

# Paling analyses Ecofide

M. Hoek-van Nieuwenhuizen  
Rapport C196/13



## IMARES Wageningen UR

(IMARES - Institute for Marine Resources & Ecosystem Studies)

Opdrachtgever:

Dhr. Jaap Postma  
Ecofide  
Singel 105  
1381 AT Weesp

Publicatiedatum:

5 december 2013

**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](mailto:imares@wur.nl)  
[www.imares.wur.nl](http://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](mailto:imares@wur.nl)  
[www.imares.wur.nl](http://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](mailto:imares@wur.nl)  
[www.imares.wur.nl](http://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](mailto:imares@wur.nl)  
[www.imares.wur.nl](http://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-V13.2

## Inhoudsopgave

Inhoudsopgave.....	3
1. Inleiding.....	4
2. Materialen en methoden .....	4
2.1 Bemonstering .....	4
2.2 Analysemethoden.....	4
2.2.1 PCB's en OCP's.....	4
2.2.2 Organotinverbindingen .....	5
2.2.3 Vet .....	5
2.2.4 Droge stof .....	5
2.2.5 Koper, cadmium, lood, zink, chroom, arseen, nikkel en kwik uitgevoerd door TNO Triskelion.....	5
3. Resultaten .....	6
4. Kwaliteitsborging .....	7
Verantwoording .....	8
Bijlage 1. Biologische karakterisering mengmonster paling.....	9
Bijlage 2. Gehalten PCB en vet in mengmonster paling .....	10
Bijlage 3. Gehalten OCP in mengmonster paling .....	11
Bijlage 4. Gehalten metalen en droge stof in mengmonster paling.....	12
Bijlage 5. Gehalten organotinverbindingen in mengmonster paling .....	13

## 1. Inleiding

Op 4 oktober 2013 heeft Ecofide IMARES gevraagd analyses uit te voeren in een monster paling. De opdracht bestaat uit het karakteriseren, fileren en homogeniseren tot 1 mengmonster van de door Ecofide aangeleverde set palingen, het uitvoeren van chemische analyses in het mengmonster en het rapporteren van de resultaten. Dit rapport omvat een korte omschrijving van de toegepaste methoden, een kwaliteitsparagraaf en een presentatie van de resultaten in Exceltabellen. Interpretatie van de resultaten en/of toetsing aan normen behoort niet tot de opdracht en zal derhalve niet in dit rapport worden behandeld.

## 2. Materialen en methoden

### 2.1 Bemonstering

Op 14 oktober 2013 heeft Ecofide een set van 9 palingen afgeleverd bij IMARES IJmuiden. De exacte locatiekeuze en wijze van monsternamen zijn onder verantwoordelijkheid van Ecofide uitgevoerd. Het geslacht, de lengten en gewichten van de palingen zijn bepaald, deze zijn weergegeven in bijlage 1. Aangezien de spreiding tussen de lengten van de individuele alen vrij gering was, is in overleg met Ecofide besloten een mengmonster te maken van alle 9 geleverde alen.

Van de filets, afkomstig van dezelfde zijde van de vis, zijn gelijke subgewichten, 5 à 10 gram, samengevoegd tot een mengmonster met een minimum van 125 gram. Hiervan is een homogenaat gemaakt met behulp van een Waring blender, waarbij de filets worden fijn gemalen en gehomogeniseerd. Deze verwerking is identiek aan de monsternamen voor de monitoring van paling die sinds 1992 wordt uitgevoerd voor het Ministerie van EZ.

### 2.2 Analysemethoden

De volgende componenten in het mengmonster worden gerapporteerd:

- Het totaal vetgehalte
- Het droge stofgehalte
- De organochloorverbindingen (OCP's): HCB, HCBd,  $\alpha,\beta,\gamma$ -HCH, p,p-DDT, p,p-DDD en pp-DDE, dieldrin, transheptachloorepoxide ( $\beta$ -HEPO), cisheptachloorepoxide ( $\alpha$ -HEPO), pentachloorbenzeen (QCB)
- De polychloorbifenylen (PCB's): PCB 28, 52, 101, 138+163, 153, 180 en 118
- De organotinverbindingen: MBT, DBT, TBT, MPhT, DPhT en TphT
- De metalen: Cu, Zn, Pb, Cd, Cr, Ni, As en Hg uitbesteed aan TNO Triskelion, Utrechtseweg 48 3704 HE Zeist

De te bepalen stofgroepen zijn volgens de volgende methoden geanalyseerd:

#### 2.2.1 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 8). De analyses van  $\alpha$ -HCH, linaan ( $\gamma$ -HCH), p,p-DDE,  $\alpha$ -HEPO,  $\beta$ -HEPO, QCB en de gevraagde PCB's vallen onder flexibele scope (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.

### 2.2.2 Organotinverbindingen

Zes organotinverbindingen worden gerapporteerd (MBT, DBT, TBT, MPT, DPT en TPT). 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 natriumhydroxide. 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).

Betreffende bepaling van organotinverbindingen is geaccrediteerd door de Raad voor Accreditatie (testlaboratoriumnummer L097, verrichting nummer 7). De componenten TBT en DBT vallen onder flexibele scope (Qflex).

### 2.2.3 Vet

De bepaling van vrij extraheerbaar vet wordt uitgevoerd als onderdeel van de PCB analyse. Na de Soxhlet extractie wordt een deel van het extract drooggedampt en het residu gewogen.

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 scope (Q).

### 2.2.4 Droge stof

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.

De methode is geaccrediteerd door de Raad voor Accreditatie (testlaboratoriumnummer L097, verrichting nummer 2). Droge stof valt onder vaste scope (Q).

### 2.2.5 Koper, cadmium, lood, zink, chroom, arseen, nikkel en kwik uitgevoerd door TNO Triskelion

Het monster is in duplo ontsloten met salpeterzuur in een verwarmingsblok onder reflux, volgens TNO Triskelion voorschrift TRIS/LSP/108. In het verkregen destraat zijn de metalen arseen, cadmium, chroom, koper, lood, nikkel, zink en kwik bepaald m.b.v. ICP-MS, volgens voorschrift TRIS/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 L546, verrichting nummer 30).

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

PCB's, OCP's	ISW 2.10.3.001 "Vis en visserijproducten. Bepaling van PCB's en andere gehalogeneerde microverontreinigingen in vis"
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)"
Organotin	ISW 2.10.3.024 Biota en milieumatrices: Bepaling van Organotin met behulp van GC-MS

### 3. Resultaten

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

De biologische karakterisering van het mengmonster is weergegeven in bijlage 1.

Alle 9 geleverde alen bleken vrouwtjes te zijn, geen van de alen bleken schieralen te zijn.

De alen in het mengmonster hadden een gemiddelde lengte van 60.8 cm en een gemiddeld gewicht van 483 gram.

De chemische analyses zijn uitgevoerd in oktober/november 2013.

De resultaten van de chemische analyses zijn vermeld in de bijlagen 2, 3, 4 en 5.

T.a.v. de resultaten van IMARES in het mengmonster paling kan opgemerkt worden dat ze voldoen aan de kwaliteitseisen, zoals genoemd in paragraaf 2.2 en hoofdstuk 4 kwaliteitsborging. Er zijn geen afwijkingen van de kwaliteitscriteria geconstateerd, zoals gesteld in de geaccrediteerde werkvoorschriften. Behalve voor de component pp\_DDT (waarbij ontleding van de stof heeft plaatsgevonden in de liner) en voor de component  $\alpha$ -HEPO (aangezien niet tegen een gecertificeerde standaard is gemeten). Beide componenten zijn daarom als indicatieve waarden gerapporteerd en de component  $\alpha$ -HEPO mag derhalve niet met het kwaliteitskenmerk Q worden gerapporteerd.

T.a.v. de resultaten van de metaalanalyses door TNO Triskelion hanteert IMARES normaal gesproken een maximale rsd tussen de duplowaarden van 15%. Aan deze voorwaarde wordt door TNO Triskelion niet voldaan voor de analyses voor chroom en voor kwik. De spreiding op de resultaten van het gehalte aan chroom ligt op 18.4 %. Zeer waarschijnlijk ligt dit aan het feit dat het gehalte voor Cr net boven de bepaalbaarheidsgrens (LOQ is 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) ligt. Deze aanname wordt door IMARES acceptabel gevonden. De spreiding op de resultaten van het gehalte aan kwik ligt net boven 15 % (nl. 15.8 %). TNO Triskelion rapporteert de gehalten voor alle metaalanalyses echter met het kwaliteitskenmerk Q, dit betekent dat aan hun eigen kwaliteitseisen t.a.v. accreditatie wordt voldaan. Aangezien t.a.v. de resultaten voor Cr en Hg niet aan de gestelde eisen van IMARES wordt voldaan, rapporteert IMARES deze resultaten zonder het kwaliteitskenmerk Q in dit rapport.

#### **4. Kwaliteitsborging**

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 genoemd in het toegepaste Interne Standaard Werkvoorschrift (ISW) voor de betreffende geaccrediteerde verrichting.

## Verantwoording

Rapport C196/13

Projectnummer: 4302000005

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: 05-12-2013

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

Handtekening:



Datum: 05-12-2013

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

Handtekening:



Datum: 05-12-2013



## Bijlage 1. Biologische karakterisering mengmonster paling

Lengten, gewichten, geslacht individuele palingen									
paling-nummer	Lengte (cm)	Gewicht (g)	Geslacht M/V						
1	50.0	231	V						
2	68.7	622	V						
3	72.7	787	V						
4	51.3	252	V						
5	65.8	548	V						
6	65.4	613	V						
7	71.6	818	V						
8	48.0	219	V						
9	54.0	256	V						
Gemiddelde lengte en gewicht mengmonster van set 9 alen									
LIMS-nummer	Vangstgebied	Bemonster datum	Aantal	Lengte (cm)			Gewicht (g)		
				max.	min.	gem.	max.	min.	gem.
2013/2645	Het Slijk	oktober 2013	9	72.7	48.0	60.8	818	219	483

## Bijlage 2. Gehalten PCB en vet in mengmonster paling

Gehalten op productbasis (nat gewicht)								
LIMS-nummer	CB-28	CB-52	CB-101	CB-138+163	CB-153	CB-180	CB-118	Vet (BD)
palingfilets	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	%
kwaliteitskenmerk	Q	Q	Q	Q	Q	Q	Q	Q
2013/2646	13	50	42	89	160	45	58	16.2

### Bijlage 3. Gehalten OCP in mengmonster paling

Gehalten op productbasis (nat gewicht)												
LIMS-nummer	HCB	HCBD	QCB	a-HCH	b-HCH	γ-HCH	pp_DDT*	pp_DDD	pp_DDE	Dieldrin	a-HEPO**	b-HEPO
palingfilets	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg
kwaliteitskenmerk			Q	Q		Q			Q			Q
2013/2646	9.9	1.3	2.5	2.5	4.1	1.1	<0.3	41	100	9.0	<0.3	0.4
* het gemeten gehalte voor pp_DDT is indicatief, vanwege ontleding van DDT in de liner												
** het gemeten gehalte voor α-HEPO is indicatief, aangezien er niet tegen een gecertificeerde standaard is gemeten de component α-HEPO wordt derhalve niet met het kwaliteitskenmerk Q gerapporteerd.												

#### Bijlage 4. Gehalten metalen en droge stof in mengmonster paling

Gehalten op productbasis (nat gewicht)									
LIMS-nummer	Kwik	Cadmium	Lood	Koper	Zink	Chroom	Arseen	Nikkel	Droge stof
palingfilets	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	%
kwaliteitskenmerk		Q	Q	Q	Q		Q	Q	Q
2013/2646	0.199	0.012	0.029	0.297	25	0.014	0.028	0.021	32.8
rsd tussen duplowaarden	15.8 %	7.1 %	8.9 %	0.5 %	5.2 %	18.4 %	6.8 %	6.1 %	n.v.t.
De spreiding op de resultaten van het gehalte aan chroom ligt op 18.4 %. Zeer waarschijnlijk ligt dit aan het feit dat het gehalte voor Cr net boven de bepaalbaarheidsgrens (LOQ is 10 µg/kg) ligt.									
De spreiding op de resultaten van het gehalte aan kwik ligt net boven 15 %.									
Derhalve worden de gehalten voor kwik en voor chroom door IMARES zonder het kwaliteitskenmerk Q gerapporteerd.									

## Bijlage 5. Gehalten organotinverbindingen in mengmonster paling

Gehalten op productbasis (nat gewicht)						
LIMS-nummer	MBT	DBT	TBT	MPhT	DPhT	TPhT
palingfilets	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg
kwaliteitskenmerk		Q	Q			
2013/2646	<0.5	<0.4	0.9	<0.4	<0.4	<0.3

