

Actieve biologische Monitoring Zoete Rijkswateren: microverontreinigingen in zoetwatermosselen – 2013

M. Hoek-van Nieuwenhuizen

Rapport C058/14

(Vertrouwelijk, na 6 maanden openbaar)

IMARES Wageningen UR

(IMARES - Institute for Marine Resources & Ecosystem Studies)

Opdrachtgever:

M. van der Weijden
Rijkswaterstaat CIV
Postbus 17
8200 AA Lelystad

Publicatiedatum:

04 april 2014

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-V13.3

Inhoudsopgave

Inhoudsopgave.....	3
Samenvatting.....	5
1. Inleiding.....	6
2. Kennisvraag.....	6
3. Methoden.....	7
3.1 Bemonstering zoetwatermosselen.....	7
3.2 Uitvoering ABM onderzoek.....	9
3.3 Analysemethoden.....	10
3.3.1 Algemeen.....	11
3.3.2 Droge stof/as.....	12
3.3.3 Vet.....	12
3.3.4 Kwik.....	12
3.3.5 Cadmium en lood uitgevoerd door TNO Triskelion.....	13
3.3.6 PCB's; indicator PCB's (ortho's) en mono-ortho PCB's, en OCP's.....	13
3.3.7 Non-ortho PCB's.....	13
3.3.8 PBDE's.....	13
3.3.9 PAK's.....	14
3.3.10 Organotinverbindingen.....	14
3.4 Kwaliteitsborging.....	14
4. Resultaten.....	16
5. Aanbeveling.....	18
Referenties.....	19
Verantwoording.....	20
Bijlage 1.1 Accumulatie­duur en uithang- en ophaal­datum quaggamosselen.....	21
Bijlage 1.2 Coördinaten uithanglocaties.....	21
Bijlage 2. Biologische parameters quaggamosselen.....	22
Bijlage 3. Gehalten biochemische parameters in quaggamosselen.....	23
Bijlage 4. Gehalten PCB's en vlakke PCB's in quaggamosselen.....	24
Bijlage 5. Gehalten metalen in quaggamosselen.....	25
Bijlage 6. Gehalten PAK's in quaggamosselen.....	26

Bijlage 7. Gehalten OCP's en PBDE's in quaggamosselen.....	27
Bijlage 8. Gehalten organotin in quaggamosselen	28
Bijlage 9.1 Resultaten referentiematerialen.....	29
Bijlage 9.2 Resultaten Ringonderzoek Quasimeme in biota (vervolg)	31
Bijlage 9.3 Rapportagegrenzen en meetonzekerheid.....	32

Samenvatting

In het kader van de Monitoring chemische stoffen in Zoetwatermosselen is in 2013 wederom een actieve biologische monitoring (ABM) uitgevoerd in een aantal zoete Rijkswateren. Het betreft de uitvoering van het deelproject "Actieve monitoring chemische stoffen zoetwatermosselen 2013" dat in opdracht van Rijkswaterstaat van het Ministerie van Infrastructuur en Milieu wordt uitgevoerd door IMARES te IJmuiden.

Voorheen werden driehoeksmosselen (*Dreissena polymorpha*) gebruikt voor het monitorprogramma. 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 2013 zijn op de referentielocatie IJsselmeer-Zeughoek geen Driehoeksmosselen meer aangetroffen, zodat het onderzoek dit jaar, evenals in 2012, alleen met Quaggamosselen heeft plaatsgevonden. De mosselen zijn, na verwerking tot uithangmonsters, bewaard in het laboratorium tot het uithangen op de onderzoeklocaties voor een periode van 6 weken. Na afloop van de blootstellingsperiode is het gehalte aan microverontreinigingen in het mosselweefsel bepaald.

In dit rapport worden de analyseresultaten van het monitoringprogramma 2013 gerapporteerd.

De volgende vijf locaties zijn in 2013 bemonsterd:

- Haringvliet – Haringvlietsluis
- Hollands Diep – Bovensluis
- Volkerak – Steenbergen
- Bijlandsch kanaal (Rijn) – ponton Lobith
- Nieuwe Waterweg - Maassluis

De uitvoering van het project is dit jaar succesvol; er zijn geen monsters verloren gegaan en op elke locatie is voldoende mosselvlees verzameld voor analyse. De analyses geven aan dat de mosselen tijdens de uithangperiode levend en actief zijn geweest.

1. Inleiding

Rijkswaterstaat 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 2013", van 29 augustus 2013 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 rostriformis bugensis* (Quaggamosse). Dit jaar zijn geen volwassen driehoeksmosselen meer aangetroffen. Dit rapport bevat de analyseresultaten van Quaggamosselen uit het onderzoek in 2013.

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

Bij IMARES IJmuiden werden de organisch chemische analyses en de analyses van kwik, vocht en as uitgevoerd (afd. Vis). De overige analyses van sporelementen 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:

- Ophalen van uitgangsmateriaal op de referentielocatie
- Uithangen en ophalen van uitgangsmateriaal op diverse onderzoeklocaties
- Karakteriseren zoetwatermosselen en verzamelen schelpdiervlees
- Het uitvoeren van chemische analyses
- Het rapporteren van de verkregen resultaten
- Het genereren van DONAR-files

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

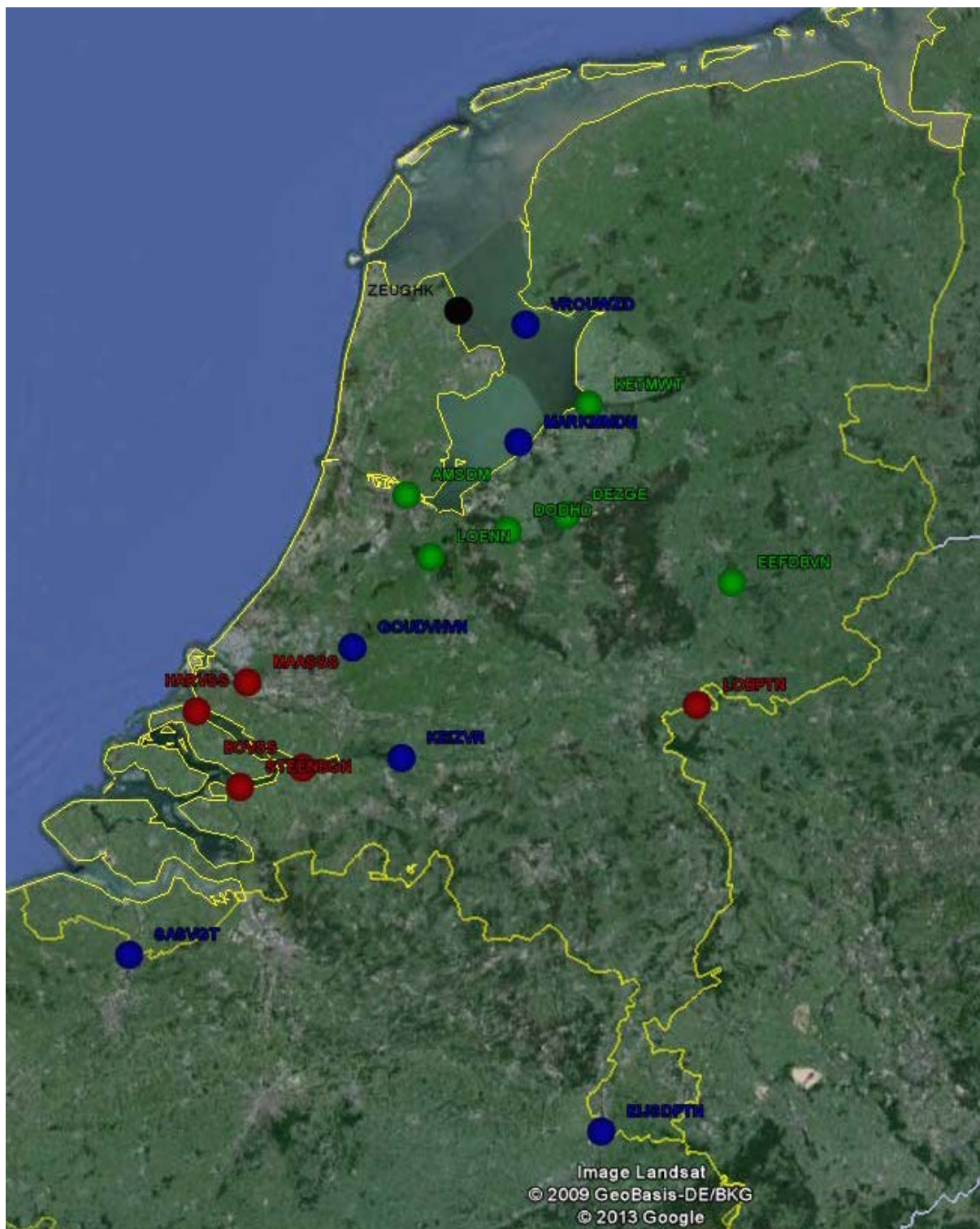
3. Methoden

3.1 Bemonstering zoetwatermosselen

Mosselen verzameld bij IJsselmeer – *Zeughoek* zijn gebruikt als uitgangsmateriaal. Op 17 september 2013 zijn door RWS met behulp van een kornet de mosselen opgevist. Doel was om voldoende quaggamosselen te verzamelen voor het monitoren van alle vijf de onderzoeklocaties en, indien mogelijk, voldoende driehoeksmosselen voor het parallel monitoren van één onderzoeklocatie. Ook dit jaar bleken echter slechts zeer weinig, kleine driehoeksmosselen aanwezig te zijn. Daarom zijn dit jaar, evenals vorig 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 tot 9 dagen in een aquarium van IMARES in stromend, kopervrij leidingwater (watertemperatuur circa 12°C; zuurstofgehalte >9 g/m³).

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 2013 zijn **rood** gedrukt, de plaats van herkomst (referentiegebied IJsselmeer Zeughoek) is **vet** gedrukt.



Figuur 1. Ligging locaties biologische monitoring zoete Rijkswateren. De locaties aangegeven met rode stip zijn in 2013 bemonsterd, de locatie aangegeven met zwarte stip is de referentielocatie.

De onderzoeklocaties worden niet elk jaar, maar in cycli van 3 jaar bemonsterd. In Tabel 1 wordt het bemonsteringsschema 2012 t/m 2020 weergegeven.

Tabel 1. Locaties en omschrijving ten behoeve van een actief biologische monitoring met driehoeksmosselen in Nederlandse oppervlaktewateren tot en met het jaar 2020

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" van Rijkswaterstaat. Dit betreft tijdsgintegreerde monitoring van de gehalten aan milieukritische stoffen in passieve 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 39 (2013) 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 45 weer opgehaald. De accumulatie duur in dagen is weergegeven in bijlage 1.

Een aantal netjes met mosselen is niet uitgehangen, maar in week 39 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. Voor de chemische 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 voorbereekte 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.
<u>Zware metalen</u>			
Kwik	Kwik	Hg	7439-97-6
Cadmium	Cadmium	Cd	7440-43-9
Lood	Lood	Pb	7439-92-1
<u>Polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK)</u>			
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	BaP	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
<u>Organobestrijdingsmiddelen</u>			
Hexachloorbenzeen	HCB	HCB	118-74-1
Hexachloorbutadien	HCBD	HxC1btDen	87-68-3
<u>Indicator PCB's</u>			
2,2,4'-trichloorbifenyl	PCB28	PCB28	7012-37-5
2,2',5,5'-tetrachloorbifenyl	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

Component	Rapport	Donar-code	CAS-nummer
2,2',4,4',5,5'-hexachloorbifenyyl	PCB153	PCB153	35065-27-1
2,2',3,4,4',5,5'-heptachloorbifenyyl	PCB180	PCB180	35065-29-3
<u>Mono-ortho PCB's</u>			
2,2',3,4,5,5'-hexachloorbifenyyl	PCB105	PCB105	32598-14-4
2,3',4,4',5-pentachloorbifenyyl	PCB118	PCB118	31508-00-6
2,3,3',4,4',5-hexachloorbifenyyl	PCB156	PCB156	38380-08-4
<u>Non-ortho PCB's</u>			
3,3',4,4'-tetrachloorbifenyyl	PCB77	PCB77	32598-13-3
3,3',4,4',5-pentachloorbifenyyl	PCB126	PCB126	57465-28-8
3,3',4,4',5,5'-hexachloorbifenyyl	PCB169	PCB169	32774-16-6
<u>Polybroomdifenylethers (brandvertragers)</u>			
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
<u>Organotinverbindingen</u>			
Dibutyltin (als kation)	DBT kation	DC4ySn	1002-53-5
Tributyltin (als kation)	TBT kation	TC4ySn	688-73-3
Trifenyltin (als kation)	TPT kation	TFySn	668-34-8
Monobutyltin (als kation)	MBT kation	MC4ySn	78763-54-9
Monofenyltin (als kation)	MPT kation	MFySn	2406-68-0
Difenyltin (als kation)	DPT kation	DFySn	1011-95-6

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 scope (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 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.

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 gedestruëerd 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 scope (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 verzepte 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.

3.3.10 Organotinverbindingen

Zes organotinverbindingen worden gerapporteerd (MBT, DBT, TBT, MPT, DPT en TPT) als kation. 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 scoop (Qflex).

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 hogedrukvlloeistofchromatografie".
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"
Organotin	ISW 2.10.3.024 "Biota en milieumatrices: Bepaling van Organotin met behulp van GC-MS"

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 analyses te waarborgen en eventuele trendbreuk met metingen van voorgaande jaren inzichtelijk te maken is door IMARES een intern referentiemateriaal (IRM) meegestuurd.

Het IRM (gevroesdroogde 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 2014 in het laboratorium van IMARES locatie IJmuiden.

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	Gehalten organotin in quaggamosselen
9.1	Validatiegegevens analysemethoden, resultaten referentiematerialen
9.2	Validatiegegevens analysemethoden, resultaten ringonderzoek Quasimeme in biota
9.3	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 HCB en dibenzo(a,h)antracene. Voor de component HCB en dibenzo(a,h)antracene is twee maal achtereenvolgens een z-score $> |3|$ behaald in een ringonderzoek. Genoemde componenten worden als indicatief (kwaliteitswaardecodes 4) gerapporteerd en mogen derhalve niet met het kwaliteitskenmerk Q worden gerapporteerd. De gevraagde BDE's en HCB worden met kwaliteitswaardecodes 4 gerapporteerd, omdat ze niet onder accreditatie vallen.

Aan de gerapporteerde gehalten van de overige componenten die door IMARES zijn bepaald kan de kwaliteitswaardecodes 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 2013 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 zeven keer de kwalificatie unsatisfactory is toegekend, nl. voor dibenzo(a,h)antracene, indeno(1,2,3-cd)pyreen en fenantreen in monster QPH071BT, voor TBT in monster QSP046BT en voor PBDE100 in monster QBC036BT en voor PCB105 en HCB in monster QOR117BT. Daarnaast is monster QPH072BT unsatisfactory voor alle gemeten PAK's.

De ringonderzoeken zijn binnen ons kwaliteitssysteem geëvalueerd en waar nodig zijn passende maatregelen genomen. Na opnieuw meten van monster QPH072BT voor PAK waren de berekende z-scores voor alle PAK goed, behalve voor dibenzo(a,h)antracene.

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 heeft alle resultaten van de metaalanalyses onder Q gerapporteerd.

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

IMARES hanteert een maximum toelaatbare rsd van 15 % voor metalen tussen de duplowaarden van een monster, geanalyseerd door TNO Triskelion. 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 guideline:

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

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

- Hoek-van Nieuwenhuizen, M. (2013). 'Active biologische Monitoring Zoete Rijkswateren: microverontreinigingen in driehoeksmosselen – 2012'. IMARES rapport C119/13, 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 C058/14

Projectnummer: 4302301701

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: 04 april 2014

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



Handtekening:

Datum: 04 april 2014

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



Handtekening:

Datum: 04 april 2014

Bijlage 1.1 Accumulatieduur en uithang- en ophaaldatum quaggamosselen

Datum verzamelen uitgangsmateriaal Zeughoek:	24 september 2013					
	RQ20131002/095	RQ20131002/096	RQ20131002/097	RQ20131002/098	RQ20131002/099	RQ20131002/100
	2013/2633	2013/2635	2013/2637	2013/2639	2013/2641	2013/2643
	IJsselmeer Zeughoek	Haringvliet	Volkerak	Hollands Diep	Rijn Lobith	Rijn Maassluis
inhangdatum	nvt	24 september 2013	24 september 2013	24 september 2013	25 september 2013	26 september 2013
ophaaldatum	nvt	4 november 2013	4 november 2013	4 november 2013	6 november 2013	7 november 2013
accumulatieduur (dagen)	0	41	41	41	42	42

Bijlage 1.2 Coördinaten uithanglocaties

Locatie	IJsselmeer Zeughoek	Haringvliet	Volkerak	Hollands Diep, Bovensluis	Rijn, Lobith	Maassluis
DONAR locatie	ZEUGHK	HARVSS	STEENBGN	BOVSS	LOBPTN	MAASSS
Requestnummer	RQ20131002/095	RQ20131002/096	RQ20131002/097	RQ20131002/098	RQ20131002/099	RQ20131002/100
Monsternummer	2013/2633	2013/2635	2013/2637	2013/2639	2013/2641	2013/2643
RDxy Rijksdriehoekmeting (X), format DIA	13660000	6340000	7565000	9320000	20350000	7770000
RDxy Rijksdriehoekmeting (Y), format DIA	54000000	42760000	40644000	41190000	42975000	43572000

Bijlage 2. Biologische parameters quaggamosselen

Locatie	IJsselmeer Zeughoek	Haringvliet	Volkerak	Hollands Diep, Bovensluis	Rijn, Lobith	Maassluis
DONAR locatie	ZEUGHK	HARVSS	STEENBGN	BOVSS	LOBPTN	MAASSS
Requestnummer	RQ20131002/095	RQ20131002/096	RQ20131002/097	RQ20131002/098	RQ20131002/099	RQ20131002/100
Monsternummer	2013/2633	2013/2635	2013/2637	2013/2639	2013/2641	2013/2643
Gewichten						
totaal						
brutogewicht (g)	284.4	234.9	229.0	239.4	250.4	226.2
tarra (g)	13.5	14.9	11.1	9.4	14.0	32.9
% tarra	4.75	6.34	4.85	3.93	5.59	14.54
nettogewicht (g)	270.9	220.0	217.9	230.0	236.4	193.3
aanhangend vocht (g)	36.1	16.7	15.6	15.1	15.4	9.4
levende mosselen (g)	224.3	202.9	200.9	214.4	218.4	183.9
dode mosselen (g)	1.0	1.0	0.0	0.0	1.9	0.0
Quagga						
nettogewicht (g)	224.3	202.9	200.9	214.4	218.4	183.9
levend vlees (g)	74.3	87.9	80.2	86.6	86.6	72.7
levend schelpen (g)	122.3	97.0	89.6	116.9	112.1	101.4
vocht (g)	27.7	18.0	31.1	10.9	19.7	9.8
Aantallen						
totaal levend	429	278	256	243	289	189
totaal dood	1	3	0	0	4	0
% dood	0.23	1.08	0.00	0.00	1.38	0.00
Gem. lengtes en gewichten						
totaal						
gem. lengte (mm)	16.4	17.6	18.5	18.6	18.0	20.7
gem. gewicht (g)	0.52	0.73	0.78	0.88	0.76	0.97
gem. schelpgewicht (g)	0.29	0.35	0.35	0.48	0.39	0.54
gem. vleesgewicht (g)	0.17	0.32	0.31	0.36	0.30	0.38

Bijlage 3. Gehalten biochemische parameters in quaggamosselen

Analyse nr.	Locatie	analyse- datum	Droge stof %	AVD %	As %	Vet (BD) g/kg
			Q		Q	Q
2013/2633	IJsselmeer Zeughoek	januari 2014	4.5	4.2	0.3	4
2013/2635	Haringvliet	januari 2014	4.3	4.0	0.3	3
2013/2637	Volkerak	januari 2014	4.4	4.1	0.3	3
2013/2639	Hollands Diep	januari 2014	4.1	3.8	0.3	3
2013/2641	Rijn Lobith	januari 2014	3.7	3.1	0.6	3
2013/2643	Rijn Maassluis	januari 2014	2.7	2.2	0.5	2
Q ISO 17025						

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

Analyse nr.	Locatie	analyse- datum	CB-28 µg/kg	CB-52 µg/kg	CB-101 µg/kg	CB-105 µg/kg	CB-118 µg/kg	CB-138+163 µg/kg	CB-153 µg/kg	CB-156 µg/kg	CB-180 µg/kg
			Q	Q	Q	Q	Q	Q	Q	Q	Q
2013/2633	IJsselmeer Zeughoek	februari 2014	<0.02	<0.02	0.04	<0.02	0.05	0.1	0.3	<0.02	0.1
2013/2635	Haringvliet	februari 2014	0.06	0.5	1.4	0.4	0.8	2.6	4.9	0.2	2.1
2013/2637	Volkerak	februari 2014	0.03	<0.1	0.3	0.08	0.2	0.6	1.3	0.06	0.6
2013/2639	Hollands Diep	februari 2014	0.08	0.6	1.4	0.3	0.7	1.7	3.4	0.1	1.3
2013/2641	Rijn Lobith	februari 2014	0.07	0.3	0.7	0.2	0.4	1.1	1.9	0.09	0.8
2013/2643	Rijn Maassluis	februari 2014	0.07	0.3	0.6	0.09	0.3	0.6	1.2	0.04	0.4
Analyse nr.	Locatie	analyse- datum	CB-126 ng/kg	CB-169 ng/kg	CB-77 ng/kg						
			Q	Q	Q						
2013/2633	IJsselmeer Zeughoek	maart 2014	<1.9	<2.0	4.0						
2013/2635	Haringvliet	maart 2014	6.6	<2.2	16.3						
2013/2637	Volkerak	maart 2014	<2.2	<2.3	8.6						
2013/2639	Hollands Diep	maart 2014	<2.2	<2.2	17.3						
2013/2641	Rijn Lobith	maart 2014	<5.9	<2.1	9.4						
2013/2643	Rijn Maassluis	maart 2014	<4.2	<1.8	<4.7						
Q ISO 17025											

Bijlage 5. Gehalten metalen in quaggamosselen

Analyse nr.	Locatie	analyse- datum	Kwik mg/kg	Lood mg/kg	Cadmium mg/kg
			Q	Q	Q
2013/2633	IJsselmeer Zeughoek	februari 2014	0.0030	0.012	0.039
2013/2635	Haringvliet	februari 2014	0.0049	0.19	0.054
2013/2637	Volkerak	februari 2014	0.0040	0.076	0.037
2013/2639	Hollands Diep	februari 2014	0.0039	0.14	0.049
2013/2641	Rijn Lobith	februari 2014	0.0048	0.14	0.043
2013/2643	Rijn Maassluis	februari 2014	0.0027	0.066	0.033
Q ISO 17025					

Bijlage 6. Gehalten PAK's in quaggamosselen

		RQ20131002/095	RQ20131002/096	RQ20131002/097	RQ20131002/098	RQ20131002/099	RQ20131002/100
		2013/2633	2013/2635	2013/2637	2013/2639	2013/2641	2013/2643
		IJsselmeer Zeughoek	Haringvliet	Volkerak	Hollands Diep	Rijn Lobith	Rijn Maassluis
PAK's		µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg
Acenafteen	Q	0.5	0.7	0.5	0.5	0.3	0.5
Fluoreen	Q	0.5	0.6	0.8	0.8	0.9	0.7
Fenantreen	Q	1.9	<2.0	2.6	1.6	2.5	1.9
Anthraceen	Q	0.07	<0.02	0.3	0.6	0.4	0.4
Fluoranteen	Q	1.2	4.6	4.0	5.3	5.4	3.5
Pyreen	Q	0.4	4.4	2.9	5.8	5.1	4.0
Benzo(a)anthraceen	Q	0.05	1.9	0.9	2.3	2.3	1.6
Chryseen	Q	0.1	3.2	1.6	4.3	3.7	3.1
Benzo(b)fluoranteen	Q	0.08	4.2	2.3	4.8	4.3	2.7
Benzo(k)fluoranteen	Q	0.06	2.0	1.2	2.4	1.9	1.2
Benzo(a)pyreen	Q	0.09	2.0	1.0	2.3	2.4	1.5
Dibenz(a,h)anthraceen		<0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.1
Benzo(g,h,i)peryleen	Q	0.1	1.3	0.8	1.1	1.3	2.0
Indeno(1,2,3-cd)pyre	Q	0.1	0.03	0.04	0.06	0.4	0.09
analyse datum		maart 2014	maart 2014	maart 2014	maart 2014	maart 2014	maart 2014
Q ISO 17025, behalve de gearceerde gehalten							
nb= niet bepaald, kwaliteitswaardecode 99							
indicatief, kwaliteitswaarde code 4							

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

	RQ20131002/095	RQ20131002/096	RQ20131002/097	RQ20131002/098	RQ20131002/099	RQ20131002/100
	2013/2633	2013/2635	2013/2637	2013/2639	2013/2641	2013/2643
	IJsselmeer Zeughoek	Haringvliet	Volkerak	Hollands Diep	Rijn Lobith	Rijn Maassluis
	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg
analysedatum	februari 2014	februari 2014	februari 2014	februari 2014	februari 2014	februari 2014
BDE 47	<0.05	0.05	<0.05	0.08	0.09	<0.04
BDE 99	<0.05	0.2	<0.05	0.2	0.2	0.06
BDE 100	<0.01	0.1	<0.01	0.2	0.1	0.05
HCB	<0.02	<0.07	<0.02	0.1	0.1	0.2
HCBD	<0.004	<0.01	<0.005	0.005	0.08	<0.001

 indicatief, kwaliteitswaardecode 4

Bijlage 8. Gehalten organotin in quaggamosselen

Analyse nr.1	Locatie	analyse- datum	DBT kation µg/kg	DPT kation µg/kg	MBT kation µg/kg	MPT kation µg/kg	TBT kation µg/kg	TPT kation µg/kg
			Q				Q	
2013/2633	IJsselmeer Zeughoek	februari 2014	<0.5	<0.5	<0.4	<0.4	0.7	<0.4
2013/2635	Haringvliet	februari 2014	1.0	<0.4	<0.3	<0.3	2.7	0.4
2013/2643	Rijn Maassluis	februari 2014	<0.4	<0.4	<0.3	<0.3	3.6	<0.3
Q ISO 17025								

Bijlage 9.1 Resultaten referentiematerialen

Component	Referentiemateriaal	IMARES-waarde	n		IMARES-waarde	n	ng/dg	gecertificeerde waarde	eenheid	kwalificatie
			in 2013	QC-kaart						
PCB28	kabeljauwlever IRM (nr. 406)	nieuwe kaart	6	45 ± 6	14	ng	n.v.t.	µg/kg	geen	
PCB52	kabeljauwlever IRM (nr. 406)	nieuwe kaart	6	155 ± 20	15	ng	n.v.t.	µg/kg	geen	
PCB101	kabeljauwlever IRM (nr. 406)	nieuwe kaart	5	400 ± 60	14	ng	n.v.t.	µg/kg	geen	
PCB118	kabeljauwlever IRM (nr. 406)	nieuwe kaart	6	475 ± 70	15	ng	n.v.t.	µg/kg	geen	
PCB153	kabeljauwlever IRM (nr. 406)	nieuwe kaart	7	1150 ± 140	17	ng	n.v.t.	µg/kg	geen	
PCB105	kabeljauwlever IRM (nr. 406)	nieuwe kaart	5	138 ± 15	14	ng	n.v.t.	µg/kg	geen	
PCB138+163	kabeljauwlever IRM (nr. 406)	nieuwe kaart	7	830 ± 120	17	ng	n.v.t.	µg/kg	geen	
PCB156	kabeljauwlever IRM (nr. 406)	nieuwe kaart	5	60 ± 10	14	ng	n.v.t.	µg/kg	geen	
PCB180	kabeljauwlever IRM (nr. 406)	nieuwe kaart	6	315 ± 34	15	ng	n.v.t.	µg/kg	geen	
HCB	kabeljauwlever IRM (nr. 406)	nieuwe kaart	6	53 ± 8	15	ng	n.v.t.	µg/kg	geen	
Kwik	schol IRM 2004/2069	0,0522 ± 0,0115	9	0,0512 ± 0,0114	48	ng	n.v.t.	mg/kg	goed	
Vocht	haring/makreel IRM 2005/0775	70,10 ± 0,50	19	70,00 ± 0,52	179	ng	n.v.t.	%	goed	
Vet (B&D)	haring/makreel IRM 2005/0775	115,33 ± 2,04	8	115,52 ± 2,76	114	ng	n.v.t.	%	goed	
As (gloeirest)	mosselen IRM 2002/0757	1,58 ± 0,03	2	1,60 ± 0,08	63	ng	n.v.t.	%	goed	
TBT als kation	CRM-CE477 (Mossel)	2109 ± 162	3	2169 ± 433	25	dg	2200 ± 190	µg/kg	goed	
DBT als kation	CRM-CE477 (Mossel)	1291 ± 136	3	1477 ± 320	25	dg	1540 ± 120	µg/kg	goed	
MBT als kation	CRM-CE477 (Mossel)	1586 ± 487	3	1511 ± 415	25	dg	1500 ± 280	µg/kg	goed	
benzo(b)fluoranteen	IRM mosselen 19775	2,91 ± 0,05	2	3,04 ± 0,46	71	ng	n.v.t.	µg/kg	goed	
fluoreen	IRM mosselen 19775	2,59 ± 0,12	2	2,74 ± 0,53	35	ng	n.v.t.	µg/kg	goed	
fluorantheen	IRM mosselen 19775	21,12 ± 0,97	2	19,78 ± 2,42	71	ng	n.v.t.	µg/kg	goed	
pyreen	IRM mosselen 19775	11,67 ± 0,80	2	11,94 ± 1,48	70	ng	n.v.t.	µg/kg	goed	
chryseen	IRM mosselen 19775	2,71 ± 0,09	2	3,27 ± 0,64	70	ng	n.v.t.	µg/kg	goed	
PBDE47	IRM aal 36715	11,25 ± 2,80	3	10,28 ± 2,00	29	ng	n.v.t.	µg/kg	goed	
PBDE99	IRM aal 36715	0,66 ± 0,06	3	0,67 ± 0,14	29	ng	n.v.t.	µg/kg	goed	
Component	Referentiemateriaal	TNO-waarde	n	IMARES-waarde	n	ng/dg	gecertificeerde waarde	eenheid	kwalificatie	
			in 2013	QC-kaart	totaal					
Cadmium*	IRM LAC schol geen nr.	0,024	1	0,020 ± 0,009	147	dg	0,020 ± 0,005	mg/kg	goed	
Lood	IRM LAC schol geen nr.	1,35	1	1,56 ± 0,30	107	dg	1,55 ± 0,05	mg/kg	goed	

* De gevonden duplowaarde voor cadmium in IRM LAC schol was echter te hoog, er was niet voldoende materiaal om de analyse nogmaals uit te voeren.

Bijlage 9.2 Resultaten Ringonderzoek Quasimeme in biota

labcode: Q127A IMARES								
Exercise	Round	Period	Matrix	Determinand	Mean	Units	Z-score	Qualification
1030	73	okt2013-feb2014	QOR116BT	PCB28	1.137	µg/kg	0.8	Satisfactory
1030	73	okt2013-feb2014	QOR116BT	PCB52	2.868	µg/kg	1.6	Satisfactory
1030	73	okt2013-feb2014	QOR116BT	PCB101	4.291	µg/kg	1.2	Satisfactory
1030	73	okt2013-feb2014	QOR116BT	PCB105	0.477	µg/kg	0.7	Satisfactory
1030	73	okt2013-feb2014	QOR116BT	PCB118	2.557	µg/kg	1.7	Satisfactory
1030	73	okt2013-feb2014	QOR116BT	PCB138+163	4.315	µg/kg	-0.4	Satisfactory
1030	73	okt2013-feb2014	QOR116BT	PCB153	7.471	µg/kg	0.6	Satisfactory
1030	73	okt2013-feb2014	QOR116BT	PCB156	0.152	µg/kg	-1.2	Satisfactory
1030	73	okt2013-feb2014	QOR116BT	PCB180	0.558	µg/kg	-0.1	Satisfactory
1030	73	okt2013-feb2014	QOR116BT	HCB	<0.200	µg/kg		Consistent
1029	73	okt2013-feb2014	QTM099BT	kwik	23.60	µg/kg	-0.1	Satisfactory
1029	73	okt2013-feb2014	QTM099BT	As (gloeirest)	1.300	%	-0.2	Satisfactory
1029	73	okt2013-feb2014	QTM099BT	Droge stof	19.50	%	-0.1	Satisfactory
1029	73	okt2013-feb2014	QTM099BT	Vet (totaal, B&D)	2.400	%	0.8	Satisfactory
1031	73	okt2013-feb2014	QPH071BT	benzo(g,h,i) peryleén	1.440	µg/kg	-0.2	Satisfactory
1031	73	okt2013-feb2014	QPH071BT	acenafteen	2.380	µg/kg	2.7	Questionable
1031	73	okt2013-feb2014	QPH071BT	antraceen	0.750	µg/kg	0.3	Satisfactory
1031	73	okt2013-feb2014	QPH071BT	benzo(a)antraceen	6.240	µg/kg	1.0	Satisfactory
1031	73	okt2013-feb2014	QPH071BT	benzo(a)pyreén	1.520	µg/kg	0.4	Satisfactory
1031	73	okt2013-feb2014	QPH071BT	benzo(b)fluoranteen	5.170	µg/kg	2.0	Satisfactory
1031	73	okt2013-feb2014	QPH071BT	benzo(k)fluoranteen	2.220	µg/kg	1.5	Satisfactory
1031	73	okt2013-feb2014	QPH071BT	dibenzo(a,h)antraceen	4.380	µg/kg	38.4	Unsatisfactory
1031	73	okt2013-feb2014	QPH071BT	fluoreen	3.610	µg/kg	1.3	Satisfactory
1031	73	okt2013-feb2014	QPH071BT	fluorantheen	28.70	µg/kg	2.0	Satisfactory
1031	73	okt2013-feb2014	QPH071BT	indeno(1,2,3-cd)pyreén	2.040	µg/kg	3.3	Unsatisfactory
1031	73	okt2013-feb2014	QPH071BT	fenanthreen	21.50	µg/kg	3.4	Unsatisfactory
1031	73	okt2013-feb2014	QPH071BT	pyreén	14.70	µg/kg	1.8	Satisfactory
1031	73	okt2013-feb2014	QPH071BT	chryseen	10.10	µg/kg	2.2	Questionable
1032	73	okt2013-feb2014	QSP046BT	TBT	12.17	µgSn/kg	3.3	Unsatisfactory
1032	73	okt2013-feb2014	QSP046BT	DBT	3.670	µgSn/kg	0.9	Satisfactory
1032	73	okt2013-feb2014	QSP046BT	MBT	5.970	µgSn/kg	-0.6	Satisfactory
1032	73	okt2013-feb2014	QSP046BT	TPhT	0.130	µgSn/kg		Blanc
1032	73	okt2013-feb2014	QSP046BT	DPhT	<0.100	µgSn/kg		Blanc
1032	73	okt2013-feb2014	QSP046BT	MPhT	<0.200	µgSn/kg		Blanc
1033	73	okt2013-feb2014	QBC036BT	PBDE47	19.80	µg/kg	-1.3	Satisfactory
1033	73	okt2013-feb2014	QBC036BT	PBDE99	0.028	µg/kg		Blanc
1033	73	okt2013-feb2014	QBC036BT	PBDE100	11.10	µg/kg	3.3	Unsatisfactory

Bijlage 9.2 Resultaten Ringonderzoek Quasimeme in biota (vervolg)

Exercise	Round	Period	Matrix	Determinand	Mean	Units	Z-score	Qualification
1030	73	okt2013-feb2014	QOR117BT	PCB28	4.696	µg/kg	2.2	Questionable
1030	73	okt2013-feb2014	QOR117BT	PCB52	26.03	µg/kg	2.9	Questionable
1030	73	okt2013-feb2014	QOR117BT	PCB101	58.32	µg/kg	0.9	Satisfactory
1030	73	okt2013-feb2014	QOR117BT	PCB105	7.116	µg/kg	5.6	Unsatisfactory
1030	73	okt2013-feb2014	QOR117BT	PCB118	32.84	µg/kg	1.7	Satisfactory
1030	73	okt2013-feb2014	QOR117BT	PCB138+163	59.04	µg/kg	-0.3	Satisfactory
1030	73	okt2013-feb2014	QOR117BT	PCB153	117.9	µg/kg	1.1	Satisfactory
1030	73	okt2013-feb2014	QOR117BT	PCB156	2.9	µg/kg	0.3	Satisfactory
1030	73	okt2013-feb2014	QOR117BT	PCB180	21.89	µg/kg	0.9	Satisfactory
1030	73	okt2013-feb2014	QOR117BT	HCB	6.098	µg/kg	5.1	Unsatisfactory
960	68	okt2013-feb2014	QTM100BT	kwik	113.7	µg/kg	0.4	Satisfactory
960	68	okt2013-feb2014	QTM100BT	As (gloeirest)	1.300	%		Blanc
960	68	okt2013-feb2014	QTM100BT	Droge stof	19.90	%	-0.2	Satisfactory
960	68	okt2013-feb2014	QTM100BT	Vet (totaal, B&D)	0.900	%	-0.6	Satisfactory
1031	73	okt2013-feb2014	QPH072BT	benzo(g,h,i) peryleen	0.250	µg/kg	-5.5	Unsatisfactory
1031	73	okt2013-feb2014	QPH072BT	acenafteen	0.670	µg/kg	-3.2	Unsatisfactory
1031	73	okt2013-feb2014	QPH072BT	antraceen	0.400	µg/kg	-4.1	Unsatisfactory
1031	73	okt2013-feb2014	QPH072BT	benzo(a)antraceen	0.970	µg/kg	-4.4	Unsatisfactory
1031	73	okt2013-feb2014	QPH072BT	benzo(a)pyreen	0.190	µg/kg	-4.9	Unsatisfactory
1031	73	okt2013-feb2014	QPH072BT	benzo(b)fluoranteen	0.880	µg/kg	-5.1	Unsatisfactory
1031	73	okt2013-feb2014	QPH072BT	benzo(k)fluoranteen	0.490	µg/kg	-4.6	Unsatisfactory
1031	73	okt2013-feb2014	QPH072BT	dibenzo(a,h)antraceen	0.240	µg/kg	-4.7	Unsatisfactory
1031	73	okt2013-feb2014	QPH072BT	fluoreen	<3.100	µg/kg		Inconsistent
1031	73	okt2013-feb2014	QPH072BT	fluorantheen	7.460	µg/kg	-4.2	Unsatisfactory
1031	73	okt2013-feb2014	QPH072BT	indeno(1,2,3-cd)pyreen	0.310	µg/kg	-4.8	Unsatisfactory
1031	73	okt2013-feb2014	QPH072BT	fenanthreen	9.290	µg/kg	-3.4	Unsatisfactory
1031	73	okt2013-feb2014	QPH072BT	pyreen	4.240	µg/kg	-4.6	Unsatisfactory
1031	73	okt2013-feb2014	QPH072BT	chryseen	1.410	µg/kg	-4.5	Unsatisfactory
1032	73	okt2013-feb2014	QSP047BT	TBT	5.820	µgSn/kg	2.8	Questionable
1032	73	okt2013-feb2014	QSP047BT	DBT	2.330	µgSn/kg	0.8	Satisfactory
1032	73	okt2013-feb2014	QSP047BT	MBT	0.710	µgSn/kg	-0.3	Satisfactory
1032	73	okt2013-feb2014	QSP047BT	TPhT	<0.200	µgSn/kg		Blanc
1032	73	okt2013-feb2014	QSP047BT	DPhT	<0.200	µgSn/kg		Blanc
1032	73	okt2013-feb2014	QSP047BT	MPhT	<0.300	µgSn/kg		Blanc
1033	73	okt2013-feb2014	QBC037BT	PBDE47	0.041	µg/kg	0.0	Satisfactory
1033	73	okt2013-feb2014	QBC037BT	PBDE99	0.017	µg/kg		Blanc
1033	73	okt2013-feb2014	QBC037BT	PBDE100	0.011	µg/kg		Blanc

Opmerking:

Na heranalyse waren de z-scores van de PAK in monster QPH072BT goed, behalve voor dibenzo(a,h)antraceen.

