
Indeno(1,2,3-c,d)pyreen	Indeno(1,2,3-c,d)pyreen	InP	193-39-5
Fenanthreen	Fenanthreen	Fen	85-01-8
Anthraceen	Anthraceen	Ant	120-12-7
Benzo(a)anthraceen	Benzo(a)anthraceen	BaA	56-55-3
Chryseen	Chryseen	Chr	218-01-9
Pyreen	Pyreen	Pyr	129-00-0
Dibenzo(a,h)anthraceen	Dibenzo(a,h)anthraceen	DBahAnt	53-70-3
Acenafteen	Acenafteen	AcNe	83-32-9
Fluoreen	Fluoreen	Fle	86-73-7
Hexachloorbenzeen	HCB	HCB	118-74-1
Hexachloorbutadieen	HCBD	HxClbtDen	87-68-3
Indicator (non-ortho) PCB's			
2,2,4'-trichloorbifenyl	PCB28	PCB28	7012-37-5
2,2',5,5'-tetrachoorbifenyl	PCB52	PCB52	35693-99-3
2,2',4,5,5'-pentachloorbifenyl	PCB101	PCB101	37680-73-2
Som PCB 138 en PCB 163	PCB138+163	s_PCB138163	n.v.t.
2,2',3,4,4',5'-hexachloorbifenyl	PCB138	PCB138	35065-28-2
2,3,3',4',5,6-hexachloorbifenyl	PCB163	PCB163	74472-44-9
2,2',4,4',5,5'-hexachloorbifenyl	PCB153	PCB153	35065-27-1
2,2',3,4,4',5,5'-heptachloorbifenyl	PCB180	PCB180	35065-29-3
Mono-ortho PCB's			
2,2',3,4,5,5'-hexachloorbifenyl	PCB105	PCB105	32598-14-4

2,3',4,4',5-pentachloorbifenyl	PCB118	PCB118	31508-00-6
2,3,3',4,4',5-hexachloorbifenyl	PCB156	PCB156	38380-08-4
Non-ortho PCB's			
3,3',4,4'-tetrachloorbifenyl	PCB77	PCB77	32598-13-3
3,3',4,4',5-pentachloorbifenyl	PCB126	PCB126	57465-28-8
3,3',4,4',5,5'-hexachloorbifenyl	PCB169	PCB169	32774-16-6
2,2',4,4'-tribroomdifenylether	BDE47	PBDE47	5436-43-1
2,2'4,4'-tetrabroomdifenylether	BDE99	PBDE99	60348-60-9
2,2',4,5'-tetrabroomdifenylether	BDE100	PBDE100	189084-64-8

3.3.2 Droge stof/as

Voor de bepaling van het droge stofgehalte wordt het gewogen monster gemengd met een oppervlakte vergrotende stof, vervolgens gedroogd in een stoof (105 °C, 3 uur) en na afkoelen in een exsiccator teruggewogen.
Voor de asbepaling wordt het monster langzaam verwarmd en gedroogd in een kroes op een kookplaat. Daarna wordt het monster gedurende 22 uur verast in een moffeloven bij een temperatuur van 550 ± 15°C. Na afkoelen in een exsiccator wordt het monster teruggewogen.
Beide methoden zijn geaccrediteerd door de Raad voor Accreditatie (testlaboratoriumnummer L097, verrichting nummers 2 en 3). Zowel droge stof als as vallen onder vaste scoop (Q).
Het percentage asvrijdrooggewicht wordt berekend uit het gehalte droge stof en as.

3.3.3 Vet

De totaal vet bepaling geschiedt volgens een aangepaste versie van de Bligh en Dyer methode, gebaseerd op een koude chloroform-methanol extractie.
De toegepaste Bligh en Dyer methode is geaccrediteerd door de Raad van Accreditatie (testlaboratoriumnummer L097, verrichting nummer 1). Vet valt onder vast scoop (Q).

3.3.4 Kwik

Voor de bepaling wordt het monster gedroogd en verast in een oven om kwik vrij te maken uit het monster. De vrijgekomen verbindingen worden d.m.v. zuurstof naar een catalyst tube geleid, waar oxidatie plaatsvindt en halogenen en stikstof- en zwaveloxiden worden verwijderd. De overige ontledingsproducten worden d.m.v. zuurstof naar een amalgamator geleid, waar de kwikverbindingen worden omgezet in metallisch kwik. Het gehalte aan kwik wordt vervolgens d.m.v. vlamloze atoomabsorptie spectrometrie bepaald. De monsters worden gemeten tegen een kalibratiecurve, die gemaakt is door het meten van verschillende hoeveelheden van een gecertificeerd referentiemateriaal. Betreffende methode voor de bepaling van kwik met de SMS100 is geaccrediteerd door de Raad voor Accreditatie (testlaboratoriumnummer L097, verrichting nummer 5), de component kwik valt onder flexibele scoop (Qflex).

3.3.5 Cadmium en lood uitgevoerd door TNO Triskelion

De analyse van de metalen cadmium en lood zijn uitbesteed aan TNO Triskelion, Utrechtseweg 48, 3704 HE te Zeist.
Een deel van het monster wordt in duplo ontsloten met salpeterzuur en waterstofperoxide, volgens TNO Triskelion voorschrift LSP/108. In de verkregen oplossing wordt het gehalte aan cadmium en lood bepaald m.b.v. ICP-MS, volgens voorschrift LSP/055. De kwantificering vindt plaats aan de hand van externe kalibratiestandaarden en om te corrigeren voor fluctuaties in de apparatuur wordt gebruik gemaakt van een interne standaard (rhodium).

TNO Triskelion is geaccrediteerd voor genoemde metalen (testlaboratoriumnummer L027, verrichting nummer 30).

3.3.6 PCB's; indicator PCB's (ortho's) en mono-ortho PCB's, en OCP's

De monsters worden opgewerkt door middel van een Soxhlet-extractie die simultaan is voor de verschillende halogeenverbindingen. De halogeenverbindingen worden uit de vetfractie geïsoleerd door een tweevoudige kolomchromatografische scheiding, waarna analyse plaatsvindt met behulp van gaschromatografie. De monsters worden gemeten tegen een kalibratiecurve en gedetecteerd met GC-ECD.
Betreffende verrichting voor PCB's/OCP's is geaccrediteerd door de Raad voor Accreditatie (testlaboratoriumnummer L097, verrichting nummer 9). De analyses van HCB en de gevraagde PCB's vallen onder flexibele scoop (Qflex). Aangezien PCB 138 een overlap heeft met PCB 163, wordt de som van beide componenten gerapporteerd.
IMARES is geregistreerd als referentielab bij de Europese Commissie-Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM) voor de bepaling van PCB's.

3.3.7 Non-ortho PCB's

Voor bepaling, volgens ISW 2.10.3.004, van de non-ortho PCB's (77, 126, 169), worden de monsters op dezelfde wijze als de PCB's en OCP's geëxtraheerd. Een deel van het vet wordt hierna gedestrueerd met zwavelzuur. De isolatie geschiedt identiek aan de overige PCB's, waarna nog een verdere fractionering over een HPLC/PGC (porous graphitic carbon) kolom plaatsvindt. De analyse geschiedt met behulp van GC/MS-NCI (negatieve chemische ionisatie) met als interne standaard PCB101. De analyse van vlakke PCB's vallen onder flexibele scoop (Qflex). Betreffende verrichting is geaccrediteerd door de Raad voor Accreditatie (testlaboratoriumnummer L097, verrichting nummer 11).

3.3.8 PBDE's

De monsters worden, volgens ISW 2.10.3.001, opgewerkt door middel van een Soxhlet-extractie die simultaan is voor de verschillende halogeenverbindingen. De halogeenverbindingen worden uit de vetfractie geïsoleerd door een tweevoudige kolomchromatografische scheiding, waarna analyse plaatsvindt met behulp van gaschromatografie. De monsters worden gemeten tegen een kalibratiecurve en gedetecteerd met GC-ECD. Deze methode van opwerking is analoog aan die voor PCB's en valt onder accreditatie, de analyse van de PBDE's 47, 99 en 100 met ECD is echter niet geaccrediteerd.

3.3.9 PAK's

Het monster wordt verzeept door enige uren onder verwarming te schudden met alcoholische loog. De PAK's worden uit het verzeepte monster geëxtraheerd met hexaan. Na zuiveren van het extract worden de PAK's gescheiden op een HPLC-kolom en gedetecteerd met een fluorescentiedetector.
De methode voor de bepaling van PAK's is geaccrediteerd door de Raad voor Accreditatie (testlaboratoriumnummer L097, verrichting nummer 12). De gevraagde componenten vallen onder flexibele scoop (Qflex), behalve dibenzo(a,h)anthraceen.

3.4 Kwaliteitsborging

IMARES
De kwaliteit van de analysemethoden van de afdeling Vis wordt op verschillende manieren gewaarborgd. De methoden zijn uitvoerig gevalideerd. Enkele resultaten van de validatiegegevens zijn weergegeven in bijlage 8.

De juistheid van de analysemethoden wordt regelmatig getoetst door deelname aan ringonderzoeken waaronder aan het QUASIMEME-project. Resultaten van de rondes zijn weergegeven in bijlage 8.2. Daarnaast worden de resultaten van elke (serie van) meting(en) gecontroleerd door het gebruik van gecertificeerd en/of intern referentiemateriaal. De "gecertificeerde" gehalten en de waarden van de waarschuwingsgrens (tweemaal standaarddeviatie) van de gebruikte referentiematerialen zijn weergegeven in bijlage 8.1. Deze gegevens worden in kwaliteitscontrolekaarten bijgehouden conform NPR 6603.

IMARES beschikt over een ISO 9001:2008 gecertificeerd kwaliteitsmanagementsysteem (certificaatnummer: 124296-2012-AQ-NLD-RvA). Dit certificaat is geldig tot 15 december 2015. 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 Vis over een NEN-EN-ISO/IEC 17025:2005 accreditatie voor testlaboratoria met nummer L097. Deze accreditatie is geldig tot 1 april 2017 en is voor het eerst verleend op 27 maart 1997; deze accreditatie is verleend door de Raad voor Accreditatie.

Het kwaliteitskenmerk Q mag alleen dan worden toegekend aan een resultaat, indien de geanalyseerde component in de onderzochte matrix onder accreditatie valt en aan alle kwaliteitseisen wordt voldaan, zoals vernoemd in het toegepaste Interne Standaard Werkvoorschrift (ISW) voor de betreffende geaccrediteerde verrichting.

De volgende Interne Standaard Werkvoorschriften (ISW's) zijn gebruikt:

Tabel 3. Interne Standaard Werkvoorschriften

Kwik	ISW 2.10.3.025 "De bepaling van kwik in voeding en milieumatrices met behulp van de SMS100 mercury analyzer"
PCB's, OCP's en BDE's	ISW 2.10.3.001 "Vis en visserijproducten. Bepaling van PCB's en andere gehalogeneerde microverontreinigingen in vis"
Non-ortho PCB's,	ISW 2.10.3.004 "Vis en visserijproducten. Bepaling van non-ortho-PCB's in vis"
PAK's	ISW 2.10.3.005 Schelpdieren. "De bepaling van het gehalte polycyclische koolwaterstoffen met behulp van hogedrukvloeistofchromatografie".
Vetgehalte	ISW 2.10.3.002 "Vis en visserijproducten. Bepaling van het totaal vetgehalte volgens Bligh and Dyer"
Vochtgehalte	ISW 2.10.3.011 "Visserijproducten. Bepaling van het gehalte aan vocht (droogstoofmethode)"
Asgehalte	ISW 2.10.3.018 "Vis en visserijproducten. Bepaling van het gehalte aan as"

TNO Triskelion te Zeist

Het TNO laboratorium beschikt over een geldig ISO/IEC 17025 certificaat voor testlaboratoria met nummer L027 en is geaccrediteerd voor de bepaling van de te analyseren metalen arseen, cadmium, chroom, koper, lood, nikkel en zink in vismatrix.
Om de kwaliteit van de analysen te waarborgen en eventuele trendbreuk met metingen van voorgaande jaren inzichtelijk te maken is door IMARES een intern referentiemateriaal (IRM) meegestuurd.
Het IRM (gevriesdroogde schol) is bij iedere meetserie mossel monsters geanalyseerd.

Ten aanzien van de resultaten zal IMARES de volgende toetsingscriteria toepassen:

- De gehalten in het IRM zullen gecontroleerd worden met betrekking tot overschrijdingen van de 2s- en 3s-grenzen van de door IMARES intern gehanteerde kwaliteitscontrolekaarten voor de betreffende elementen. Wat betreft deze kwaliteitscontrolekaarten is een grote historie opgebouwd en hierop heeft jaarlijks een controle plaatsgevonden door de Raad van Accreditatie.

Indien er in een serie een overschrijding blijkt te zijn van boven gestelde eisen, zal TNO Triskelion overgaan tot opnieuw analyseren van de betreffende serie monsters voor het metaal waarvoor de overschrijding heeft plaatsgevonden.

TNO Triskelion hanteert het volgende werkvoorschrift:
Het gehalte aan Cd, Cr, Cu, Pb, Ni en Zn wordt bepaald met behulp van ICP-MS volgens voorschrift LSP/055.

4. Resultaten

De resultaten vermeld in dit rapport zijn alleen van toepassing op de geanalyseerde monsters.
De chemische analyses hebben plaatsgevonden in de periode van januari t/m maart 2013.

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

Bijlage	Titel
1.1	Accumulatieduur en uithang- en ophaaldatum quaggamosselen
1.2	Coördinaten uithanglocaties
2	Biologische parameters quaggamosselen
3	Gehalten biochemische parameters in quaggamosselen
4	Gehalten PCB's en vlakke PCB's in quaggamosselen
5	Gehalten metalen quaggamosselen
6	Gehalten PAK's in quaggamosselen
7	Gehalten OCP's en PBDE's in quaggamosselen
8.1	Validatiegegevens analysemethoden, resultaten referentiematerialen
8.2	Validatiegegevens analysemethoden, resultaten ringonderzoek Quasimeme in biota
8.3	Validatiegegevens analysemethoden, rapportagegrenzen en meetonzekerheid

T.a.v. de resultaten van IMARES kan opgemerkt worden dat ze voldoen aan de kwaliteitseisen, zoals genoemd in 3.4 kwaliteitsborging Wageningen IMARES. Er zijn geen afwijkingen van de kwaliteitscriteria, zoals gesteld in de geaccrediteerde werkvoorschriften, geconstateerd, behalve voor de componenten PCB105 en dibenzo(a,h) antraceen en de vlakke PCB's. PCB105 wordt als indicatief (kwaliteitswaardecode 4) gerapporteerd, aangezien er een herhaalde slechte Z-score in 2 ringonderzoekmonsters is gehaald en het gehalte in CRM 1588c (visolie) niet goed werd teruggevonden. De component dibenzo(a,h)antraceen wordt als indicatief gerapporteerd, aangezien deze twee maal achtereenvolgend een Z-score >|3| heeft behaald in een Quasimeme ringonderzoek. De componenten PCB105 en dibenzo(a,h) antraceen mogen derhalve dan ook niet met het kwaliteitskenmerk Q worden gerapporteerd. De vlakke PCB's mogen ook niet met het kwaliteitskenmerk Q worden gerapporteerd, aangezien bij de opwerking van het referentiemateriaal een kleine storing is opgetreden. Dit is bij de

monsters echter niet het geval geweest. De waarden voor de vlakke PCB's zijn daardoor wel betrouwbaar en hoeven niet als indicatieve waarden te worden gerapporteerd.
Aan de gerapporteerde gehalten van de overige componenten die door IMARES zijn bepaald kan de kwaliteitswaardecode 0 (normale waarde) worden toegekend.

De resultaten van de IRM's, gemeten door IMARES, zijn gecontroleerd met betrekking tot overschrijdingen van de 2s- en 3s-grenzen van de door IMARES intern gehanteerde kwaliteitscontrolekaarten voor de betreffende elementen. Dit is weergegeven in bijlage 8.1. Indien de 3s-grens wordt overschreden wordt daarop, vastgelegd in ons kwaliteitssysteem, adequaat actie ondernomen. Bijlage 8.1 toont echter dat aan de metingen, in 2012 uitgevoerd door IMARES in de IRM's, de kwalificatie goed kan worden toegekend.

De resultaten van Quasimeme ringonderzoeken zijn weergegeven in bijlage 8.2.
Indien een z-score de kwalificatie 'unsatisfactory' heeft gekregen wordt daarop, vastgelegd in ons kwaliteitssysteem, adequaat actie ondernomen. Hierop vindt jaarlijks controle plaats door de Raad voor Accreditatie.
De betekenissen van de kwalificaties, zoals door Quasimeme toegekend, zijn als volgt:

Satisfactory:	$\|Z\| < 2$, resultaat voldoet
Unsatisfactory:	$\|Z\| > 3$, resultaat voldoet niet (adequate actie vereist)
Questionable:	$\|Z\| < 3$, resultaat is twijfelachtig (geen actie vereist)
Consistent:	er is een waarde (x) < rapportagegrens door het deelnemend lab gerapporteerd, deze waarde was in overeenstemming met de assigned value (consensus waarde), bv. < 0.03 gerapporteerd, terwijl assigned value 0.02 is
Inconsistent:	er is een waarde (x) < rapportagegrens door het deelnemend lab gerapporteerd, deze waarde was niet in overeenstemming met de assigned value (consensus waarde), bv. < 0.03 gerapporteerd, terwijl assigned value 0.06 is
Blanc:	geen z-score bepaald door Quasimeme (mogelijke oorzaken: te weinig laboratoria hebben resultaten gerapporteerd of de spreiding van de resultaten tussen de laboratoria onderling was te groot)

Bijlage 8.2 toont dat er vier keer de kwalificatie unsatisfactory is toegekend, nl. voor acenafteen en dibenzo(a,h)antraceen in monster QPH065BT, voor TBT in monster QSP040BT en voor PBDE100 in monster QBC032BT. Dit heeft geen gevolgen voor de kwaliteitswaarde codes, aangezien de ringonderzoekmonsters niet in dezelfde serie zijn geanalyseerd als de voor deze opdracht te analyseren monsters.

T.a.v. de toetsingscriteria op de resultaten van TNO Triskelion, zoals genoemd in 3.4 kwaliteitsborging TNO Triskelion, kan het volgende gezegd worden:
De resultaten van het IRM, gemeten door TNO Triskelion, zijn gecontroleerd met betrekking tot overschrijdingen van de 2s- en 3s-grenzen van de door IMARES intern gehanteerde kwaliteitscontrolekaarten voor de betreffende elementen en vergeleken met de gecertificeerde waarden. Dit is weergegeven in bijlage 8.1.
De gehalten in het IRM, gemeten door TNO vertonen geen overschrijdingen van de 2s-grenzen van de IMARES waarden en van de gecertificeerde waarden voor de componenten Cd en Pb. De resultaten van TNO voldoen aan het gestelde toetsingscriterium.

TNO Triskelion neemt niet deel aan de ringonderzoeken van Quasimeme, de kwaliteit van hun analyses wordt echter wel geborgd door deelname aan andere ringonderzoeken.

TNO Triskelion hanteert een maximum toelaatbare rsd van 15 % voor metalen tussen de duplowaarden van een monster. Alle gerapporteerde resultaten voldoen aan dit criterium. Derhalve kan aan de

gerapporteerde gehalten door TNO Triskelion de kwaliteitswaardecode 0 (normale waarde) worden toegekend.

In bijlage 8.3 zijn de rapportagegrenzen en meetonzekerheden weergegeven.
De rapportagegrenzen voor de anorganische componenten en voor de metalen zijn vaste rapportagegrenzen die zijn vastgesteld uit de historie van de blancobepalingen.
De rapportagegrenzen voor de organische componenten worden vastgesteld aan de hand van de laagst gemeten standaard.
De rapportagegrens is afhankelijk van de hoeveelheid ingewogen monster en is dus eigenlijk voor ieder monster verschillend, de compromis rapportagegrenzen zijn in bijlage 8.3 weergegeven.
De RMS (root mean square) wordt berekend volgens NEN 7779 als basis voor de gecombineerde meetonzekerheid (standard uncertainty) uit de resultaten van verschillende ringonderzoeken (verschillende matrices) van meerdere rondes (n>8). De relatieve uitgebreide meetonzekerheid (expanded uncertainty) is gedefinieerd als twee maal de relatieve standard uncertainty. De relatieve standard uncertainty is weergegeven in bijlage 8.3. Hierin zijn de reproduceerbaarheid, de tussenmonster-spreiding en de methode juistheid verwerkt. Eventuele inhomogeniteit van het monster is hier niet in verwerkt, maar is bij ringonderzoekmonsters niet van toepassing.

Voor de rapportage aan OSPAR dient bij iedere meetwaarde de expanded uncertainty (95% betrouwbaarheidsinterval) berekend te worden. De expanded uncertainty is gedefinieerd als tweemaal de standaard deviatie. Voor OSPAR dient dus een absolute meetonzekerheid gerapporteerd te worden. De berekening van de absolute expanded uncertainty is gebaseerd op onderstaande formules uit de OSPAR guideline voor de bepaling van de meetonzekerheid. De relative standard uncertainty (uitgedrukt in %) wordt door IMARES als maat voor de v_c gehanteerd. In bijlage 8.3 zijn zowel de relative standard uncertainty (=v_c) als de constant error (=d_c) opgenomen. Beide dienen als input in de formules voor de berekening van de absolute expanded uncertainty.

Formules uit de OSPAR quideline:

$$s_C = \sqrt{d_C^2 + \left(\frac{v_c}{100}\right)^2 C^2}$$

waarin:
S_c = standard deviation (eenheid = eenheid van concentratie component)
d_c = "combined constant error" (eenheid = eenheid van concentratie component)
v_c = variatie coëfficiënt (eenheid= percentage)
C = concentratie van de component in het monster (meetwaarde)

$$U_C = 2s_C$$

waarin:
U_c = (absolute) expanded uncertainty (eenheid = eenheid van concentratie component)

Voor componenten waarvoor geen deelname plaatsvindt aan ringonderzoeken is, indien mogelijk, de meetonzekerheid vastgesteld op basis van juistheidsbepaling en monsterinhomogeniteit. Voor componenten waarvoor zowel geen ringonderzoeken als geen referentiematerialen voorhanden zijn, kan de meetonzekerheid niet worden vastgesteld. Voor componenten waarvoor het aantal deelgenomen rondes aan ringonderzoeken minder bedraagt dan 8, kan nog geen meetonzekerheid worden vastgesteld volgens NEN 7779.
De componenten die met Q aangegeven zijn voldoen aan de kwaliteitskenmerken volgens ISO 17025.

5. Aanbeveling

Aanbevolen wordt om in het kader van de Kaderrichtlijn Marien (KRM) die componenten aan het monitoringprogramma toe te voegen waarvoor een Milieukwaliteitsnorm (MKN) in biota is vastgesteld (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").

Referenties

Glorius, S.T., Kotterman, M.J.J. (2012). 'Active biologische Monitoring Zoete Rijkswateren: microverontreinigingen in driehoeksmosselen – 2011'. IMARES rapport C055/12, IJmuiden.

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.

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

Pieters H. en B.L. Verboom (1994). Biologische monitoring zoete rijkswateren: micro-verontreinigingen in driehoeksmosselen - 1993, RIVO rapport C004/94, IJmuiden.

RWS (2009). 'Tweekleppigen in IJsselmeer en Markermeer, 2006 – 2008'. RWS rapport, pp. 119.

Vaate, A. (2008). 'Het voorkomen van zoetwatermosselen van het geslacht *Dreissena,* de driehoeksmossel en de quaggamossel, in het Hollandsch Diep', Waterfauna rapport 2008/01, Lelystad.

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.

Verantwoording

Rapport C119/13
Projectnummer: 4302300701

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.

De lab coördinator heeft de analyse resultaten gecontroleerd en vrijgegeven:

Akkoord:	M. Hoek-van Nieuwenhuizen Lab coördinator
Handtekening:	
Datum:	24 juli 2013
Akkoord:	Dr. Ir. M.J.J. Kotterman Projectleider afdeling Vis
Handtekening:	
Datum:	24 juli 2013
Akkoord:	Drs. J.H.M. Schobben Hoofd Afdeling Vis
Handtekening:	
Datum:	24 juli 2013

Bijlage 1.1 Accumulatieduur en uithang- en ophaaldatum quaggamosselen

Datum verzamelen uitgangsmateriaal Zeughoek:		28 september 2012					
	IJsselmeer Zeughoek	Twenthekanaal Eefde Boven	Amsterdam-Rijn Kanaal	IJ Amsterdam	Ketelmeer	Wolderwijd	Eemmeer
inhangdatum	nvt	10 oktober 2012	11 oktober 2012	9 oktober 2012	4 oktober 2012	8 oktober 2012	8 oktober 2012
ophaaldatum	nvt	21 november 2012	21 november 2012	14 november 2012	14 november 2012	15 november 2012	15 november 2012
accumulatieduur (dagen)	0	42	41	36	41	38	38

Bijlage 1.2 Coördinaten uithanglocaties

Locatie		RDxy,Rijksdriehoekmeting (nulpunt Parijs)		Degrees, Decimal Minutes WGS	
	DONAR code	PLT:X	PLT:Y	NB	EL
Amsterdam Rijnkanaal	LOENN	12903400	47089200	N 52 13.530	E 05 00.430
Ketelmeer-west	KETMWT	17318500	51352900	N 52 36.540	E 05 39.340
Randmeren-oost, Wolderwijd, de Zegge	DEZGE	16689200	48265200	N 52 19.900	E 05 33.700
Amsterdam Rijnkanaal	LOENN	12903400	47089200	N 52 13.530	E 05 00.430
Randmeren-zuid, Eemmeer, Dode Hond	DODHD	15092600	47811400	N 52 17.460	E 05 19.650
Twenthekanaal Eefde boven	EEFDBVN	21310900	46385800	N 52 09.590	E 06 14.186

Bijlage 2. Biologische parameters quaggamosselen

Locatie	IJsselmeer Zeughoek	Twenthekanaal Eefde Boven	Amsterdam-Rijnkanaal	Noordzeekanaal	Ketelmeer	Randmeren Oost, Wolderwijd	Randmeren Zuid, Eemmeer
DONAR locatie	ZEUGHK	EEFDBVN	LOENN	AMSDM	KETMWT	DEZGE	DODHD
Requestnummer	RQ20121003/074	RQ20121003/075	RQ20121003/076	RQ20121003/077	RQ20121003/078	RQ20121003/079	RQ20121003/080
Monsternummer	2012/1043	2012/1045	2012/1047	2012/1049	2012/1051	2012/1053	2012/1055
Gewichten totaal							
brutogewicht (g)	271.9	272.3	nb	262.5	258.8	251.5	270.9
tarra (g)	30.3	20.3	nb	32.9	45.2	19.4	18.9
% tarra	11.14	7.46	nb	12.53	17.47	7.71	6.98
nettogewicht (g)	241.6	252.0	nb	229.6	213.6	232.1	252.0
aanhangend vocht (g)	12.9	21.4	nb	47.6	38.2	31.4	57.9
levende mosselen (g)	223.4	227.3	nb	178.1	171.5	193.7	191.7
dode mosselen (g)	0.8	0.1	nb	4.9	1.5	0.0	0.7
Quagga							
nettogewicht (g)	223.4	227.3	nb	178.1	171.5	193.7	191.7
levend vlees (g)	86.4	81.2	nb	68.8	61.7	82.1	69.2
levend schelpen (g)	137.0	146.1	nb	109.3	109.8	111.6	122.5
vocht (g)	0.0	0.0	nb	0.0	0.0	0.0	0.0
Aantallen							
totaal levend	337	336	nb	272	266	296	316
totaal dood	2	2	nb	12	5	0	3
% dood	0.59	0.60	nb	4.41	1.88	0.00	0.95
Gem. lengtes en gewichten totaal							
gem. lengte schelp (mm)	22.0	22.0	nb	21.9	21.8	22.1	22.1
gem. gewicht schelp+vlees (g)	0.66	0.68	nb	0.65	0.64	0.65	0.61
gem. schelpgewicht (g)	0.41	0.43	nb	0.40	0.41	0.38	0.39
gem. vleesgewicht (g)	0.26	0.24	nb	0.25	0.23	0.28	0.22

Bijlage 3. Gehalten biochemische parameters in quaggamosselen

Analyse nr.	Locatie	analyse-	Droge stof	AVD	As	Vet (BD)
		datum	%	%	%	g/kg
2012/1043	IJsselmeer Zeughoek	januari 2013	2.7	2.6	0.1	3
2012/1045	Twenthekanaal Eefde Boven	januari 2013	2.6	2.3	0.3	3
2012/1047	Amsterdam-Rijn Kanaal		nb	nb	nb	nb
2012/1049	IJ Amsterdam	januari 2013	3.0	2.6	0.4	3
2012/1051	Ketelmeer	januari 2013	3.8	3.4	0.4	3
2012/1053	Wolderwijd	januari 2013	6.8	6.4	0.4	3
2012/1055	Eemmeer	januari 2013	3.1	2.9	0.2	3
nb= niet bepaald, kwaliteitswaardecode 99						

Bijlage 4. Gehalten PCB's en vlakke PCB's in quaggamosselen

Analyse nr.	Locatie	analyse-datum	CB-28	CB-52	CB-101	CB-105	CB-118	CB138 +163	CB-153	CB-156	CB-180
			µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg
2012/1043	IJsselmeer Zeughoek	maart 2013	<0.03	<0.03	<0.04	<0.03	<0.04	<0.08	<0.1	<0.03	0.06
2012/1045	Twenthekanaal Eefde Boven	maart 2013	<0.03	0.1	0.3	<0.07	0.2	0.4	0.7	0.05	0.2
2012/1047	Amsterdam-Rijn Kanaal		nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb
2012/1049	IJ Amsterdam	maart 2013	0.3	0.5	0.7	<0.1	0.3	0.6	1.1	0.06	0.3
2012/1051	Ketelmeer	maart 2013	0.1	0.3	0.9	0.2	0.5	1.1	2.2	0.1	0.8
2012/1053	Wolderwijd	maart 2013	<0.04	0.09	0.1	<0.06	<0.1	0.2	0.4	<0.03	0.1
2012/1055	Eemmeer	maart 2013	<0.05	0.03	0.1	<0.03	<0.08	<0.2	0.3	<0.03	0.1

Analyse nr.	Locatie	analyse-datum	CB-126	CB-169	CB-77
			ng/kg	ng/kg	ng/kg
2012/1043	IJsselmeer Zeughoek	maart 2013	<1.3	<1.9	<2.2
2012/1045	Twenthekanaal Eefde Boven	maart 2013	6.9	<1.9	8.6
2012/1047	Amsterdam-Rijn Kanaal		nb	nb	nb
2012/1049	IJ Amsterdam	maart 2013	12	<1.9	28
2012/1051	Ketelmeer	maart 2013	34	<1.9	32
2012/1053	Wolderwijd	maart 2013	1.8	<1.9	5.8
2012/1055	Eemmeer	maart 2013	1.4	<1.9	3.3

nb= niet bepaald, kwaliteitswaardecode 99

indicatief, kwaliteitswaarde code 4

Bijlage 5. Gehalten metalen in quaggamosselen

Analyse nr.	Locatie	analyse-datum	Kwik	Lood	Cadmium
			mg/kg	mg/kg	mg/kg
2012/1043	IJsselmeer Zeughoek	maart 2013	0.0021	0.008	0.030
2012/1045	Twenthekanaal Eefde Boven	maart 2013	0.0016	0.084	0.035
2012/1047	Amsterdam-Rijn Kanaal		nb	nb	nb
2012/1049	IJ Amsterdam	maart 2013	0.0040	1.4	0.037
2012/1051	Ketelmeer	maart 2013	0.0044	0.29	0.043
2012/1053	Wolderwijd	maart 2013	0.0039	0.093	0.031
2012/1055	Eemmeer	maart 2013	0.0015	0.043	0.027
nb= niet bepaald, kwaliteitswaardecode 99					

Bijlage 6. Gehalten PAK's in quaggamosselen

	2012/1043	2012/1045	2012/1047	2012/1049	2012/1051	2012/1053	2012/1055
	IJsselmeer Zeughoek	Twenthekanaal Eefde Boven	Amsterdam-Rijn Kanaal	IJ - Amsterdam	Ketelmeer	Wolderwijd	Eemmeer
PAK's	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg
Acenafteen	0.4	0.5	nb	0.5	0.6	<0.03	0.4
Fluoreen	<1.5	<2.2	nb	<2.7	<6.2	<1.7	<2.2
Fenantreen	<1.7	<2.5	nb	1.8	4.4	6.6	1.4
Anthraceen	<0.08	0.2	nb	0.9	0.4	<0.08	<0.1
Fluoranteen	<1.6	2.9	nb	9.1	5.7	19	3.1
Pyreen	0.2	4.0	nb	14	5.7	6.1	2.6
Benzo(a)anthraceen	<0.05	1.6	nb	6.3	3.1	0.8	0.6
Chryseen	<0.1	2.4	nb	9.7	5.0	2.0	1.4
Benzo(b)fluoranteen	<0.1	3.2	nb	0.6	6.3	1.9	1.3
Benzo(k)fluoranteen	0.03	1.4	nb	4.3	3.1	0.7	0.6
Benzo(a)pyreen	<0.06	1.9	nb	6.7	4.1	0.6	0.6
Dibenz(a,h)anthraceen	<0.02	0.3	nb	0.5	0.8	0.1	0.1
Benzo(g,h,i)peryleen	<0.07	1.4	nb	3.2	2.9	0.5	0.4
Indeno(1,2,3-cd)pyre	<1.4	<2.0	nb	2.6	<5.6	<1.5	<2.0
Analysedatum	maart 2013	maart 2013	maart 2013	maart 2013	maart 2013	maart 2013	maart 2013

nb= niet bepaald, kwaliteitswaardecode 99

indicatief, kwaliteitswaarde code 4

Bijlage 7. Gehalten OCP's en PBDE's in quaggamosselen

	2012/1043	2012/1045	2012/1047	2012/1049	2012/1051	2012/1053	2012/1055
	IJsselmeer Zeughoek	Twenthekanaal Eefde Boven	Amsterdam-Rijn Kanaal	IJ Amsterdam	Ketelmeer	Wolderwijd	Eemmeer
	µg/kg	µg/kg		µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg
BDE 47	<0.05	<0.05	nb	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05
BDE 99	<0.05	<0.05	nb	<0.05	0.1	<0.06	<0.05
BDE 100	<0.01	0.03	nb	0.02	0.05	<0.01	0.02
HCB	<0.02	0.02	nb	0.06	0.1	0.08	<0.02
HCBD	<0.005	<0.005	nb	<0.03	0.05	0.04	<0.005
Analysedatum	maart 2013	maart 2013		maart 2013	maart 2013	maart 2013	maart 2013
nb= niet bepaald, kwaliteitswaardecode 99							

Bijlage 8.1 Resultaten referentiematerialen

Component	Referentiemateriaal	IMARES-waarde in 2012	n in 2012	IMARES-waarde QC-kaart	n totaal	ng/dg	gecertificeerde waarde	eenheid	kwalificatie
PCB28	kabeljauwlever IRM (nr. 406)	nieuwe kaart	3	45 ± 6	8	ng	n.v.t.	µg/kg	geen
PCB52	kabeljauwlever IRM (nr. 406)	nieuwe kaart	4	155 ± 20	9	ng	n.v.t.	µg/kg	geen
PCB101	kabeljauwlever IRM (nr. 406)	nieuwe kaart	4	400 ± 60	9	ng	n.v.t.	µg/kg	geen
PCB118	kabeljauwlever IRM (nr. 406)	nieuwe kaart	4	475 ± 70	9	ng	n.v.t.	µg/kg	geen
PCB153	kabeljauwlever IRM (nr. 406)	nieuwe kaart	5	1150 ± 140	10	ng	n.v.t.	µg/kg	geen
PCB105	kabeljauwlever IRM (nr. 406)	nieuwe kaart	4	138 ± 15	9	ng	n.v.t.	µg/kg	geen
PCB138+163	kabeljauwlever IRM (nr. 406)	nieuwe kaart	5	830 ± 120	10	ng	n.v.t.	µg/kg	geen
PCB156	kabeljauwlever IRM (nr. 406)	nieuwe kaart	4	60 ± 10	9	ng	n.v.t.	µg/kg	geen
PCB180	kabeljauwlever IRM (nr. 406)	nieuwe kaart	4	315 ± 34	9	ng	n.v.t.	µg/kg	geen
HCB	kabeljauwlever IRM (nr. 406)	nieuwe kaart	5	53 ± 8	9	ng	n.v.t.	µg/kg	geen
Kwik	schol IRM 2004/2069	0.0530 ± 0.0026	7	0.0512 ± 0.0076	40	ng	n.v.t.	mg/kg	goed
Vocht	haring/makreel IRM 2005/0775	70.11 ± 0.45	31	70.00 ± 0.52	161	ng	n.v.t.	%	goed
Vet (B&D)	haring/makreel IRM 2005/0775	115.14 ± 1.95	16	115.50 ± 2.80	107	ng	n.v.t.	%	goed
As (gloeirest)	mosselen IRM 2002/0757	1.58 ± 0.03	6	1.60 ± 0.08	61	ng	n.v.t.	%	goed
TBT als kation	CRM-CE477 (Mossel)	2236 ± 508	4	2155 ± 421	22	dg	2200 ± 190	µg/kg	goed
DBT als kation	CRM-CE477 (Mossel)	1459 ± 348	4	1462 ± 318	22	dg	1540 ± 120	µg/kg	goed
MBT als kation	CRM-CE477 (Mossel)	1552 ± 195	4	1515 ± 496	22	dg	1500 ± 280	µg/kg	goed
benzo(b)fluoranteen	IRM mosselen 19775	2.77 ± 0.30	2	3.00 ± 0.46	69	ng	n.v.t.	µg/kg	goed
fluoreen	IRM mosselen 19775	2.80 ± 0.64	2	2.70 ± 0.52	33	ng	n.v.t.	µg/kg	goed
fluorantheen	IRM mosselen 19775	19.08 ± 1.16	2	19.70 ± 2.52	69	ng	n.v.t.	µg/kg	goed
pyreen	IRM mosselen 19775	11.83 ± 0.27	2	11.90 ± 1.46	68	ng	n.v.t.	µg/kg	goed
chryseen	IRM mosselen 19775	2.89 ± 0.62	2	3.20 ± 0.66	68	ng	n.v.t.	µg/kg	goed
PBDE47	IRM aal 36715	10.21 ± 1.96	3	10.3 ± 4.0	26	ng	n.v.t.	µg/kg	goed
PBDE99	IRM aal 36715	0.67 ± 0.08	3	0.70 ± 0.14	26	ng	n.v.t.	µg/kg	goed

Component	Referentiemateriaal	TNO-waarde	n in 2012	IMARES-waarde QC-kaart	n totaal	ng/dg	gecertificeerde waarde	eenheid	kwalificatie
Cadmium	IRM LAC schol geen nr.	0.019	1	0.020 ± 0.009	147	dg	0.020 ± 0.005	mg/kg	goed
Lood	IRM LAC schol geen nr.	1.30	1	1.56 ± 0.30	107	dg	1.55 ± 0.05	mg/kg	goed

Bijlage 8.2 Resultaten Ringonderzoek Quasimeme in biota

labcode: Q127A IMARES

Exercise	Round	Period	Matrix	Determinand	Mean	Units	Z-score	Qualification
961	68	jan-mei 2012	QOR110BT	PCB28	0.410	µg/kg	0.6	Satisfactory
961	68	jan-mei 2012	QOR110BT	PCB52	1.470	µg/kg	2.4	Questionable
961	68	jan-mei 2012	QOR110BT	PCB101	3.210	µg/kg	0.2	Satisfactory
961	68	jan-mei 2012	QOR110BT	PCB105	0.670	µg/kg	2.8	Questionable
961	68	jan-mei 2012	QOR110BT	PCB118	2.490	µg/kg	1.0	Satisfactory
961	68	jan-mei 2012	QOR110BT	PCB138+163	4.490	µg/kg	0.0	Satisfactory
961	68	jan-mei 2012	QOR110BT	PCB153	8.300	µg/kg	0.4	Satisfactory
961	68	jan-mei 2012	QOR110BT	PCB156	0.220	µg/kg	0.6	Satisfactory
961	68	jan-mei 2012	QOR110BT	PCB180	0.570	µg/kg	1.2	Satisfactory
961	68	jan-mei 2012	QOR110BT	HCB	0.070	µg/kg	-0.2	Satisfactory
961	68	jan-mei 2012	QOR110BT	HCBD	<0.020	µg/kg		Blanc
960	68	jan-mei 2012	QTM093BT	Kwik	160.000	µg/kg	1.7	Satisfactory
960	68	jan-mei 2012	QTM093BT	As (gloeirest)	1.000	%	0.1	Satisfactory
960	68	jan-mei 2012	QTM093BT	Droge stof	19.40	%	0.0	Satisfactory
960	68	jan-mei 2012	QTM093BT	Vet (totaal, B&D)	1.600	%	0.4	Satisfactory
963	68	jan-mei 2012	QPH065BT	benzo(g,h,i) peryleen	2.200	µg/kg	-0.5	Satisfactory
963	68	jan-mei 2012	QPH065BT	acenafteen	2.400	µg/kg	8.3	Unsatisfactory
963	68	jan-mei 2012	QPH065BT	antraceen	0.500	µg/kg	-1.3	Satisfactory
963	68	jan-mei 2012	QPH065BT	benzo(a)antraceen	4.000	µg/kg	-1.7	Satisfactory
963	68	jan-mei 2012	QPH065BT	benzo(a)pyreen	1.400	µg/kg	-0.3	Satisfactory
963	68	jan-mei 2012	QPH065BT	benzo(b)fluoranteen	4.900	µg/kg	-0.1	Satisfactory
963	68	jan-mei 2012	QPH065BT	benzo(k)fluoranteen	1.700	µg/kg	-0.9	Satisfactory
963	68	jan-mei 2012	QPH065BT	dibenzo(a,h)antraceen	1.000	µg/kg	5.6	Unsatisfactory
963	68	jan-mei 2012	QPH065BT	fluoreen	1.500	µg/kg	-0.3	Satisfactory
963	68	jan-mei 2012	QPH065BT	fluorantheen	10.00	µg/kg	-2.1	Questionable
963	68	jan-mei 2012	QPH065BT	indeno(1,2,3-cd)pyreen	1.800	µg/kg	0.9	Satisfactory
963	68	jan-mei 2012	QPH065BT	fenanthreen	9.200	µg/kg	0.9	Satisfactory
963	68	jan-mei 2012	QPH065BT	pyreen	12.00	µg/kg	0.6	Satisfactory
963	68	jan-mei 2012	QPH065BT	chryseen	4.000	µg/kg	-1.6	Satisfactory
964	68	jan-mei 2012	QSP040BT	TBT	47.00	µgSn/kg	13.3	Unsatisfactory
964	68	jan-mei 2012	QSP040BT	DBT	3.300	µgSn/kg	1.9	Satisfactory
964	68	jan-mei 2012	QSP040BT	MBT	<1.200	µgSn/kg		Consistent
964	68	jan-mei 2012	QSP040BT	TPhT	<0.600	µgSn/kg		Blanc
964	68	jan-mei 2012	QSP040BT	DPht	<0.900	µgSn/kg		Blanc
964	68	jan-mei 2012	QSP040BT	MPhT	<1.100	µgSn/kg		Blanc
965	68	jan-mei 2012	QBC032BT	PBDE47	23.000	µg/kg		Blanc
965	68	jan-mei 2012	QBC032BT	PBDE99	<0.010	µg/kg		Blanc
965	68	jan-mei 2012	QBC032BT	PBDE100	10.00	µg/kg	3.5	Unsatisfactory

Bijlage 8.2 Resultaten Ringonderzoek Quasimeme in biota (vervolg)

labcode: Q127A IMARES

Exercise	Round	Period	Matrix	Determinand	Mean	Units	Z-score	Qualification
961	68	jan-mei 2012	QOR111BT	PCB28	4.290	µg/kg	0.8	Satisfactory
961	68	jan-mei 2012	QOR111BT	PCB52	25.00	µg/kg	2.0	Satisfactory
961	68	jan-mei 2012	QOR111BT	PCB101	52.00	µg/kg	-0.3	Satisfactory
961	68	jan-mei 2012	QOR111BT	PCB105	6.280	µg/kg	2.7	Questionable
961	68	jan-mei 2012	QOR111BT	PCB118	30.00	µg/kg	0.4	Satisfactory
961	68	jan-mei 2012	QOR111BT	PCB138+163	56.00	µg/kg	-0.3	Satisfactory
961	68	jan-mei 2012	QOR111BT	PCB156	3.260	µg/kg	0.5	Satisfactory
961	68	jan-mei 2012	QOR111BT	PCB180	21.00	µg/kg	0.5	Satisfactory
961	68	jan-mei 2012	QOR111BT	HCB	5.900	µg/kg	2.8	Questionable
961	68	jan-mei 2012	QOR111BT	HCBD	1.700	µg/kg		Blanc
960	68	jan-mei 2012	QTM094BT	Kwik	120.000	µg/kg	2.3	Questionable
960	68	jan-mei 2012	QTM094BT	As (gloeirest)	1.100	%	-1.0	Satisfactory
960	68	jan-mei 2012	QTM094BT	Droge stof	40.40	%	0.0	Satisfactory
960	68	jan-mei 2012	QTM094BT	Vet (totaal, B&D)	21.40	%	0.8	Satisfactory
963	68	jan-mei 2012	QPH066BT	benzo(g,h,i) peryleen	2.700	µg/kg	1.9	Satisfactory
963	68	jan-mei 2012	QPH066BT	acenafteen	6.300	µg/kg	-1.9	Satisfactory
963	68	jan-mei 2012	QPH066BT	antraceen	0.700	µg/kg	-0.2	Satisfactory
963	68	jan-mei 2012	QPH066BT	benzo(a)antraceen	1.100	µg/kg	-0.2	Satisfactory
963	68	jan-mei 2012	QPH066BT	benzo(a)pyreen	1.100	µg/kg	0.5	Satisfactory
963	68	jan-mei 2012	QPH066BT	benzo(b)fluoranteen	1.000	µg/kg	0.0	Satisfactory
963	68	jan-mei 2012	QPH066BT	benzo(k)fluoranteen	0.300	µg/kg	-0.6	Satisfactory
963	68	jan-mei 2012	QPH066BT	dibenzo(a,h)antraceen	1.800	µg/kg	-0.2	Satisfactory
963	68	jan-mei 2012	QPH066BT	fluoreen	1.800	µg/kg	-1.0	Satisfactory
963	68	jan-mei 2012	QPH066BT	fluorantheen	1.900	µg/kg	-2.3	Questionable
963	68	jan-mei 2012	QPH066BT	indeno(1,2,3-cd)pyreen	3.500	µg/kg	-0.3	Satisfactory
963	68	jan-mei 2012	QPH066BT	fenanthreen	3.000	µg/kg	-0.3	Satisfactory
963	68	jan-mei 2012	QPH066BT	pyreen	2.90	µg/kg	0.5	Satisfactory
963	68	jan-mei 2012	QPH066BT	chryseen	1.700	µg/kg	0.8	Satisfactory
964	68	jan-mei 2012	QSP041BT	TBT	9.500	µgSn/kg	0.2	Satisfactory
964	68	jan-mei 2012	QSP041BT	DBT	11.00	µgSn/kg	0.4	Satisfactory
964	68	jan-mei 2012	QSP041BT	MBT	4.100	µgSn/kg	-2.5	Questionable
964	68	jan-mei 2012	QSP041BT	TPhT	<0.600	µgSn/kg		Blanc
964	68	jan-mei 2012	QSP041BT	DPht	<1.000	µgSn/kg		Blanc
964	68	jan-mei 2012	QSP041BT	MPhT	<1.100	µgSn/kg		Blanc
965	68	jan-mei 2012	QBC033BT	PBDE47	1.600	µg/kg	0.7	Satisfactory
965	68	jan-mei 2012	QBC033BT	PBDE99	0.090	µg/kg	0.6	Satisfactory
965	68	jan-mei 2012	QBC033BT	PBDE100	0.500	µg/kg	2.5	Questionable

Bijlage 8.3 Rapportagegrenzen en meetonzekerheid

Component	rapportage-grens	detectie-limiet	unit	ng/dg	v_c rel. standard uncertainty (%)	n	d_c (µg/kg)	Accre-ditatie
PCB28	0.04		µg/kg	ng	19.9	42	0	Q
PCB52	0.04		µg/kg	ng	17.5	50	0	Q
PCB101	0.04		µg/kg	ng	15.9	50	0	Q
PCB105	0.04		µg/kg	ng	24.5	50	0	geen Q
PCB110	0.03		µg/kg	ng	niet vastgesteld			Q
PCB118	0.04		µg/kg	ng	16.9	50	0	Q
PCB138+163	0.04		µg/kg	ng	15.2	50	0	Q
PCB153	0.04		µg/kg	ng	10.8	50	0	Q
PCB156	0.03		µg/kg	ng	18.7	35	0	Q
PCB180	0.04		µg/kg	ng	17.7	50	0	Q
PCB126	1.3		µg/kg	ng	niet vastgesteld			geen Q
PCB169	1.9		µg/kg	ng	niet vastgesteld			geen Q
PCB77	2.2		µg/kg	ng	niet vastgesteld			geen Q
HCB	0.02		µg/kg	ng	24.7	45	0	Q
HCBD	0.006		µg/kg	ng	niet vastgesteld			geen Q
Kwik	0.0054	0.0027	mg/kg	ng	4.8	6	0	Q
Vocht	1	0.5	%	ng	3.73	45	0	Q
Vet (B&D)	10	5	g/kg	ng	19.3	49	0	Q
As (gloeirest)	1	0.5	%	ng	9.62	24	0	Q
benzo(b)fluoranteen	0.01	0.006	µg/kg	ng	13.6	28	0	Q
benzo(k)fluoranteen	0.005	0.002	µg/kg	ng	27.2	24	0	Q
fluorantheen	0.01	0.005	µg/kg	ng	8.56	29	0	Q
benzo(a)pyreen	0.003	0.002	µg/kg	ng	19.1	25	0	Q
benzo(g,h,i)peryleen	0.01	0.005	µg/kg	ng	23.5	28	0	Q
indeno(1,2,3-c,d)pyreen	0.02	0.009	µg/kg	ng	36.6	25	0	Q
fenantreen	0.007	0.003	µg/kg	ng	15.0	25	0	Q
antraceen	0.02	0.009	µg/kg	ng	39.0	19	0	Q
benzo(a)antraceen	0.003	0.001	µg/kg	ng	21.2	28	0	Q
chryseen	0.002	0.001	µg/kg	ng	21.1	25	0	Q
pyreen	0.009	0.004	µg/kg	ng	10.0	29	0	Q
dibenzo(a,h)antraceen	0.02	0.01	µg/kg	ng	nog niet vastgesteld, n<8	7		geen Q
acenafteen	0.03	0.01	µg/kg	ng	25.3	15	0	Q
fluoreen	0.02	0.008	µg/kg	ng	24.8	22	0	Q
PBDE47	0.06		µg/kg	ng	12.5	14	0	geen Q
PBDE99	0.06		µg/kg	ng	nog niet vastgesteld, n<8	7		geen Q
PBDE100	0.01		µg/kg	ng	16.8	11	0	geen Q

Component	rapportage-grens TNO	detectie-limiet	unit	ng/dg	meetonzekerheid (%) TNO Zeist	d_c (µg/kg)	Accre-ditatie
Cadmium	0.010	0.0033	mg/kg	ng	14 % op niveau van 0.02 mg/kg	0	Q
Lood	0.02	0.007	mg/kg	ng	19 % op niveau van 1 mg/kg	0	Q

op basis van juistheidsbepaling en monsterinhomogeniteit

verwaarloosbaar klein

n = aantal ringonderzoeken aan de hand waarvan een Z-score bepaald kon worden

d_c is de combined constant error in de eenheid van de concentratie van de component

De meetonzekerheid opgegeven door TNO is opgebouwd uit de variatie in de lab-reproduceerbaarheid en uit de scores in ringonderzoeken