Waterbodem immobilisatieonderzoek Noordzeekanaal; Fase 2

Binding van dioxines, tributyltin en PAK's aan actief kool

Auteur(s): MJJ Kotterman

Wageningen University &
Research rapport C025/21A

Waterbodem immobilisatieonderzoek Noordzeekanaal; Fase 2

Binding van dioxines, tributyltin en PAKs aan actief kool

Gecorrigeerde versie van 19 maart 2021

Zaaknummer 31138498

Auteur(s): MJJ Kotterman

Wageningen Marine Research
IJmuiden, maart 2021

VERTROUWELIJK Nee

Wageningen Marine Research rapport C025/21A

Keywords: Noordzeekanaal, KRW, EQS, Actief Kool, immobilisatie, biologische beschikbaarheid, som-
TEQ, PAKs, TBT, passive sampling en zeepier.

Opdrachtgever: Rijkswaterstaat West-Nederland Noord
T.a.v.: Margriet Beek
afdeling V&P WNN
Postbus 2232, 3500 GE Utrecht

Dit rapport is gratis te downloaden van <https://doi.org/10.18174/543912>
Wageningen Marine Research verstrekt *geen* gedrukte exemplaren van rapporten.

Wageningen Marine Research is ISO 9001:2015 gecertificeerd.

Foto omslag: **Martijn Keur**

© Wageningen Marine Research

Wageningen Marine Research, instituut
binnen de rechtspersoon Stichting
Wageningen Research, hierbij
vertegenwoordigd door
Dr.ir. J.T. Dijkman, Managing director

KvK nr. 09098104,
WMR BTW nr. NL 8113.83.696.B16.
Code BIC/SWIFT address: RABONL2U
IBAN code: NL 73 RABO 0373599285

Wageningen Marine Research aanvaardt geen aansprakelijkheid voor
gevolg schade, noch voor schade welke voortvloeit uit toepassingen van de
resultaten van werkzaamheden of andere gegevens verkregen van Wageningen
Marine Research. Opdrachtgever vrijwaart Wageningen Marine Research van
aanspraken van derden in verband met deze toepassing.
Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze uitgave mag weergegeven en/of
gepubliceerd worden, gefotokopieerd of op enige andere manier gebruikt worden
zonder schriftelijke toestemming van de uitgever of auteur.

A_4_3_1 V31 (2021)

Inhoud

Grafische weergave van het onderzoek	5
Samenvatting	6
Verantwoording doorgevoerde correcties	9
1 Inleiding	10
1.1 Mogelijkheden tot saneren	10
2 Kennisvraag	11
2.1 Doel van het onderzoek	11
2.2 Deelonderzoeken	11
3 Methoden	12
3.1 Vooronderzoek	12
3.2 Abiotische testen	13
3.2.1 Vaststellen experimentopzet	13
3.2.2 Check "Proof of principle" en range finding	14
3.2.3 Vaststellen effectieve dosering "beste" adsorbens	14
3.2.4 Validatie abiotische testen	14
3.3 Biotische testen	14
3.3.1 Bioaccumulatie in zeepier	14
3.3.2 Testopzet bioaccumulatie experiment	15
Analysemethoden	17
3.3.3 Vet, vocht en as	17
3.3.4 PCBs	17
3.3.5 TBT	17
3.3.6 PAKs	17
3.3.7 Som-TEQ	17
4 Resultaten	19
4.1 Selectie Actief kool en passive samplers	19
4.2 Karakterisering testsedimenten	19
4.3 Abiotische testen	20
4.3.1 Vaststellen experimentopzet	20
4.3.2 Check "Proof of principle" en range finding	22
4.3.3 Vaststellen effectieve dosering W28	24
4.3.4 Validatie abiotische testen	27
4.4 Biotische testen	28
TBT-sediment	28
4.4.1 PCCD-sediment	31
5 Conclusies en aanbevelingen	32
6 Kwaliteitsborging	34
Literatuur	35

Bijlage 1 Toevoeging 1% AC in drieboud	38
Bijlage 2 Overzicht gegevens biotatesten	40
Bijlage 3 Data actief kool	47

Grafische weergave van het onderzoek

Wanneer organismen als zeepieren, of samplers (vellen siliconen-rubber) die fungeren als "kunstvis", worden blootgesteld aan verontreinigd NZK sediment (zie links in figuur) nemen de gehalten verontreinigingen in zowel de zeepier als de sampler snel toe. Voor de zeepier zelfs tot (ver) boven de gestelde normen van de Kaderrichtlijn Water (KRW).

In dezelfde situatie, maar mét toevoeging van actief kool waaraan veel soorten verontreinigingen zeer sterk binden (zie rechts in figuur), nemen de concentraties in het water en sediment sterk af. Als gevolg nemen de zeepier en de sampler dan nog nauwelijks verontreinigingen op uit water en sediment, de gehalten blijven (ver) onder de gestelde normen.

Samenvatting

In veel (rijks)wateren wordt de goede chemische en ecologische kwaliteit van het oppervlaktewater negatief beïnvloed door verontreinigingen in het sediment. Verschillende contaminanten, die vaak al jaren niet meer worden geproduceerd of geloosd, komen door nalevering uit de verontreinigde bodem nog steeds in het ecosysteem. Een ingreep in de waterbodem op locaties met hoge gehalten contaminanten, zoals het wegbaggeren van het verontreinigde sediment of het vastleggen van de verontreinigingen, kan daardoor bijdragen aan een significante verbetering van de waterkwaliteit en daarmee een verlaging van de contaminant gehalten in biota.

Ook in het Noordzeekanaal staat de goede chemische en ecologische kwaliteit (in kader van de Kaderrichtlijn Water (KRW)) onder druk door verontreinigingen van het sediment. Rijkswaterstaat West-Nederland Noord (RWS-WNN) heeft de opdracht de KRW normen in het Noordzeekanaal te behalen. Hiervoor zullen maatregelen uitgevoerd moeten worden, omdat een aantal KRW-normen worden overschreden, met name:

- som-TEQ in biota (6.5 pg/g); wordt overschreden in bot,
- PAKs benzo[a]anthraceen (3 µg/kg), benzo[a]pyreen (5 µg/kg); worden overschreden in zoetwatermosselen,
- tributyltin in water (0.2 ng/l, inclusief zwevend stof); wordt overschreden bij de overgang van het kanaal naar het IJ.

Daarnaast wordt ook de consumptienorm van som-TEQ in aal (10 pg/g) overschreden in het Noordzeekanaal. Een waterbodemingreep op locaties met hoge gehalten aan dioxines, PAKs of tributyltin kan bijdragen aan een significante verbetering van de waterkwaliteit en daarmee een verlaging van de contaminant gehalten in biota.

In 2017 is een literatuurstudie (Fase 1) uitgevoerd door Wageningen Marine Research (WMR) naar technieken en toepasbaarheid voor de sanering van dioxines en TBT in het Noordzeekanaal. In deze literatuurstudie is een alternatief voor het baggeren en langdurig opslaan van vervuild sediment naar voren gekomen, namelijk immobilisatie van contaminanten ter plaatse met behulp van actief kool. De sterke binding van contaminanten aan actief kool zorgt ervoor dat minder contaminanten kunnen worden opgenomen door organismen, waardoor de KRW-doelen (wat betreft gehalten contaminanten in biota) kunnen worden bereikt.

Dit onderzoek (Fase 2) heeft de innovatieve wijze van sanering van waterbodems met actief kool in het Noordzeekanaal nader onderzocht op laboratoriumschaal in de volgende achtereenvolgende stappen.

Eerst is onderzocht hoe de binding van contaminanten uit het Noordzeekanaal sediment aan actief kool kan worden gemeten.

Daarna is onderzocht wat de mate van binding aan actief kool is, afhankelijk van type kool, concentratie en soort contaminant.

Deze resultaten zijn gebruikt om te testen of de binding van de contaminanten aan de actieve kool ook inderdaad resulteert in lagere opname door biota. Hiervoor zijn zeepiëren gebruikt.

Meting binding contaminanten

De sterke binding van contaminanten aan actief kool leidt tot lagere beschikbaarheid voor opname door organismen. Om dit effect te kunnen meten is gebruik gemaakt van 'passive sampling'. Een passive sampler neemt contaminanten op uit het water/sediment. De mate van opname wordt bepaald door chemische eigenschappen en beschikbaarheid van de contaminanten. Dit opnameproces is vergelijkbaar met de opname van contaminanten via bv de kieuwen van vissen. Een verlaagde beschikbaarheid van contaminanten, door de binding aan actief kool, leidt tot lagere gehalten in de passive sampler.

Een passive sampler bestaande uit siliconen-rubber is gebruikt om de beschikbaarheid van contaminanten te kwantificeren.

Na 8 weken incubatie in een continu geroerd Noordzeekanaal sediment-water mengsel (20% vaste stof) bevatten de siliconen-rubber samplers hoge concentraties PCBs, tributyltin en PAKs. De beoogde immobilisatie van de contaminanten door het gebruik van actief kool, wat moet resulteren in lagere concentraties in de sampler, kon dus goed worden gemeten met behulp van passieve sampling. Niet voor alle PCBs was na 8 weken incubatie een evenwicht tussen PCBs in water/sediment en de siliconen-rubber sampler bereikt. De zeer slecht wateroplosbare grote PCBs hadden meer tijd nodig. Bij een langere incubatie nam de concentratie van deze PCBs verder toe in de sampler. Er zijn zes Noordzeekanaal sedimenten verzameld voor het onderzoek, deze waren sterk vervuild met som-TEQ, Tributyltin en PAKs en daardoor geschikt voor het onderzoek. Op basis van theoretische en praktijkgegevens zijn drie commercieel beschikbare typen actief kool geselecteerd voor dit onderzoek.

Immobilisatie van contaminanten door actief kool toevoeging

Het effect van actief kool op de immobilisatie van contaminanten, en daarmee een verlaging van de beschikbaarheid, is gemeten met passieve sampling. In de eerste proef werd het effect van drie soorten actief kool in poedervorm ("SAE super" (eerder in NL onderzoek gebruikt), "W28" vooral heel fijne deeltjes, en daarmee een snelle kinetiek en "Sediment pure" (gebruikt in USA voor oa PCBs en TBT)) in een ruime concentratiereeks (1, 2, 3, 5 en 8%, op droge stof basis sediment) getest in twee sedimenten (één specifiek vervuild met dioxines, één met TBT). Na 8 weken incubatie werden de concentraties contaminanten in de samplers vergeleken tussen sediment met en zonder actief kool. Alle typen actief kool hadden een groot effect, bij een concentratie van 3% actief kool was in alle gevallen al >99% reductie van de contaminant gehalten (PCBs, TBT) in de sampler bereikt. Eén type, W28, veroorzaakte net wat meer reductie van contaminantgehalten in de samplers dan de andere twee soorten kool. Dit type actief kool is verder gebruikt in de bepaling van optimale dosis en reproduceerbaarheid van het effect.

In de tweede proef werd W28 getest in zes verschillende sedimenten (drie voor TBT, drie voor som-TEQ) met een aangepaste dosis-range; 0.1, 0.25, 0.5, 1 en 2%. Hieruit bleek dat W28 in alle sedimenten een groot en vergelijkbaar effect had en het maximale meetbare effect voor de meeste contaminanten al bij 1% W28 werd bereikt. De verlaging van de gehalten in de passieve sampler was groot; een reductie van 60% van bepaalde dioxine-congeneren tot meer dan 99% van PCBs en PAKs en TBT.

In de derde proef werden de resultaten gevalideerd; elke sediment werd in drievoud ingezet met W28. Er is 1% kool gebruikt, dit resulteerde in een zeer hoge reductie van gehalten in de sampler in elke herhaling en in elke sediment. Hierdoor waren de gehalten in de samplers wel erg laag (rond de bepalingsgrens), en daarmee werden de verschillen tussen de triplo minder goed kwantificeerbaar.

De conclusie van deze abiotische testen is dat toevoeging van actief kool een zeer groot effect had op de immobilisatie van contaminanten in sedimenten uit het Noordzeekanaal, deze werden niet meer via de waterfase overgebracht naar een passieve sampler.

NB. Door het gebruik van actief kool zal de overschrijding van KRW norm "totaal gehalte TBT in water", dus water inclusief zwevend stof én actief kool, niet snel worden opgeheven. De aan kool gebonden TBT zal in de chemische analyse nog steeds bijdragen aan het "totaal gehalte TBT in water". Wél zal door immobilisatie van TBT het ecologisch risico mogelijk sterk worden beperkt.

Effect actief kool op opname contaminanten door zeepieren

Of verlaagde beschikbaarheid van de contaminanten door toevoeging van actief kool, zoals gemeten met passieve samplers, ook resulteert in een verlaagde opname door organismen is vervolgens onderzocht in biologische testen. Hiervoor is de zeepier (*Arenicola marina*) gebruikt. Dit organisme leeft begraven in het sediment, eet sediment en verteert daaruit de organische stof. De opname van contaminanten is dus mogelijk zowel via de waterfase (ademhaling) als via het maag-darm kanaal. De zeepier komt op dit moment niet voor in het Noordzeekanaal (te verontreinigd/leefomstandigheden niet geschikt), maar de biologische omstandigheden zijn in het laboratorium geschikt gemaakt. De zeepieren werden in drie groepen 4 weken lang blootgesteld aan schoon zand, aan vervuild Noordzeekanaal sediment en aan vervuild sediment met 2% actief kool (W28). Deze relatief hoge concentratie is gekozen omdat in deze stationaire proef het kool en sediment niet zo perfect gemengd kan worden als in de abiotische, continu geroerde testen, én deze proef het concept moest aantonen.

Zowel voor de som-TEQ, de PAKs als TBT werden in twee proeven met vervuild sediment (één proef met dioxine-vervuild sediment en één met TBT-vervuild sediment) door de toevoeging van actief kool zeer grote reducties in gehalten in de zeepier gemeten t.o.v. zeepieren in vervuild sediment zonder kool, gemiddeld >90%. Daarbij waren de gehalten som-TEQ en PAKs in de zeepieren, blootgesteld aan het vervuilde Noordzeekanaal slib, na de vier weken incubatie al ruim boven de KRW normen. Een ander duidelijk effect was dat de overleving van de zeepier in het TBT-vervuild sediment hoger was als actief kool was toegevoegd. Als extra experiment is naast de W28, wat een zeer fijn poeder is, ook kool van 2-3 mm grootte (korrelkool PK 1-3 mm) getest; dit type kool is wellicht in de praktijk beter toepasbaar én kan niet door de zeepier worden opgenomen. Dit actief kool had in abiotische testen met samplers een vergelijkbaar effect als poederkool, de opname van PCBs en Tributyltin in de samplers werd sterk verminderd. Deze korrelkool heeft, bij een vrijwel gelijke adsorptiecapaciteit, een veel kleiner oppervlak en zal daardoor minder snel contaminanten binden dan de poederkool. Daarom is in de tweede biotische test met het dioxine-sediment een maand pre-equilibratietijd toegepast voor beide actief kool typen (sediment en korrel kool voorzichtig gemengd). Daarna zijn pas de zeepieren toegevoegd. Het som-TEQ gehalte in de zeepier nam na vier weken blootstelling sterk toe, tot boven de EQS, maar de toevoeging van poederkool remde de opname van som-TEQ door de zeepier volledig. Korrelkool remde de opname van som-TEQ met slechts 21%.

Conclusie

Dit onderzoek heeft aangetoond dat de toevoeging van actief kool aan sediment uit het Noordzeekanaal de mobiliteit van contaminanten zeer sterk verminderde in een laboratoriumopstelling. Ook de opname van deze contaminanten door de zeepier werd zeer sterk verlaagd door het toevoegen van actief kool. Het toevoegen van actief kool aan Noordzeekanaalsediment kan leiden tot het behalen van de gewenste KRW-doelstellingen wat betreft de gehalten som-TEQ en PAKs in biota. Indirect wordt de KRW-doelstelling van TBT ook behaald; het ecologische risico van TBT wordt verlaagd door de verminderde beschikbaarheid voor biota.

Aanbeveling voor vervolgonderzoek

De toepasbaarheid op locatie zal onderzocht moeten worden. De volgende stappen worden daarvoor geadviseerd;

Biologische testen in experimentele ecosystemen, waarbij op grotere schaal (>5 m³) buiten en gedurende langere tijd de effecten van actief kool op de binding van contaminanten en de ophoping in biota kan worden bestudeerd. Ook het effect van actief kool op het ecosysteem (voorkomen macrofauna bv) kan hier worden bestudeerd. Variabelen in deze experimenten zijn oa de laagdikte van het sediment die van actief kool wordt voorzien en de dosis actief kool.

De uitkomsten van deze proeven kunnen worden gebruikt voor een praktijktest op grote schaal in een deel van het NZK, een haven bv.

Verantwoording doorgevoerde correcties

Voor u ligt de gecorrigeerde versie van rapport C025/21 dat gepubliceerd werd op 19 maart 2021. In deze versies zijn correcties doorgevoerd van onjuiste vermeldingen van "Q" bij analyseresultaten in Tabel 1 in de oorspronkelijke versie van het rapport.

In deze Tabel 1 waren de gehalten som-TEQ, benzo[a]antraceen, benzo[a]pyreen en som 6 PCB in sediment met "Q" gelabeld. Echter, deze analyses zijn niet geaccrediteerd voor de analyse van sediment en de Q had niet gebruikt mogen worden. In dit gecorrigeerde rapport zijn deze vermeldingen van Q in Tabel 1 verwijderd. Deze correctie betreft alleen bovengenoemde analyses. De overige data zijn correct met Q gelabeld.

Door deze correcties zijn de data niet veranderd, de conclusies (en samenvatting) van het rapport zijn dus ongewijzigd ten opzichte van het oorspronkelijke rapport.

1 Inleiding

In veel (rijks)wateren wordt de goede chemische en ecologische kwaliteit van het oppervlaktewater negatief beïnvloed door verontreinigingen in het sediment. Vaak worden deze contaminanten al jaren niet meer worden geproduceerd of geloosd, maar door de “nalevering” uit de verontreinigde bodem kan het oppervlaktewater nog vele jaren belast worden met hoge concentraties. Dit kan leiden tot overschrijdingen van de KRW normen voor gehalten contaminanten in biota. Sanering van de waterbodem op locaties met hoge gehalten contaminanten, zoals het wegbaggeren van het verontreinigde sediment, kan daardoor bijdragen aan een significante verbetering van de waterkwaliteit en daarmee een verlaging van de contaminant gehalten in biota. Dit vereist wel jarenlange opslag onder gecontroleerde omstandigheden van het weggebaggerde vervuilde sediment.

RWS-WNN heeft opdracht om voor het behalen van de, voor de KRW gevraagde, goede chemische en ecologische kwaliteit in het Noordzeekanaal een aantal maatregelen uit te voeren. Voor de 2de tranche (2016-2021) zijn twee van die maatregelen Saneringsonderzoek dioxines Noordzeekanaal (KRW-maatregel RWS-Y4003) en Saneringsonderzoek tributyltin Noordzeekanaal (KRW-maatregel RWS-Y4004). De aanleiding hiervoor is de overschrijding van de KRW-norm voor som-TEQ dioxines in biota (6.5 pg/g) in Bot uit het Noordzeekanaal. Som-TEQ is de som van de chemisch verwante stoffen dioxines, furanen en PCBs, waarbij het gehalte wordt verrekend met de toxiciteit per stof. Ook de consumptienorm van som-TEQ (10 pg/g) in Aal wordt ruimschoots overschreden in het Noordzeekanaal. Voor Wolhandkrab bestaan alleen officiële normen voor het witte vlees uit de scharen, niet voor het bruine vlees (vlees uit het lichaam), waarin de gehalten som-TEQ ruim boven de 10 pg/g zijn.

Op de overgang van Noordzeekanaal naar het IJ zijn in het sediment zeer sterk verhoogde tributyltin-gehalten (TBT)aangetroffen (>10 keer Interventie waarde, IW). Opwerveling van dit sediment zal nog lange tijd lokaal tot een ernstige normoverschrijding in het oppervlaktewater blijven leiden. De gehalten van TBT in zwevende stof moeten een factor 10 dalen om de KRW-doelstelling te realiseren.

Een waterbodemingreep op locaties met hoge gehalten aan som-TEQ of tributyltin in het sediment kan bijdragen aan een significante verbetering van de waterkwaliteit. Het Noordzeekanaalsediment kent hotspots nabij de Jan van Riebeeckhaven en de insteek van de Amerikahaven waar dioxine concentraties zeven keer hoger zijn dan in de rest van het Noordzeekanaal. In de huidige situatie verspreiden de dioxines zich vanuit deze hotspots. Sanering van deze locaties zal tot een verlaging van de som-TEQ gehalten in biota in het Noordzeekanaal leiden, omdat dioxines hier een groot aandeel in vormen. Zonder waterbodemingreep zullen de contaminanten zich vanuit de hotspots blijven verspreiden waardoor meer bagger verontreinigd wordt, met toenemende verwerkingskosten tot gevolg.

1.1 Mogelijkheden tot saneren

De mogelijke maatregelen waarmee het Noordzeekanaal gesaneerd kan worden, worden gezien in de drie tranches van de KRW. Momenteel bevindt de KRW zich in de tweede tranche (2016-2021). In 2017 is een literatuurstudie uitgevoerd door Wageningen Marine Research (WMR) naar technieken en toepasbaarheid voor de sanering van dioxines en TBT in het Noordzeekanaal, fase 1 (Sneekes *et al.* 2017). Naar aanleiding van deze literatuurstudie (Fase 1) is, naast het wegbaggeren van vervuild sediment, een kansrijke innovatieve saneringstechniek naar voren gekomen, namelijk immobilisatie van de contaminanten ter plaatse met behulp van actief kool. Voor deze kansrijke immobilisatietechniek is in deze literatuurstudie een advies voor de tweede fase gegeven. Het in voorliggend rapport beschreven project “Waterbodem immobilisatieonderzoek Noordzeekanaal”, zaaknummer 31138498, is afgeleid van dit advies waarin een drietal onderdelen zijn opgenomen, namelijk een vooronderzoek, uitvoering van abiotische testen en uitvoering van biotische testen.

2 Kennisvraag

2.1 Doel van het onderzoek

In dit onderzoek werd onderzocht of de innovatieve, in situ saneringstechniek; immobilisatie van contaminanten door toevoeging van actief kool, effectief was met Noordzeekanaal sedimenten op laboratoriumschaal. Worden de contaminanten zo sterk gebonden door actief kool dat verdere verspreiding via de waterfase en opname door organismen effectief worden tegengegaan? Via hetzelfde werkingsmechanisme zouden de milieurisico's van andere vervuilde waterbodems ook aanzienlijk verminderd kunnen worden door het gebruik van actief kool. Het uiteindelijke doel van dit fase 2-onderzoek is dat, op basis van deze resultaten, in de derde tranche 2022-2027 de uitvoering van de sanering van het Noordzeekanaal verder kan worden voorbereid.

2.2 Deelonderzoeken

Dit project bestond uit drie onderdelen:

1. De mogelijkheid om de beschikbaarheid van contaminanten in sediment uit het NZK te bepalen met passive sampling is onderzocht.
2. Het effect van type én hoeveelheid actief kool op de vermindering van de beschikbaarheid is bestudeerd met behulp van passive sampling. Deze experimenten zijn abiotisch uitgevoerd; in de testen zijn alleen Noordzeekanaal sediment, een passive sampler en actief kool gebruikt.
3. Of de reductie in beschikbaarheid van contaminanten, veroorzaakt door toevoeging actief kool en gemeten met passive sampling, ook resulteert in verlaagde biologische beschikbaarheid is daarna geverifieerd in een biologisch experiment. In deze testen is de ophoping van contaminanten uit Noordzeekanaal sediment, met en zonder actief kool toegevoegd, in de zeepier onderzocht.

Gedurende het project is besloten om ook PAKs nader te onderzoeken. De gehalten PAKs in uitgehangen mosselen bij het IJ (in het kader van project ABM zoetwatermossel) overschrijden namelijk ook de KRW biotanormen voor benzo[a]antracene (3 µg/kg) en benzo[a]pyreen (5 µg/kg).

3 Methoden

Het onderzoek is opgedeeld in successievelijke deelprojecten, er is pas aan het volgende deelproject begonnen als het voorgaande deel succesvol was afgesloten. Deze deelprojecten worden hieronder chronologisch beschreven.

3.1 Vooronderzoek

Op basis van het rapport van Sneekes *et al* (2017) is in dit vooronderzoek een screening uitgevoerd naar :

- de meest kansrijke typen actief kool op basis van effectiviteit, beschikbaarheid en kosten,
- een geschikte concentratiereeks per type actief kool,
- potentieel meest geschikte passieve sampler,

voor het gebruik bij een dioxine-verontreiniging en voor gebruik bij een TBT-verontreiniging.

Gedurende het project is de opdracht uitgebreid naar PAKs, omdat ook PAK gehalten in mosselen de KRW biota normen overschrijden in het NZK. De eigenschappen van een adsorbens en een passieve sampler, nodig voor PCB en dioxine opname, komen redelijk overeen met die voor PAKs. Er is daarom geen aanvullend vooronderzoek gericht op PAKs verricht.

Actief kool

Voor de drie contaminant groepen; som-TEQ, PAKs en TBT is Actief Kool (AC) beschreven als een zeer effectief adsorbens, het bindt deze stoffen zeer sterk aan het kool-oppervlak. De selectie van de meest kansrijke typen (AC) is op basis van het reeds verrichte literatuuronderzoek en consultatie van marktpartijen en wetenschappers die met AC gewerkt hebben (Tim Grotenhuis, Bart Koelmans).

Verscheidene typen AC, speciaal gericht op de binding van deze contaminanten, worden commercieel geproduceerd. Er is in overleg met een grote AC producent (Gabot) gekozen voor drie typen AC:

- 1) "SAE super" (eerder in soortgelijk Nederlands onderzoek gebruikt , Kupryianchyk *et al*, 2011),
- 2) "W28" bestaat vooral uit heel fijne deeltjes, heeft daardoor een snelle kinetiek,
- 3) "Sediment pure" (gebruikt in USA voor o.a. PCBs en TBT, persoonlijke communicatie Gabot).

Informatie over deeltjesgrootteverdeling van SAE super en W28 staat vermeld in Bijlage 3.

Gedurende het onderzoek is besloten om ook korrelkool toe te passen in een experiment met zeepieren. Hiervoor is kool geleverd door Gabot, "Norit PK- 1-3 mm" en "GAC 830 W 0.6-2.4 mm". Deze kool is voor gebruik gezeefd over een 2 mm zeef, de fractie >2 mm is gebruikt in de experimenten.

Concentratiereeks

In de literatuur zijn meerdere studies die het gebruik van AC beschrijven (zie Sneekes *et al*, 2017). De gebruikte doseringen liggen doorgaans in de orde van 2 tot 5% AC (als procent van droge stof), berekend voor een bepaalde laagdikte van het sediment. Een eerste test is met een zeer brede range uitgevoerd in één sediment; 1-8% AC. Aan de hand van de resultaten werd daarna in een tweede test een nieuwe, nauwere concentratierange getest in alle NZK sedimenten (zie 3.2.2).

Passive samplers

Passive samplers kunnen worden gebruikt om de water-concentraties van contaminanten te bepalen. In de veelgebruikte siliconen-rubber passieve sampler berust dit op de evenwichtsverdeling van contaminant in water en in de sampler, op grond van de chemische eigenschappen van zowel de contaminant als de sampler. De mate van ophoping van contaminant is hierdoor een goede maat voor vrij-beschikbare contaminanten in de waterfase. Deze beschikbare fractie is ook biologisch beschikbaar, organismen worden er aan blootgesteld en het kan worden opgenomen door organismen. Dit project is gericht op het verlagen van de biologische beschikbaarheid van contaminanten door AC

toevoeging, en het gebruik van samplers kan dure, tijdrovende biotische testen gedeeltelijk vervangen.

Een gericht, doch beperkt literatuuronderzoek is uitgevoerd naar de meest geschikte passieve sampler voor som-TEQ en TBT, ook is een aantal experts geconsulteerd (Foppe Smedes, Bart Koelmans). Naast de "bekende" siliconenrubber sampler (SR), die zeer geschikt is voor dioxines en PCBs, is ook gekeken naar POM (poly-oxymethyleen) en PE (polyethyleen) samplers, met name voor de adsorptie van andere stoffen zoals TBT.

Op basis van deze gegevens werd een draft-protocol opgesteld en getest (zie 3.2.1).

3.2 Abiotische testen

In deze testen werd het effect van AC op de gehalten contaminanten in de passieve sampler onderzocht. De contaminanten die vanuit het sediment via de waterfase ophopen in de sampler zijn mobiel. Hoe meer (en hoe sterker) de contaminant gebonden is aan de toegevoegde AC hoe minder mobiel de contaminant is en hoe minder contaminant in de sampler zal ophopen. De opname van dioxines, PCB's of organotin door de samplers is een maat voor de beschikbaarheid van deze stoffen voor opname door biota. Een verlaging van ophoping in de sampler zal daarom ook resulteren in een verlaging van ophoping in biota.

3.2.1 Vaststellen experimentopzet

Om een immobilisatie van contaminanten door toevoeging van AC te meten moet er een goed meetbare hoeveelheid contaminant in de sampler ophopen als er geen AC is toegevoegd. Dan is een vermindering van ophoping, veroorzaakt door de toevoeging van AC, goed kwantificeerbaar. De sampler moet ook niet verzadigd raken met contaminant, want dan zou een kleine mate van immobilisatie van contaminanten door toevoeging van AC niet of slecht waargenomen kunnen worden. De invloed van de blootstellingsduur alsmede de invloed van het volume van de sampler op zowel het verzadigd raken van de samplers als de hoeveelheid contaminant in de samplers is onderzocht. Hiervoor zijn enkele normale samplers (ongeveer 3 gram) opgedeeld in 12 stukken.

Alle experimenten werden uitgevoerd met sediment uit het Noordzeekanaal, dit is in opdracht van RWS door ATKB verzameld op 6 locaties (zie Figuur 4.1). Drie locaties zijn vooral gecontamineerd met dioxines ("PCDD" sediment) en drie met TBT. Er is ook sediment uit het Zijkanaal C verzameld dat was bedoeld voor gebruik als, niet-verontreinigd, controle slib in de biotische testen. Dit voldeed echter niet vanwege de toch te hoge vervuilingsgraad en is verder niet gebruikt in het onderzoek. Van alle 6 sedimenten is het vochtgehalte, organisch stofgehalte, fractie <63 µm en het gehalte aan PCB's (PCDD sediment) of organotin (TBT-sediment) geanalyseerd. In eerste instantie werden de samplers blootgesteld aan het PCDD sediment in de abiotische testen alleen geanalyseerd op PCBs. Dit is sneller en goedkoper dan som-TEQ én indicatief voor som-TEQ. Som-TEQ in biota bestaat voor een groot deel uit PCBs, en de chemische eigenschappen van PCBs en dioxines komen, zeker wat betreft adsorptie aan kool en SR sampler, goed overeen. De bevindingen met PCBs zijn in twee experimenten gecheckt door ook de som-TEQ te laten analyseren bij WFSR (Wageningen Food Safety Research, Nederlands Referentielaboratorium dioxines).

Voor de test werd een sediment-water slurry met een sampler in een fles geplaatst die werd geflushed met stikstof om de afbraak van PAKs en organische stof te beperken. Deze fles werd geïncubeerd bij kamertemperatuur onder continue menging op een rollerbank bij 20 RPM. Omdat het geleverde sediment te dik was om direct te mengen, is het verdund met zeewater (20ppt) tot een slurry met 20% vaste stof. Afhankelijk van het vaste stof gehalte van het sediment betekende dit dat ongeveer 140 gram sediment en 160 gram water in de testflessen (450 ml) werd gedaan. Het gebruikte zeewater werd verkregen door zeewater (36 ppt) te verdunnen met gedemineraliseerd water in de verhouding 5:4, zodat het zoutgehalte ongeveer overeen kwam met het zoutgehalte ter plaatse in het Noordzeekanaal (20ppt). Aan elke fles werd vervolgens een standaard SR sampler (velletje met afmeting 9.5 bij 5.5 cm, dikte 0.5 mm en gewicht van 3 gram) of 1/12 deel daarvan toegevoegd. Na verschillende blootstellingstijden werden de samplers verzameld en geanalyseerd op gehalte aan dioxines en PCB's of organotin.

De resultaten van dit onderzoek waren de basis voor het protocol voor de verdere laboratoriumtesten.

3.2.2 Check "Proof of principle" en range finding

De effectiviteit van verschillende soorten en concentraties aan AC is getest met één NZK sediment voor PCBs en één voor TBT.

De testopzet bestond uit de mix van sediment en zout water (20% droge stof). Vervolgens werden er verschillende concentraties; 1, 2, 3, 5 en 8%, op gewichtsbasis droge stof sediment, en de drie verschillende soorten AC toegevoegd. Daarna werden SR samplers aan de testflessen toegevoegd, de bovenstaande lucht geflushed met stikstof en daarna onder continue menging (rollerbank) weggezet. Na de blootstellingsduur zoals vastgesteld in Test 1, werd de test afgebroken en de samplers geanalyseerd op gehalte aan PCB's en/of organotin. Elke behandeling werd in enkelvoud uitgevoerd. Hoe minder PCB's en/of organotin zijn opgehoopt in de samplers hoe effectiever de immobilisatie door het actief kool was.

3.2.3 Vaststellen effectieve dosering "beste" adsorbens

Het meest effectieve type AC uit 3.2.2 is getest in alle zes sedimenten; 3 voor PCDD en 3 voor TBT.

In deze test is gekozen voor repliceren in concentraties met daarbij een ingezoomde range om zo een beter beeld te krijgen van de meest geschikte concentratie van AC, getest op alle zes sedimenten. Aan de mix van sediment en zout water werden vijf verschillende concentraties AC toegevoegd. Daarna zijn de passieve samplers toegevoegd, geflushed met stikstof en zijn de flessen onder continue menging weggezet. Na de blootstellingsduur werden de samplers geanalyseerd op gehalte aan PCB's/organotin. Elke behandeling werd in enkelvoud uitgevoerd.

3.2.4 Validatie abiotische testen

Voor de validatie van de eerder verkregen resultaten werd de best werkende AC concentratie uit 3.2.3 in drievoud getest met alle PCCD en TBT sedimenten.

3.3 Biotische testen

In deze testen werd onderzocht of de immobilisatie van PCBs, som-TEQ, TBT en PAKs door AC (de resultaten van de abiotische testen) ook leidt tot een vermindering van de bioaccumulatie in biota. Hiervoor werden de bioaccumulatietesten met de zeepier (*Arenicola marina*) uitgevoerd.

3.3.1 Bioaccumulatie in zeepier

In het Noordzeekanaal komen vele sediment-bewonende en ook sediment-etende organismen voor. Om te onderzoeken of de immobilisatie van PCBs, dioxines, TBT en PAKs door AC ook deze organismen afdoende beschermd worden tegen bioaccumulatie zijn zeepieren blootgesteld aan met AC behandeld sediment. De zeepier zelf komt niet voor in het Noordzeekanaal, maar het is een geschikt organisme voor experimenten en een goede accumulator.

De zeepier (*Arenicola marina*), is een typische bodem-bewonende sediment-eter. Vanuit de leefgang wordt water door het sediment omhoog geperst, waardoor dit vloeibaar wordt en door de worm opgegeten kan worden. Aan het oppervlak verschijnen dan een trechter waar het sediment naar beneden zakt. Het verteerde sediment wordt als feces aan het andere eind van de gang weer op het sediment oppervlak gedeponneerd; de kenmerkende 'pierenhoopjes'. Deze manier van eten wordt ook wel "conveyor-belt feeding" genoemd (Kristensen, 2001). Bij voedselarme sedimenten worden meer trechters gevormd (vaak rondom de feceshoop), terwijl bij sediment die ook op diepte voedselrijk zijn,

alleen een feceshoop wordt gevormd, maar geen trechter omdat de worm direct in de leeflaag eet (Rijken, 1979). De zeepier heeft een voorkeur voor vrij fijn sediment met een deeltjesgrootte tot ca. 400 µm, grote zeepieren kunnen deeltjes tot maximaal 2 mm opeten. Grotere deeltjes zakken wel mee de trechter in en concentreren daarom op de leeflaag (Cadée, 1976).

Als sediment-eter wordt de zeepier intensiever blootgesteld aan contaminanten in de sediment-matrix dan typische filter-feeders zoals veel schelpdieren. Niet alleen directe opname via de huid speelt een rol, ook opname in de darm, al dan niet versterkt door verteringsprocessen (Kaag et al., 1997; Mayer et al., 2001; Timmermann & Andersen, 2003). Daarbij maakt het wel uit of de zeepier in staat is zijn normale voedingsgedrag te vertonen. Als het sediment te klef en plakkerig is, kan de worm geen trechter realiseren en dus weinig sediment inslikken. Dit leidt tot een lagere opname van contaminanten, vergelijkbaar met een filter-feeder (Kaag & Sneekes, 2006). Omdat de zeepier zowel in het sediment leeft als actief sediment eet is de blootstelling aan de verontreinigende stoffen erg hoog. Daarom is dit organisme specifiek gekozen voor de experimenten in deze studie en kan de toepassing van de zeepier worden beschouwd als een "worst-case" benadering. De zeepier is ook al eerder gebruikt in onderzoek naar de dioxineverontreiniging in het Noordzeekanaal (Kaag & Sneekes, 2006). Nadeel van deze soort is dat deze een enigszins zandig substraat nodig heeft en van nature dan ook niet voorkomt in het Noordzeekanaal.

3.3.2 Testopzet bioaccumulatie experiment

Voorbehandeling testsedimenten

De sedimenten uit het NZK zijn door het hoge slibgehalte niet goed geschikt voor de zeepier om er normale gangen in te graven en te onderhouden. Daarom is in het najaar van 2019 een voortestje gedaan, waarbij een TBT sediment en een PCDD sediment werden gemengd met schoon zeezand om de structuur voor zeepieren geschikter te maken. De verhoudingen NZK sediment: zeezand op drooggewicht basis waren resp. 10:90; 25:75; 50:50, 100% zeezand diende als controle. Er bleek minder pierenactiviteit (feces productie) te zijn naarmate er meer NZK sediment aanwezig was. Voor de definitieve accumulatie testen is het NZK sediment daarom in een verhouding 20:80 (dw/dw) met zeezand gemengd.

De definitieve testsedimenten werden gemaakt door het NZK sediment in een verhouding 20:80 te mengen met organisch materiaal-arm zeezand op basis van vooraf bepaald drooggewicht van de sedimenten. Het zeezand werd vooraf gezeefd over 1 mm, om grove schelpresten te verwijderen. Per behandeling werd het benodigde hoeveelheid NZK sediment en zand in bulk afgewogen en met behulp van een gipsmenger homogeen gemengd. Om kruisverontreiniging te voorkomen werden de testsedimenten op volgorde gemaakt van puur schoon zeezand (controle), schoon zeezand/ NZK sediment en schoon zeezand/NZK sediment plus poederkool.

Proef met TBT-sediment met poederkool

De proef met het TBT-sediment werd uitgevoerd met poederkool (W28) dat tijdens het bereiden van de testsedimenten door het sediment was gemengd. Van het TBT-testsediment werd 400 ml overgebracht in 1 liter bekerglazen. Het sedimentoppervlak werd gladgestreken en het bekerglas werd met zeewater aangevuld tot 800 ml. De individuele bekerglazen werden vervolgens in een klimaatkamer (15°C) geplaatst volgens een random schema en een dag later voorzien van beluchting in de waterkolom. Na vier dagen, waarin het sediment kon stabiliseren, werd aan elk bekerglas één zeepier toegevoegd. Na een incubatieperiode van 28 dagen werden de bekerglazen bemonsterd. Per behandeling werden 12 bekerglazen ingezet.

Proef met PCDD-sediment met poederkool én korrelkool

De proef met PCDD-sediment werd zowel uitgevoerd met poederkool (W28) als met korrelkool ("Gabot PK 1-3 mm", amorfe structuur). Een zeeffractie van >2 mm is gebruikt. Deze korrelkool presteerde iets beter in een test met een passieve sampler en NZK sediment (hoge reductie opname PCBs door sampler) dan de korrelkool GAC 830W. De grovere korrelkool werd niet, zoals de poederkool met de gipsmenger door het sediment gemengd om te voorkomen dat de korrels kapot zouden gaan. Als alternatief werden de 1-L bekerglazen voorzien van 400 ml sediment zonder kool en werd de

afgewogen hoeveelheid korrelkool direct in de bekerglazen toegevoegd en daar voorzichtig gemengd. Het sediment met het fijne poederkool dat al was toegevoegd tijdens het mengen van het test sediment met de gipsmenger werd ook in porties van 400 ml over 1-L bekerglazen verdeeld. Na toevoegen van zeewater, resulterend in een dun laagje water van <1 cm op het sediment, werden de bekerglazen gedurende 2 weken weggezet in een klimaatkamer (15°C). Na deze periode werd het sediment voorzichtig omgeschept en werd het waterniveau aangevuld tot 800 ml. De individuele bekerglazen werden vervolgens geplaatst volgens een random schema en een dag later voorzien van beluchting in de waterkolom. Na nog twee weken stabiliseren werd aan elk bekerglas, dus zowel de poederkool als korrelkool testen, één zeepier toegevoegd (27 mei 2020). Deze verlengde stabilisatietijd werd toegepast omdat korrelkool veel minder effectief oppervlak heeft dan poederkool, waardoor de opname van verontreinigingen langzamer verloopt. Na een incubatieperiode van 29 dagen werden de bekerglazen bemonsterd. Ter compensatie van eventuele sterfte die werd waargenomen in het onbehandelde TBT sediment werden van de behandelingen "onbehandeld PCDD sediment" en "PCDD-sediment met korrelkool" 15 bekerglazen ingezet in plaats van 12.

Behandeling zeepiëren

De zeepiëren werden door de fa. Rotgans mechanisch geoogst op de Waddenzee en direct na aankomst op het bedrijf opgehaald en naar WMR gebracht. Daar werden de zeepiëren random verdeeld in groepjes van 12 piëren per behandeling. Deze groepjes werden random aan een behandeling toegewezen. Bij de test met TBT-sediment die in november 2020 werd uitgevoerd waren er weinig goede piëren en werd geen uitgangsmonster bewaard. In deze periode paaien de zeepiëren waardoor de conditie verminderd. Bij het inzetten van de test met PCDD-sediment in mei 2020, werd er wel een groepje van 12 als uitgangsmonster geselecteerd. De zeepiëren zijn bij de start van het experiment niet eerst overnacht in schoon zeewater gezet (leegmaken maagdarmkanaal) om de vitaliteit zo min mogelijk aan te tasten. De piëren van het uitgangsmonster werden tissue-droog gewogen en daarna ingevroren.

De testen werden uitgevoerd in een klimaatkamer bij WMR in Den Helder bij een constante temperatuur van 15°C. Perslucht werd gebruikt om de individuele testbekers te beluchten. Tijdens de testperiode werden de bekerglazen dagelijks gecontroleerd. Twee keer per week werd gescoord hoeveel feces de piëren geproduceerd hadden, waarna het sediment weer gladgestreken werd. Waterverlies door verdamping werd meerdere keren per week gecompenseerd met demi-water om sterke verzilting te voorkomen.

Na de blootstellingsduur van 4 weken werden alle overlevende piëren verzameld. De testbekers werden daartoe voorzichtig omgedraaid op een zeef. Als de pier niet meteen meekwam met het sedimentmengsel werd deze voorzichtig uit de testbeker gespoeld met zeewater. De piëren die de proef overleefd hadden werden teruggelegd in de schoongespoelde testbeker en met een laagje water teruggezet om gedurende de nacht de darmen te legen. De volgende dag werden alle piëren voorzichtig tissue-droog gewogen en individueel ingevroren voor latere analyse. Na het samenstellen van drie mengmonsters met de zeepiëren per behandeling werden deze mengmonsters geanalyseerd op gehalte aan organotin en PAKs (test met TBT sediment) en PCB's +dioxines (test met PCDD-sediment). Tevens werd het droge stof gehalte, vet gehalte en as gehalte van de zeepiëren bepaald.

Analysemethoden

De gebruikte analysemethoden worden hieronder kort beschreven. Alle analysemethoden zijn gevalideerd en geaccrediteerd. De analyse van contaminanten in samplers is uitgevoerd met gevalideerde methoden die niet zijn geaccrediteerd voor de matrix "sampler".

3.3.3 Vet, vocht en as

Totaal Vet wordt bepaald met een gravimetrische methode, volgens een aangepaste versie van de Bligh en Dyer methode, gebaseerd op een koude chloroform-methanol extractie (ISW 2.10.3.002 "Bepaling van het totaal vetgehalte volgens Bligh and Dyer").

Vocht wordt bepaald met een gravimetrische methode. Het monster wordt gemengd met schelpenzand, vervolgens gedroogd in een stoof (105 °C, 3 uur) en na afkoelen in een exsiccator gewogen (ISW 2.10.3.011 "Bepaling van het gehalte aan vocht (droogstoofmethode)").

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 (ISW 2.10.3.018 "Bepaling van het gehalte aan as").

3.3.4 PCBs

De PCBs worden eerst geëxtraheerd met ASE (Accelerated Solvent Extraction) en detectie vindt plaats met Massaspectrometrie (ISW 2.10.3.050 "Biota en milieu matrices: bepaling van het gehalte aan microverontreiniging na ASE extractie en GCMS detectie").

3.3.5 TBT

De organotin verbindingen worden geëxtraheerd en vervolgens gederivatiseerd met natriumtetraethylboraat. Hierna volgt een clean-up met aluminium oxide waarna de extracten worden geanalyseerd middels GC-MS. Deze methode is door WMR geïmplementeerd en gevalideerd (16/07/2010). ISW nummer 2.10.3.024 "Het bepalen van het gehalte aan organotinverbindingen in dierlijk weefsel, waterbodembodem, slib en zwevend stof met behulp van GC-MS".

3.3.6 PAKs

De monstervoorbewerkingsmethode berust op een basische verzeeping (afbraak van het vet onder reflux in een methanolische KOH-oplossing) van het monster. De PAK's worden uit dit mengsel geëxtraheerd met pentaan en tot slot vindt er een zuiveringsstap plaats met aluminiumoxide en silica. De extracten worden met behulp van een HPLC gescheiden en door middel van een fluorescentie detector gemeten. De huidige methode staat beschreven in het ISW 2.10.3.005 "Schaal en schelpdieren: bepalen van het gehalte aan polycyclische aromatische koolwaterstoffen na hexaan-extractie; HPLC met fluorescentiedetectie".

3.3.7 Som-TEQ

De analyse van som-TEQ is uitbesteed aan WFSR. De methodes van RIKILT voor de analyse van dioxines en (n)dl-PCB's zijn geaccrediteerd (Raad van Accreditatie, L014) volgens ISO 17025 en worden geborgd door deelname aan rondzendonderzoeken.

Na homogenisatie en toevoeging van ¹³C-gelabelde interne standaarden worden de dioxines en PCB's geëxtraheerd met behulp van een automatisch extractie-apparaat bij hoge temperatuur en hoge druk. Het extract is met behulp van een automatisch zuiveringsapparaat gezuiverd door elutie over achtereenvolgens een mixed-bed kolom, een neutrale silica kolom, een aluminiumoxide kolom en een koolstof kolom. Hiermee werd het extract gescheiden in twee fracties: dioxinen en non-ortho PCB's, en

mono-ortho en ndl-PCB's. Deze fracties zijn vervolgens geanalyseerd met een gas-chromatograaf met hoge resolutie massaspectrometer (GC-HRMS) die afgesteld was op een resolutie van 10.000.

4 Resultaten

De resultaten zijn, in afwijking op de Nederlandse SI, gerapporteerd met een decimale punt in plaats van een komma. Het kwaliteitskenmerk Q staat vermeld in de tabellen met de onderzoeksresultaten, mits aan alle kwaliteitseisen is voldaan.

De resultaten vermeld in dit rapport zijn alleen van toepassing op de NZK sediment monsters zoals deze ontvangen zijn en op de monsters bereid in dit onderzoek.

4.1 Selectie Actief kool en passive samplers

Uit het vooronderzoek bleek snel dat voor de immobilisatie van som-TEQ en TBT al diverse typen AC commercieel verkrijgbaar zijn. Er is gekozen voor drie verschillende typen;

1) "SAE super"

2) "W28"

3) "Sediment pure"

De geselecteerde AC hebben ook een grote affiniteit voor PAKs.

Bij de keuze voor een geschikte passive sampler voor zowel som-TEQ als TBT is naast de veelgebruikte siliconenrubber (SR) sampler ook gekeken naar polyethyleen (Charrasse *et al*, 2014) en POM (Hawthorne *et al*, 2009, Beckingham and Ghosh, 2013). Het gebruik van de SR sampler is zeer algemeen en daardoor is veel kennis beschikbaar hoe hiermee om te gaan (Smedes, 2010, de Weert, 2017). Het bleek dat TBT goed bindt aan een SR sampler, maar dat de extractie van de sampler moet worden aangepast, tov de extractie van som-TEQ, om de geadsorbeerde TBT goed uit de sampler te krijgen (Smedes and Beeltje, 2011). Voor dit onderzoek is de SR sampler gekozen, deze sampler is ook zeer geschikt voor gebruik met PAKs.

4.2 Karakterisering testsedimenten

Van alle 6 sedimenten is het vochtgehalte, organisch stof en het gehalte aan PCB's en som-TEQ (PCDD sediment) of organotin (TBT-sediment) geanalyseerd. Later in het project zijn de PAK gehalten in de TBT-sedimenten aanvullend geanalyseerd.

Tabel 1. Karakterisering van de NZK sedimenten, alle getallen zijn op basis van natgewicht. De 'Q' geeft aan dat de analyse aan de kwaliteitseisen van de geaccrediteerde methode voldoet.

Sediment	Droge stof (%)	Droge stof (%) <63 µm	Asgehalte (%)	Organische stof (%)	Som-TEQ (ng/kg)	TBT (µg/kg)	B[a]A (µg/kg)	B[a]P (µg/kg)	Som 6 PCB (µg/kg)
	Q		Q			Q			
PCDD 1	41.1	31.4	36.7	4.5	104	-	-	-	9
PCDD 2	39.5	20.8	34.9	4.6	48.4	-	-	-	12
PCDD3	47.1	19.3	42.5	4.6	80.9	-	90	122	22
TBT 1	34.1	14.1	29.5	4.6	-	400	270	319	684
TBT 2	54.6	20.7	50.5	4.1	-	1000	212	318	96
TBT 3	47.4	23.9	42.1	5.3	-	300	179	159	16

De gehalten som-TEQ in de PCDD sedimenten en de gehalten TBT en PAKs in TBT sedimenten zijn hoog tot zeer hoog. In TBT1 en TBT2 was het gehalte som 6 PCB ook hoog, dit werd voornamelijk veroorzaakt door lager gechloroerde PCBs als PCB28 en PCB52.

Figuur 4.1 De locaties in het Noordzeekanaal waar de sedimenten zijn verzameld door ATKB.

4.3 Abiotische testen

4.3.1 Vaststellen experimentopzet

Invloed van tijdsduur

In de samplers neemt de concentratie van PCBs in de eerste 4 weken sterk toe, meer in de kleine samplers van ca. 0.25 gram (1/12 van de normale sampler) dan in de normale samplers van ca. 3 gram (Figuur 4.2). Blijkbaar is nu niet de opnamesnelheid van de samplers maar het vrijkomen van de PCBs uit het slib de snelheidsbeperkende factor. Overeenkomstig zijn na vier extra weken de concentraties in de samplers verder toegenomen met gelijke of zelfs hogere maat. Na nog vier weken incubatie (12 weken in totaal) is de toename van PCB concentraties in de samplers duidelijk geringer in het geval van kleine samplers en laag gechloroerde PCBs. De toename is doorgaans groter in de normale formaat samplers, wat suggereert dat de kleine samplers eerder in evenwicht raken ("verzadigd") met het sediment. De grote PCBs (PCB153 en PCB180) nemen relatief het sterkst in concentratie toe gedurende deze laatste 4 weken. De diffusiesnelheid van deze grote, zeer slecht water-oplosbare PCBs is lager dan die van de kleinere PCBs.

Invloed van het formaat van de sampler

De kleine samplers bevatten na 8 weken tot 2 keer hogere concentraties dan de normale samplers, dit verschil wordt minder na 12 weken, omdat de gehalten in de normale samplers langer oplopen. Omdat de kleine samplers 12 keer minder volume hebben dan de normale samplers nemen ze effectief minder nanogrammen PCBs op uit het slib dan de normale samplers. De normale sampler accumuleert in nanogrammen 6 tot 10 keer meer dan de kleine sampler.

Na 12 weken incubatie is de toename in gehalten PCBs, met name de laag-gechloroerde PCBs als PCB52, in de samplers gering ten opzichte van 8 weken incubatie. De minimale absolute hoeveelheid die nodig is voor een goed kwantitatief resultaat bedraagt 5 ng PCB en 2.5 ng TBT. Deze hoeveelheden worden in de normale sampler na 8 weken incubatie ruimschoots bereikt. Hierdoor kan ook na een forse afname in de sampler door toevoeging AC het gehalte goed gekwantificeerd worden. Er treedt geen storing op in de analyse door andere stoffen die zijn opgenomen uit het sediment. Een

normale sampler is daarom geschikt om te gebruiken in de abiotische testen, met een incubatieduur van acht weken.

Figuur 4.2 De toename van PCB52 en PCB153 gehalten in de samplers bij incubatie met NZK sediment PCDD1 en sediment PCDD3. De open symbolen zijn de kleine samplers, de gesloten symbolen de normale samplers; N 1; normaal formaat sampler met sediment PCDD1, K 1 klein formaat sampler met PCDD1 en N 3 normaal formaat sampler met sediment PCDD3, K 3 klein formaat sampler met PCDD3.

Aan de hand van de ingewogen hoeveelheid sediment is berekend hoeveel PCB er aanwezig was per experiment en hoeveel daarvan was opgenomen door de samplers van normaal formaat na 12 weken incubatie (Tabel 2). Dat verschilt duidelijk per congeneer, maar ook per sediment.

Tabel 2. De hoeveelheid PCB opgenomen per sampler; als absoluut in nanogram en als het percentage van de totale hoeveelheid PCB in het experiment (aan de hand van ingewogen hoeveelheid sediment).

PCB	PCDD1		PCDD3	
	Hoeveelheid in sampler	% van totaal	Hoeveelheid in sampler	% van totaal
	(ng)		(ng)	
CB-28	74	15.6	105	12.4
CB-52	183	88	224	55
CB-101	89	71	132	32
CB-110	67	60	95	31
CB-118	38	33	65	24
CB-153	61	35	74	13
CB-138	32	30	42	11
CB-180	9	13	12	4

Tabel 3. Concentratie TBT in de samplers na incubatie.

Sediment	sampler	4 weken	8 weken	12 weken
		TBT (ng/g sampler)	TBT (ng/g sampler)	TBT (ng/g sampler)
TBT1	heel	1500	3100	3500
	1/12	1800	2300	7200
TBT2	heel	5200	10000	20000
	1/12	3300	18000	16000

Door de zeer hoge TBT gehalten in het sediment en de hoge affiniteit met siliconenrubber waren de gehalten in de samplers extreem hoog (Tabel 3), de extracten moesten stevig verdund worden om goed geanalyseerd te kunnen worden.

4.3.2 Check "Proof of principle" en range finding

De effectiviteit van de drie typen AC in vijf verschillende concentraties is getest met één NZK sediment voor PCBs (PCDD3) en één voor TBT (TBT2).

Na de blootstellingsduur van 8 weken zijn de samplers geanalyseerd op gehalte aan PCB's en/of organotin. Zoals aangegeven in Tabel 4 was het gehalte PCBs en TBT sterk verlaagd in de samplers bij elk type AC. Bij 1% W28 was de toename net iets hoger dan bij de andere soorten AC, dit verschil was vooral nog meetbaar bij PCB153 en PCB180. Bij hogere gehalten AC (>3%) was geen verschil meer meetbaar. W-28 is daarom gebruikt voor de verdere experimenten.

Tabel 4. PCBs in samplers na acht weken incubatie als functie van toegevoegd AC concentratie, uitgedrukt als de afname van de gehalten (%) ten opzichte van de controle (0% AC).

Sediment	Type kool	AC Concentratie	CB-52	CB-101	CB-153	CB-180
PCDD 3	geen	0%	0.0	0.0	0.0	0.0
	Sed-pure	1%	98.7	97.7	94.9	88.2
	Sed-pure	2%	> 99.6	99.7	99.3	97.8
	Sed-pure	3%	> 99.9	> 99.8	99.6	> 99.5
PCDD 3	SAE-super	1%	99.3	99.2	97.1	93.2
	SAE-super	2%	> 99.6	> 99.8	99.7	> 99.5
	SAE-super	3%	> 99.8	> 99.8	> 99.8	> 99.5
PCDD 3	W28	1%	> 99.9	> 99.8	> 99.8	> 99.5
	W28	2%	> 99.9	> 99.8	> 99.8	> 99.5
	W28	3%	> 99.9	> 99.8	> 99.8	> 99.5

Het percentage PCBs dat de samplers, in de afwezigheid van AC, hebben geabsorbeerd, van de totale hoeveelheid PCBs aanwezig in het testsysteem met PCDD3 sediment is aanzienlijk. Het is het hoogst voor de kleinere PCBs en bedraagt 30.6, 36.7, 22.1 en 8.1 % voor respectievelijk PCB-52, 101, 153 en PCB-180.

In deze proef zijn ook de dioxines, furanen en dl-PCBs geanalyseerd (door WFSR, WUR) die samen de som-TEQ vormen (Tabel 5). De resultaten zijn, zoals verwacht, sterk vergelijkbaar met de resultaten van de PCBs geanalyseerd door WMR. Dit onderschrijft de aanname dat met de analyse van PCBs ook het gedrag van dioxines en furanen bekend is.

Tabel 5. *Dioxines, dl-PCBs en som-TEQ in samplers na acht weken incubatie als functie van toegevoegd AC concentratie, uitgedrukt als de afname van de gehalten (%) ten opzichte van de controle (0% AC).*

Sediment	Type kool	AC concentratie	Dioxinen	dl-PCBs	som-TEQ
PCDD 3	geen	0%	0	0	0
	Sed-pure	1%	97.5	97.4	97.5
	Sed-pure	2%	98.6	98.1	98.5
	Sed-pure	3%	98.8	98.5	98.8
PCDD 3	SAE-super	1%	97.3	97.6	97.3
	SAE-super	2%	98.1	98.5	98.1
	SAE-super	3%	99.0	98.4	99.0
PCDD 3	W28	1%	98.6	96.8	98.6
	W28	2%	99.3	98.5	99.3
	W28	3%	99.1	97.9	99.0

Ook bij TBT bleek het effect van AC toevoeging zeer groot, en was boven de 3% AC geen verschil meer te meten. W28 had bij 1% het grootste effect. Door de hoge gehalten TBT in het sediment en de hoge affiniteit van de sampler was zelfs een afname van >99.9 % goed te kwantificeren.

Tabel 6. *TBT in samplers na acht weken incubatie als functie van toegevoegd AC concentratie, uitgedrukt als de afname van de gehalten (%) ten opzichte van de controle (0% AC).*

Sediment	Type kool	Concentratie AC	TBT
TBT 2	geen	0%	0
	Sed-pure	1%	96.7
	Sed-pure	2%	99.6
	Sed-pure	3%	99.1
TBT 2	geen	0%	0
	SAE-super	1%	98.1
	SAE-super	2%	99.2
	SAE-super	3%	99.7
TBT 2	geen	0%	0
	W28	1%	99.5
	W28	2%	99.9
	W28	3%	99.8

4.3.3 Vaststellen effectieve dosering W28

Het meest effectieve type AC "WA28" is getest in alle zes sedimenten; 3 voor PCDD en 3 voor TBT. In deze test is een ingezoomde AC concentratie reeks gebruikt om een beter beeld te krijgen van de meest geschikte concentratie.

Een lage concentratie AC zorgt duidelijk voor een sterke verlaging van de gehalten in de sampler; al bij 0.5% is een reductie van >90% voor diverse PCB congenen meetbaar (Figuur 4.3 en Figuur 4.4). De mate van effect is vergelijkbaar, maar niet identiek in elk sediment.

Figuur 4.3 De afname van PCBs in de drie geteste sedimenten als functie van de hoeveelheid toegevoegde AC W28.

Figuur 4.4 De afname van PCBs in sediment PCDD 3 als functie van de hoeveelheid toegevoegde AC W28.

Opvallend is het gedrag van de grotere PCBs, met name PCB180, in PCDD1. Bij AC gehalten boven 1% werd, gelijk aan de andere PCBs, vrijwel geen PCB180 meer gemeten in de sampler. Bij een lage dosis AC, 0.1%, was de concentratie PCB180 juist hoger in de sampler vergeleken met de controle sampler zonder AC. Na acht weken incubatie zijn de gehalten van grotere PCBs in de sampler nog niet stabiel, zoals de hogere gehalten na 12 weken incubatie aantoonde (zie Figuur 4.2). Waarschijnlijk veroorzaakt het zeer fijn verdeelde AC bij lage concentraties een verhoogde PCB-desorbtiessnelheid van het sediment en een versnelde overdracht naar de sampler ten opzichte van de sampler in afwezigheid van AC. Deze aanname is getest door een extra proef met een langere incubatieduur van 16 weken. Bij de lage dosis AC (0.1%) is de concentratie grote PCBs in de sampler nu wel afgenomen tov de sampler zonder AC toegevoegd; voor PCB153 bedraagt die 62%, voor PCB180 68%.

In een deel van de sampler extracten, geselecteerd aan de hand van de resultaten van de PCB-analyses, is ook het som-TEQ gehalte geanalyseerd. Voor Sediment PCDD1 is ook het effect van de lage AC concentraties doorgemeten, ter ondersteuning van de resultaten van PCBs en TBT bij deze dosis (Tabel 7). Zoals verwacht was het effect van AC op som-TEQ immobilisatie groot en goed vergelijkbaar met het effect op de PCBs. De analyse van PCBs doet dus goed dienst als voorspeller van het gedrag van som-TEQ.

Tabel 7. Som-TEQ in samplers na acht weken incubatie met PCDD sediment als functie van toegevoegd AC concentratie, uitgedrukt als de afname van de gehalten (%) ten opzichte van de controle (0% AC).

Sediment	AC %	Som-TEQ
1	0	0
1	0.25	56.5
1	0.5	87.1
1	1	97.6
1	2	98.7
2	0	0
2	1	96.2
2	2	98.9
3	0	0
3	1	99.0
3	2	99.4

Figuur 4.5 De afname van TBT in drie sedimenten als functie van de hoeveelheid toegevoegde AC W28.

TBT werd ook efficiënt door lage gehalten AC gebonden, met name in sedimenten TBT2 en TBT3. Ook bij nu werd, net als bij de grote PCBs, een verhoogde concentratie in de samplers waargenomen bij de laagste AC dosis, vooral in sediment TBT1. Bij 2% AC was de reductie van TBT gehalten in de sampler >99% in de geteste sedimenten.

Ook dit experiment is herhaald met een verlengde blootstelling van het TBT1 sediment. Na 16 weken incubatie was de TBT concentratie in de sampler bij 0.1% AC lager dan in de sampler zonder toegevoegde AC. Bij 0.1% AC was het gehalte gedaald tot 39%, bij 1% AC tot 9.5%.

4.3.4 Validatie abiotische testen

In de voorgaande testen is elke concentratie AC getest in enkelvoud, in deze test worden de testresultaten gevalideerd door het uitvoeren van de test in drievoud met toevoeging van één dosis (0.5%) aan het testsysteem. Alle PCCD en TBT sedimenten zijn onderzocht. Door een fout in de uitvoering is echter effectief 1% AC gebruikt. Hierdoor zijn de concentraties PCBs in de samplers, in overeenstemming met de voorgaande proeven, sterk afgenomen met meer dan 95% van de gehalten in de sampler zonder AC toegevoegd. De gehalten in de samplers, van alle PCBs bij alle sedimenten, zijn hierdoor lager dan 0.6 µg/kg en vaak lager dan de bepalingsgrens. De variatie tussen de triplo metingen (tussen 0 en 30%) kunnen bij deze lage gehalten voor een groot deel door de analytische meetonzekerheid worden veroorzaakt. De gehalten TBT in de samplers waren met 1% AC nog goed meetbaar (gemiddeld >70% reductie), de variatie was echter wel groot zonder duidelijke verklaring. De resultaten staan vermeld in de Bijlage 1.

4.4 Biotische testen

In deze testen is onderzocht of de immobilisatie van PCBs, dioxines en TBT door AC, zoals gemeten met behulp van de passieve samplers, ook resulteerde in een verminderde bioaccumulatie.

Figuur 4.6 De opstelling van de bekgelazen met sediment en zeepiëren in de klimaatkamer.

TBT-sediment

De eerste proef met zeepiëren is ingezet in oktober 2019. Omdat zowel de ophoping van TBT als PAKs in de zeepier is onderzocht in deze proef is sediment TBT2 gebruikt. Dit sediment bevat hoge TBT en hoge PAK gehalten. Twaalf bekgelazen (12 zeepiëren) zijn ingezet per behandeling. De overlevende zeepiëren zijn per behandeling in drie porties verdeeld voor de chemische analyse; met drie zeepiëren per portie voor de controle, twee in sediment en drie in sediment met AC. De twee overgebleven

zeepieren van de laatste behandeling hadden geen feces geproduceerd en zijn daarom niet in het triplo monster verwerkt.

Tabel 8. Aantal levende pieren en de gehalten TBT en PAKs (op natgewicht) in zeepieren (triplo meting) na vier weken incubatie in schoon zand (controle), schoon zand + sediment en schoon zand+sediment+AC 2%. Gehalten rood gearceerd overschrijden de KRW norm; BaP 5 µg/kg, BaA 3 µg/kg. De 'Q' geeft aan dat de analyse aan de kwaliteitseisen van de geaccrediteerde methode voldoet.

Behandeling	Aantal levende pieren na 4 weken (initieel was 12)	TBT (µg/kg) Gemiddelde (STD %)	BaP (µg/kg) Gemiddelde (STD %)	BaA (µg/kg) Gemiddelde (STD %)
		Q	Q	Q
Schoon zand (controle)	9	3.5 (48)	<0.7	0.8 (27)
+ sediment	6	297 (17)	36.3 (62)	34.0 (9)
+ sediment + AC	11	9.0 (25)	<0.5	<0.5

Tabel 9. Gehalten vet, droge stof en as (op natgewicht) in zeepieren (triplo meting) na vier weken incubatie in schoon zand (controle), schoon zand + sediment en schoon zand+sediment+AC 2%. De 'Q' geeft aan dat de analyse aan de kwaliteitseisen van de geaccrediteerde methode voldoet.

Behandeling	Vetgehalte (%)	Droge stofgehalte (%)	Asgehalte (%)
	Q	Q	Q
Schoon zand (controle)	0.93	14.1	3.3
+ sediment	0.97	14.2	3.3
+ sediment + AC	0.87	13.1	3.1

Het is duidelijk dat de contaminant-gehalten in de zeepier zeer sterk toenemen in de aanwezigheid van het vervuilde sediment (Tabel 8). Ook overleefden slechts 6 zeepieren het experiment in het TBT sediment. De toevoeging van AC had een positief effect op de overleving van de zeepieren en de gehalten TBT in de zeepier namen nauwelijks toe in vergelijking met de zeepieren in de controle met schoon zeezand. Twee zeepieren in het sediment met AC, die gedurende de hele periode geen activiteit hadden vertoond, bleken bij het uithalen van de proef nog wel in leven. Deze zeepieren zijn gepoold tot een apart monster. Bij eenzelfde vet- en droge stofgehalte als de andere drie mengmonsters was het gehalte TBT slechts 3.9 µg/kg, lager dan in de zeepieren die wel foerageer-activiteit vertoonden en vergelijkbaar met de schoon-zand zeepieren.

Voor PAKs, geanalyseerd in dezelfde zeepiermonsters, is eenzelfde patroon vastgesteld. Blootstelling aan het NZK sediment leidde tot een zeer sterke toename van de PAK gehalten in zeepieren tot ruim boven de EQS. Door aanwezigheid van AC werd deze toename effectief voorkomen.

Figuur 4.7 Van links naar rechts; een zeepier direct na toevoegen aan het bekglas (schoon zand), een bekglas met NZK sediment en een nét zichtbare ingegraven zeepier, en een voorbeeld van fecesproductie.

Tijdens beide proeven met TBT- en PCDD-sediment (zie 4.4.1) is het foerageergedrag, als fecesproductie, gemonitord (zie voorbeeld in Figuur 4.7). Deze informatie, als ook de gewichten van de zeepieren en de samenstelling van de mengmonsters is weergegeven in Bijlage 2.

4.4.1 PCCD-sediment

De tweede proef is ingezet in april 2020 met het sediment "PCDD 1". De ophoping van som-TEQ in de zeepier is onderzocht in deze proef.

Aan het eind van de blootstellingperiode zijn de overlevende zeepieren in drie porties verdeeld; met drie zeepieren per portie voor elke behandeling. De som TEQ gehalten in de zeepier nemen sterk toe in de aanwezigheid van het vervuilde sediment, tot boven de EQS (Tabel 10). De toevoeging van AC in poedervorm werkt dit volledig tegen, de gehalten in de zeepier zijn niet hoger dan in de controle zonder vervuilde sediment. Het effect van de korrel AC was duidelijk minder maar goed meetbaar, de gehalten som-TEQ in zeepieren stegen minder dan in zeepieren uit het vervuilde sediment.

Tabel 10. *Gehalten som-TEQ, droge stof, vet en as (op natgewicht) in zeepier (triplo meting) bij de start van het experiment en na vier weken incubatie in schoon zand (controle), schoon zand + sediment, schoon zand+sediment+2% AC (poederkool) en schoon zand+sediment+2% KAC (korrelkool). Het aantal levende zeepieren na incubatie, met tussenhaakjes het aantal dode zeepieren, is ook vermeld. Gehalten rood gearceerd overschrijden de KRW norm; 6.5 pg/g. De 'Q' geeft aan dat de analyse aan de kwaliteitseisen van de geaccrediteerde methode voldoet.*

Behandeling	Levende pieren na 4 weken	Som-TEQ (pg/g) Gemiddelde (STD)	Droge stof (%)	Vetgehalte (%)	Asgehalte (%)
		Q	Q	Q	Q
Start zeepier	NVT	0.6 (0.0)	27.8	1.1	16.6*
Schoon zand (controle)	9 (3)	0.7 (0.3)	14.6	1.2	3.3
+ sediment	11 (4)	11.6 (0.9)	15.4	1.2	3.5
+ sediment + AC	10 (2)	0.7 (0.1)	13.6	1.2	3.1
+ sediment + KAC	9 (6)	9.1 (0.8)	15.2	1.1	4.1

*Deze zeepieren zijn niet overnacht in schoon zeewater gelegd om de darmen te legen

5 Conclusies en aanbevelingen

In de experimenten is succesvol gebruik gemaakt van passieve sampling in abiotische testen. De passieve sampler wordt hierbij gebruikt als “kunstvis”; net als in de vis zal na verloop van tijd een thermodynamisch evenwicht tussen de gehalten in het milieu en de gehalten in de sampler optreden. Het uitvoeren van een abiotische test met samplers is echter vele malen makkelijker, goedkoper en ethisch superieur boven proeven met levende organismen. De hoge gehalten in de samplers tonen dat, in de onderzochte sedimenten, contaminanten duidelijk biologisch beschikbaar zijn (dus niet zeer sterk gebonden) om naar de sampler (of organismen) te diffunderen.

De siliconenrubber sampler neemt hoge, goed meetbare hoeveelheden contaminanten op uit het NZK slib; PCBs, dioxines, PAKs en TBT. Deze opname is langzaam, pas na ongeveer 8 weken in een continu geroerd systeem (fles op rollerbank) neemt de opnamesnelheid van contaminanten in de sampler af. Dit verschilt per type contaminant; de “beter” wateroplosbare contaminanten met een hoge mobiliteit zijn eerder in evenwicht dan de grote, zeer slecht oplosbare contaminanten. Het bereiken van het evenwicht voor alle contaminanten is in theorie niet van groot belang voor de uitvoering van de proeven. Ook voor het evenwicht bereikt is kan de werking van de AC goed beoordeeld worden.

Door de sterke binding van contaminanten aan AC wordt de waterconcentratie van de contaminanten lager en dit moet leiden tot lagere concentraties in de sampler. Dit effect is aangetoond, AC toevoeging resulteerde in een sterk verminderde ophoping van contaminanten in de sampler. Alle drie geteste AC typen waren effectief, maar W28 was het meest effectief in de eerste test. Deze is verder onderzocht en hieruit blijkt dat al bij 1% van dit type AC, op basis van drooggewicht vaste stof in het systeem, >90 % reductie van contaminantgehalten in de sampler wordt bereikt. Dit vond plaats in alle typen sediment, en voor bijna alle contaminanten. De afname van sommige individuele dioxines en furanen was iets minder, maar de reductie van som-TEQ was >95%. Deze resultaten zijn in lijn met resultaten beschreven in de literatuur (Sneekes et al, 2017).

Het grote effect van AC op de ophoping van contaminanten in de passieve sampler suggereert dat ook de ophoping in organismen lager wordt na de toevoeging van AC aan verontreinigd Noordzeekanaal sediment. Dit bleek ook uit de testen met de zeepieren. Blootstelling aan de vervuilde sedimenten leidde tot een zeer sterke toename van som-TEQ, PAK en TBT gehalten in de zeepier na vier weken incubatie. De toevoeging van 2% AC aan de twee sedimenten leidde in beide gevallen tot een grote reductie in som-TEQ, PAK en TBT gehalten in de blootgestelde zeepieren. De binding aan AC was zo sterk dat er zelfs geen enkele toename van som-TEQ of PAKs in de zeepieren kon worden gemeten. Blijkbaar wordt ook in het spijsverteringskanaal van de zeepier geen contaminant uit het AC opgenomen. In enkele gevallen waren de gehalten in de zeepier na incubatie met vervuild sediment en AC zelfs lager dan de uitgangssituatie ($T=0$) en lager dan de controle groep (schoon zand). Naast dat deze proeven aantonen dat de biologische beschikbaarheid inderdaad sterk wordt verlaagd toont dit ook aan dat met het gebruik van de passieve sampling een goede indicatie van de biologische beschikbaarheid wordt verkregen.

Omdat de toegevoegde AC met het slib wordt gegeten door de zeepier, bestond de kans dat in het spijsverteringskanaal van de zeepier nog contaminanten uit de AC worden opgenomen. Om dit effect uit te sluiten is er ook een extra biotaproef uitgevoerd met korrelkool. Deze kool kan door zijn grootte (>2 mm) niet worden opgenomen door de zeepier, en contact met het spijsverteringskanaal is dus uitgesloten. De goede resultaten met de poederkool toonden echter direct aan dat de zeepier niet is staat is om contaminanten uit de poederkool te op te nemen. De korrelkool is in de praktijk misschien makkelijker te gebruiken (dosering aan sediment bv) voor de sanering van vervuilde sedimenten dan poederkool. Ook geeft het gebruik van korrelkool de mogelijkheid om de kool, na evenwichtinstelling, door zeven weer uit het sediment te verwijderen. Hiermee worden dan de contaminanten definitief uit het watersysteem verwijderd. In de proef met de korrel kool (2-3 mm grootte) was het effect op de opname van contaminanten minder sterk dan dat van de poederkool. Dit kan worden verklaard door een veel lagere bindingsnelheid van contaminanten aan de korrelkool in vergelijking met poederkool dat een veel groter effectief oppervlak heeft. Hierdoor zal de opnamesnelheid bij korrelkool veel lager

liggen. De adsorptiecapaciteit van de korrelkool (op massabasis) is echter wel vrijwel gelijk aan die van de poederkool. Het is daarom waarschijnlijk dat na een langere incubatieduur het effect van de korrelkool veel groter wordt, vergelijkbaar met dat van de poederkool.

Conclusie

De resultaten van de experimenten tonen duidelijk aan dat de toevoeging van AC de biologische beschikbaarheid van de onderzochte contaminanten sterk verlaagd. AC toevoeging resulteerde tot meer dan een factor 50 lagere gehalten in de passieve samplers en van een factor 15 (som-TEQ) tot factor 40 (PAKs) lagere gehalten in de zeepieren. Het lijkt een realistische verwachting dat toevoeging van AC ook zal leiden tot aanzienlijk lagere concentraties in biota in het Noordzeekanaal. Om aan de KRW normen te voldoen hoeft er slechts een verlaging in gehalten op te treden van een factor 3 à 4. De EQS voor TBT is gebaseerd op gehalten in totaal water, dus inclusief zwevend stof. De binding aan AC, wat ook deel kan uitmaken van het zwevend stof, leidt daardoor niet direct tot een verlaging van de gehalten in water. En daarmee dus ook niet aan het halen van de KRW norm. De zeepierentest toont wel aan dat de gehalten in biota zeer sterk verlaagd worden, waardoor het ecologische doel van de KRW norm indirect wel wordt bereikt. In dit kader is de geobserveerde verlaging van de acute toxiciteit van het TBT slib voor zeepier dat werd veroorzaakt door toevoeging van AC veelzeggend; 90% van de zeepieren overleefde in aanwezigheid van AC, terwijl het overlevingspercentage van zeepieren in slib zonder AC slechts 50% bedroeg.

Aanbevelingen

Uit de beschreven experimenten kan worden opgemaakt dat een verlaging van contaminant gehalten in biota uit het NZK zal optreden na toevoeging van AC. Echter, hoe snel, hoe lang, en in welke mate bij welke dosis AC de gewenste verlaging tot onder de EQS_{biota} wordt bereikt, kan niet worden opgemaakt uit deze experimenten. Ook hoe AC in het NZK effectief en efficiënt kan worden toegevoegd aan het sediment op de bodem van het kanaal zal op een grotere schaal onderzocht moeten worden.

Langdurige effecten, waaronder het effect op meerdere organismen uit de voedselketen, kunnen uitstekend in mesocosms worden onderzocht. Mesocosms zijn het eenvoudigst te omschrijven als proefvijvers, elk met een eigen ecosysteem bestaande uit fyto- en zoöplankton, meiofauna, macro-evertetraten (schelpdieren, wormen, kreeftachtigen) en kleine vis. De bij WMR standaard gebruikte mesocosms hebben een volume van 2.5 tot ruim 5 m³, worden voorzien van een sliblaag tot 20 cm dikte en kunnen maanden, en met enige aanpassing zelfs langer, worden gemonitord. Hierdoor kan het effect van de AC op zowel bodemfauna (ongewervelden als zeepieren) als tweekleppigen (mosselen) en vissen (bot/tong) worden bestudeerd. Naast het effect op de biobeschikbaarheid van de in het sediment aanwezige contaminanten, kunnen de mesocosms ook eventuele neveneffecten van de toevoeging van het kool op het ecosysteem zichtbaar maken. Uit deze proeven kan een betere voorspelling worden gedaan of en wanneer de gehalten in biota onder de EQS biota komen. Ook het effect van het type kool; poederkool of korrelkool, en de wijze van toevoeging; zoals een deklaagje op het slib of actieve menging door het slib, kan worden bestudeerd.

In de mesocosms spelen in principe dezelfde processen en soortinteracties als in het veld, maar doordat de omstandigheden in de mesocosms gecontroleerd en gerepliceerd kunnen worden is het onderscheidend vermogen van een mesocosmstudie vele malen hoger dan in veldonderzoek. De omstandigheden in het NZK kunnen uiteraard slechts gedeeltelijk worden nagebootst. Een mesocosmstudie kan daarom een pilot-onderzoek, in bijvoorbeeld een goed te beheren zijkanaal, niet vervangen. De inzichten uit de mesocosms zullen wel duidelijkheid geven over de kans van slagen van zo'n pilot-onderzoek en gebruikt kunnen worden bij het ontwerp ervan.

6 Kwaliteitsborging

Wageningen Marine Research beschikt over een ISO 9001:2015 gecertificeerd kwaliteitsmanagementsysteem. Dit certificaat is geldig tot 15 december 2021. De organisatie is gecertificeerd sinds 27 februari 2001. De certificering is uitgevoerd door DNV GL.

Het chemisch laboratorium te IJmuiden beschikt over een EN-ISO/IEC 17025:2017 accreditatie voor testlaboratoria met nummer L097. Deze accreditatie is geldig tot 1 april 2021 en is voor het eerst verleend op 27 maart 1997; deze accreditatie is verleend door de Raad voor Accreditatie. Het chemisch laboratorium heeft hierdoor aangetoond in staat te zijn op technisch bekwame wijze valide resultaten te leveren en te werken volgens de ISO17025 norm. De scope (L097) met de geaccrediteerde analysemethoden is te vinden op de website van de Raad voor Accreditatie (www.rva.nl).

Op grond van deze accreditatie is het kwaliteitskenmerk Q toegekend aan de resultaten van die componenten die op de scope staan vermeld, mits aan alle kwaliteitseisen is voldaan. Het kwaliteitskenmerk Q staat vermeld in de tabellen met de onderzoeksresultaten. Indien het kwaliteitskenmerk Q niet staat vermeld is de reden hiervan vermeld.

De kwaliteit van de analysemethoden wordt op verschillende manieren gewaarborgd. De juistheid van de analysemethoden wordt regelmatig getoetst door deelname aan ringonderzoeken waaronder die georganiseerd door QUASIMEME. Indien geen ringonderzoek voorhanden is, wordt een tweede lijnscontrole uitgevoerd. Tevens wordt bij iedere meetserie een eerstelijnscontrole uitgevoerd.

Naast de lijnscontroles wordende volgende algemene kwaliteitscontroles uitgevoerd:

- Blanco onderzoek.
- Terugvinding (recovery).
- Interne standaard voor borging opwerkmethode.
- Injectie standard.
- Gevoeligheid.

Bovenstaande controles staan beschreven in Wageningen Marine Research werkvoorschrift *ISW 2.10.2.105*.

Indien gewenst kunnen gegevens met betrekking tot de prestatiekenmerken van de analysemethoden bij het chemisch laboratorium worden opgevraagd.

Indien sprake is van onbeheerste kwaliteit worden passende maatregelen genomen.

Literatuur

- Beckingham B., U.Ghosh (2013) Polyoxymethylene passive samplers to monitor changes in bioavailability and flux of PCBs after activated carbon amendment to sediment in the field *Chemosphere* 91; 1401–1407
- Cadée G.C. (1976): Sediment reworking by *Arenicola marina* on tidal flats in the Dutch Wadden Sea. *Neth. J. Sea Res.* 10(4):440-460.
- Charrasse B., Céline Tixier, Pierre Hennebert, Pierre Doumenq (2014) Polyethylene passive samplers to determine sediment–pore water distribution coefficients of persistent organic pollutants in five heavily contaminated dredged sediments. *Science of the Total Environment* 472: 1172–1178
- Hawthorne, S.B., David J. Miller, Carol B. Grabanski (2009) Measuring Low Picogram Per Liter Concentrations of Freely Dissolved Polychlorinated Biphenyls in Sediment Pore Water Using Passive Sampling with Polyoxymethylene. *Anal. Chem.* 2009, 81, 9472–9480
- Kaag N.H.B.M. & A.C. Sneekes (2006): Een vergelijk van de bioaccumulatie van dioxine en andere contaminanten uit sediment in zeepier (*Arenicola marina*) en zager (*Nereis virens*). TNO rapport 2006-DH-R0194/B.
- Kaag N.H.B.M., E.M. Foekema, M.C.Th. Scholten & N.M. van Straalen (1997): Comparison of contaminant accumulation in three species of marine invertebrates with different feeding habits. *Environ. Toxicol. Chem.* 16:837-842.
- Kristensen E. (2001): Impact of polychaetes (*Nereis* spp. and *Arenicola marina*) on carbon biogeochemistry in coastal marine sediments. *Geochemical Transactions* 2, 92
<https://doi.org/10.1186/1467-4866-2-92>
- Kupryianchyk, D., E. P. Reichman, M. I. Rakowska, E. T. H. M. Peeters, J. T. C. Grotenhuis and A. A. Koelmans (2011). Ecotoxicological Effects of Activated Carbon Amendments on Macroinvertebrates in Nonpolluted and Polluted Sediments. *Environmental Science & Technology* 45(19): 8567-8574.
- Mayer L.M., D.P. Weston & M.J. Bock (2001): Benzo[a]pyrene and zinc solubilization by digestive fluids of benthic invertebrates - A cross-phyletic study. *Environ. Toxicol. Chem.* 20(9):1890-1900.
- Timmermann K & O. Andersen (2003): Bioavailability of pyrene to the deposit-feeding polychaete *Arenicola marina*: importance of sediment versus water uptake routes. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 246:163-172.
- Rijken M. (1979): Food and food uptake in *Arenicola marina*. *Neth. J. Sea Res.* 13(3/4):406-421.
- Smedes F. (2010) Evaluatie van monitoring met passieve sampling. Relaties met mosselen, zwevend stof en totaal water Deltares rapport 1202990-000-BGS-0004
- Smedes F, and H. Beeltje (2011) sampling of organotin compounds. Deltares rapport 1202861-000
- Sneekes A.C., C. Kwadijk, M. Kotterman, A.A. Koelmans (2017). Overzicht van immobilisatietechnieken en toepasbaarheid voor de verontreinigingsproblematiek van het Noordzeekanaal. WMR rapport C096/17.

Verantwoording

Rapport C025/21A
Projectnummer: 4316100139

Dit rapport is met grote zorgvuldigheid tot stand gekomen. De wetenschappelijke kwaliteit is intern getoetst door een collega-onderzoeker en het verantwoordelijk lid van het managementteam van Wageningen Marine Research

Akkoord: Dr. E.M. Foekema
Onderzoeker

Handtekening:

Datum: 11 oktober 2021

Akkoord: Drs. J. Asjes
Manager Integratie

Handtekening:

Datum: 11 oktober 2021

Bijlage 1 Toevoeging 1% AC in drievoud

Het effect van de toevoeging van 1% AC op de gehalten PCBs in de passive sampler na 8 weken incubatie

	ng PCB/g sampler								
Behandeling	CB-28	CB-52	CB-101	CB-110	CB-149	CB-118	CB-153	CB-138	CB-180
PCDD 1 0% 1	13.4	27.5	23.6	19.7	23.6	10.6	23.6	13.2	6.9
PCDD 1 0% 2	23.5	37.2	31.3	25.4	31.3	15.5	31.3	18.4	6.8
PCDD 1 0% 3	21.6	37.3	33.4	25.5	31.4	15.9	29.5	17.7	6.3
Gem.	19.5	34	29.4	23.5	28.8	14	28.1	16.4	6.7
sd%	27.6	16.5	17.5	14.3	15.6	21	14.3	17.2	5
PCDD 1 1% 1	0.14	<0.04	0.18	0.21	0.41	0.1	0.21	0.18	0.12
PCDD 1 1% 2	0.17	<0.04	0.1	0.12	0.21	0.1	0.17	0.1	0.04
PCDD 1 1% 3	0.14	<0.04	0.12	0.16	0.41	0.1	0.2	0.14	0.1
Gem.	0.2	NVT	0.1	0.2	0.3	0.1	0.2	0.1	0.1
sd%	8.5	NVT	31.2	24.8	34.2	0.8	11.8	28.4	47.8
PCDD 2 0% 1	14.5	33.7	25.3	21.1	23.2	9.9	21.1	13.1	3.8
PCDD 2 0% 2	8.4	23.0	16.5	14.0	15.3	6.1	14.2	8.4	2.7
PCDD 2 0% 3	9.03	23.1	17.2	14.9	15.9	6.5	14.9	8.6	2.9
Gem.	10.6	26.6	19.7	16.7	18.1	7.5	16.7	10	3.2
sd%	31.8	23.1	24.7	23	24.1	28	22.5	26.4	18
PCDD 2 1% 1	<0.04	<0.04	0.11	0.13	0.22	0.11	0.18	0.09	0.09
PCDD 2 1% 2	<0.04	<0.04	0.13	0.16	0.22	0.11	0.18	0.11	0.09
PCDD 2 1% 3	<0.04	<0.04	0.11	0.18	0.22	0.11	0.2	0.11	0.09
Gem.	NVT	NVT	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1
sd%	NVT	NVT	11.9	13.9	1.1	1.1	6.1	12.6	1.1
PCDD 3 0% 1	21.24	65.8	72.2	63.7	38.2	40.4	36.1	29.7	6.34
PCDD 3 0% 2	21.76	63.1	78.4	65.3	47.9	43.5	45.7	37	8.7
PCDD 3 0% 3	21.76	67.5	76.2	67.4	41.4	41.4	37	30.5	6.5
Gem.	21.6	65.5	75.6	65.5	42.5	41.7	39.6	32.4	7.2
sd%	1.4	3.4	4.1	2.9	11.6	3.9	13.4	12.3	18.1
PCDD 3 1% 1	<0.04	<0.04	0.44	0.44	0.44	0.22	0.65	0.44	0.22
PCDD 3 1% 2	<0.04	<0.04	0.66	0.66	0.66	0.22	0.66	0.66	0.22
PCDD 3 1% 3	<0.04	<0.04	0.22	0.44	0.44	0.15	0.44	0.44	0.22
Gem.	NVT	NVT	0.4	0.5	0.5	0.2	0.6	0.5	0.2
sd%	NVT	NVT	50.1	25	25	18.9	21.3	25	0.7

Het effect van de toevoeging van 1% AC op de gehalten tributyltin in de passive sampler na 8 weken incubatie

Behandeling	Tributyltin kation (ng/g)
TBT 1 0% 1	1000
TBT 1 0% 2	1700
TBT 1 0% 3	900
Gem.	1200
sd%	36.3
TBT 1 1% 1	350
TBT 1 1% 2	600
TBT 1 1% 3	110
Gem.	353
sd%	69.3
TBT 2 0% 1	7100
TBT 2 0% 2	7200
TBT 2 0% 3	6600
Gem.	6967
sd%	4.6
TBT 2 1% 1	77
TBT 2 1% 2	54
TBT 2 1% 3	340
Gem.	157
sd%	101
TBT 3 0% 1	620
TBT 3 0% 2	710
TBT 3 0% 3	510
Gem.	613
sd%	16.3
TBT 3 1% 1	17
TBT 3 1% 2	480
TBT 3 1% 3	55
Gem.	184
sd%	139

Bijlage 2 Overzicht gegevens biotatesten

De activiteit van de zeepieren, met name de foerageer-activiteit, werd gemonitord aan de hand van feces productie. Zowel het aantal keren dat er fecesproductie is wordt genoteerd, als ook de omvang.

Scoretabel Test 1 Fecesproductie en de mate ervan gedurende de incubatie in schoon zeezand (W), Noordzeekanaal slib (N) en slib met actief kool (K) in november/december 2019. De feces hoeveelheid is gescoord als; 0=geen, 1= kort, 2 =lang en 3= meerdere

Code	18/11/2019	22/11/2019	25/11/2019	29/11/2019	2/12/2019	6/12/2019	9/12/2019
W1	0	0	0	0	0	0	0
W2	0	1	3	2	1	0	1
W3	0	0	3	1	1	1	0
W4	0	0	3	2	2	0	0
W5	0	1	3	1	1	0	2
W6	0	1	1	1	1	3	1
W7	0	0	3	0	1	0	2
W8	0	0	0	dood			
W9	0	0	1	0	dood		
W10	0	0	0	2	2	1	1
W11	0	0	3	2	1	1	1
W12	0	0	3	1	2	1	2
	18/11/2019	22/11/2019	25/11/2019	29/11/2019	2/12/2019	6/12/2019	9/12/2019
N1	0	0	1	1	1	0	0
N2	0	3	3	2	2	2	2
N3	0	0	0	dood			
N4	0	0	3	0	0	2	dood
N5	0	0	0	2	2	2	1
N6	0	op sediment	dood				
N7	0	0	0	dood			
N8	2	2	3	2	1	2	2
N9	1	1	1	0	0	0	dood
N10	0	0	0	2	2	1	0
N11	0	0	0	dood			
N12	2	2	2	2	0	0	1
	18/11/2019	22/11/2019	25/11/2019	29/11/2019	2/12/2019	6/12/2019	9/12/2019
K1	0	1	op	dood			
K2	2	1	0	0	0	1	0
K3	1	3	0	2	1	1	1
K4	2	3	1	2	2	1	1
K5	0	0	0	0	0	0	0
K6	0	0	2	1	0	0	0
K7	0	3	3	2	0	3	0
K8	0	0	0	0	0	0	0
K9	1	3	3	1	1	1	1

Code	18/11/2019	22/11/2019	25/11/2019	29/11/2019	2/12/2019	6/12/2019	9/12/2019
K10	0	0	0	1	1	0	1
K11	0	1	0	1	2	1	1
K12	0	0	0	1	0	0	2

Test 2

Fecesproductie en de mate ervan gedurende de incubatie in schoon zeezand (W), NZK sediment (N) en sediment met poederkool (PK) en slib met korrelkool (KK). De feces hoeveelheid is gescoord als; 0=geen, 1= een pierlengte 2 =twee pierlengten en 3= meerdere pierlengten

Code	2/6/2020	5/6/2020	8/6/2020	12/6/2020	15/6/2020	19/6/2020	22/6/2020	25/6/2020
W1	0	1	3	1	3	1	1	2
W2	0	1	2	3	3	1	0	0
W3	0	0	0	0	dood			
W4	2	2	1	2	3	2	0	1
W5	3	0	0	2	3	3	3	2
W6	2	0	1	2	2	2	2	1
W7	0	0	3	2	3	3	3	2
W8	2	2	1	2	3	2	3	0
W9	0	0	0.5	0	3	3	2	1
W10	2	3	1	0.5	0.5	0	0	0
W11	0	0	0	dood				
W12	0	0	0	0	0	0	0	dood
	2/6/2020	5/6/2020	8/6/2020	12/6/2020	15/6/2020	19/6/2020	22/6/2020	25/6/2020
N1	1	2	1	3	1	3	3	1
N2	0	0	0	0	0.5	1	2	1
N3	1	2	0	0	1	3	2	3
N4	1	2	3	3	2	2	3	3
N5	0	0	1	1	2	2	2	3
N6	0	0	0	0	0	0	0	dood
N7	0	1	3	1	1	3	3	3
N8	1	0	1	0	0	0	0	dood
N9	0	1	1	1	3	3	3	2
N10	0	0	0	0	0	1	3	2
N11	0	0	0	0	0	0	0	dood
N12	0	0	0	2	2	1	1	3
N13	1	2	1	1	3	3	2	3

Code	2/6/2020	5/6/2020	8/6/2020	12/6/2020	15/6/2020	19/6/2020	22/6/2020	25/6/2020
N14	2	3	3	3	3	3	3	3
N15	0	0	0	0	0	0	0	dood
	2/6/2020	5/6/2020	8/6/2020	12/6/2020	15/6/2020	19/6/2020	22/6/2020	25/6/2020
PK1	1	2	0	1	0	2	1	0
PK2	0	2	1	3	2	1	1	2
PK3	2	3	0	2	3	0	2	1
PK4	2	2	3	2	2	2	2	2
PK5	0	0	0	0	0	0	0	dood
PK6	1	0	0	2	1	0	0	1
PK7	2	2	0	0	1	1	0	2
PK8	3	3	2	2	2	0	2	1
PK9	2	2	2	2	3	2	1	1
PK10	3	1	3	2	3	3	3	3
PK11	2	2	1	0	0	3	3	1
PK12	1	1	0	0	0	0	0	dood
	2/6/2020	5/6/2020	8/6/2020	12/6/2020	15/6/2020	19/6/2020	22/6/2020	25/6/2020
KK1	2	2	2	1	3	3	3	3
KK2	1	1	1	1	2	3	3	3
KK3	1	1	1	1	0.5	0	0.5	2
KK4	2	0	1	1	3	2	1	1
KK5	0	0	0	0.5	1	2	2	1
KK6	1	0	0	0	0	0	dood	dood
KK7	0	0	0	0	0	0	0	dood
KK8	0	0	0	0	0	0	0	dood
KK9	0	0	0	0	0	0	0	dood
KK10	1	2	1	2	0	1	1	1
KK11	0	0	0	0	0	0	0	dood
KK12	2	1	1	2	3	3	2	3
KK13	3	3	3	3	3	2	3	2
KK14	1	0	1	3	1	3	3	3
KK15	2	3	0	0	0	0	0	dood

Samenvattende tabellen met het aantal keren dat fecesproductie is geconstateerd, de gemiddelde hoeveelheid over de hele periode en het gewicht van de zeepier na incubatie. De kleurcodes geven aan welke pieren samen in een mengmonster zijn verwerkt.

Test 1 W= schoon zand, N= zand + NZK sediment, K= zand + NZK sediment+2%AC

Code	Aantal keer feces	Gemiddelde hoeveelheid	Gewicht pier (gr)
W01	0		3.69
W02	5	1.1	4.65
W03	4	0.9	3.93
W04	3	1.0	4.68
W05	5	1.1	3.45
W06	6	1.1	4.89 (dood bij uithalen)
W07	3	0.9	4.81
W08	0		dood
W09	1		dood
W10	4	0.9	4.97
W11	5	1.1	2.59
W12	5	1.3	5.32
Gemiddeld		1.05	4.30
Code	Aantal keer feces	Gemiddelde hoeveelheid	Gewicht pier (gr)
N01	3	0.4	3.14
N02	6	2.0	4.11
N03	0		dood
N04	2	0.7	dood
N05	4	1.0	4.68
N06	0		dood
N07	0		dood
N08	7	2.0	4.19
N09	3	0.4	Net dood
N10	3	0.7	4.07
N11	0		dood
N12	5	1.3	2.85
Gemiddeld		1.07	3.84
Code	Aantal keer feces	Gemiddelde hoeveelheid	Gewicht pier (gr)
K01	1		dood
K02	3	0.6	5.08
K03	6	1.3	4.86
K04	7	1.7	5.67
K05*	0	0.0	4.12
K06	2	0.4	4.97
K07	4	1.6	3.92
K08*	0	0.0	3.25
K09	7	1.6	4.71
K10	3	0.4	4.61
K11	5	0.9	5.92

Code	Aantal keer feces	Gemiddelde hoeveelheid	Gewicht pier (gr)
K12	2	0.4	4.81
Gemiddeld		0.81	4.72

*deze twee zeeptieren zijn op TBT gehalte geanalyseerd

Test 2 W= schoon zand, N= zand + NZK sediment, PK= zand + NZK sediment+2%AC poederkool (W28), KK= zand + NZK sediment+2%AC korrelkool ("Norit PK -1-3 mm")

Code	Aantal keer feces	Gemiddelde hoeveelheid	Gewicht pier (gr)
W1	7	1.5	6.40
W2	5	1.3	3.72
W3	0		dood
W4	7	1.6	4.33
W5	6	2.0	5.90
W6	7	1.5	3.69
W7	6	2.0	5.74
W8	7	1.9	3.76
W9	5	1.2	4.40
W10	5	0.9	3.71
W11	0		dood
W12	0		dood
Gemiddeld			4.63
Code	Aantal keer feces	Gemiddelde hoeveelheid	Gewicht pier (gr)
N1	8	1.9	4.07
N2	4	0.6	2.65
N3	6	1.5	4.76
N4	8	2.4	4.43
N5	6	1.4	5.59
N6	0		dood
N7	7	1.9	3.38
N8	2	0.3	
N9	7	1.8	4.15
N10	3	0.8	4.67
N11	0		dood
N12	5	1.1	4.90

Code	Aantal keer feces	Gemiddelde hoeveelheid	Gewicht pier (gr)
N13	8	2.0	3.50
N14	8	2.9	3.64
N15	0		dood
Gemiddeld			4.16
Code	Aantal keer feces	Gemiddelde hoeveelheid	Gewicht pier (gr)
PK1	5	0.9	6.66
PK2	7	1.5	3.14
PK3	6	1.6	3.70
PK4	8	2.1	4.15
PK5	0		dood
PK6	4	0.6	3.56
PK7	5	1.0	4.31
PK8	7	1.9	5.09
PK9	8	1.9	2.90
PK10	8	2.6	3.87
PK11	6	1.5	3.34
PK12	2	0.3	dood
Gemiddeld			4.07
Code	Aantal keer feces	Gemiddelde hoeveelheid	Gewicht pier (gr)
KK1	8	2.4	5.67
KK2	8	1.9	4.89
KK3	7	0.9	4.72
KK4	7	1.4	6.91
KK5	5	0.8	5.73
KK6	1	0.2	dood
KK7	0		dood
KK8	0		dood
KK9	0		dood
KK10	7	1.1	3.84
KK11	0		dood
KK12	8	2.1	4.16

Code	Aantal keer feces	Gemiddelde hoeveelheid	Gewicht pier (gr)
KK13	8	2.8	4.03
KK14	7	1.9	4.17
KK15	2	0.7	dood
Gemiddeld			4.90

Bijlage 3 Data actief kool

Gegevens van W28

Analysis - Cabot

Malvern Instruments

Measurement Details

Operator Name ESijbom
Sample Name 5069273 SAE S 2
SOP File Name CABOT.msop

Measurement Details

Analysis Date Time 2/17/2021 1:09:00 PM
Measurement Date Time 2/17/2021 1:09:00 PM
Result Source Measurement

Analysis

Particle Name Carbon C (carbon black)
Particle Refractive Index 1.520
Particle Absorption Index 0.100
Dispersant Name Dry dispersion
Dispersant Refractive Index 1.000
Scattering Model Mie
Analysis Model General Purpose
Weighted Residual 0.18 %
Laser Obscuration 3.83 %

Result

Concentration 0.0035 %
Span 3.112
Uniformity 0.981
Specific Surface Area 740.7 m²/kg
D [3,2] 8.101 µm
D [4,3] 28.570 µm
Dv (5) 2.028 µm
Dv (10) 3.350 µm
Dv (50) 20.214 µm
Dv (90) 66.251 µm
Volume Below (45) µm 77.44 %
Dv (75) 42.079 µm

Frequency (compatible)

Result

Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under
0.010	0.00	0.060	0.00	0.357	0.00	2.131	5.37	12.726	36.88	76.006	93.40	453.960	100.00	2711.357	100.00
0.011	0.00	0.068	0.00	0.405	0.00	2.421	6.47	14.458	40.33	86.355	95.87	515.772	100.00	3080.544	100.00
0.013	0.00	0.077	0.00	0.460	0.00	2.750	7.72	16.427	43.89	98.114	97.67	586.001	100.00	3500.000	100.00
0.015	0.00	0.088	0.00	0.523	0.00	3.125	9.13	18.864	47.59	111.473	98.86	665.793	100.00		
0.017	0.00	0.100	0.00	0.594	0.21	3.550	10.72	21.205	51.44	126.652	99.55	756.449	100.00		
0.019	0.00	0.113	0.00	0.675	0.38	4.034	12.49	24.092	55.47	143.897	99.88	859.450	100.00		
0.022	0.00	0.128	0.00	0.767	0.60	4.583	14.46	27.373	59.69	163.490	100.00	976.475	100.00		
0.024	0.00	0.146	0.00	0.872	0.89	5.207	16.63	31.100	64.09	185.752	100.00	1109.435	100.00		
0.028	0.00	0.166	0.00	0.991	1.25	5.916	19.00	35.335	68.65	211.044	100.00	1260.499	100.00		
0.032	0.00	0.188	0.00	1.125	1.69	6.722	21.57	40.146	73.29	239.780	100.00	1432.133	100.00		
0.036	0.00	0.214	0.00	1.279	2.22	7.637	24.32	45.613	77.93	272.430	100.00	1627.136	100.00		
0.041	0.00	0.243	0.00	1.453	2.84	8.677	27.25	51.823	82.41	309.525	100.00	1848.692	100.00		
0.046	0.00	0.276	0.00	1.651	3.57	9.858	30.33	58.880	86.57	351.670	100.00	2100.416	100.00		
0.053	0.00	0.314	0.00	1.875	4.41	11.201	33.54	66.897	90.28	399.555	100.00	2386.415	100.00		

Wageningen Marine Research
T: +31 (0)317 48 70 00
E: marine-research@wur.nl
www.wur.nl/marine-research

Bezoekers adres:

- Ankerpark 27 1781 AG Den Helder
- Korringaweg 7, 4401 NT Yerseke
- Haringkade 1, 1976 CP IJmuiden

Wageningen Marine Research levert met kennis, onafhankelijk wetenschappelijk onderzoek en advies een wezenlijke bijdrage aan een duurzamer, zorgvuldiger beheer, gebruik en bescherming van de natuurlijke rijkdommen in zee-, kust- en zoetwatergebieden.

Wageningen Marine Research is onderdeel van Wageningen University & Research. Wageningen University & Research is het samenwerkingsverband tussen Wageningen University en Stichting Wageningen Research en heeft als **missie**: 'To explore the potential of nature to improve the quality of life'