

Monitoring van bioaccumulerende, prioritaire KRW stoffen; in water of in biota

Erwin Roex
Martine van den Heuvel-Greve

Titel

Monitoring van bioaccumulerende, prioritaire KRW stoffen; in water of in biota

Opdrachtgever

Rijkswaterstaat Waterdienst 1001-0154

Kenmerk
Pagina's

52

Projectnummer

092.92035/01.04

Versie	Datum	Auteur	Paraaf	Review	Paraaf	Goedkeuring	Paraaf
	jan. 2010	Erwin Roex		Dick Vethaak		Hilde Passier	
		 Martine van den Heuvel-Greve					

Status

definitief

Samenvatting

Het doel van dit rapport is een handvat te bieden voor de beslissing om bioaccumulerende prioritaire stoffen in het KRW-monitoringsprogramma in water of in biota te meten. Het rapport richt zich op de drie stoffen (methylkwik, hexachloorbenzeen en hexachloorbutadieen), waarvoor binnen de KRW normen in biota zijn afgeleid en de resterende prioritaire KRW stoffen. De aanpak is ook toepasbaar voor de overige relevante stoffen binnen de KRW. Het rapport geeft geen direct advies t.b.v. een monitoringsprogramma van KRW-stoffen in biota.

Gebaseerd op de criteria 1) beschikbaarheid van MKN_{biota} , 2) afdekken risico op doorvergiftiging in waternorm, en 3) betrouwbaarheid van meting in water, is er een lijst op te stellen van prioritaire KRW-stoffen, waarvoor normering en monitoring in biota overwogen zou kunnen worden. Dit houdt in dat naast de drie stoffen waarvoor de EU een MKN_{biota} heeft opgesteld overwogen zou kunnen worden om lood, pentachloorbenzeen en tributyltinverbindingen in biota te monitoren.

Van de drie prioritaire stoffen waarvoor de KRW monitoring in biota adviseert is alleen (methyl-)kwik gemeten in zowel schelpdieren als vissen in zoet en zout water in de huidige Nederlandse monitoringsprogramma's. Gehalten aan methylkwik in schelpdieren worden gemeten in concentraties die lager zijn dan de MKN_{biota} , terwijl gehalten in vissen deze norm overschrijden.

Hexachloorbenzeen is gemeten in schelpdieren en vissen in zoet oppervlaktewater, en vissen uit kust- en overgangswater. Er zijn afnemende trends aan hexachloorbenzeen in deze organismen te zien en alleen gehalten aan hexachloorbenzeen in vissen uit de Lek en het Hollands Diep overschrijden af en toe nog de MKN_{biota} . Voor hexachloorbenzeen lijkt overschrijding van de MKN_{biota} in de toekomst onwaarschijnlijk in zowel zoet als zout water.

Hexachloorbutadieen is alleen in zoet water schelpdieren en vissen gemeten. In beide organismen zijn de gehalten stabiel. Deze liggen ver onder de MKN_{biota} . Voor zout water zijn er geen gegevens beschikbaar.

Van de drie andere prioritaire stoffen, waarvoor monitoring in biota kan worden overwogen zijn de volgende observaties gedaan. Lood blijkt alleen in schelpdieren gemeten te zijn. In schelpdieren van zowel zoete als zoute locaties overschrijden de gehalten aan lood de MKN_{biota} . In zoet water is er vanwege de lage meetfrequentie (eens per vier jaar) geen trend zichtbaar. In zout water is er een variabele, stijgende trend van gehalten aan lood in schelpdieren zichtbaar.

Pentachloorbenzeen is alleen in zoet water organismen gemeten. De gehalten aan pentachloorbenzeen in zowel schelpdieren als vissen liggen ver onder de MKN_{biota} en gehalten zijn nog steeds dalend.

Tributyltinverbindingen zijn alleen in zout water schelpdieren gemeten. Gehalten in mosselen liggen onder de norm en zijn dalend. In zoet water is het niet waarschijnlijk dat tributyltinverbindingen voor een probleem zorgen. In zout water vissen zijn overschrijdingen niet uit te sluiten.

De kosten voor de bemonstering en analyse van de driestoffen (methylkwik, hexachloorbenzeen en hexachloorbutadieen) op één locatie bedragen grofweg 2.000-3.000 Euro. Dit houdt in dat bij 5 monitoringslocaties de kosten voor monitoring in biota per monitoringsjaar ongeveer 10.000-15.000 Euro bedragen. Als alleen (methyl-)kwik wordt gemeten verminderen de kosten met ruwweg 4.000 Euro per jaar.

Op basis van dit rapport wordt aanbevolen om (methyl-)kwik eens per jaar te meten in biota, en hexachloorbenzeen en hexachloorbutadieen eens per drie jaar.

Van de overige drie stoffen, die mogelijk in biota kunnen worden gemeten, wordt aanbevolen om lood in de operationele monitoring (eens per jaar) op te nemen, terwijl metingen van pentachloorbenzeen en tributyltinverbindingen volstaan in toestand & trend monitoring (eens per drie/zes jaar). Monitoring van lood en pentachloorbenzeen kan vanwege de kennis van deze gehalten in biota wellicht alsnog in oppervlaktewater worden uitgevoerd. Voor tributyltinverbindingen wordt aangeraden om ofwel in biota ofwel in sediment/zwevende stof te monitoren.

Of monitoring in biota binnen Nederland daadwerkelijk zal plaatsvinden ten behoeve van de KRW is afhankelijk van de ontwikkelingen binnen Nederland. Er wordt hard gewerkt aan het ontwikkelen van nieuwe normen voor water die rekening houden met doorvergiftiging en ook analysetechnieken worden continu aangescherpt. In de komende twee jaar wordt door Rijkswaterstaat de haalbaarheid van monitoring in biota bestudeerd. In 2012 zal er een besluit worden genomen over het monitoringsmeetnet.

Inhoud

1 Inleiding	1
1.1 Opzet	2
1.1.1 Doel	2
1.1.2 Hoofdvraag	2
1.1.3 Deelvragen	2
1.1.4 Doelgroep	2
1.2 Leeswijzer	2
2 Prioritaire KRW-stoffen en normen voor biota	3
2.1 Doorvergiftiging	3
2.2 Europese normafleiding voor 3 prioritaire KRW stoffen	4
2.3 Stappenplan voor keuze van monitoringscompartiment voor prioritaire KRW stoffen: biota of oppervlaktewater?	6
2.4 Conclusies	13
3 Gevolgen van biotanormen voor de Nederlandse situatie	15
3.1 Vergelijking KRW-normen met monitoringsgegevens	15
3.2 Zoet water	15
3.2.1 Mosselen	16
3.2.2 Rode aal	19
3.3 Kust- en overgangswateren	23
3.3.1 Mosselen	24
3.3.2 Bot	28
3.4 Conclusies	31
3.4.1 Vergelijking met stoffen die mogelijk in aanmerking komen voor monitoring in biota	31
4 Haalbaarheid en betaalbaarheid van monitoring in biota	35
4.1 Metingen in biota	35
4.1.1 Keuze organisme	35
4.1.2 Natgewicht, vet of orgaan	37
4.1.3 Biotametingen versus watermetingen	37
4.1.4 Beschikbaarheid laboratoria	37
4.1.5 Mogelijke perspectieven	37
4.2 Monitoring	38
4.2.1 Monitoringsfrequentie	38
4.2.2 Monitoringslocaties	40
4.2.3 Kosten bemonstering en analyses	41
4.3 Huidige monitoring bij RWS	42
4.4 Monitoring bij waterschappen in relatie tot RWS	42
4.5 Conclusies	43
5 Conclusies en aanbevelingen	45
5.1 Conclusies	45
5.1.1 Deelvragen	45
5.1.2 Hoofdvraag	46
5.2 Aanbevelingen	47

6 Referenties	49
Bijlage(n)	
A Bijlage	A-1

1 Inleiding

De Europese Kaderrichtlijn Water (KRW) heeft als doel om een goede kwaliteit van het oppervlaktewater in 2015 te bewerkstelligen en te behouden. Hoe deze goede kwaliteit er per waterlichaam moet uitzien is vastgelegd in maatlatten voor de Goede Ecologische Toestand (GET) en stofnormen voor de Goede Chemische Toestand (GCT). Om een goede oppervlaktewaterkwaliteit te bewerkstelligen, zal een waterlichaam aan zowel de ecologische maatlatten, als de chemische normen moeten voldoen.

Voor het vaststellen van de Goede Chemische Toestand zijn 33 prioritaire stoffen benoemd, die aan een EU-norm moeten voldoen. Hiertoe zijn in EU-verband milieukwaliteitsnormen (MKN) afgeleid, gebaseerd op ecotoxicologische en humaan-toxicologische informatie. De methodiek voor de Europese normafleiding is vastgelegd in Lepper (2005), en wordt momenteel herzien (EC, 2010). De normen voor de prioritaire stoffen zijn begin 2009 definitief vastgelegd in de Dochterrichtlijn Prioritaire Stoffen, richtlijn 2008/105/EG (EC, 2008).

Naast de prioritaire stoffen dienen voor een aantal zogenaamde stroomgebiedrelevante stoffen en overige relevante stoffen normen afgeleid te worden. Deze stoffen vallen niet onder de GCT maar onder de GET. Voor de normafleiding van deze stoffen zijn de nationale overheden verantwoordelijk. De methodiek voor normafleiding voor de Nederlandse overige relevante stoffen is vastgelegd in Van Vlaardingen en Verbruggen (2007). Deze methodiek volgt zoveel mogelijk de Europese methodiek volgens Lepper (2005). Wanneer het stroomgebiedrelevante stoffen betreft vindt afstemming met andere lidstaten binnen een stroomgebied plaats.

Doorvergiftiging is onderdeel van de normstelling voor stoffen. De standaard aanpak hierbij is om te komen tot normen voor oppervlaktewater t.b.v. monitoring van oppervlaktewater. Voor sommige stoffen leidt dit tot zeer lage en (nog) niet meetbare normconcentraties in water. Voor 3 stoffen zijn daarom op EU-niveau normen voor biota vastgesteld (EC, 2008).

Vanwege praktische, financiële en ethische overwegingen wordt in het Nederlandse beleid op dit moment de voorkeur gegeven aan een waternorm in plaats van een biotanorm. Het is namelijk relatief tijdrovend en duur om een apart meet- en monitoringsprogramma voor analyses in organismen op te zetten voor slechts een beperkt aantal stoffen. Tevens is het vanuit ethisch oogpunt niet wenselijk om organismen puur en alleen te bemonsteren voor een paar chemische analyses. Dit geldt zeker wanneer het organismen betreft, die al te kampen hebben met een achteruitgaande stand, zoals de paling.

De keerzijde van het afleiden van een striktere oppervlaktewaternorm kan zijn dat er zeer lage waternormen kunnen ontstaan. Dit wordt veroorzaakt door het gebruik van extreme of typische BCF-waarden bij de doorvertaling van een biotanorm naar waternorm (zie ook EC, 2010).

Tevens leert de praktijk dat een aantal prioritaire stoffen beter te meten zijn in biota dan in water, waardoor toetsing aan de norm gemakkelijker verloopt. Dit laatste is met name het geval in overgangs-, kust en mariene wateren. Door verdunningseffecten en de afname van oplosbaarheid van hydrofobe verbindingen en metalen in deze wateren wordt verwacht dat de concentraties daar laag zijn.

1.1 Opzet

1.1.1 Doel

Het doel van dit rapport is een handvat te bieden voor de beslissing om bioaccumulerende prioritaire stoffen in het KRW-monitoringsprogramma in water of in biota te meten. Het rapport richt zich op de drie stoffen waarvoor binnen de KRW normen in biota zijn afgeleid en de resterende prioritaire KRW stoffen. De aanpak is ook toepasbaar voor de overige relevante stoffen binnen de KRW. Het rapport geeft geen direct advies t.b.v. een monitoringsprogramma van KRW-stoffen in biota.

1.1.2 Hoofdvraag

Kunnen bioaccumulerende prioritaire KRW stoffen in het KRW-monitoringsprogramma beter in water of in biota worden gemeten?

1.1.3 Deelvragen

- a. Welke prioritaire KRW-stoffen komen in aanmerking voor monitoring in biota?
- b. Zijn er trends bekend van prioritaire KRW-stoffen in biota in het Nederlands aquatisch milieu, en zo ja, hoe verhouden deze stoffen zich met eventuele Europese normen in biota?
- c. Wat is de haalbaarheid en betaalbaarheid van monitoring in biota in Nederland?

1.1.4 Doelgroep

Het rapport is bedoeld voor de Nederlandse waterkwaliteitsbeheerder en het Nederlandse waterbeleid.

Parallel aan dit rapport wordt in opdracht van VenW-DGW door RIVM en RWS-Waterdienst gewerkt aan het onderbouwen van normen voor water inclusief doorvergiftiging en het verbeteren van analysemethoden waardoor lage gehalten in water kunnen worden gemeten.

1.2 Leeswijzer

In **hoofdstuk 2** is een beschrijving gegeven van het begrip doorvergiftiging. Daarnaast is beschreven hoe Europa voor drie prioritaire KRW-stoffen een MKN_{biota} heeft afgeleid. Vervolgens is er aan de hand van een stappenplan bediscussieerd welke prioritaire KRW-stoffen er, naast deze drie stoffen, mogelijk in aanmerking komen voor monitoring in biota. Het hoofdstuk wordt afgesloten met informatie rondom Europese ontwikkelingen m.b.t. normafleiding en monitoring in biota (en sediment). In **hoofdstuk 3** zijn de trends van KRW-stoffen weergegeven, die in Nederlandse monitoringsprogramma's in biota worden gemeten. Tevens is een vergelijking gemaakt met KRW-normen in biota om te bezien in hoeverre normen worden overschreden. **Hoofdstuk 4** geeft informatie over op welke manier metingen in biota kunnen worden uitgevoerd m.b.t. technische aspecten, frequentie van metingen, locaties en een schatting van de kosten die hiermee gemoeid zijn. Ook wordt er beknopt ingegaan op hoe monitoring in biota in regionale wateren er uit kan zien. In **hoofdstuk 5** staan de conclusies en aanbevelingen verwoord.

2 Prioritaire KRW-stoffen en normen voor biota

In dit hoofdstuk is een beschrijving gegeven van het begrip doorvergiftiging. Daarnaast is beschreven hoe Europa voor drie prioritaire KRW-stoffen een MKN heeft afgeleid. Vervolgens is er aan de hand van een stappenplan bediscussieerd welke prioritaire KRW-stoffen er, naast deze drie stoffen, mogelijk in aanmerking komen voor monitoring in biota. Het hoofdstuk wordt afgesloten met informatie rondom Europese ontwikkelingen m.b.t. normafleiding en monitoring in biota (en sediment).

2.1 Doorvergiftiging

In de afleiding van normen voor prioritaire stoffen wordt rekening gehouden met doorvergiftiging, d.w.z. met het feit dat stoffen zich kunnen ophopen (bioaccumuleren) in organismen en in de voedselketen, en daardoor op hogere trofische niveaus in de voedselketen nadelige effecten kunnen veroorzaken. Dit geldt alleen voor die stoffen die vanwege hun fysisch-chemische karakter bioaccumulerende eigenschappen hebben.

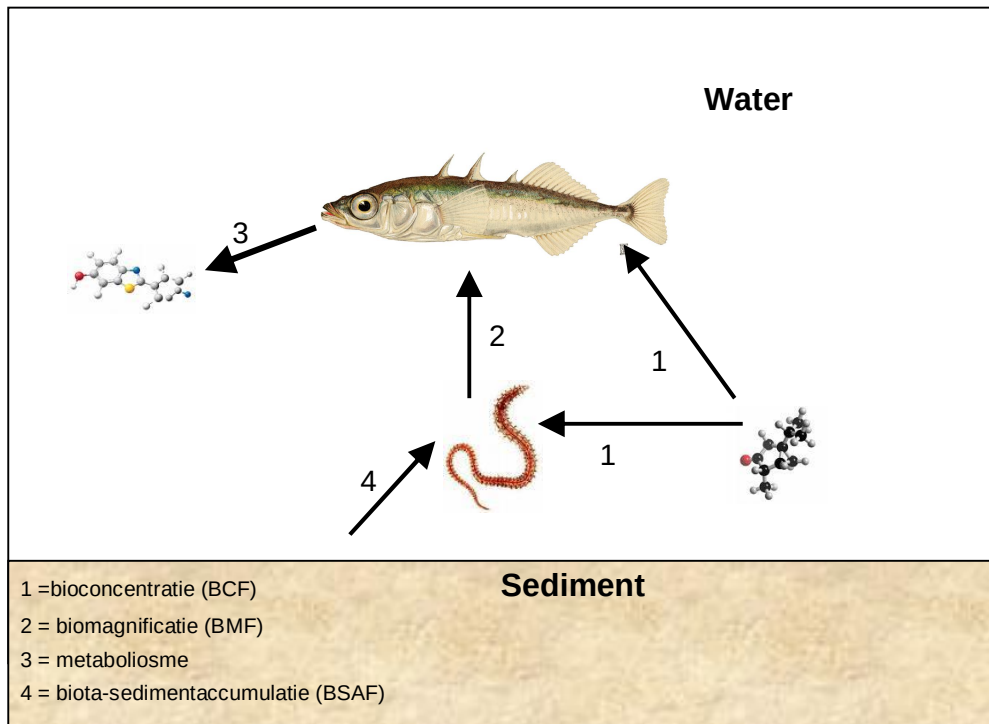
Bioaccumulatie geeft de mate van ophoping van stoffen in organismen weer en is een resultante van de processen *bioconcentratie* (vermogen tot ophoping van stoffen uit omringend milieu, cq. water of bodem), *biomagnificatie* (vermogen tot ophoping van stoffen uit voedsel van organisme), *metabolisme* (vermogen afbraak van stoffen uit organisme) en *uitscheiding*.

Bioconcentratie wordt doorgaans weergegeven in een Bioconcentratiefactor (BCF). Dit is de verhouding tussen de concentratie van de stof in een organisme en de concentratie van die stof in het omringende milieu (meestal water) in een evenwichtstoestand. De verhouding tussen de concentratie van een stof in een organisme en die in de waterbodem wordt weergegeven als Biota-Sediment Accumulatie Factor (BSAF). Een Biomagnificatiefactor (BMF) geeft de verhouding tussen de concentratie van een stof in het organisme en de concentratie van de stof in het voedsel van het organisme weer in evenwichtstoestand.

Uit veldstudies kunnen Bioaccumulatiefactoren (BAF) worden afgeleid. Daarbij worden concentraties in organismen uit het veld vergeleken met concentraties uit het milieu (meestal water) waaruit de organismen afkomstig zijn en is een resultante van opname van de desbetreffende stof uit water en voedsel.

Figuur 1 geeft een overzicht van de hierboven beschreven processen.

Vooraf stoffen met een lipofiel (vetminnend) karakter hebben de neiging tot bioaccumulatie. De lipofiliteit van een stof wordt uitgedrukt in de octanol-water partitievoëfficiënt, de log K_{ow}; een stof met een hoge log K_{ow} coëfficiënt heeft over het algemeen een grote neiging om in vet te accumuleren en bijgevolg ook een groter vermogen tot bioaccumulatie.



Figuur 1. de verschillende factoren die ophoping van stoffen in organismen beschrijven.

2.2 Europese normafleiding voor 3 prioritaire KRW stoffen

Voor de prioritaire stoffen van de KRW is gesteld dat als een stof een log Kow heeft groter dan 3, of indien beschikbaar, een BCF groter dan 100 en een BMF ≥ 1 , het aspect doorvergiftiging mee moet worden genomen in de risicobeoordeling (Lepper, 2005). Dit betekent dat of met behulp van experimentele gegevens of met modelberekeningen van BCF- en BMF-waarden bepaald dient te worden of er additionele risico's zijn voor hogere trofische niveaus. Wanneer deze additionele risico's op doorvergiftiging aanwezig zijn, dan wordt bij de vaststelling van de norm met het criterium doorvergiftiging rekening gehouden. Deze norm kan vastgesteld worden voor biota of water.

In de nieuwe conceptrichtlijn voor afleiding van normen (EC, 2010) wordt gesteld dat het gebruik van BCF-waarden voor de groep metalen onbetrouwbaar is, omdat er geen relatie is tussen de hydrofobiciteit en het bioaccumulerend vermogen van metalen (zie ook hoofdstuk 5).

Kritieke concentraties van stoffen met een bioaccumulerend vermogen kunnen volgens de CSTEE het beste in biota zelf worden bepaald (CSTEE, 2004). Belangrijkste argumenten hierbij zijn:

- waternormen voor doorvergiftiging zijn niet voor alle trofische niveaus beschermend, omdat ze gebaseerd zijn op doorvergiftiging via vogel en zoogdier;
- vooral lipofiele stoffen zijn in lage concentraties vaak beter in biota dan in de waterkolom te analyseren.

Om het risico op doorvergiftiging vast te stellen wordt bepaald wat de effecten van stoffen op hogere organismen in de voedselketen zijn. Hiertoe wordt in toxiciteitstesten met zoogdieren en vogels vastgesteld welke concentratie in het voedsel een toxisch effect heeft op het organisme. Deze concentratie in het voedsel wordt uitgedrukt in $\mu\text{g/kg}$ voedsel, op basis van natgewicht.

Gebruik makend van BCF- en BMF-waarden kan voor biotanormen een corresponderende concentratie in het oppervlaktewater afgeleid worden. Deze BCF waarde wordt experimenteel vastgelegd in blootstellingstudies, waarbij na een bepaalde blootstellingsperiode concentraties in milieu en organisme met elkaar vergeleken worden, en een BCF waarde wordt afgeleid.

De afleiding van een biotanorm naar een waternorm gebeurt voor zoetwater volgens onderstaande formule:

$$MKN_{doorvergiftiging, water} [\mu g / l] = \frac{MKN_{doorvergiftiging, biota} [\mu g / kg]}{BCF [l / kg] * BMF}$$

Voor het mariene milieu wordt nog een extra biomagnificatiefactor toegevoegd in verband met de complexiteit van de voedselketen in het mariene milieu. Dan ziet de formule er als volgt uit:

$$MKN_{doorvergiftiging, water} [\mu g / l] = \frac{MKN_{doorvergiftiging, biota} [\mu g / kg]}{BCF [l / kg] * BMF1 * BMF2}$$

Voor een drietal KRW-prioritaire stoffen, namelijk hexachloorbenzeen, hexachloorbutadieen en (methyl-)kwik, is in EU verband besloten dat, naast de norm voor directe toxiciteit in water ook een norm voor doorvergiftiging in biota afgeleid dient te worden. Dit is noodzakelijk geacht vanwege de additionele risico's geassocieerd met doorvergiftiging én de hoge onzekerheid aan BCF-waarden die beschikbaar zijn. Hierdoor is de doorvertaling van de norm in biota naar een norm in water volgens bovenstaande formule te onzeker, waardoor een afgeleide waternorm de risico's op doorvergiftiging niet goed afdekt (zie ook kader).

Uit de Kaderrichtlijn Water (EC, 2008):

Bij gebrek aan uitgebreide en betrouwbare informatie over concentraties van prioritaire stoffen in biota en sedimenten op communautair niveau en gezien het feit dat informatie over oppervlaktewater een afdoende basis lijkt te vormen om een verstrekkende bescherming en een effectieve beheersing van verontreiniging te waarborgen, dient de vaststelling van MKN-waarden in deze fase tot uitsluitend oppervlaktewateren beperkt te blijven.

Voor hexachloorbenzeen, hexachloorbutadieen en kwik kan de bescherming tegen indirecte effecten en secundaire vergiftiging echter niet alleen door MKN voor oppervlaktewateren op communautair niveau worden gewaarborgd. In die gevallen dienen derhalve MKN voor biota te worden vastgesteld. Om de lidstaten afhankelijk van hun monitoringstrategie flexibiliteit te geven, dienen zij te kunnen kiezen tussen monitoring en nalevingscontrole van deze MKN in biota of omzetting daarvan in MKN voor oppervlaktewater. Bovendien is het aan de lidstaten om MKN voor sedimenten of biota vast te stellen wanneer dit als aanvulling op de op communautair niveau vastgestelde MKN nodig en terecht is. Aangezien sedimenten en biota belangrijke matrixen blijven voor de monitoring van bepaalde stoffen door de lidstaten teneinde de effecten van activiteiten van de mens op lange termijn en tendensen te bepalen, dienen de lidstaten er bovendien voor te zorgen dat de huidige verontreinigingsniveaus in biota en sedimenten niet zullen stijgen.

De lidstaten zorgen ervoor dat de volgende concentraties van hexachloorbenzeen, hexachloorbutadieen en kwik in weefsel (nat gewicht) van vissen, weekdieren, schaaldieren en andere biota niet worden overschreden:

- a) 10 µg/kg voor hexachloorbenzeen,
- b) 55 µg/kg voor hexachloorbutadieen,
- c) 20 µg/kg voor methylekwik.

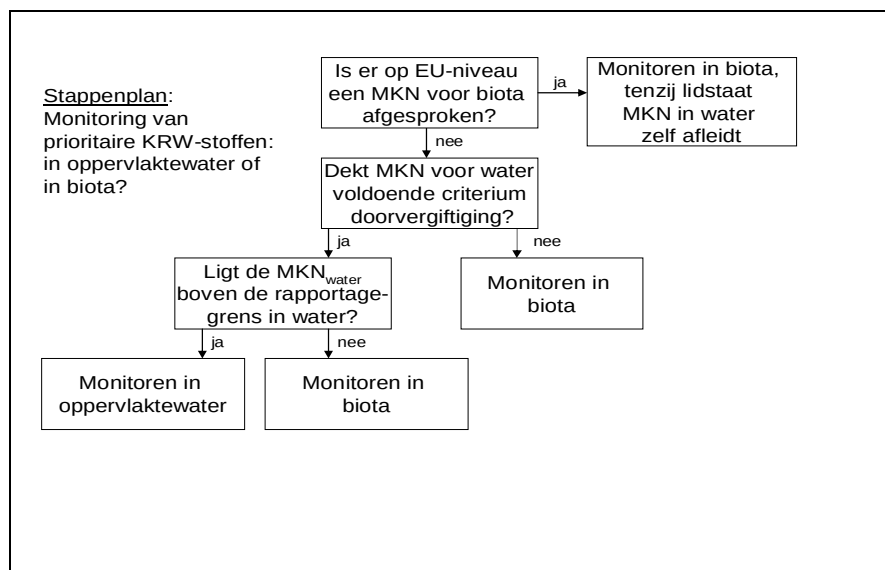
Wanneer lidstaten niet deze MKN voor biota toepassen, dienen zij striktere MKN voor water af te leiden ter vervanging van de norm (in deel A, bijlage I, EC (2008)), teneinde hetzelfde beschermingsniveau te bieden als de bedoelde MKN voor biota.

2.3 Stappenplan voor keuze van monitoringscompartment voor prioritaire KRW stoffen: biota of oppervlaktewater?

Om een afweging te kunnen maken welke prioritaire KRW stoffen in aanmerking komen voor monitoring in biota in plaats van in oppervlaktewater, is een stappenplan opgesteld (zie figuur 2), dat de volgende criteria langsloopt:

- 1) Is er op EU niveau een MKN voor biota afgesproken?
- 2) Dekt een afgeleide MKN_{water} voldoende het criterium doorvergiftiging af? Of leiden spreiding in BCF's of andere oorzaken tot een onbetrouwbare MKN_{water} ?
- 3) Ligt de MKN_{water} boven of onder de huidige rapportagegrens voor analyse van stoffen in oppervlaktewater? Dit geeft informatie over de betrouwbaarheid van een analyse en de mogelijkheid om stoffen te kunnen toetsen aan de MKN_{water} .

Deze criteria worden hieronder verder uitgewerkt en beschreven.



Figuur 2. Stappenplan om te komen tot een afweging of prioritaire accumulerende KRW stoffen in aanmerking komen voor monitoring in biota in plaats van in oppervlaktewater.

1. Is er op EU niveau een MKN voor biota afgesproken?

Op EU niveau zijn MKN voor biota afgesproken voor de stoffen methylkwik, hexachloorbenzeen en hexachloorbutadieen.

Zoals in bovenstaand kader staat aangegeven, zijn de lidstaten niet verplicht om voor deze stoffen de door de EU vastgestelde norm voor biota daadwerkelijk in biota te gebruiken. Wanneer lidstaten niet de MKN voor biota willen toepassen, moeten ze zelf een MKN voor water afleiden met als doel hetzelfde beschermingsniveau te bieden als de MKN voor biota.

De eisen die aan de monitoring worden gesteld zijn opgenomen in het (concept) besluit monitoring en kwaliteitseisen water (Bkmw). De keuzemogelijkheid om de drie stoffen hexachloorbenzeen, hexachloorbutadieen en (methyl-)kwik te toetsen aan een waternorm die beschermend genoeg is voor doorvergiftiging is hierin niet gegeven. Voor hexachloorbenzeen, hexachloorbutadieen en (methyl-)kwik staan alleen waternormen gegeven voor directe effecten, waarbij de kanttekening is gemaakt dat deze niet beschermend zijn voor doorvergiftiging. Daarnaast worden voor deze drie stoffen normen in biota genoemd.

Nederland heeft beleidsmatig wel een voorkeur voor het meten in oppervlaktewater boven het meten in biota, vanwege onder andere de veronderstelde besparing in kosten van een extra meetnet, en het niet onnodig 'verbruiken' van organismen. Dit kan dus alleen onder de voorwaarde, dat deze waternormen analyseerbaar moeten zijn. Een analyse met een rapportagegrens die boven de MKN_{water} ligt zal door de Europese Commissie niet geaccepteerd worden. Bovendien mag deze MKN niet lager zijn dan 3 maal de LOQ_{25} (Limit of Quantitation, EC, 2009b). Op dit moment wordt, parallel aan dit rapport, door RIVM en RWS-Waterdienst gewerkt aan het onderbouwen van een norm voor water (incl. doorvergiftiging) en het verbeteren van analysemethoden waarmee lage gehalten in water kunnen worden gemeten.

Voor hexachloorbenzeen, hexachloorbutadieen en (methyl-)kwik heeft het Fraunhofer Instituut wel waternormen vanuit de biotannormen afgeleid vanuit een worst case benadering. Daarvoor zijn waterconcentraties afgeleid met de hoogste BCF-waarden. In onderstaande tabel worden de normen voor de drie stoffen vergeleken met de rapportagegrenzen die voor deze drie stoffen nu haalbaar zijn (zie tabel 1).

Tabel 1. Vergelijking van de (vermoedelijk) afgeleide waternorm voor biota en water, en de rapportagegrens voor de stoffen hexachloorbenzeen, hexachloorbutadieen en (methyl-)kwik in water.

	MKN biota ug/kg vers	MKN water, incl. doorvergiftiging ug/l	RG water* ug/l
Hexachloorbenzeen	10	0,0004	0,001
Hexachloorbutadieen	55	0,003	0,01
(methyl-)kwik	20	0,001	0,005 (NF)

*pers. mededeling M. Kotte (WD): mogelijke rapportagegrenzen voor hexachloorbenzeen, hexachloorbutadieen en (methyl-)kwik. De laatste twee stoffen zijn gemeten met GC-MS-MS techniek. (NF betekent na filtratie).

Uit de tabel is af te leiden dat in alle gevallen de rapportagegrenzen hoger zijn dan de MKN_{water} . Dit betekent dat deze stoffen nog niet goed meetbaar zijn in water. De detectiegrenzen liggen nog een factor 10 lager. Geschat wordt dat met extra inspanning een lagere rapportagegrens haalbaar is (persoonlijke communicatie M. Kotte). Om deze rapportagegrenzen te halen zal een geavanceerde techniek gebruikt moeten worden, die niet direct overal in Nederland beschikbaar is (zie ook punt 3 over rapportagegrenzen).

Naast bovenstaande ontwikkelingen wordt tegelijkertijd onderzoek verricht om via 'passive sampling' meettechnieken lage concentraties in water aan te kunnen tonen. Ook hiervoor moet dan een waternorm worden afgeleid die bescherming biedt voor doorvergiftiging.

Beide sporen zullen zeker nog 1-2 jaar in beslag nemen. In Nederland worden eerst bovenstaande ontwikkelingen afgewacht, zodat vermoedelijk pas eind 2011 besloten wordt of in biota moet worden gemeten of in water.

2. Dekt een afgeleide MKN_{water} voldoende de parameter doorvergiftiging? Of leiden spreiding in BCF's of andere oorzaken tot een onbetrouwbare MKN_{water} ?

Naast de hierboven genoemde 3 stoffen zijn lidstaten vrij om voor de andere prioritaire stoffen waarvoor het doorvergiftigingscriterium ook geldt, te kiezen voor een biotanorm of een oppervlaktewaternorm, afhankelijk van de monitoringsstrategie van de lidstaat. Deze oppervlaktewaternorm moet wederom zo zijn afgeleid dat deze ook het criterium voor doorvergiftiging afdekt.

De prioritaire stoffen waarvoor het doorvergiftigingscriterium eveneens geldt zijn: lood, hexachloorcyclohexaan, pentachloorbenzeen, di-ethylhexylftalaat (DEHP), de groep van C₁₀-C₁₃ chlooralkanen, tributyltin(verbindingen), pentabroomdifenylether (PBDE), anthraceen, cadmium, fluorantheen, benzo(a)pyreen, benzo(b)-fluorantheen, benzo(k)-fluorantheen, benzo (g,h,i) peryleen en indeno(123cd) pyreen (zie hiervoor de factsheets die door het Fraunhofer Instituut voor deze stoffen zijn gemaakt: http://circa.europa.eu/Public/irc/env/wfd/library?l=/framework_directive/i-priority_substances/supporting_background&vm=detailed&sb=Title) (tabel 2). Momenteel is voor deze stoffen een MKN in water in de dochterrichtlijn Prioritaire Stoffen opgenomen.

Voor een aantal zogenaamde “overige relevante stoffen”, zoals bijvoorbeeld voor PCB's, geldt ook dat een risico op doorvergiftiging aanwezig kan zijn. Deze stoffen worden in dit rapport buiten beschouwing gelaten.

Voor de prioritaire stoffen waarvoor het doorvergiftigingscriterium geldt, is op basis van de factsheets een analyse gemaakt of de afgeleide MKN_{water} de parameter doorvergiftiging voldoende afdekt.

Uit deze analyse blijkt voor de groep van PAK's dat, ondanks dat deze groep aan de criteria voor doorvergiftiging voldoet, er niet voldoende data zijn om een doorvergiftigingsnorm te berekenen. De waternormen voor PAK's houden dus geen rekening met doorvergiftiging. Voor een aantal andere stoffen blijkt dat, ondanks dat aan het doorvergiftigingscriterium wordt voldaan, dit criterium geen additioneel risico oplevert. In een aantal gevallen is de norm die gebaseerd is op aquatische toxiciteitstesten strenger dan de doorvergiftigingsnorm, wat impliceert dat organismen hoger in de voedselketen minder gevoelig zijn voor de betreffende stoffen. Dit geldt voor de stoffen tributyltin, anthraceen, cadmium en hexachloorcyclohexaan. Voor PBDE is de norm voor humane toxiciteit het laagst, voor fluorantheen de norm voor sediment. Dit betekent dat voor al deze stoffen de waternorm afdekkend is voor de parameter doorvergiftiging, en om deze reden niet in biota hoeft te worden gemeten.

Voor de groep van C₁₀-C₁₃ chlooralkanen is er wel een aanvullend risico voor doorvergiftiging, maar gebruikmakend van de hoogste BCF voor deze groep van stoffen kan met metingen in water worden volstaan. Hierbij moet opgemerkt worden dat zowel in de normafleiding als in de analysemethodiek van deze groep van stoffen nog veel onzekerheden zitten.

Voor DEHP geldt dat doorvergiftiging het doorslaggevende criterium is. Daarentegen zijn de BCF-waarden (DEHP biomagnificeert niet) dermate betrouwbaar en liggen voor de verschillende voedselgroepen dermate dicht bij elkaar, dat op basis hiervan volstaan kan worden met metingen in de waterfase.

Voor de stoffen lood en pentachloorbenzeen lijkt het wenselijk een biotanorm te hanteren in plaats van een norm in oppervlaktewater, vanwege de onbetrouwbaarheid in BCF-waarden (tabel 2). De spreiding van de BCF's voor deze stoffen is dermate groot, dat een goed onderbouwde norm in oppervlaktewater met behulp van de huidige methodiek voor normafleiding te onzeker is.

In tabel 3 wordt een overzicht gegeven of prioritaire stoffen waarvoor het doorvergiftigingscriterium geldt beter in water dan wel in biota kunnen worden gemeten op basis van het criterium 'betrouwbaarheid van normafleiding'.

3. Ligt de MKN_{water} boven of onder de huidige rapportagegrens voor analyse van stoffen in oppervlaktewater?

Zoals door de CSTEE in 2004 weergegeven, kan een belangrijke reden voor het meten van stoffen in biota zijn, dat de stoffen beter op normniveau te meten zijn in biota dan in de waterfase (CSTEE, 2004). Zo kwam uit een analyse, uitgevoerd door het Fraunhofer Instituut in opdracht van Oostenrijk een lijst van stoffen naar voren die volgens deze studie in biota zouden moet worden gemeten. Het betrof de stoffen PBDE, pentachloorbenzeen, hexachloorcyclohexaan en tributyltin (Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, 2007). Belangrijkste reden voor het vaststellen van een norm in biota is dat deze stoffen slechter op normniveau meten zijn in de waterfase dan in biota.

Voor de stoffen PBDE, tributyltin en pentachloorbenzeen kwam dit beeld tot voor kort overeen met de Nederlandse situatie. Voor deze stoffen gold voor de waterfase namelijk dat de MKN lager of even groot was dan de rapportagegrens (zie tabel 4). Voor de stof hexachloorcyclohexaan deed dit probleem zich in Nederland niet voor.

Recent heeft de Waterdienst aangegeven dat men voor een aantal prioritaire stoffen de rapportagegrens verder heeft kunnen verlagen, waardoor in 2008 voor alle prioritaire stoffen in principe op normniveau in de waterfase gemeten kan worden (J. Staeb, Waterdienst). Waarschijnlijk kunnen deze rapportagegrenzen echter (nog) niet door andere laboratoria in Nederland standaard gehaald worden. Dit zal gevolgen hebben voor de inrichting van een meetnet gebaseerd op waternormen. Hiertoe zal men voor deze stoffen de analyses centraal uit moeten laten voeren. Dat heeft gevolgen voor de organisatie en kosten van een dergelijk meetnet.

Tevens is ook de vraag hoe betrouwbaar gehalten rond de rapportagegrenzen bepaald kunnen worden. Volgens de EU (EC, 2009b) kan een concentratie namelijk pas betrouwbaar gerapporteerd worden als deze zich een factor 3 boven de rapportagegrens bevindt. Aangezien deze voor tributyltinverbindingen rond de rapportagegrens ligt is het wellicht wenselijk metingen in biota uit te voeren in plaats van in oppervlaktewater.

Tabel 2. Stoffen waarvoor het doorvergiftigingscriterium volgens de KRW geldt, en de totstandkoming van de uiteindelijke norm. De meest strenge norm (in water of in biota) is vetgedrukt weergegeven. Een range in een MKN houdt in dat er teveel onzekerheid in de normafleiding zit om een waarde af te leiden. MPA = Maximum Permissible Addition, alleen van toepassing bij metalen (hierbij mag de achtergrondwaarde opgeteld worden om tot een norm te komen).

Stof	MKN directe toxiciteit (µg/L)	MKN doorvergiftiging (µg/kg)	MKN doorvergiftiging (µg/L)	Motivatatie afleiding norm
hexachloorbenzeen	0,013	10 (BKMH) 16,7 (factsheet)	0,0004	BAF-waarden variëren tussen 12.600 en 52.500
hexachloorbutadieen	0,44	55	0,003	Onzekerheid over bioaccumulerend vermogen van HCB
(methyl-)kwik	0,05 (MPA)	20	0.000001-0.001	BAF-waarden variëren tussen 21700 en 79000000
lood	2.1 (MPA)	300-1000	0,15-15	Vanwege grote range aan BCF's en verschillen in reguleringsmechanismen tussen organismen wordt norm in biota voorgesteld i.p.v. waternorm
cadmium	0,08-0,25* (MPA)	160	0,26	Doorvergiftigingsnorm is minder streng dan waternorm
hexachloorcyclohexaan (HCH)	0,02	33	0,026	Norm voor linaan wordt aangehouden vanwege meest aangetroffen en meeste data aanwezig. Doorvergiftigingsnorm is minder streng dan waternorm.
pentachloorbenzeen (PCB)	1	367	0,007	Waternorm gebaseerd op doorvergiftiging, gebruik makend van default waarden in BMF en grote verscheidenheid aan BCF-waarden.
DEHP	—	3200	1,3	Waternorm gebaseerd op doorvergiftiging
C ₁₀ -C ₁₃ chlooralkanen	0,5	16600	0.41	Waternorm gebaseerd op doorvergiftiging
tributylverbindingen	0.0002	230	0,38	Doorvergiftigingsnorm is minder streng dan waternorm
PBDE	0,0005	1	0,0018	Gebaseerd op humane gezondheid, dekt doorvergiftiging af, hoge BCF
anthraceen	0,11	33	3,6	Doorvergiftigingsnorm is minder streng dan waternorm
fluorantheen	0,12 (water)	11530	0,15-6,63	Norm voor sediment is doorslaggevend, doorvergiftiging wordt ook afgedekt.
benzo(a)pyreen	0,05	-	-	Afleiding niet mogelijk, onvoldoende gegevens
benzo(b)-fluorantheen en benzo(k)fluorantheen	Σ0,03	-	-	Afleiding niet mogelijk, onvoldoende gegevens
benzo(g,h,i)peryleen en indeno (123cd)-pyreen	Σ0,002	-	-	Afleiding niet mogelijk, onvoldoende gegevens

*= afhankelijk van hardheid van water

Tabel 3. Overzicht van afweging m.b.t. monitoring van prioritaire KRW-stoffen op basis van afleiding van normen (parameter doorvergiftiging).

Betrouwbaarheid afgeleide MKNwater	Prioritaire KRW-stof	Afweging m.b.t. monitoring
1. Doorvergiftigingsnorm is minder streng dan waternorm	Hexachloorcyclohexaan, tributyltinverbindingen, anthraceen, cadmium	Monitoring in oppervlaktewater lijkt geschikt
2. Waternorm is goed afleidbaar en voldoende afdekkend voor parameter doorvergiftiging	DEHP, C10-13 chlooralkanen, PBDE, fluorantheen	Monitoring in oppervlaktewater lijkt geschikt
3. Waternorm is niet goed afleidbaar en/of niet voldoende afdekkend voor parameter doorvergiftiging	lood, pentachloorbenzeen	Monitoring in biota wenselijk
4. Onvoldoende gegevens	PAK's (Benzo(a)pyreen, benzo(b)-fluorantheen, benzo(k)fluorantheen, Benzo(g,h,i)peryleen, indeno (123cd)-pyreen)	Monitoring in oppervlaktewater wellicht geschikt

Tabel 4. Rapportagegrenzen (RG) van stoffen in biota en water en bijbehorende MilieuKwaliteitsNormen (MKN) in biota en waterfase volgens de KRW-factsheets. De rapportagegrenzen zijn afkomstig van de KRW-toetsing 2008 (RWS, 2009). Als in de kolommen 'RG/MKN' een getal < 1 dan is de meting betrouwbaar, bij een getal >1 is de meting niet betrouwbaar.

parameter	RG biota (ug/kg)	MKN biota (ug/kg)	RG/MKN	RG water (ug/l)	MKN water (ug/l)	RG/MKN
hexachloorbenzeen	0,01-0,1	10	0.001-0.01	0.001	nvt	nvt
hexachloorbutadieen	0,01-0,1	55	0.0002-0.002	0.01	nvt	nvt
(methyl-)kwik	3,6	20	0.2	0.001	nvt	nvt
Lood	25	300/ >>	0,83	0.1	7.2	0,014
Cadmium	5	160/ 94-125	0,03	0.05	0.08-0.25	0.625-0.2
hexachloorcyclohexaan (γ-HCH)	0,01-0,1	33/ 26-260		0.001	0.02	0,05
pentachloorbenzeen	0,0125 – 0,125	167	7.4 ^E -5 7.4 ^E -4	0.0001- 0.001	0.007	0,014-0,14
DEHP	Niet bepaald	3200/ id	-	1	1.3	0.77
C ₁₀ -C ₁₃ chlooralkanen	Niet bepaald	16600/ id	-	0.1	0.4	0.25
Tributyltin verbindingen	0,5	230/1,2	0,002- 0,42	0.001	0.001	1
PBDE	0,002	1000/ 274-110	2 ^E -6	0.001	0,005	0.2
antraceen	-	33/ 1,1	—	0.01	0.1	0.1
fluorantheen	-	11530/ id	-	0.01	0.1	0.1
Benzo(a)pyreen	-	nb		0,01	0.05	0,2
Benzo(b)fluorantheen en benzo(k)fluorantheen	-	nb		0.001	0.03	0,03
Benzo(g,h,i)peryleen en indeno(123cd)pyreen	-	nb		0.001	0.002	0,5

Ook voor metingen in biota zijn rapportagegrenzen van belang. In tabel 4 staan de tot nu toe bekende rapportagegrenzen weergegeven. Hieruit blijkt dat alle hier genoemde stoffen goed meetbaar zijn in biota, met uitzondering van DEHP en C₁₀-C₁₃ chlooralkanen, waarvoor nog geen goede analysemethode beschikbaar is in biota. Deze zijn echter goed meetbaar in oppervlaktewater en voor DEHP geldt zelfs dat op dit moment alleen een analysemethode in water beschikbaar is.

In **tabel 5** staat samengevat welke prioritaire KRW-stoffen goed meetbaar zijn in water en wat dit betekent voor monitoring in water dan wel in biota.

Tabel 5. Overzicht van afweging m.b.t. monitoring van prioritaire KRW-stoffen op basis van rapportagegrenzen in water.

MKN versus rapportagegrens	Prioritaire KRW-stof	Afweging m.b.t. monitoring
Stof is goed meetbaar in water: MKN van stof ligt boven de rapportagegrens	PAK's (antracene, fluorantheen, BaP, BbF en BkF, BghiP en Indeno), PBDE, cadmium, C ₁₀ -C ₁₃ chlooralkanen, DEHP, lindaan, lood, pentachloorbenzeen	Monitoring in oppervlaktewater lijkt geschikt.
Stof is matig meetbaar in water: MKN van stof ligt rond of beneden de rapportagegrens	tributyltinverbindingen	Monitoring in biota wellicht wenselijk.

Europese ontwikkelingen

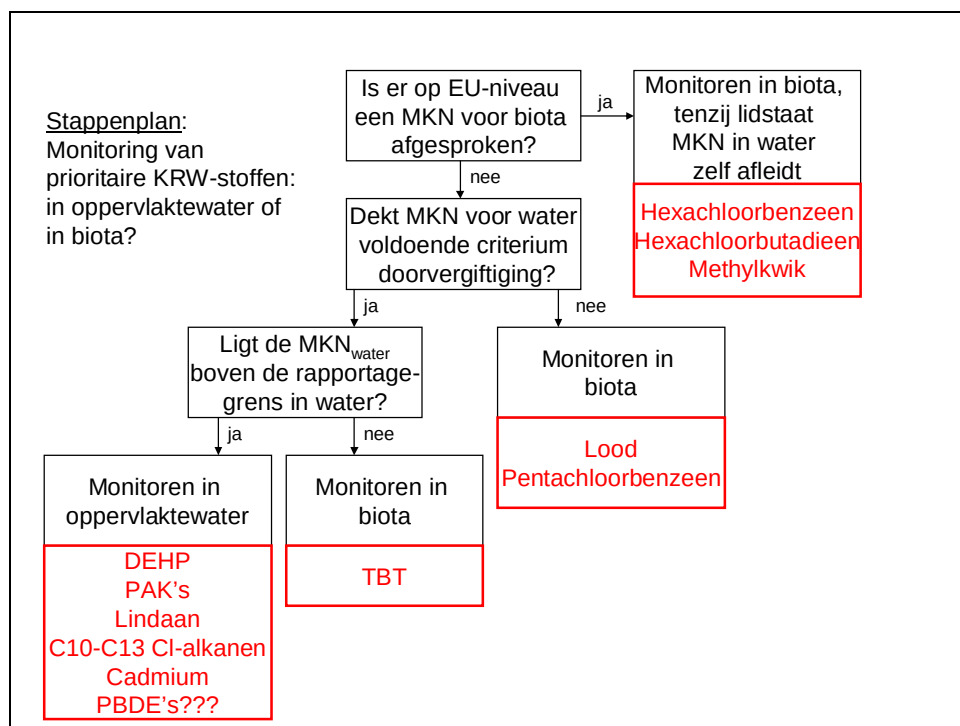
Binnen de Europese Commissie lopen twee trajecten op het gebied van normafleiding en monitoring in biota (en sediment).

Ten eerste is een expertgroep bezig met een Technical Guidance voor het afleiden van normen, zowel in water als voor sediment bewonende organismen en voor biota (EC, 2010). De guidance is in een eindstadium en wordt binnenkort (eind 2009) vastgelegd door de expertgroep EQS. In deze Technical Guidance for Environmental Quality Standards is een nieuwe normafleiding voor biota voorgesteld, die zal worden toegepast op de nieuwe prioritaire stoffen. Hoewel deze methodiek wellicht tot andere normen voor biota kan leiden, is door de EC besloten dat voor de huidige prioritaire stoffen geen andere normen zullen worden afgeleid.

Daarnaast is een werkgroep gevormd, die een richtlijn aan het voorbereiden is betreffende chemische monitoring van sediment en biota voor de KRW (EC, 2009a). In deze concept richtlijn wordt ook een lijst met stoffen genoemd, die in aanmerking komt voor monitoring in biota. De status van deze Guidance is niet verplichtend. Echter wanneer monitoring in een lidstaat wordt uitgevoerd volgens een van deze Guidance afwijkende methode, zal de acceptatie ervan goed beargumenteerd moeten worden.

2.4 Conclusies

Gebaseerd op de criteria 1) beschikbaarheid van MKN_{biota}, 2) afdekken criterium doorvergiftiging in waternorm, en 3) betrouwbaarheid van meting in water, is er een lijst op te stellen van prioritaire KRW-stoffen waarvoor normering en monitoring in biota overwogen zou kunnen worden. In **figuur 3** staan deze stappen samengevat voor de prioritaire KRW-stoffen. Dit houdt in dat naast de drie stoffen waarvoor de EU een MKN_{biota} heeft opgesteld overwogen zou kunnen worden om lood, pentachloorbenzeen en tributyltinverbindingen in biota te monitoren.



Figuur 3. Overzicht van de in dit rapport onderzochte stoffen waarvoor een norm in biota overwogen kan worden, inclusief onderliggende argumentatie aan de hand van het stappenplan.

3 Gevolgen van biota-normen voor de Nederlandse situatie

In dit hoofdstuk zijn de resultaten van de huidige monitoring in biota gebruikt voor een vergelijking met mogelijke biotanormen van een aantal prioritaire KRW-stoffen, en trendbepaling van deze stoffen (nemen concentraties in biota in Nederland toe of af?). Voor de biotanormen is gebruik gemaakt van de normen, zoals die zijn afgeleid in de factsheets. Hierbij moet worden opgemerkt dat de norm, zoals die in het Bkmw staat, niet gebaseerd hoeft te zijn op het doorvergiftigingscriterium.

3.1 Vergelijking KRW-normen met monitoringsgegevens

Sinds 1992 wordt een aantal stoffen op reguliere basis in het MWTL-programma gemeten in verschillende organismen op verschillende locaties. Voor het zoete water gebeurt dit in driehoeksmosselen (*Dreissena polymorpha*) en rode aal (*Anguilla anguilla*). Voor de overgangs- en kustwateren gebeurt dit in zoutwater mosselen (*Mytilus edulis*) en bot (*Platichthys flesus*).

Biomonitoring van vis vindt passief plaats, dat wil zeggen dat dieren ter plekke worden bemonsterd en vervolgens geanalyseerd. Bemonstering vindt voornamelijk plaats door sportvissers en enkele beroepsvissers. Wellicht kan in de toekomst gebruik gemaakt worden van een kor die bij de biologische monitoring van vissen wordt gebruikt. Om ethische redenen kan de vis die verzameld is voor deze inventarisatie ook gebruikt worden voor bioaccumulatiemetingen. De vissen worden in het voorjaar gevangen buiten de paaitijd en op het moment dat ze nog niet of nauwelijks aan het migreren zijn.

Biomonitoring van mosselen vindt meestal actief plaats, wat inhoudt dat mosselen van een relatief schone locatie worden gehaald, op de monitoringslocaties worden uitgehangen in kooitjes, en vervolgens na 6 weken worden bemonsterd. De schone locaties zijn het IJsselmeer voor de driehoeksmossel en de Oosterschelde voor de zoutwatermossel.

De mosselen worden buiten de paaitijd verzameld en uitgehangen. De paaitijd loopt van het voorjaar (april) tot ongeveer september.

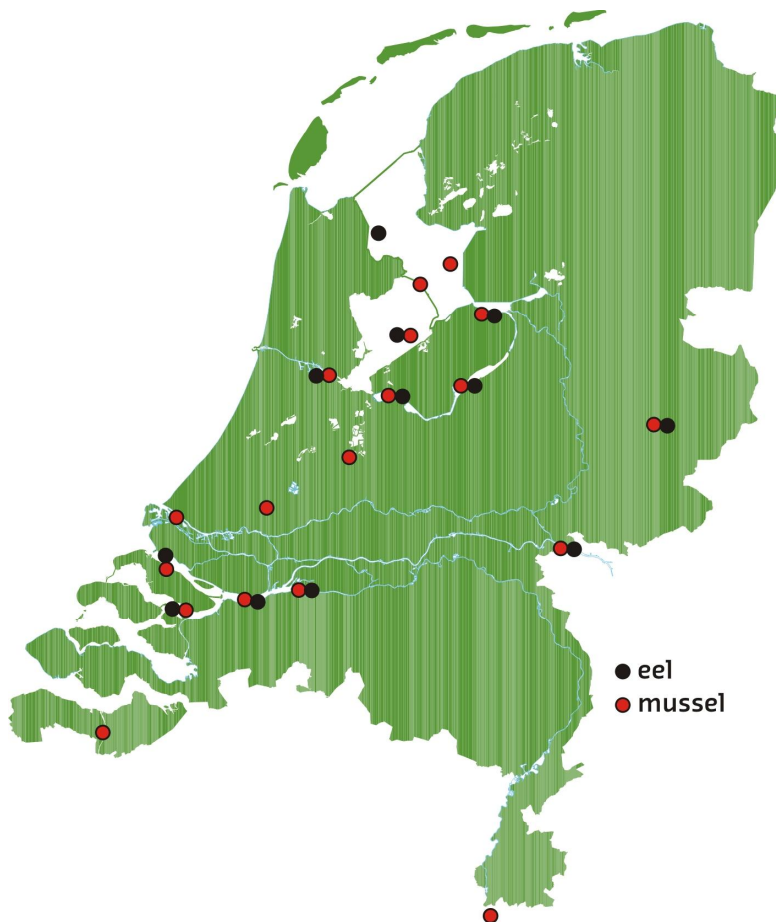
In overgangswateren vindt ook passieve biomonitoring aan mosselen plaats, dat wil zeggen dat ze in het veld worden verzameld en direct worden geanalyseerd.

3.2 Zoet water

De exacte locaties waar gehalten in organismen worden gemeten tijdens Nederlandse monitoringsprogramma's, zijn voor zoet water weergegeven in figuur 4. Gegevens voor beide organismen zijn beschikbaar van 1992 tot 2006. In 2007 en 2008 is alleen monitoring in driehoeksmosselen uitgevoerd, en in 2008 beperkt in rode aal (aal van 30 – 40 cm). Van RWS-Waterdienst zijn de monitoringsgegevens van dit monitoringsprogramma verkregen voor de jaren van 1992 tot 2007 (H. Maas, persoonlijke communicatie, juli 2008). De resultaten van rode aal voor 2008 zijn gebaseerd op gegevens uit Kotterman (2008).

Van de stoffen die volgens de methodiek van Lepper zijn geselecteerd als stoffen met een risico op doorvergiftiging (Lepper, 2005), zijn de volgende stoffen in het zoet-water MWTL monitoringsprogramma in zowel in mossel als rode aal gemeten sinds 1992:

- Hexachloorbenzeen;
- Hexachloorbutadieen;
- (methyl-)kwik;
- Hexachloorcyclohexaan;
- Pentachloorbenzeen.



Figuur 4, Monitoringslocaties van aal en mossel in zoete Rijkswateren.

Daarnaast worden in mosselen ook nog de metalen lood en cadmium gemeten. Deze metalen worden niet standaard in rode aal gemeten. De reden hiervoor is niet bekend.

3.2.1 Mosselen

De chemische analyses werden uitgevoerd in een vier-jaarlijkse cyclus (per locatie één maal per vier jaar), met als gevolg dat het aantal metingen te laag is om een trend in de te kunnen vaststellen.

In 2005 is besloten om een aantal stoffen niet meer in zoetwatermosselen in de Nederlandse Rijkswateren te bepalen. Dit betreft de stoffen hexachloorbenzeen, hexachloorbutadieen, hexachloorcyclohexaan en pentachloorbenzeen. Opvallend is dat twee van deze stoffen (hexachloorbenzeen, hexachloorbutadieen) inmiddels een MKN_{biota} hebben, terwijl de andere

twee ook van belang zijn met het oog op het criterium doorvergiftiging. Uit de chemische analyses blijkt echter dat de gehalten van deze stoffen in mosselen zo laag waren gedurende het hele monitoringsprogramma, dat het analyseren van deze stoffen in mosselen niet meer als relevant is beschouwd.

Alhoewel de gegevens vrij fragmentarisch zijn, is er wel een ruw beeld te krijgen van aanwezige trends. Voor hexachloorbenzeen (behalve in het Benedenrivierengebied), pentachloorbenzeen, hexachloorcyclohexaan en PAK's is een dalende trend te zien (tabel 6). Er is geen trend zichtbaar voor hexachloorbutadieen, (methyl-)kwik, lood en cadmium (tabel 6 en figuren 5-7).

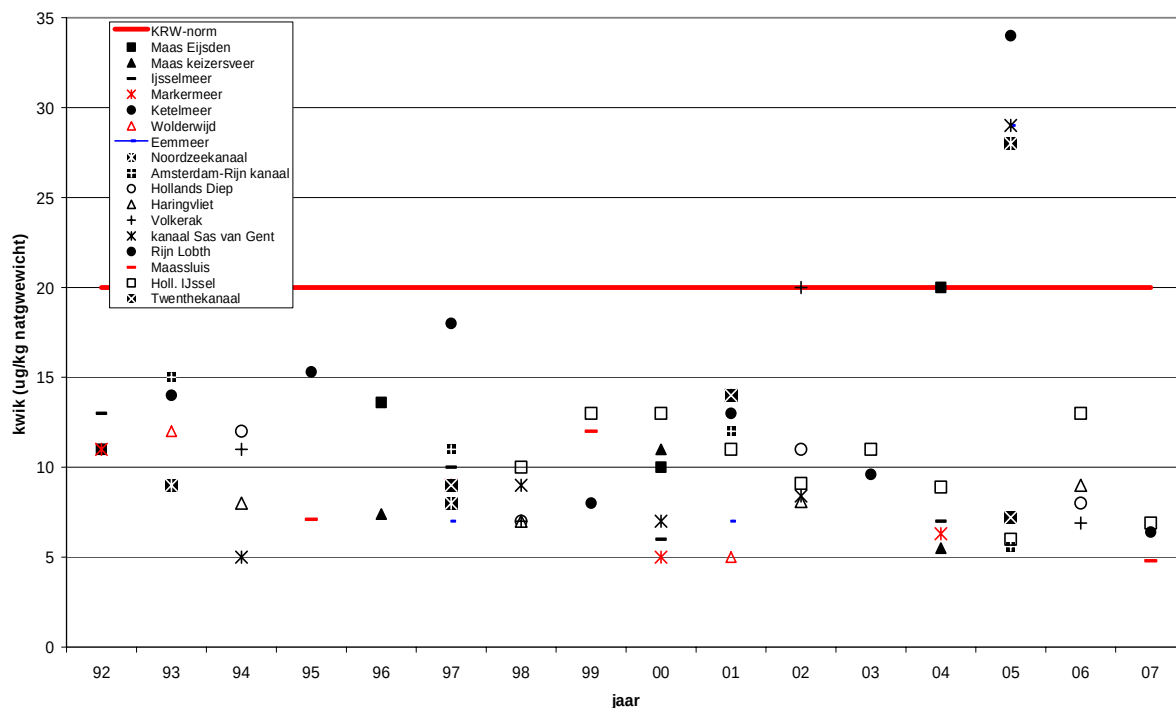
Bij toetsing van de gehalten aan de MKN_{biota} blijkt dat de norm voor lood en cadmium respectievelijk vaak en soms worden overschreden (zie figuren 6-7). Zoals hierboven vermeld zijn er voor deze stoffen geen dalende trends, waardoor deze normoverschrijding naar verwachting zal blijven bestaan.

Zoals te zien is op figuur 5 lijkt er soms ook een overschrijding plaats te vinden van de MKN_{biota} voor kwik. Echter, de gehalten in de figuur betreffen het totaal-kwik in de driehoeksmossel. In schelpdieren is ongeveer 50% van het totaal-kwik aanwezig in de vorm van methylkwik (Pieters & Geuke, 1994). Als deze halvering van de gehalten naast de MKN_{biota} wordt gelegd blijkt er geen normoverschrijding te zijn, maar liggen de methylkwik gehalten ruwweg een factor 1-4 onder de norm.

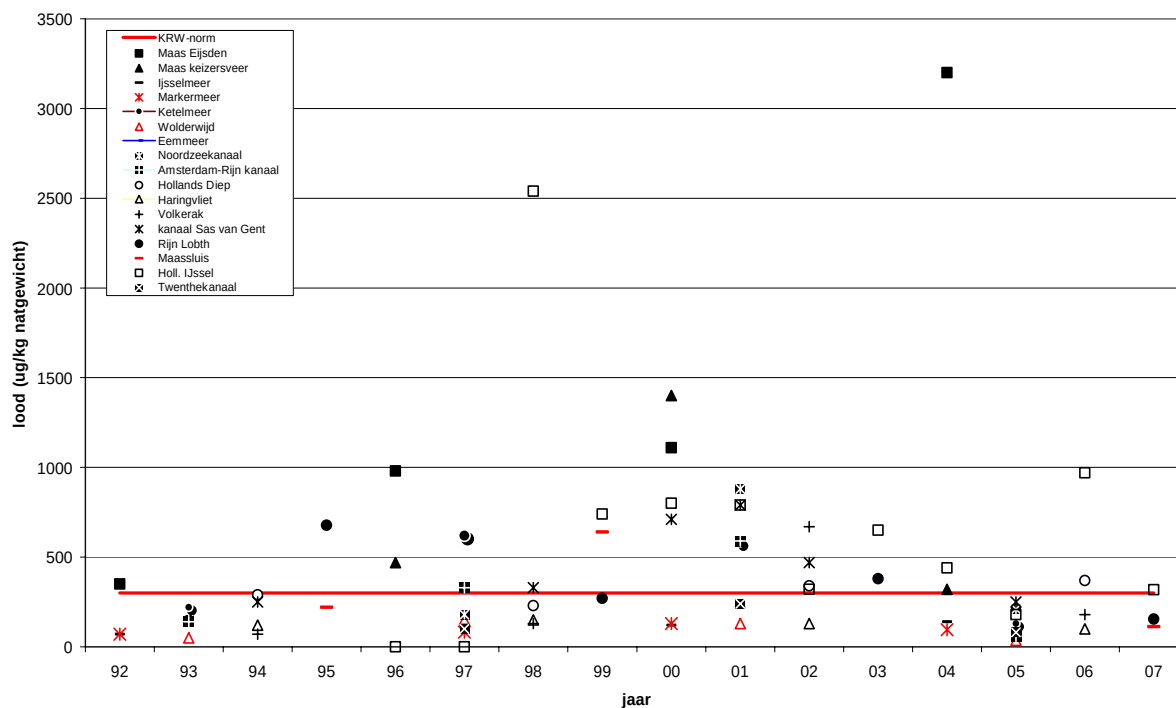
Tabel 6. Trends van stoffen in driehoeksmossel in Nederland, gebaseerd op MWTL-data.

KRW vermelding	Stofgroep	Trend	MKN_{biota} ($\mu\text{g/kg nat}$)	Boven/onder norm
Prioritaire stof met biotanorm	hexachloorbenzeen	Dalend, behalve in benedenrivierengebied	10	Factor 10 onder de norm
Prioritaire stof met biotanorm	hexachloorbutadieen	Gelijkblijvend	55	Factor 1000 onder de norm
Prioritaire stof met biotanorm	(methyl-)kwik	Geen trend zichtbaar	20	Factor 1-4 onder de norm*
Prioritaire stof	lood	Geen trend zichtbaar	300	Vaak boven norm
Prioritaire stof	cadmium	Geen trend zichtbaar	160	Soms boven norm
Prioritaire stof	hexachloorcyclohexaan	Dalend	33	Factor 100 onder norm
Prioritaire stof	pentachloorbenzeen	Dalend, behalve in benedenrivierengebied	367	Factor 1000 onder de norm
Prioritaire stoffen	PAK's	Dalend, behalve in benedenrivierengebied	n.v.t.	n.v.t.

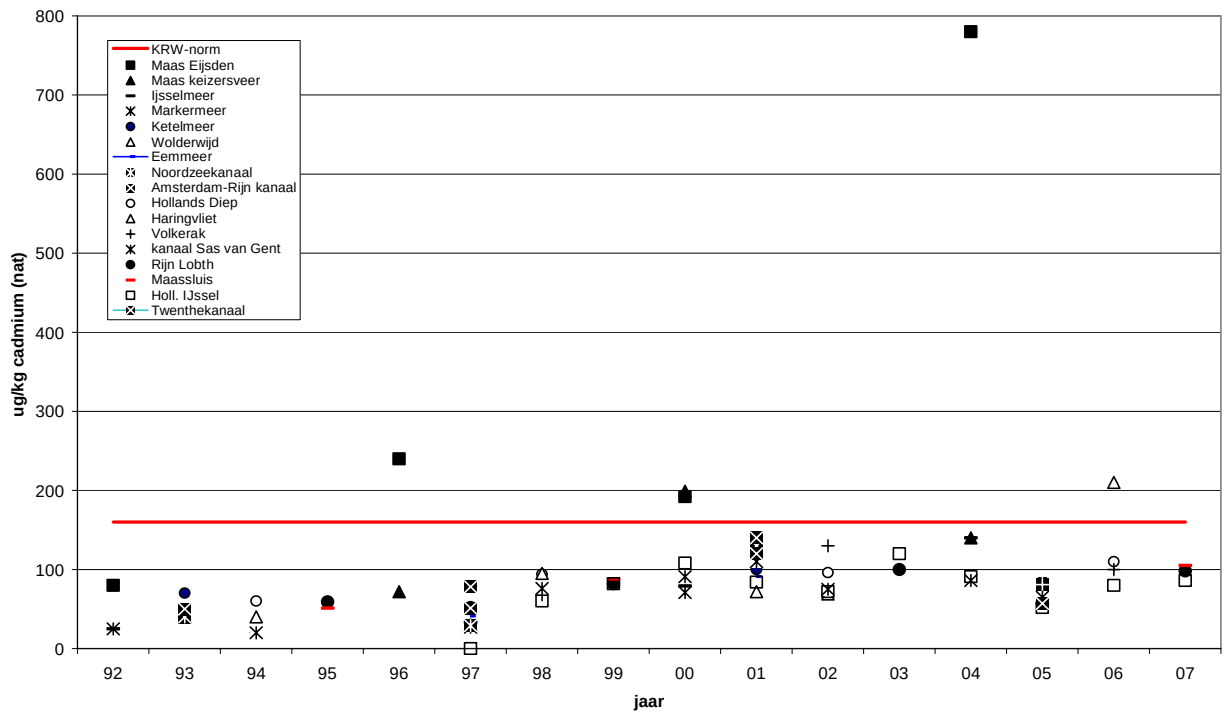
*Indien ervan wordt uitgegaan dat 50% van het gemeten totaal-kwik in schelpdieren bestaat uit methylkwik.



Figuur 5. Concentraties van totaal-kwik in driehoeksmosselen in verschillende Nederlandse wateren, gemeten van 1992-2007. Gehalten aan methylkwik zijn 50% van het totaal-kwik in schelpdieren.



Figuur 6. Concentraties van lood in driehoeksmosselen in verschillende Nederlandse wateren, gemeten van 1992-2007.



Figuur 7. Concentraties van cadmium in driehoeksmosselen in verschillende Nederlandse wateren, gemeten van 1992-2007.

3.2.2 Rode aal

Uit de monitoringsgegevens blijkt dat gehalten aan zowel organische als anorganische microverontreinigingen substantieel hoger zijn in rode aal dan de gehalten in driehoeksmosselen, behalve voor lood en cadmium. Waarschijnlijk zijn hiervoor 2 oorzaken aan te wijzen:

1. het hoger vetpercentage van aal ten opzichte van mosselen. Aangezien het vetpercentage van aal ongeveer vier keer zo hoog is als dat van mosselen, namelijk 20% tegen 5%, maar ook hoger dan dat van de meeste vissoorten, is de kans op hogere (worst-case) concentraties in aal hoger.
2. het hogere trofisch niveau van rode aal in de voedselketen; rode aal eet veel verschillende organismen, en wordt alleen gegeten door grotere watervogels en de mens (Van den Heuvel-Greve et al, 2009). De normen die voor biota zijn vastgesteld, zijn normen die voor het voedsel van predatoren gelden. Aangezien de aal zelf een predator is, zullen de gehalten aan gemeten stoffen over het algemeen hoger zijn dan in zijn voedsel, en daarmee een worst case scenario opleveren.

Rode aal (opgroeïende aal) is relatief plaatsgebonden (Van den Heuvel-Greve et al, 2009). Hoe groot de actieradius van aal in dit stadium is, is niet precies bekend en verschilt per gebied. De actieradius van aal en zijn prooi-soorten bepaalt in hoeverre monitoring in aal representatief is voor de gehalten in de leefomgeving. Dit probleem speelt ook bij andere vissen, zoals blankvoorn en snoekbaars, die ook wel gebruikt worden voor metingen in biota (Kotterman et al., 2007).

In figuur 8 t/m 10 zijn de gehalten in rode aal weergegeven voor hexachloorbenzeen, hexachloorbutadieen, en (methyl)-kwik.

Voor hexachloorbenzeen (figuur 8) zijn vanaf de jaren '90 tot nu vooral in de grote rivieren overschrijdingen waargenomen van de huidige norm. Sinds de start van de analyses nemen de gemeten concentraties wel behoorlijk af. Vooral de concentraties in Rijn, Maas en Ketelmeer zijn substantieel gedaald. Echter, de komende jaren zal deze stof naar verwachting nog regelmatig de norm overschrijden op enkele locaties, zoals de Lek en het Hollands Diep.

Voor hexachloorbutadieen (figuur 9) bevinden de concentraties zich al sinds de start van de analyses in 1992 een factor drie onder de huidige MKN volgens de KRW. Er vindt geen verdere afname plaats. Monitoring van hexachloorbutadieen zal naar verwachting in de toekomst waarschijnlijk evenmin normoverschrijdingen laten zien.

Voor (methyl-)kwik (figuur 10) is het beeld niet te vergelijken met de andere twee stoffen. Hoewel de concentraties in aal sinds het begin van de analyses licht zijn afgenomen, laten alle bemonsteringspunten sinds 1992 een overschrijding zien, wanneer zij getoetst worden aan de huidige MKN_{biota}. Gezien de hoogte van de kwikconcentraties in vergelijking met de norm, en in relatie met de relatief lichte afname is het niet te verwachten dat de concentraties kwik de komende jaren onder de norm zullen komen te liggen. Voor kwik vindt ook nalevering vanuit het sediment plaats.

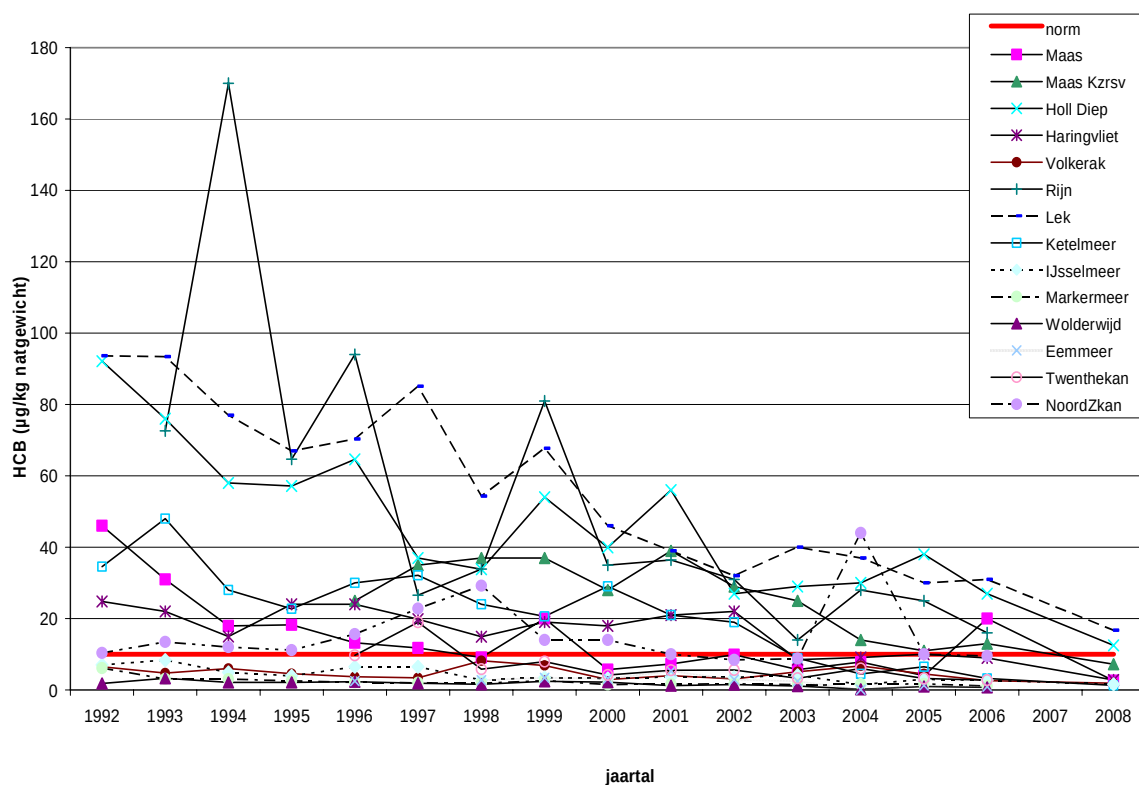
De trends voor deze stoffen zijn vergelijkbaar met trends zoals die in bijvoorbeeld Duitsland worden aangetroffen (Schröter-Kermani et al., 2009).

Voor de som aan HCH-congeneren (figuur 11) zijn de concentraties de afgelopen jaren behoorlijk gedaald, en sinds 2000 liggen gehalten onder de huidige MKN_{biota}. Voor pentachloorbenzeen (figuur 12) zijn de concentraties de afgelopen 15 jaar substantieel gedaald en de concentraties liggen een factor 50 lager dan de huidige MKN_{biota}.

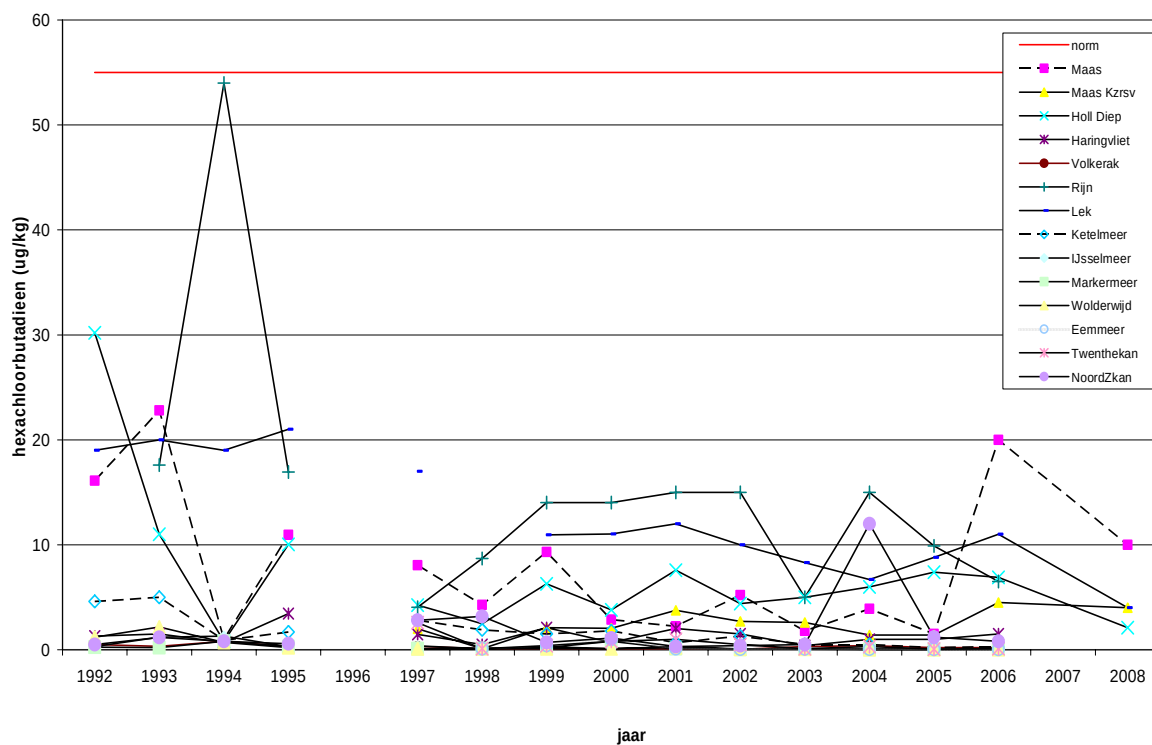
De resultaten staan samengevat in tabel 7.

Tabel 7. Trends van stoffen in rode aal in Nederland, gebaseerd op MWTL-data.

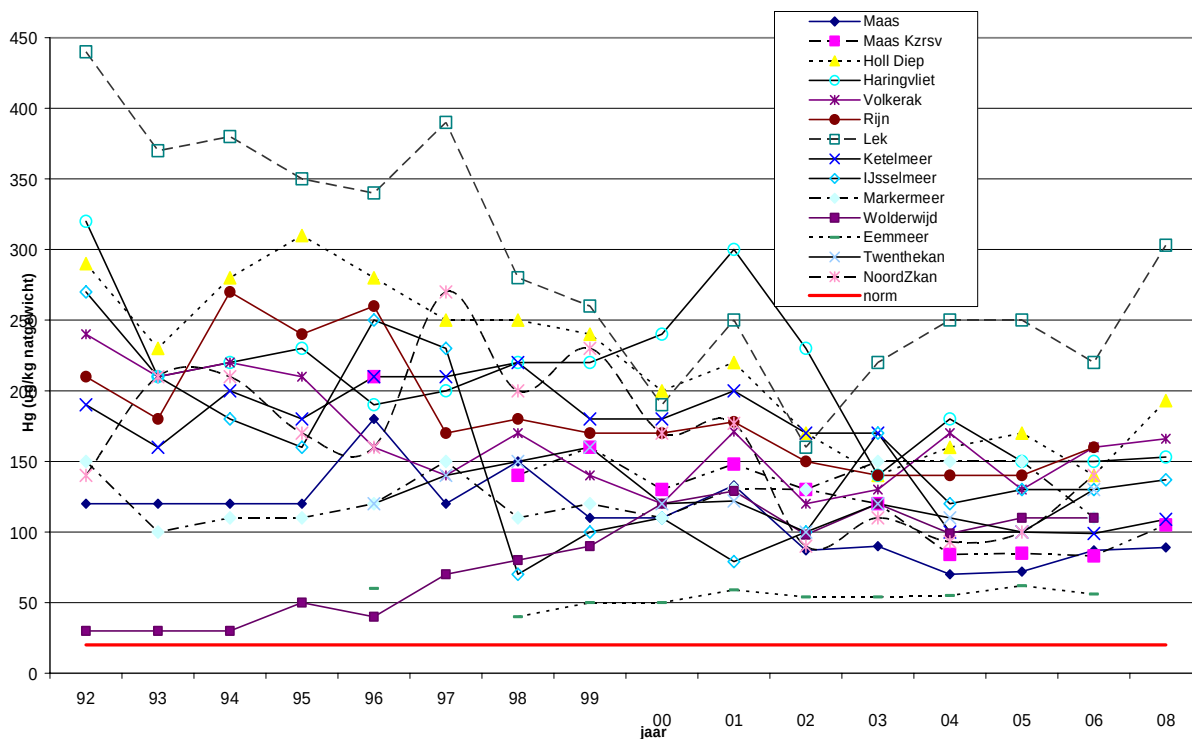
KRW vermelding	Stofgroep	Orgaan	Trend	MKN _{biota} (µg/kg nat)	Boven/onder norm
Prioritaire stof met biotanorm	hexachloorbenzeen	filet	dalend	10	Alleen in Lek en Hollands Diep boven de norm, rest onder norm
Prioritaire stof met biotanorm	hexachloorbutadieen	filet	gelijkblijvend	55	Factor 5-10 onder de norm
Prioritaire stof met biotanorm	(methyl-)kwik	filet	licht dalend	20	Overall boven de norm
Prioritaire stof	hexachloorcyclohexaan	filet	dalend	33	Factor 5 onder de norm
Prioritaire stof	pentachloorbenzeen	filet	dalend	367	Factor 250 onder norm



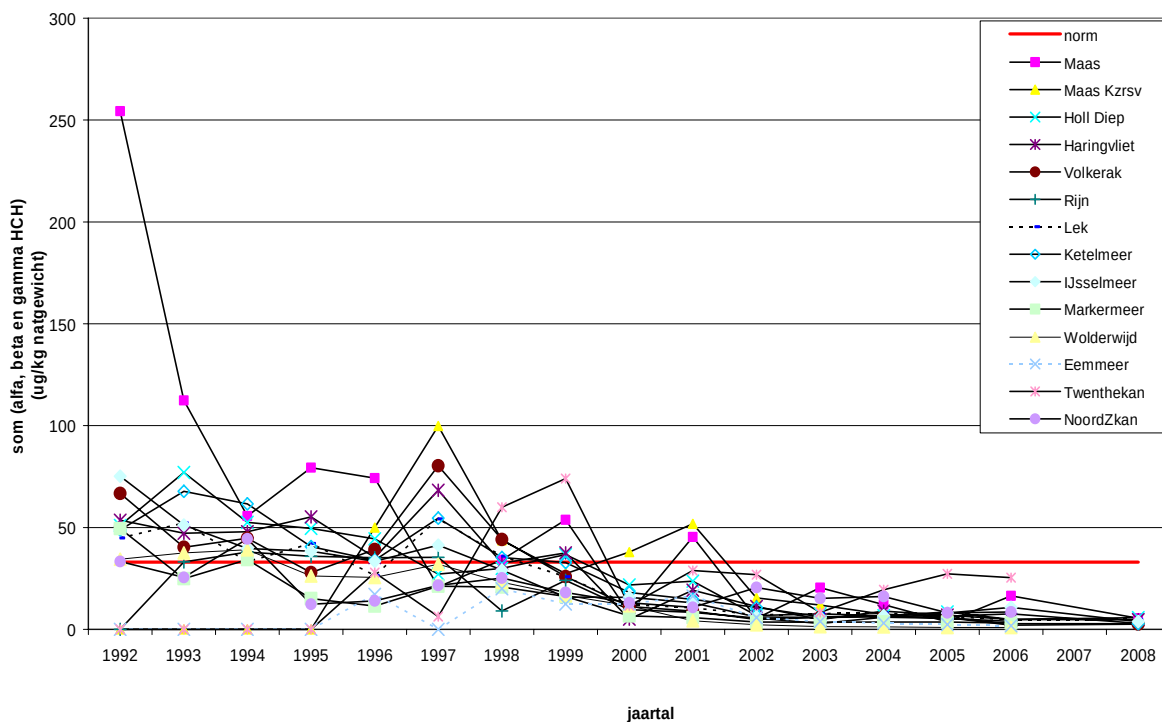
Figuur 8. Concentraties van hexachloorbenzeen in aal in verschillende Nederlandse wateren.



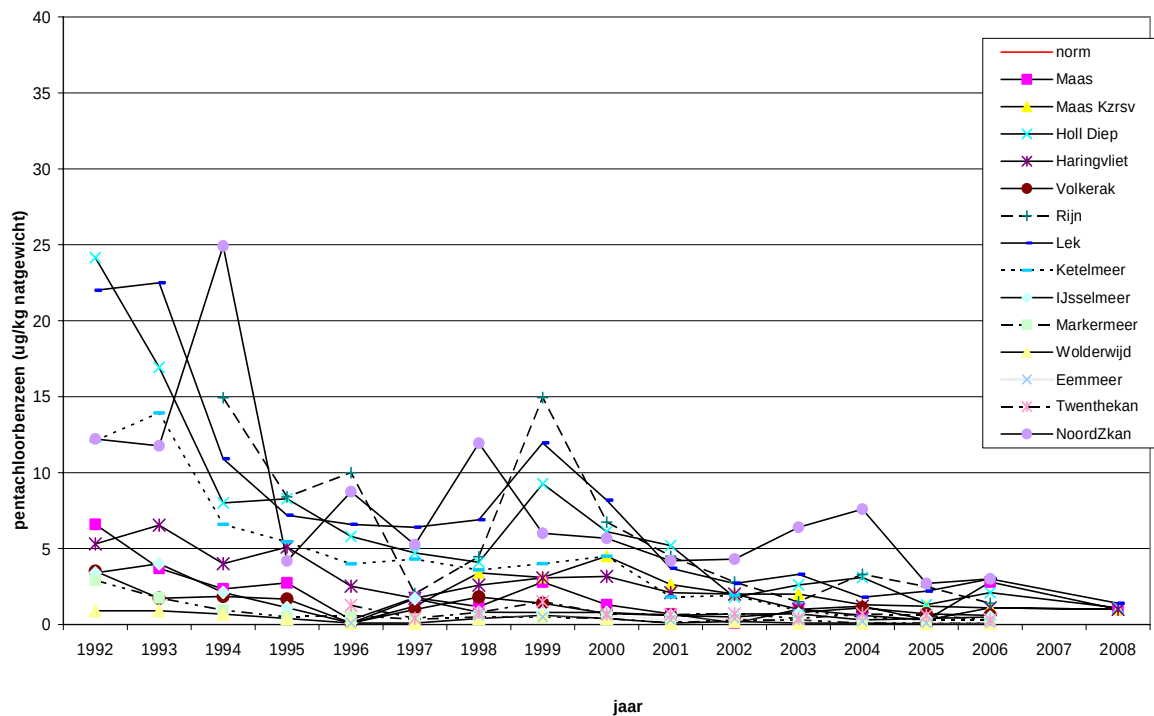
Figuur 9. Concentraties van hexachloorbutadiene in aal in verschillende Nederlandse wateren.



Figuur 10. Concentraties van kwik in aal in verschillende Nederlandse wateren.



Figuur 11. Concentraties van (som-)HCH in aal in verschillende Rijkswateren.



Figuur 12. Concentraties van pentachloorbenzeen in aal in verschillende Rijkswateren. De norm (MKN_{biota}) voor pentachloorbenzeen is niet in de figuur weergegeven en betreft 367 $\mu\text{g/kg}$.

3.3 Kust- en overgangswateren

Voor de Nederlandse kust- en overgangswateren zijn gegevens beschikbaar voor de zoutwatermossel (*Mytilus edulis*) en voor de bot (*Platichthys flesus*). De monitoringslocaties voor organismen in zout water zijn weergegeven in figuur 13. Via de Helpdesk Water zijn deze analyseresultaten verkregen. Er zijn gegevens beschikbaar van begin jaren '80 tot 2007, afhankelijk van de stofgroep en het organisme. Van de stoffen die volgens de methodiek van Lepper zijn geselecteerd als stoffen met een risico op doorvergiftiging (Lepper, 2005), zijn de volgende stoffen in het zout-water MWTL monitoringsprogramma in mossel en/of bot gemeten:

- (methyl-)kwik, cadmium (in bot en mosselen);
- hexachloorbenzeen, PBDE's (in bot);
- organotinverbindingen (TBT en TFT), en lood (in mosselen).

Ook PCB-153 is als overig relevante KRW-stof voor het Schelde stroomgebied tijdens de MWTL monitoring gemeten in beide organismen.



Figuur 13. Monitoringslocaties van zout water mosselen (rood) en bot (geel) in Nederlandse kust- en overgangswateren.

3.3.1 Mosselen

Voor de mossel zijn gegevens beschikbaar voor kwik, lood, cadmium, organotinverbindingen (tributyltinverbindingen en trifenylnverbindingen) en PCB's (voor samenvatting zie tabel 8). In figuren 14-19 zijn de gegevens weergegeven voor verschillende locaties in de Westerschelde.

Voor totaal-kwik is er een licht afnemende trend te zien, die rond 1998 stagneert (figuur 14). De gehalten in de figuur betreffen totaal-kwik in de zout water mossel. In schelpdieren is ongeveer 50% van het totaal-kwik aanwezig in de vorm van methyalkwik (Pieters & Geuke, 1994). Als deze halvering van de gehalten naast de MKN_{biota} wordt gelegd blijkt er geen normoverschrijding te zijn, maar liggen de methyalkwik gehalten ruwweg een factor 1-1.5 onder de norm.

De trends voor lood en cadmium zijn afwisselend en vanaf 1997 licht stijgend (figuren 15-16). De reden hiervoor is niet bekend. De gehalten liggen met uitzondering van twee jaren (midden jaren '90) boven de MKN_{biota} .

Voor tributyltinverbindingen liggen de gehalten meer dan een factor twee onder de mogelijke MKN_{biota} (norm is gecorrigeerd voor drooggewicht)(figuur 17). Hier is duidelijk te zien dat de waarden de laatste jaren afnemen, waarschijnlijk door het internationaal verbod om TBT vanaf 1 januari 2003 op zeeschepen toe te passen.

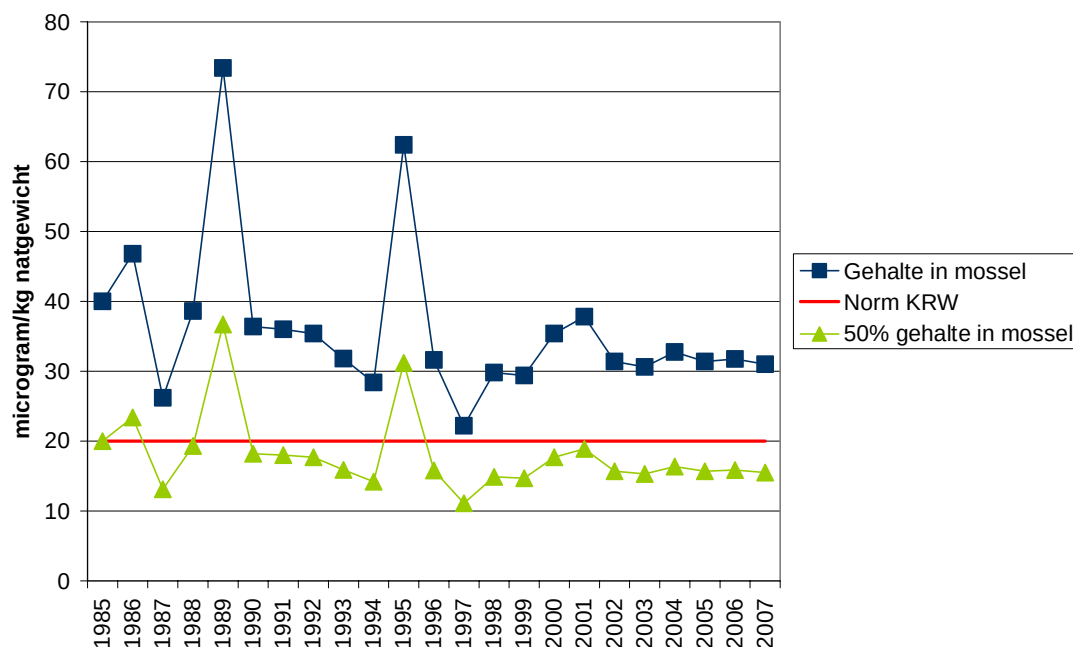
Er zijn twee stoffen gemeten waarvoor er geen MKN_{biota} beschikbaar is. Dit betreft de trifenylnverbindingen en PCB's. Trifenylnverbindingen (figuur 19) laten vanaf 2003 eveneens een dalende trend zien. PCB-gehalten lijken stabiel in de tijd (figuur 18).

Tabel 8. Trends van stoffen in mosselen (*Mytilus edulis*) van de Westerschelde, gebaseerd op MWTL-data.

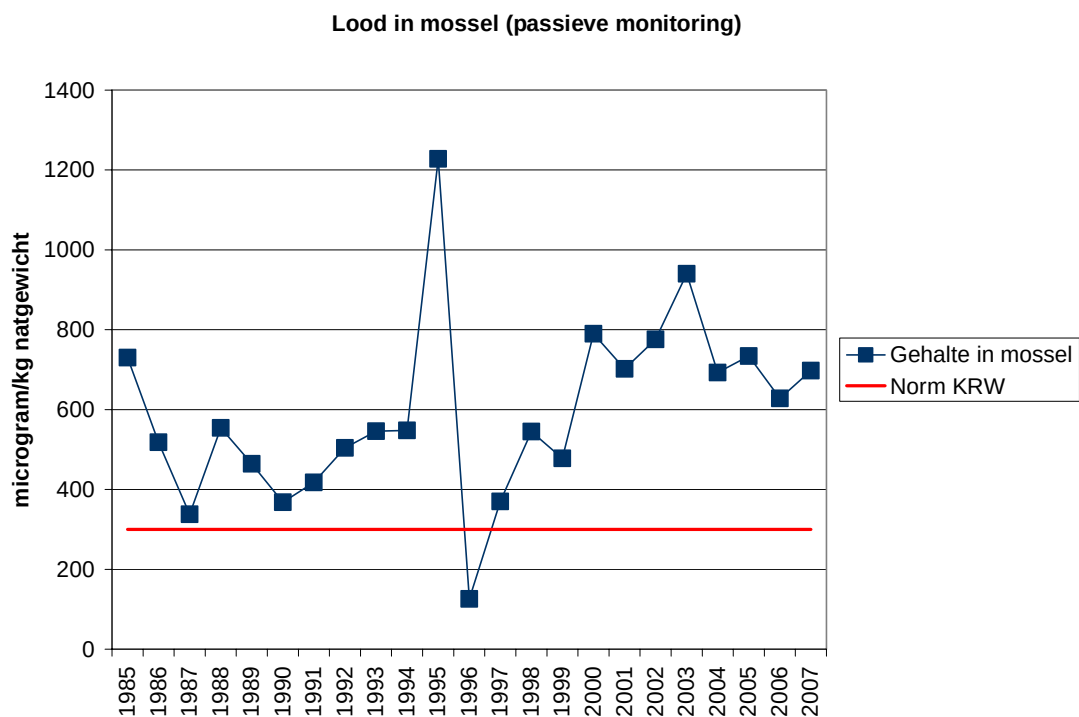
KRW vermelding	Stofgroep	MWTL-Methode	Locatie	Trend	MKN _{biota} (µg/kg nat)	Boven/onder norm
Prioritaire stof met biotanorm	(Methyl) kwik	Passief	Hoedekenskerke	Licht afnemend, vanaf 1997 stabiel	20	Factor 1-1.5 onder de norm*
Prioritaire stof	Lood	Passief	Hoedekenskerke	Afwisselend, stijgend	300	Factor 2-3 boven norm
Prioritaire stof	Cadmium	Passief	Hoedekenskerke	Afwisselend, stijgend	160	Factor 4-8 boven norm
Prioritaire stof	TBT	Actief	Hansweert-Vlissingen	Dalend	~1465 (droog gewicht)	Factor 2-7 onder norm
Overige relevante stof	PCB-153	Actief	Hansweert-Vlissingen-Terneuzen	Stabiel	-	Geen norm
Geen	TFT	Actief	Hansweert-Vlissingen	Dalend	-	Geen norm

*Indien ervan wordt uitgegaan dat 50% van het gemeten totaal-kwik in schelpdieren bestaat uit methylkwik.

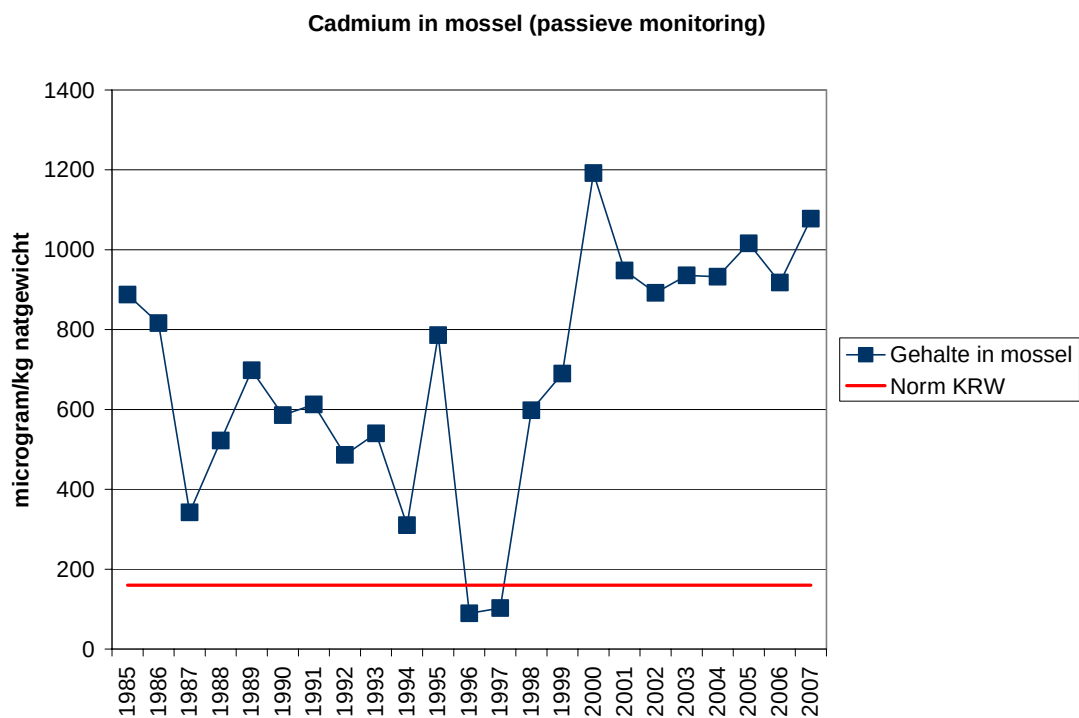
Kwik in mossel (passieve monitoring)



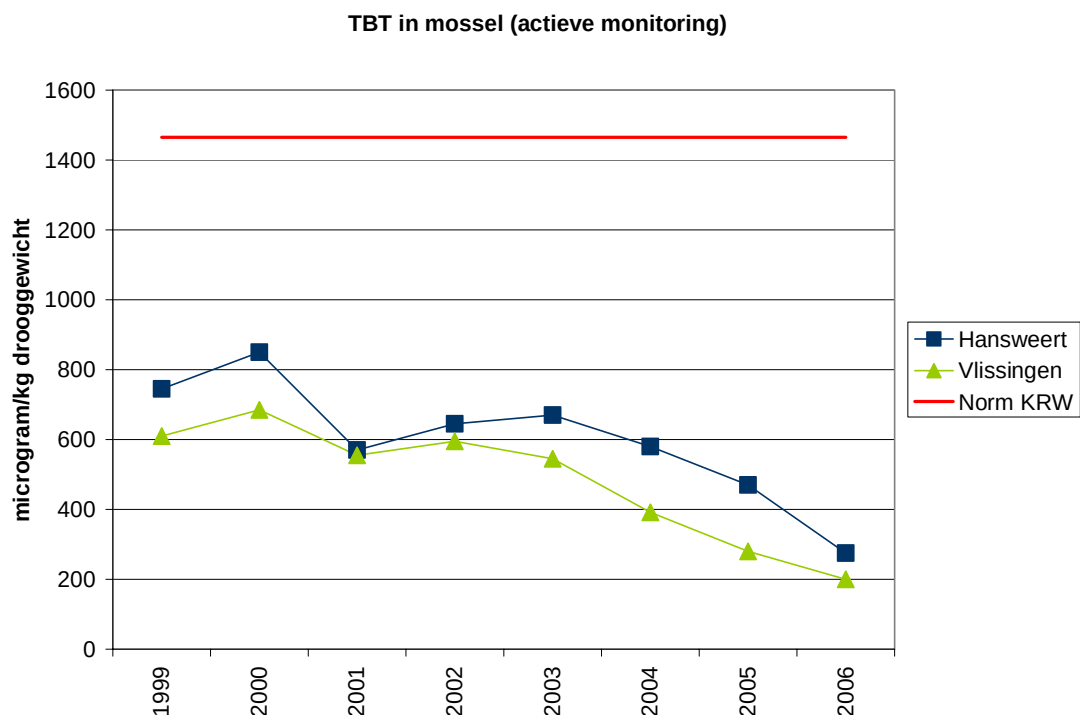
Figuur 14. Trends van gemiddelde gehalten aan kwik in mosselen (microgram/kg natgewicht), bemonsterd bij Hoedekenskerke in de Westerschelde van 1985-2007 binnen het MWTL-programma. Mosselen zijn verzameld van de oorspronkelijke locatie en vervolgens geanalyseerd (passieve biologische monitoring). Resultaten verkregen van Helpdesk Water.



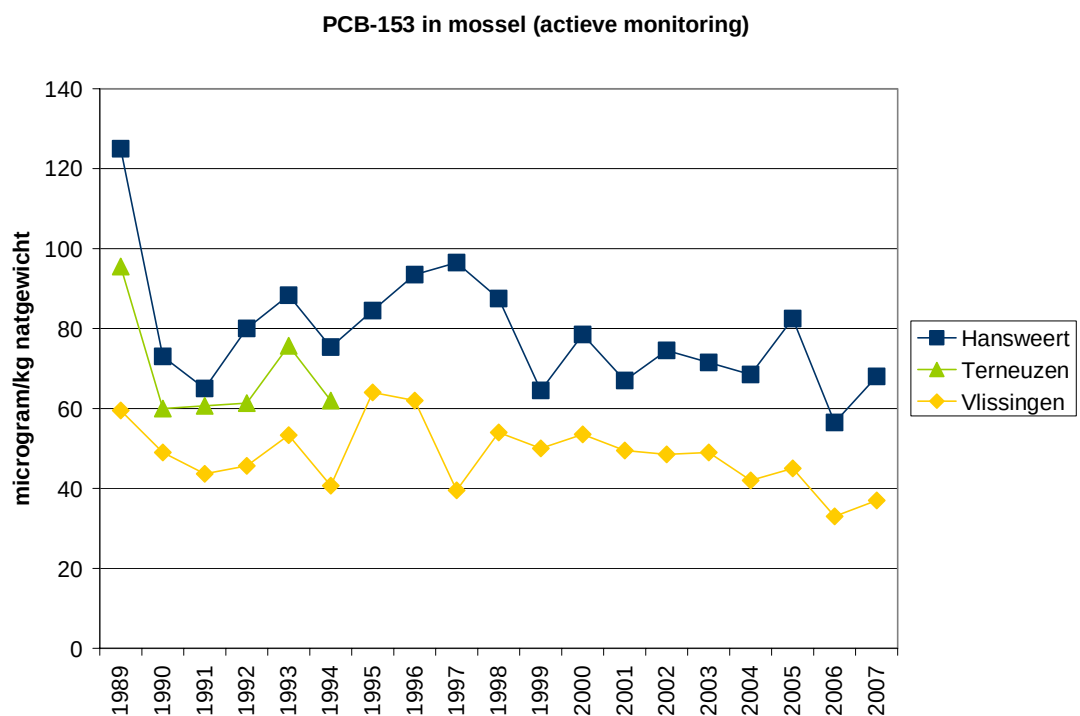
Figuur 15. Trends van gemiddelde gehalten aan lood in mosselen ($\mu\text{g/kg}$ natgewicht), bemonsterd bij Hoedekenskerke in de Westerschelde van 1985-2007 in het MWTL-programma. Mosselen zijn verzameld van oorspronkelijke locatie (passieve biologische monitoring). Resultaten verkregen van Helpdesk Water.



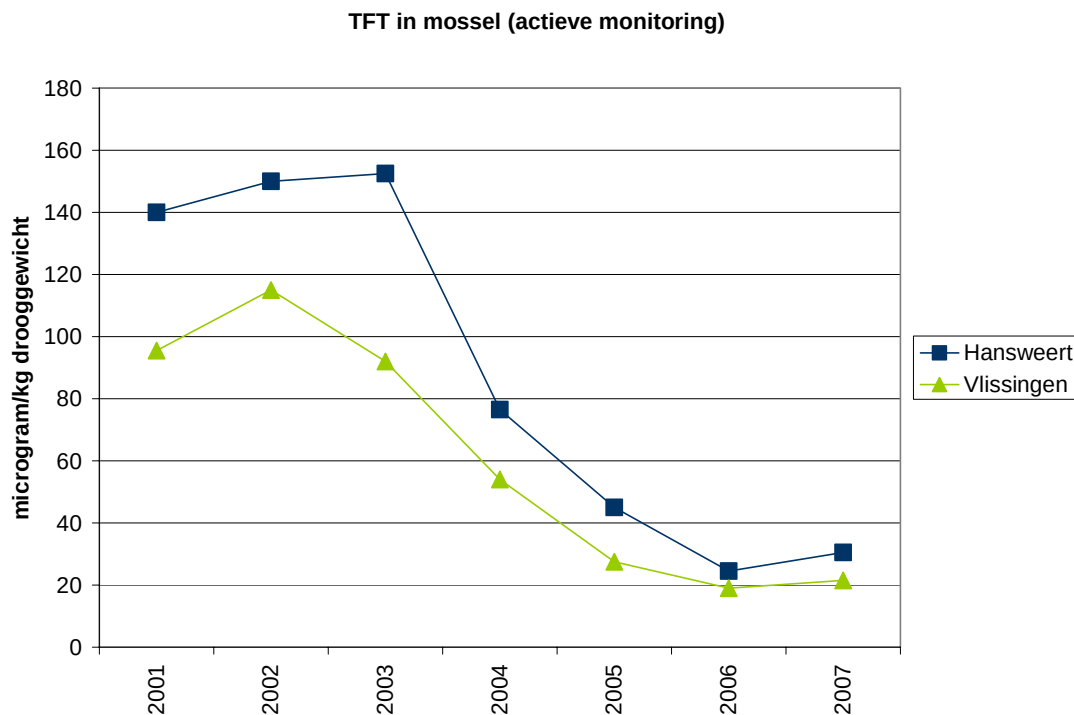
Figuur 16. Trends van gemiddelde gehalten aan cadmium in mosselen (microgram/kg natgewicht), bemonsterd bij Hoedekenskerke in de Westerschelde van 1985-2007 binnen het MWTL-programma. Mosselen zijn verzameld van de oorspronkelijke locatie (passieve biologische monitoring). Resultaten verkregen van Helpdesk Water.



Figuur 17. Trends van gemiddelde gehalten aan TBT in mosselen (microgram/kg drooggewicht), bemonsterd op verschillende locaties in de Westerschelde van 1999-2006 binnen het MWTL-programma. Mosselen zijn actief uitgehangen en vervolgens geanalyseerd. Resultaten verkregen van Helpdesk Water.



Figuur 18. Trends van gemiddelde gehalten aan PCB-153 in mosselen (microgram/kg natgewicht), bemonsterd op verschillende locaties in de Westerschelde van 1989-2007 binnen het MWTL-programma. Mosselen zijn actief uitgehangen en vervolgens geanalyseerd. Resultaten verkregen van Helpdesk Water.



Figuur 19. Trends van gemiddelde gehalten aan TFT in mosselen (microgram/kg drooggewicht), bemonsterd op verschillende locaties in de Westerschelde van 2001-2007 binnen het MWTL-programma. Mosselen zijn actief uitgehangen en vervolgens geanalyseerd. Resultaten verkregen van Helpdesk Water.

3.3.2 Bot

Voor de bot zijn gegevens beschikbaar voor hexachloorbenzeen, totaal-kwik, cadmium, PBDE's en PCB's (voor samenvatting van trends zie tabel 9). In onderstaand figuren zijn gegevens weergegeven voor Middelgat (Westerschelde, net ten westen van Hansweert)(zie figuren 20-23).

Om gehalten te kunnen toetsen aan de MKN_{biota} zal er rekening gehouden moeten worden met het weefsel waarin de metingen zijn verricht. De KRW heeft MKN gebaseerd op gehalten in het totale organisme. In de MWTL-monitoring in bot wordt zowel in spier als in lever gemeten. Gehalten in spier kunnen worden beschouwd als representatief voor het gehele organisme, terwijl gehalten in lever gemiddeld een factor 10 hoger liggen dan het gehele organisme (OSPAR, 2008).

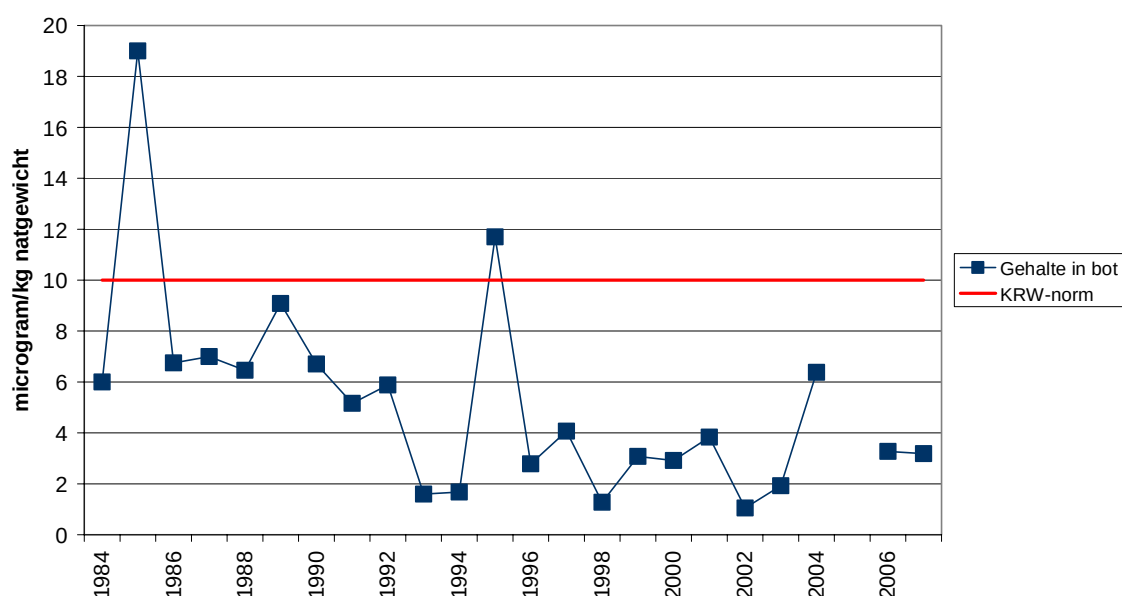
Hexachloorbenzeen laat een dalende trend zien, die enigszins stagneert vanaf midden jaren '90 (figuur 20). Als de gehalten in lever worden omgerekend naar een gehalten op basis van het gehele organismen dan liggen de gehalten de afgelopen jaren rond $0,4 \mu\text{g/kg}$ natgewicht liggen. Dit is ver beneden de MKN_{biota} van $10 \mu\text{g/kg}$ natgewicht.

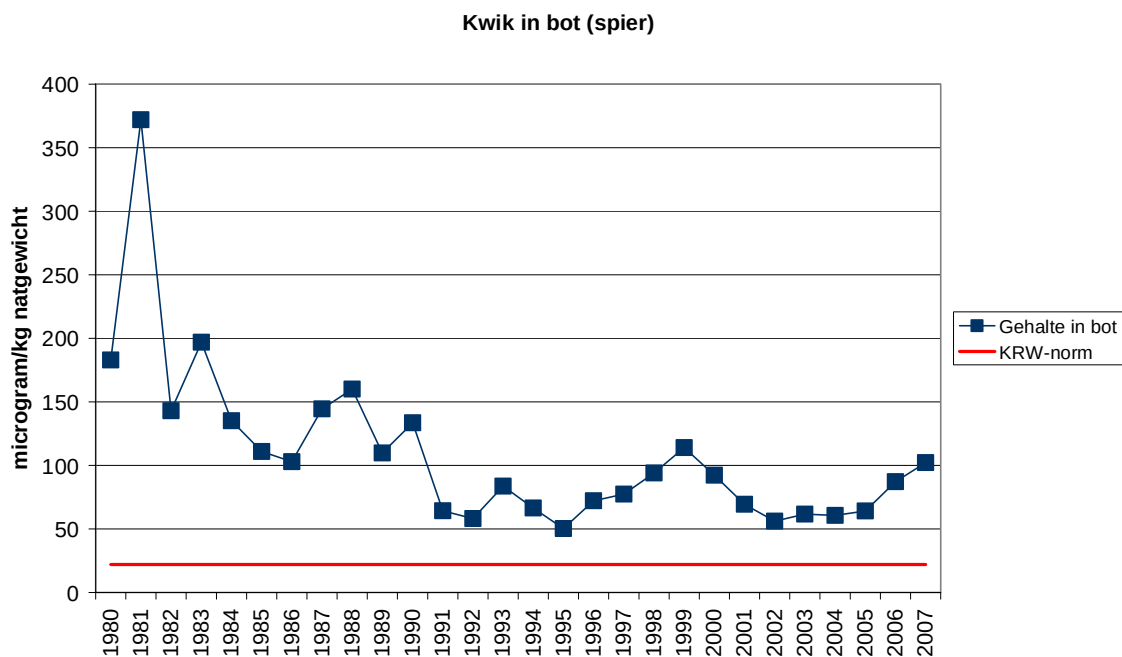
(methyl-)kwik laat een dalende trend zien, die stagneert vanaf begin jaren '90 (figuur 21). De metalen zijn in spier gemeten en dit is representatief voor gehalten in het gehele organisme. In vissen bestaat het gemeten totaal-kwik voor ongeveer 95% uit methylkwik. Hierdoor is een directe vergelijking met de MKN_{biota} mogelijk is. Het blijkt dat (methyl-)kwik nog constant boven de norm ligt. In de toekomst zal dit naar verwachting zo blijven gezien de stagnering in afname.

Tabel 9. Trends van stoffen in bot (*Platichthys flesus*) in de Westerschelde, gebaseerd op MWTL-data.

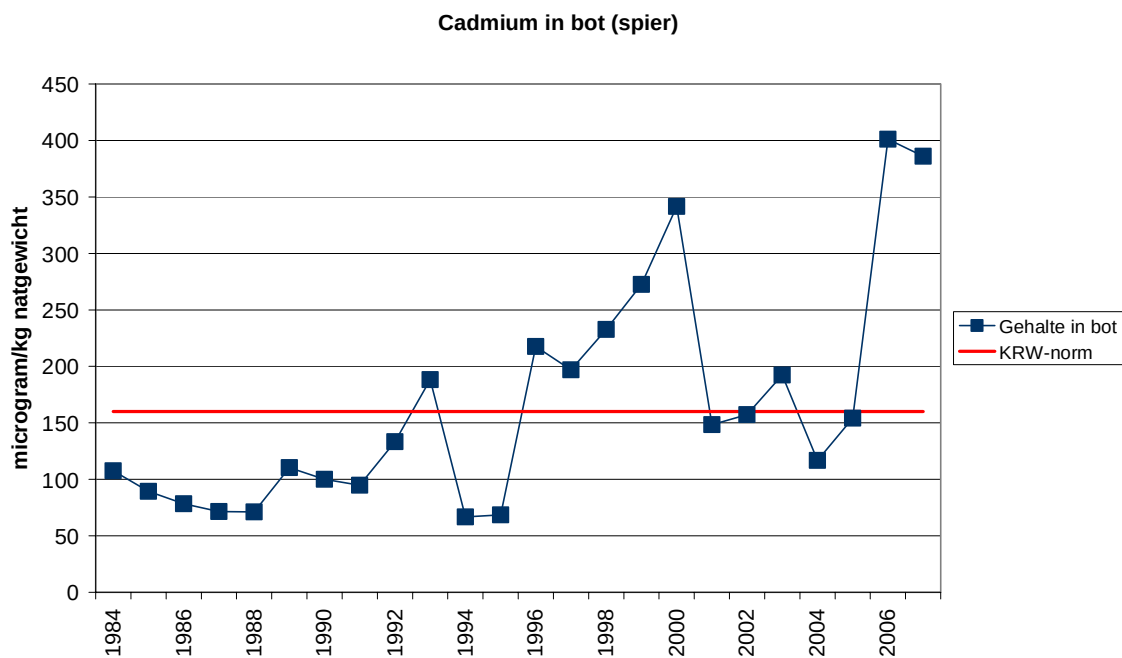
KRW vermelding	Stofgroep	Orgaan	Locatie	Trend	MKN _{biota} (µg/kg nat)	Boven/onder norm
Prioritaire stof met biotanorm	hexachloorbenzeen	Lever	Middelgat	Eerst dalend, nu stabiel	10	Factor 25 onder norm*
Prioritaire stof met biotanorm	(methyl-)kwik	Spier	Middelgat	Eerst dalend, nu stabiel	20	Factor 3-5 boven norm
Prioritaire stof	Cadmium	Spier	Middelgat	Stijgend	160	Factor 1-3 boven norm
Prioritaire stof	PBDEs	Lever	Middelgat	Geen trend (alleen data 2000)	Mogelijk 1000 voor pentaBDE's	Data in 2000 factor 20 onder mogelijke norm
Overige relevante stof	PCB-153	Lever	Middelgat	Eerst dalend, nu licht stijgend	-	geen norm

*Op basis van het gehele organisme

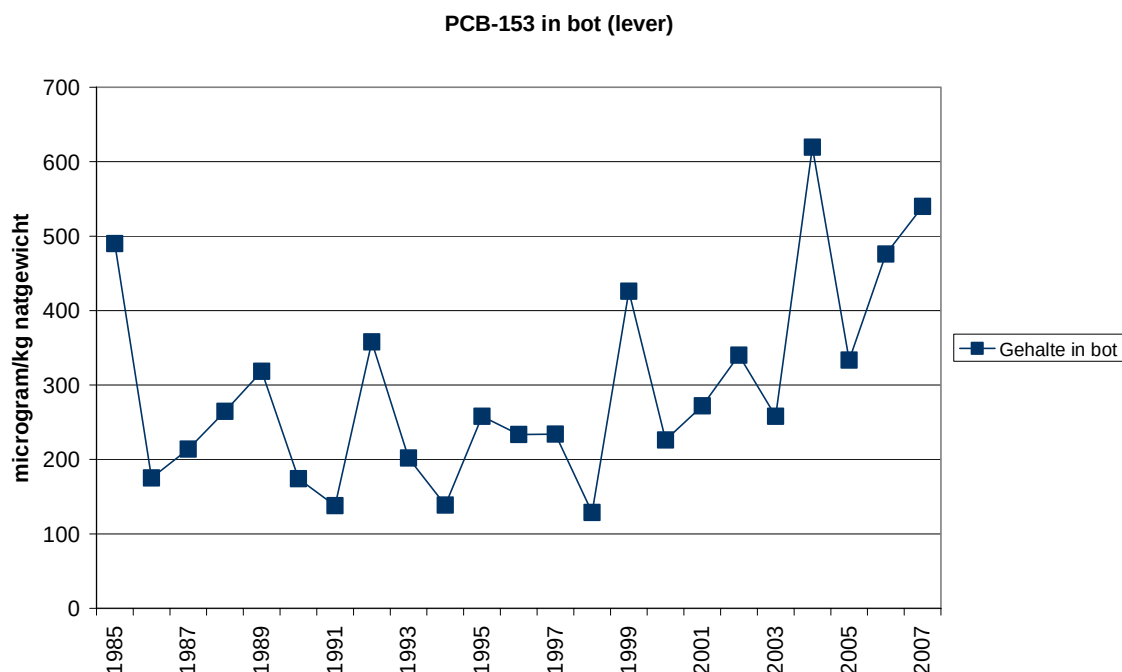
HCB in bot (lever)**Figuur 20.** Trends van gemiddelde gehalten aan hexachloorbenzeen in lever van bot, bemonsterd bij Middelgat in de Westerschelde van 1984-2007.



Figuur 21. Trends van gemiddelde gehalten aan kwik in spier van bot, bemonsterd bij Middelgat in de Westerschelde van 1980-2007.



Figuur 22. Trends van gemiddelde gehalten aan cadmium in spier van bot, bemonsterd bij Middelgat in de Westerschelde van 1984-2007.



Figuur 23. Trends van gemiddelde gehalten aan PCB-153 in lever van bot, bemonsterd bij Middelgat in de Westerschelde van 1985-2007.

Cadmium in spier van bot laat een gemiddeld stijgende trend zien, waardoor er sinds midden jaren negentig regelmatig een overschrijding van de MKN_{biota} te zien is (figuur 22). Gehalten aan PCB-153 daalden licht tot 1998, waarna de gehalten weer stijgen (figuur 23). Het is niet duidelijk wat de oorzaak van deze stijging lijn kan zijn.

Van PBDE's zijn alleen gegevens beschikbaar van één jaar MWTL-data uit 2000. Vandaar dat hiervoor geen trendfiguur is uitgezet. Resultaten laten zien dat de som van 13 gemeten PBDE's in botlever 49 microgram/kg versgewicht is. Dit is een factor 20 lager dan de mogelijke MKN_{biota} .

3.4 Conclusies

3.4.1 Vergelijking met stoffen die mogelijk in aanmerking komen voor monitoring in biota

De keuze van het organisme bepaalt voor een belangrijk deel of aan een norm wordt voldaan. Over het algemeen zijn zowel in zoet als zout water gehalten in mosselen substantieel lager dan in vis. Een uitzondering hierop vormt cadmium dat juist in hogere concentraties in zout water mosselen voorkomt vergelijken met vis in zout water.

In tabel 10 is een samenvatting gegeven van gehalten aan prioritaire KRW-stoffen in biota op basis van Nederlandse monitoringprogramma's. Van de drie prioritaire stoffen waarvoor de KRW monitoring in biota adviseert is alleen (methyl-)kwik gemeten in zowel schelpdieren als vissen in zoet en zout water in de huidige Nederlandse monitoringsprogramma's. Rekening houdend met het percentage methylkwik van totaal-kwik in organismen, liggen gehalten aan methylkwik in schelpdieren onder de MKN_{biota} , terwijl gehalten in vissen deze norm overschrijden.

Hexachloorbenzeen is gemeten in schelpdieren en vissen in zoet oppervlaktewater, en vissen uit kust- en overgangswater. Er zijn afnemende trends aan hexachloorbenzeen in deze organismen te zien en alleen gehalten aan hexachloorbenzeen in vissen uit het Hollands

Diep overschrijden af en toe nog de MKN_{biota} . Voor hexachloorbenzeen lijkt overschrijding van de MKN_{biota} in de toekomst onwaarschijnlijk in zowel zoet als zout water.

Hexachloorbutadieen is alleen in zoet water schelpdieren en vissen gemeten. In beide organismen zijn de gehalten stabiel. Deze liggen ver onder de MKN_{biota} . Hexachloorbutadieen lijkt dus in zoet water evenmin een probleem te vormen. Voor zout water zijn er geen gegevens beschikbaar.

Tabel 10. Beschikbaarheid van data m.b.t. stoffen, die mogelijk in aanmerking komen voor monitoring in biota (zie hfdst 2), en waar mogelijk toetsing aan biotanormen.

Stof	Zoet water - mossel	Zoet water - vis (aal)	Zout water - mossel	Zout water - vis (bot)
Hexachloorbenzeen	Lager dan MKN_{biota} , uit programma gehaald vanwege lage gehalten	Overschrijding MKN_{biota} in Hollands Diep (afnemende trend)	Geen data	Lager dan MKN_{biota}
Hexachloorbutadieen	Lager dan MKN_{biota} , uit programma gehaald vanwege lage gehalten	Lager dan MKN_{biota}	Geen data	Geen data
(methyl-)kwik	Lager dan MKN_{biota}^*	Overschrijding MKN_{biota}	Lager dan MKN_{biota}^*	Overschrijding MKN_{biota}
Lood	Overschrijding MKN_{biota}	Geen data	Overschrijding MKN_{biota}	Geen data
Pentachloorbenzeen	Lager dan MKN_{biota} , uit programma gehaald vanwege lage gehalten	Lager dan MKN_{biota}	Geen data	Geen data
Tributyltinverbindingen	Geen data	Geen data	Lager dan MKN_{biota}	Geen data

In hoofdstuk 2 zijn er vanwege het doorvergiftigingscriterium of onbetrouwbare metingen in oppervlaktewater nog drie stoffen naar voren gekomen, waarvoor mogelijk monitoring in biota wordt geprefereerd boven monitoring in oppervlaktewater. Dit betreft de stoffen lood, pentachloorbenzeen en tributyltinverbindingen.

Lood blijkt alleen in schelpdieren gemeten te zijn. In schelpdieren van zowel zoete als zoute locaties overschrijden de gehalten aan lood de MKN_{biota} . In zoet water is er vanwege de lage meetfrequentie (eens per vier jaar) geen trend zichtbaar. In zout water is er een variabele, stijgende trend van gehalten aan lood in schelpdieren zichtbaar.

Pentachloorbenzeen is alleen in zoet water organismen gemeten. De gehalten aan pentachloorbenzeen in zowel schelpdieren als vissen liggen ver onder de MKN_{biota} en gehalten zijn nog steeds dalend.

Tributyltinverbindingen zijn alleen in zout water schelpdieren gemeten. Gehalten in mosselen liggen onder de norm en zijn dalend. In zoet water is het niet waarschijnlijk dat tributyltinverbindingen voor een probleem zorgen. In zout water vissen zijn overschrijdingen niet uit te sluiten.

Een aantal andere prioritaire KRW stoffen of overige relevante stoffen zijn jaarlijks gemeten in de Nederlandse monitoringsprogramma's. Hieronder is een samenvatting van deze stoffen gegeven.

De prioritaire stof cadmium is in zoet en zout water schelpdieren, en bot gemeten. In alle gevallen is er een overschrijding van de MKN_{biota} te zien. Trends zijn niet zichtbaar in zoet water schelpdieren (te lage meetfrequentie) en stijgend in zout water organismen.

De prioritaire stof Hexachloorcyclohexaan (HCH) is gemeten in zoet water organismen. In zowel schelpdieren als vissen liggen de gehalten onder de MKN_{biota} en gehalten zijn dalend.

In zoet water mosselen is de prioritaire stoffengroep PAK's gemeten. Door het ontbreken van een MKN_{biota} heeft er geen normtoetsing plaatsgevonden. Gehalten zijn dalend, behalve in het Benedenrivierengebied.

De prioritaire stofgroep PBDE's is eenmalig gemeten in zout water vissen. Gehalten liggen onder een mogelijke MKN_{biota}.

De overige relevante stofgroep PCB's is in zout water organismen gemeten. Gehalten konden niet worden getoetst door het ontbreken van een MKN_{biota}. Wel kon vastgesteld worden dat gehalten stabiel zijn in schelpdieren, maar in vissen na een initiële daling nu een licht stijgende lijn vertonen.

De stofgroep trifenylninverbindingen is gemeten in zout water mosselen. Er heeft geen normtoetsing plaatsgevonden door het ontbreken van een MKN_{biota}. Gehalten zijn dalend.

4 Haalbaarheid en betaalbaarheid van monitoring in biota

In dit hoofdstuk is aangegeven op welke manier metingen in biota kunnen worden uitgevoerd m.b.t. technische aspecten, frequentie van metingen, locaties en een schatting van de kosten die hiermee gemoeid zijn. Ook wordt er beknopt ingegaan op hoe monitoring in biota in regionale wateren er uit kan zien.

4.1 Metingen in biota

4.1.1 Keuze organisme

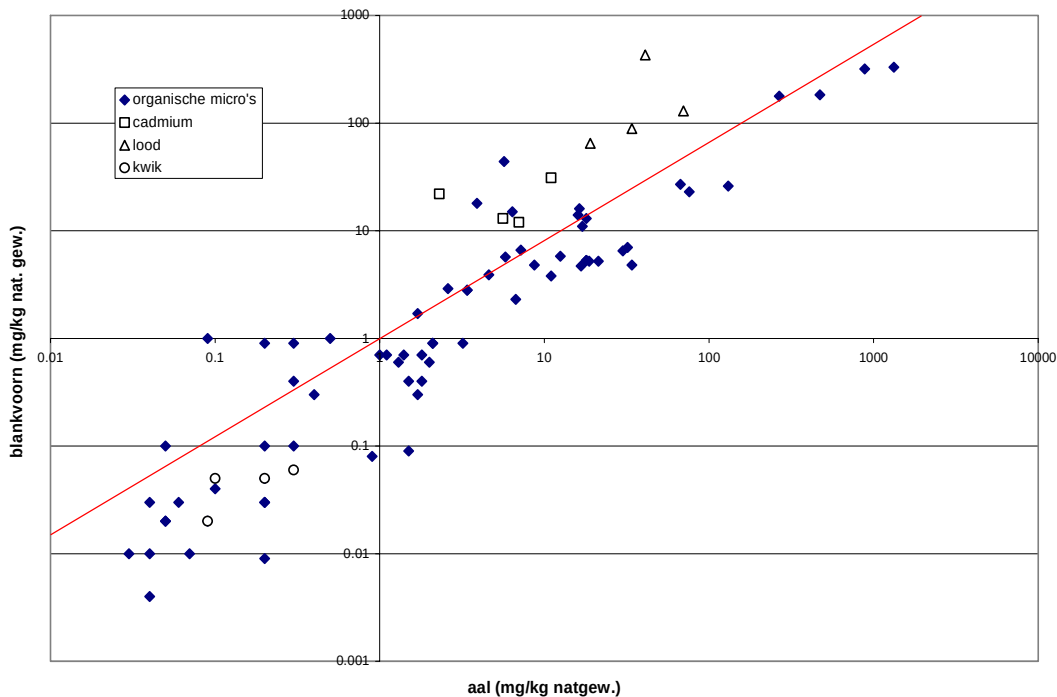
Het Technical Guidance Document voor het afleiden van KRW-normen van de EU geeft aan dat waar mogelijk in die soorten wordt gemeten, die al worden gebruikt voor de nationale monitoring (EC, 2010). De TGD geeft geen lijst van geprefereerde soorten, maar wel enkele criteria waar aan voldaan moet worden: 1) de keuze van het organisme hangt af van het beschermingsdoel. Dit kan zijn de bescherming van de mens (humaan), benthische organismen, pelagische organismen of top predatoren. In het laatste geval moeten de geselecteerde soorten bijvoorbeeld potentieel voedsel voor top predatoren of mensen vormen, 2) de monstervormstelling moet bestaan uit meerdere individuen 3) die levensstadia en grootte van soorten moeten worden gekozen die het voedsel vormen voor top predatoren.

De KRW kent de volgende beschermingsdoelen:

1. bescherming van mensen voor de risico's van secundaire vergiftiging door de consumptie van met chemische stoffen beladen voedsel (vis, schelpdieren, kreeftachtigen etc.);
2. bescherming van toppredatoren zoals vogels en zoogdieren voor de risico's van secundaire vergiftiging, die plaatsvindt door de consumptie van met chemische stoffen beladen voedsel;
3. bescherming van benthische en pelagische predatoren, zoals vissen die andere vissen eten, voor de risico's van secundaire vergiftiging.

De keuze van het organisme is dus in principe gebaseerd op dat organisme dat het dichtst bij het voedsel van de toppredator staat (mens, vogel, zoogdier). In veel gevallen is dit de vis. Belangrijk daarbij is of een stof biomagnificeert. Als dit zo is en de biomagnificatiefactor (BMF) bekend is, dan zou ook een lager trofisch niveau (bv mosselen) gebruikt kunnen worden. De keuze van het soort organisme is ook afhankelijk of dit goed beschikbaar is, plaatsgebonden en of stoffen goed meetbaar zijn.

In Nederland wordt er in zoet en zout water standaard gemonitord in mosselen en vis (zie hoofdstuk 3). Dit is voor zoet water de driehoeksmossel en rode aal en voor zout water de zout water mossel en bot. Mosselen zijn ook goed uit te hangen (actieve monitoring), maar de gehalten van organische stoffen (bv hexachloorbutadien) liggen vaak beneden de rapportagegrens



Figuur 24. Concentraties van een aantal verbindingen op een aantal MWTL-locaties tegen elkaar uitgezet. De rode lijn geeft de lijn $Y=X$ weer.

Tot in 2006 is de rode aal als standaardorganisme gebruikt voor chemische monitoring in vissen. Er zijn echter enkele nadelen verbonden aan deze soort. De stand van de rode aal is sinds 1980 substantieel gedaald, zelfs tot op een niveau dat uitsterven een reële optie is. Op verschillende locaties werden in de afgelopen jaren niet meer voldoende organismen gevangen om een goede chemische analyse te kunnen uitvoeren (Kotterman et al., 2007). Tevens is in begin 2009 door het ministerie van LNV een vangstbeperking van aal afgekondigd. Hij lijkt daarom niet legitiem om voor de chemische monitoring van vissen gebruik te maken van rode aal.

Onder andere vanwege bovenstaande argumenten heeft IMARES recent een bureaustudie uitgevoerd naar eventuele alternatieven voor rode aal (Kotterman et al., 2007). Eén van deze alternatieven, blankvoorn, is op een aantal MWTL locaties in 2008 naast rode aal bemonsterd en geanalyseerd (Kotterman, 2008).

In figuur 24 zijn de resultaten van deze analyses in aal en blankvoorn tegen elkaar uitgezet. Uit deze resultaten blijkt dat accumulatie in blankvoorn niet 1 op 1 vergelijkbaar is met aal; de meeste organische stoffen hopen meer op in aal. Voor een aantal stoffen geldt het omgekeerde: cadmium, lood, tributyltin en de lichtere PBDE's (BDE28 en BDE47) accumuleren juist meer in blankvoorn.

Analyseresultaten van blankvoorn vertonen waarschijnlijk wel een betere relatie met analyses in het oppervlaktewater, omdat blankvoorn zich voornamelijk in de waterkolom ophoudt en rode aal meer in het sediment. De blankvoorn bevindt zich ook lager in de voedselketen, heeft meer predatoren, en bevat een lager vetpercentage. Daarmee geeft de blankvoorn waarschijnlijk een realistischer bioaccumulatiescenario dan rode aal. Uit studies met rode aal is bekend dat deze betrekkelijk goed plaatsgebonden is (binnen 5 km, zie Van den Heuvel-Greve et al., 2009). Ook overige vissen zoals blankvoorn en brasem zijn betrekkelijk plaatsgebonden met uitzondering van de paaitijd.

Op termijn kan blankvoorn als vervanger gaan dienen voor rode aal in biotamonitoring. Om de analyseresultaten van rode aal van de afgelopen 15 jaar ook nog in de toekomst te kunnen gebruiken is het wenselijk om beide organismen de komende jaren parallel te

monitoren, zodat voor deze trendbreuk in organismen gecorrigeerd kan worden. Omdat aal ook gecontroleerd wordt voor de humane consumptie, zou de komende jaren voor rode aal monitoring aangesloten kunnen worden bij het monitoringsprogramma van de Voedsel- en Waren Autoriteit die ook op een aantal MWTL-locaties worden gemeten.

4.1.2 Natgewicht, vet of orgaan

Concentraties in biota kunnen variëren vanwege allerlei biologische factoren, zoals leeftijd, geslacht, jaargetijde, vetgehalte e.d. Om de variatie in analyses te reduceren is het noodzakelijk om de belangrijkste factoren te identificeren en te meten. Op deze manier kunnen concentraties genormaliseerd worden, voordat ze verder beoordeeld worden. De TGD voor het afleiden van KRW-normen (EC, 2009d) geeft aan dat gehalten worden uitgedrukt als g/kg (natgewicht) op basis van het hele organisme. Aangezien hydrofobe stoffen ophopen in het vet van organismen, kunnen data ook uitgedrukt worden op basis van vetgewicht. Als dit het geval is dan is de voorkeur om de vetbasis te standaardiseren op een vetgehalte van 5%.

4.1.3 Biotametingen versus watermetingen

Betrouwbaarheid

De betrouwbaarheid van metingen is voor bioaccumulerende stoffen vaak groter in biota dan in water vanwege een aantal redenen:

- 1 Metingen in water zijn een momentopname (en in zout water ook sterk afhankelijk van het getijde), terwijl biota (en ook sediment) over een langere tijd (maanden/jaren) deze stoffen integreren;
- 2 In biota kunnen bioaccumulerende stoffen verder ophopen en worden opgeslagen. Hierdoor zijn de concentraties van deze bioaccumulerende stoffen stabiel en hoger in biota (en sediment of zwevend stof) dan in water, waardoor ze makkelijker te meten zijn.

Het is mogelijk stoffen, waarvan de MKN_{water} onder de rapportagegrens ligt, in biota te meten. Een goede correlatie met gehalten in water is dan wel van belang, zodat gehalten terug te rekenen zijn naar gehalten in water. De keuze van het organisme is dan van belang. Bijvoorbeeld de zout water mossel, *Mytilus edulis*, is een goede soort om in te monitoren, aangezien er heel veel gegevens van deze soort beschikbaar zijn.

De rapportagegrenzen in biota liggen voor de meeste prioritaire KRW-stoffen onder de MKN_{biota} met uitzondering van stoffen als DEHP, C_{10} - C_{13} chlooralkanen, die niet goed meetbaar zijn in biota (en eveneens lastig in water) (zie tabel 4).

4.1.4 Beschikbaarheid laboratoria

In Nederland zijn een aantal laboratoria die de in dit rapport genoemde prioritaire KRW-stoffen in biota kunnen meten. De hoeveelheid laboratoria wordt voldoende geacht om monitoring in Nederlandse oppervlaktewateren uit te voeren. Geschikte laboratoria zijn indien nodig op te vragen bij RWS Waterdienst.

4.1.5 Mogelijke perspectieven

Naast het meten in organismen is het wellicht mogelijk om in de toekomst over te schakelen op monitoring met behulp van de zogenaamde 'passive samplers'. Een passive sampler is een stukje silicone rubber dat gedurende een periode stoffen adsorbeert uit het omringende milieu (bijvoorbeeld water), waarvan men de concentraties wil bepalen. Dit heeft een aantal voordelen: 1) met behulp van deze technieken kan, zonder gebruik van organismen, een indicatie gekregen worden van de concentraties aan stoffen die zich ophopen in organismen,

2) alle metingen zijn gestandaardiseerd, 3) ook lage concentraties kunnen gemeten worden, aangezien de passieve samplers voor een langere tijd worden uitgehangen en hierdoor integratie in de tijd mogelijk is, 4) de concentraties als waterconcentratie worden uitgedrukt waardoor een directe vergelijking met de MKN_{water} mogelijk is. Een groot nadeel van 'passive sampling' is dat de opnameroute via het voedsel, uitscheiding en afbraak van stoffen niet worden meegenomen, maar dat alleen naar de route bioconcentratie wordt gekeken. Daarnaast is de methode nog niet geschikt voor zware metalen. De toepassing van passieve samplers wordt momenteel gestandaardiseerd. Zo is er een speciale ISO werkgroep bezig met de standaardisering van passieve samplers.

Wanneer blijkt dat passieve sampling een grote voorspellende waarde heeft voor de monitoring in biota, dan zou passieve sampling op den duur als vervanger van monitoring in biota kunnen dienen. Ook hiervoor geldt dat de eerste jaren beide metingen naast elkaar zouden moeten plaats vinden, om een trendbreuk in monitoring te voorkomen. Voor het mariene milieu is al een goede correlatie gevonden tussen concentraties in passieve samplers en in mosselen (Smedes, 2007).

Eind 2008 is op een aantal MWTL locaties naast aal en blankvoorn ook monitoring m.b.v. passieve sampling uitgevoerd. De resultaten hiervan zullen in 2009 beschikbaar komen. Daarnaast zal in 2010 een deskstudie worden uitgevoerd naar de mogelijkheden van passieve sampling als vervanger van monitoring in oppervlaktewater en/of biota.

4.2 Monitoring

4.2.1 Monitoringsfrequentie

Volgens de Richtlijn Prioritaire Stoffen (EC, 2008) is de minimale meetfrequentie in sediment of biota één keer per jaar, of, voor trendanalyse, één keer per drie jaar. Op basis van technische kennis en expertise kan hiervan worden afgeweken.

Met behulp van een power-analyse kan bepaald worden of de monitoringsfrequentie, zoals die nu in Nederland gehanteerd wordt voldoende is om een bepaalde verandering in concentraties over een bepaalde periode statistisch te kunnen aantonen. De poweranalyse volgens de concept richtlijn (EC, 2009a) gaat uit van een bepaling van een jaarlijkse verandering van 7%, gemeten over 10 jaar met een power (π , onderscheidend vermogen) van 80% en een significantieniveau van 95% ($\alpha < 0.05$). Een belangrijke parameter in deze analyse is de variatiecoëfficiënt binnen de resultaten op een locatie. De variatiecoëfficiënt is een maat voor de spreiding en is gedefinieerd als het quotiënt van de standaarddeviatie en het gemiddelde. Deze variatiecoëfficiënt is niet alleen afhankelijk van de natuurlijke variatie in biota, maar ook afhankelijk van de variatie in de gebruikte analysemethode (intralabvariatie). Deze intralabvariatie is voor een gedeelte stofs specifiek. Het is op dit moment niet bekend wat de verhouding is tussen de natuurlijke variatie en de intralabvariatie voor de verschillende stoffen. Tevens spelen bij de variatie in analyses de dalende trends van stoffen een rol.

Omdat er sinds 1992 al een dataset ligt van monitoringsgegevens, is de variatiecoëfficiënt voor de verschillende stoffen en monitoringslocaties uit deze dataset te bepalen, en is het dus mogelijk om een retrospectieve power analyse uit te voeren. Hierbij moet opgemerkt worden dat de power, berekend uit bestaande monitoringsgegevens, vaak een overschatting is van de "werkelijke" power van een test, vanwege de beperkte steekproefgrootte en het negeren van het biologisch belang van het gemeten effect (Thomas, 1997).

Om voor de dalende trends van stoffen te corrigeren, zou in het gunstigste geval een poweranalyse uitgevoerd moeten worden op een stof die aan de ene kant nauwelijks afbreekt en aan de andere kant geen verbruik en daardoor geen emissies meer heeft. Hierdoor blijven de concentraties in het milieu redelijk constant. Van de stoffen die in het MWTL

monitoringsprogramma zijn gemeten komen hiervoor de PCB's, (methyl-) kwik en de som van DDT en zijn metabolieten DDD en DDE het meest voor in aanmerking.

Met behulp van onderstaande formule kan vervolgens een inschatting gemaakt worden van de benodigde groeps grootte cq bemonsteringsfrequentie (van Zutphen et al., 1995):

$$n = \frac{(Z\alpha - Z\pi)(VC / 100)\mu 1}{(\mu 1 - 100)}$$

Hierin is n de bemonsteringsfrequentie, VC de variatiecoëfficiënt, $\mu 1 = 100 +$ aan te tonen relatief effect, $Z\alpha$ = de z-waarde horend bij een onbetrouwbaarheid (α) van 5% en $Z\pi$ de z-waarde horend bij een onderscheidingsvermogen (power π) van 80%.

De resultaten van deze berekeningen zijn terug te vinden in tabel 1 in de bijlage. Uit de analyses van specifiek deze stoffen blijkt dat de monitoringsfrequentie van eens per jaar voor aal veel te laag is om een jaarlijks verandering van 7% te statistisch te kunnen aantonen voor alle locatie/stof combinaties. Uitgaande van deze stoffen zou voor de meeste locaties, afhankelijk van stof en locatie, een maandelijkse bemonsteringsfrequentie (12 keer per jaar) voldoen. Dit betekent dat wanneer een trend bepaald moet worden van een stof in het waterlichaam volgens de Operationele Monitoring, biotamonitoring wellicht te duur wordt en het kosteneffectiever is om deze stof in de waterkolom te meten, en daarna te toetsen aan de waternorm.

Voor stoffen in het Toestand en Trend Monitoringsprogramma voldoet een meting van eens in de zes jaar. Hiervoor is het kosteneffectiever om te toetsen aan een norm in biota.

In tabel 11 is weergegeven wat de huidige kennis aan gehalten van deze stoffen in biota (zie hoofdstuk 3) betekent voor de meetfrequentie. Op basis hiervan wordt aanbevolen om van de drie stoffen waarvan de KRW aanbeveelt deze in biota te monitoren, alleen (methyl-)kwik op te nemen in de operationele monitoring. Toestand & trend monitoring volstaat voor hexachloorbenzeen (met uitzondering van het Benedenrivierengebied) en hexachloorbutadieen.

Voor de overige drie stoffen, die mogelijk in biota kunnen worden gemeten (zie hoofdstuk 2), zijn er verschillende afwegingen te maken. Als besloten wordt om in biota te meten, volstaat voor pentachloorbenzeen en tributyltinverbindingen de toestand & trend monitoring (eens per drie/zes jaar) om vast te stellen of er een potentieel knelpunt aanwezig is in een waterlichaam. Voor pentachloorbenzeen geldt dat we uit monitoringsgegevens zien dat er geen nomoverschrijding optreedt bij metingen in biota. Deze stof is eveneens goed meetbaar in water. Derhalve kan voor pentachloorbenzeen worden volstaan met monitoring in oppervlaktewater.

Tributyltinverbindingen worden momenteel in water gemeten, maar de norm van deze stof ligt veelal onder de rapportagegrens. Het is aan te raden tributyltinverbindingen in een ander compartiment te meten. Dit is mogelijk in biota, maar dat kan ook in zwevende stof.

Wat betreft lood wordt aanbevolen deze stof in de operationele monitoring (eens per jaar) op te nemen. Lood is ook goed in water te meten, dus indien er een goede omrekening gemaakt kan worden van water naar gehalten in biota is het wellicht ook mogelijk monitoring in oppervlaktewater uit te voeren.

Tabel 11. Aanbevolen meetfrequentie voor stoffen die in biota gemeten kunnen worden.

stof	Zoet oppervlaktewater		Zout oppervlaktewater	
	Operationele monitoring (eens per jaar in biota of maandelijks in water)	Toestand- en trendmonitoring (eens in de zes jaar)	Operationele monitoring (eens per jaar in biota of maandelijks in water)	Toestand- en trendmonitoring (eens in de zes jaar)
(methyl-) kwik	X (concentraties zijn hoger dan MKN_{biota})		X (concentraties zijn hoger dan MKN_{biota})	
hexachloorbenzeen	X (concentraties zijn hoger in Benedenrivierengebied dan MKN_{biota})	X Voor andere gebieden dan BER		X (concentraties lager dan MKN_{biota})
hexachloorbutadieen		X Concentraties lager dan MKN_{biota}	X (?) (nog geen data beschikbaar)	X (nog geen data beschikbaar)
pentachloorbenzeen		X (concentraties lager dan MKN_{biota}) KAN OOK IN WATER	X(?) (nog geen data beschikbaar) KAN OOK IN WATER	X (nog geen data beschikbaar) KAN OOK IN WATER
lood	X (concentraties zijn hoger dan MKN_{biota})		X (concentraties zijn hoger dan MKN_{biota})	
TBT		X (nog geen data beschikbaar)		X (concentraties lager dan MKN_{biota})

Het is echte maar de vraag of deze scheiding tussen Operationele monitoring en Toestand- en trendmonitoring in de praktijk uitvoerbaar is. Hexachloorbutadieen en pentachloorbenzeen worden bijvoorbeeld in dezelfde analyse meegenomen als hexachloorbenzeen. Als er dus voor wordt gekozen om hexachloorbenzeen op te nemen in operationele monitoring in biota (bijvoorbeeld voor het Benedenrivierengebied) worden hier tegelijkertijd de data voor hexachloorbutadieen en pentachloorbenzeen bij geleverd. Wanneer blijkt dat bepaalde locaties voor deze stoffen ver onder de norm zitten, wordt het rendabel om deze stoffen in de Toestand- en trendmonitoring te plaatsen.

4.2.2 Monitoringslocaties

Een belangrijk aspect bij de inrichting van een monitoringsprogramma voor biota is of de gekozen monitoringslocaties een afspiegeling zijn van de ruimtelijke variatie in locaties.

Hiervoor is het nodig om inzicht te hebben in de ruimtelijke heterogeniteit van de contaminanten.

In de concept monitoringsrichtlijn voor sedimenten en biota (EC, 2009a) wordt onder andere de methodiek van het variogram behandeld om de variatie tussen verschillende locaties weer te geven. Hierbij is de afstand tussen locaties binnen een stroomgebied de belangrijkste parameter.

Een andere mogelijkheid is om met behulp van multivariate statistiek te analyseren wat de onderlinge correlatie tussen locaties is, en voor welke stoffen die geldt. Wanneer bepaalde locaties voor (een groot gedeelte van de) stoffen een sterke correlatie vertonen kan er voor gekozen worden om de bemonsteringsfrequentie op een of meerdere locaties te verminderen, omdat de informatie verkregen van monitoringsresultaten uit buurtlocaties voldoende informatie geeft.

4.2.3 Kosten bemonstering en analyses

Kosten voor het bemonsteren van biota zijn wellicht iets hoger dan het nemen van watermonsters. Echter, er zijn minder monsters nodig over het hele jaar (eens per jaar in operationele monitoring of eens per zes jaar in Toestand & trend monitoring, maar 3-4 keer per jaar is meer betrouwbaar), waardoor de totale kosten over een jaar wellicht ongeveer even hoog zijn (EC, 2010).

De kosten voor monitoring in biota zijn opgebouwd uit de volgende kostenposten: 1) monsternamen (passief danwel actief), 2) analyse van chemische stoffen, 3) analyse van andere parameters (vetgehalte, drooggewicht).

Grofweg zijn de kosten per bemonsteringslocatie als volgt opgebouwd:

- Bemonstering: 1000-2000 Euro (inclusief: vangst, eventueel pellen, lengte & gewichtbepaling; exclusief: boothuur). Hierbij is actieve bemonstering (het uithangen van organismen op een locatie) over het algemeen duurder dan passieve bemonstering (het verzamelen van aanwezige organismen op een locatie), aangezien er meer arbeidsuren gemoeid zijn met bijvoorbeeld het uithangen van mosselen.
- Analyse methykwik, hexachloorbenzeen en hexachloorbutadieen: 850 Euro (zie ook tabel 12)
- Analyse vetgehalte en drooggewicht: 150 Euro
- Aanvullende kosten voor analyse van lood en tributyltinverbindingen zijn grofweg respectievelijk 100 Euro en 525 Euro per monster. Pentachloorbenzeen levert geen aanvullende kosten, omdat deze worden meegenomen in de analyse van hexachloorbenzeen en hexachloorbutadieen.

Dit betekent dat de kosten voor de bemonstering en analyse van biotamonsters van één locatie grofweg 2.000-3.000 Euro bedragen (uitgaande van één soort). Dit houdt in dat bij 5 monitoringslocaties (zie 4.3) de kosten voor monitoring in biota jaarlijks ongeveer 10.000-15.000 Euro bedragen.

Deze kosten kunnen voor wat betreft de bemonstering worden verlaagd door aan te sluiten bij reeds bestaande bemonstering van bijvoorbeeld water en sediment. Bemonsteringskosten zijn uiteraard per locatie eenmalig. Als er voldoende materiaal is verzameld kunnen er vervolgens een heel scala aan chemische stoffen in worden gemeten.

Trendanalyses worden meestal uitgevoerd in monsters die bestaan uit meerdere individuen. Dit mag ook volgens de KRW, zolang er maar iedere keer hetzelfde aantal organismen wordt

gebruikt. In het monitoringmeetnet van RWS bestaat een aalmonster van één locatie bijvoorbeeld uit een mengmonster van 25 alen. Bij mosselen is dit afhankelijk van de hoeveelheid materiaal die nodig is voor analyse. Hier wordt dan wel onderscheid gemaakt tussen grote en kleine mosselen.

Tabel 12. Indicatie kosten van analyses van een selectie van chemische stoffen t.b.v. monitoring in biota.

Parameter	Kosten biota (excl. BTW)
Hg (afgeleid methylkwik)	100
HCB	750 (inclusief PCB's)
HCBd	
vetgehalte	100
drooggewicht	50
TOTAAL	1000
Overige parameters	geen extra kosten (valt onder analyse HCB/HBCd)
lindaan (γ -HCH)	
pentachloorbenzeen	
Lood en cadmium	100
Tributyltinverbindingen	550

4.3 Huidige monitoring bij RWS

Het huidige meetnet voor chemische monitoring in biota van de zoete Nederlandse rijkswateren bestaat uit 14 locaties voor rode aal (tot 2006 jaarlijks) en 18 locaties voor driehoeksmossel (eens in de vier jaar). In de Nederlandse kust- en overgangswateren worden op 8 verschillende locaties 2 keer per jaar mosselen uitgehangen.

Voor beoordeling van de chemische toestand van het oppervlaktewater wordt op 18 verschillende locaties gemonitord voor de Operationele Monitoring. Hiervan overlappen 8 locaties met de aalmonitoring. Voor de Toestand en Trendmonitoring wordt op 17 locaties de chemische toestand in het oppervlaktewater bepaald. Hiervan vertonen 13 locaties overlap met het aalmeetnet en 15 locaties met het driehoeksmosselmeetnet.

In 2009 wordt het KRW-monitoringsnetwerk geactualiseerd. Daarbij is ook alvast gekeken naar een strategische keuze voor monitoring in biota. Het voorlopige voorstel is dat indien monitoring in biota moet plaatsvinden, vanaf 2012 op drie locaties voor de zoete rijkswateren worden gemonitord (IJsselmeer, Lobith en Eijsden) en op twee zoute locaties voor de kust- en overgangswateren (Westerschelde, Eems-Dollard). RWS Waterdienst adviseert om voor de drie stoffen, waarvan de EC heeft aangeraden om in biota te monitoren (methyl-)kwik, hexachloorbenzeen en hexachloorbutadieen, een frequentie aan te houden van eenmaal per drie jaar in zowel zoete als zoute biotamonsters.

4.4 Monitoring bij waterschappen in relatie tot RWS

Vooralsnog is er niet gemeten in biota uit regionale wateren. De verwachting is dat er in deze wateren nauwelijks normen worden overschreden anders dan in de rijkswateren. In afwachting van het besluit voor monitoring in biota in rijkswateren is het voor Waterschappen nog niet noodzakelijk in biota te gaan meten. Hieronder is al wel een scenario weergegeven hoe een dergelijk meetnet eruit kan komen te zien.

Voor het bepalen van een nulmeting (Toestand) zullen er mogelijk enkele locaties geselecteerd worden in gebieden waar verhoogde concentraties van prioritaire KRW-stoffen zijn aangetoond of worden verwacht. De meetfrequentie voor Toestand en Trend monitoring is één maal per zes jaar. In de dochterrichtlijn Prioritaire Stoffen staat een minimale frequentie van één maal per drie jaar aangegeven. Het is aan te bevelen de Toestand en Trend monitoring eenmalig in de zes jaar uit te voeren in enkele belangrijke regionale locaties. Als de concentraties na een eenmalige meting beneden de detectiegrens liggen of na twee keer meten niet toegenomen zijn, zijn metingen niet meer noodzakelijk.

De prioritaire KRW-stoffen methyl-kwik, hexachloorbenzeen en hexachloorbutadieen moeten gemonitord worden voor normtoetsing. Voor andere stoffen is het nodig om alleen de trends te volgen.

In vele regionale wateren zullen niet altijd de standaardorganismen aanwezig zijn, die in Nederlandse rijkswateren gebruikt worden voor monitoring in biota, zoals driehoeksmosselen of rode aal en blankvoorn. In dat geval is het mogelijk om 1) in andere vergelijkbare organismen (andere vissen) te meten, of 2) actieve biomonitoring met mosselen uit te voeren. Het is te adviseren om de keuze van een alternatief te monitoren organisme of alternatieve monitoring zoveel mogelijk landsbreed met elkaar af te stemmen, zodat vergelijking van gegevens mogelijk is. Voor de keuze van een alternatieve vissoort is het van belang, dat het organisme in voldoende mate voorkomt in de regionale wateren. Datzelfde geldt voor de aanwezigheid van driehoeksmosselen.

Om reden van vergelijkbaarheid van monitoringsgegevens is het wellicht beter (en waarschijnlijk ook praktisch beter haalbaar) te kiezen voor actieve biomonitoring met mosselen. Actieve biomonitoring met mosselen betreft het uithangen van mosselen van een relatief schone locatie op de te onderzoeken locatie gedurende een aantal weken en deze vervolgens te (laten) analyseren. Mosselen zullen in praktisch alle regionale wateren gedurende 6 weken kunnen overleven, wanneer zij in kooitjes of netjes opgehangen worden in het oppervlaktewater. Door gebruik te maken van hetzelfde uitgangsmateriaal zijn gegevens tussen regionale wateren op deze manier goed vergelijkbaar.

4.5 Conclusies

Aanbevolen wordt om, indien besloten wordt in biota te monitoren, dit plaatsvindt in biotasoorten, die al binnen Nederland worden gebruikt voor monitoring. Dat wil zeggen voor de zoete wateren driehoeksmosselen en/of rode aal dan wel blankvoorn, en in zoute wateren zout water mosselen en/of bot. De uiteindelijke keuze van het organisme wordt bepaald door het beschermingsdoel die ten grondslag ligt aan de monitoring.

Voor de regionale wateren kan de keuze van biota afhangen van het voorkomen van de soort. Actieve biomonitoring met mosselen lijkt hier een goede keuze.

De meetfrequentie in biota wordt bepaald door de keuze van de te meten stof en het feit of een stof de MKN overschrijdt. Volgens de Richtlijn Prioritaire Stoffen (EC, 2008) is de minimale meetfrequentie in sediment of biota één keer per jaar, of, voor trendanalyse, één keer per drie jaar. Op basis van technische kennis en expert judgement kan hiervan worden afgeweken.

Op basis van de kennis omtrent gehalten aan deze stoffen in Nederlandse biota, wordt aanbevolen om (methyl-)kwik eens per jaar te meten in biota en hexachloorbenzeen en hexachloorbutadieen eens per drie jaar.

Van de overige drie stoffen, die mogelijk in biota kunnen worden gemeten, wordt aanbevolen om lood in de operationele monitoring (eens per jaar) op te nemen, terwijl metingen in biota van pentachloorbenzeen en tributyltinverbindingen volstaat in Toestand en Trend monitoring (eens per drie/zes jaar). Monitoring van lood en pentachloorbenzeen kunnen vanwege de

kennis van deze gehalten in biota wellicht alsnog in oppervlaktewater worden uitgevoerd. Voor tributyltinverbindingen wordt aangeraden om ofwel in biota ofwel in sediment/zwevende stof te monitoren.

De kosten voor de bemonstering en analyse van alle drie de stoffen op één locatie bedragen grofweg 2.000-3.000 Euro. Dit houdt in dat bij 5 monitoringslocaties de kosten voor monitoring in biota per monitoringsjaar ongeveer 10.000-15.000 Euro bedragen. Als alleen (methyl-)kwik wordt gemeten verminderen de kosten met ruwweg 4.000 Euro per jaar.

5 Conclusies en aanbevelingen

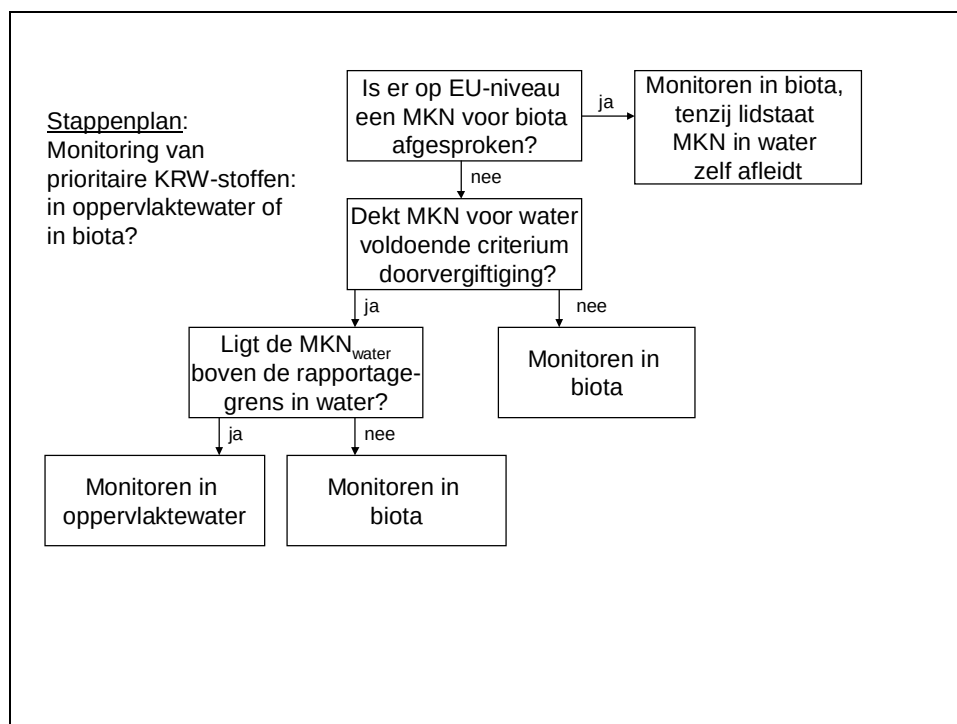
In dit afsluitende hoofdstuk wordt er antwoord gegeven op de in de inleiding gestelde deelvragen en de uiteindelijke hoofdvraag. Het hoofdstuk wordt afgesloten met een aantal aanbevelingen.

5.1 Conclusies

5.1.1 Deelvragen

a) Welke prioritaire KRW-stoffen komen in aanmerking voor monitoring in biota?

Gebaseerd op de criteria 1) Beschikbaarheid van MKN_{biota}, 2) afdekken parameter doorvergiftiging in waternorm, en 3) betrouwbaarheid van meting in water, is er een lijst op te stellen van prioritaire KRW-stoffen waarvoor normering en monitoring in biota overwogen zou kunnen worden. In figuur 25 staan deze stappen samengevat voor de prioritaire KRW-stoffen. Dit houdt in dat naast de drie stoffen waarvoor de EU een MKN_{biota} heeft opgesteld, overwogen zou kunnen worden om lood, pentachloorbenzeen en tributyltinverbindingen in biota te monitoren.



Figuur 25: Overzicht van de in dit rapport onderzochte stoffen waarvoor een norm in biota overwogen kan worden, inclusief onderliggende argumentatie aan de hand van het stappenplan.

b) Zijn er trends bekend van prioritaire KRW-stoffen in biota in het Nederlands aquatisch milieu, en zo ja, hoe verhouden deze stoffen zich met eventuele Europese normen in biota?

Van de drie prioritaire KRW-stoffen waarvan de EC heeft aanbevolen deze in biota te meten, overschrijdt (methyl-)kwik in vrijwel alle gevallen de MKN_{biota} in vis van zoete en zoute rijkswateren. Voor hexachloorbenzeen lijkt overschrijdingen van de MKN_{biota} in de toekomst onwaarschijnlijk in zowel zoet als zout water. Hexachloorbutadieen lijkt in zoet water evenmin een probleem te vormen. Voor zout water zijn hier geen gegevens voor beschikbaar.

Daarnaast is er gekeken naar de stoffen lood, pentachloorbenzeen en tributyltinverbindingen, die mogelijk ook biota gemeten zouden moeten worden. Lood geeft een overschrijding van de MKN_{biota} in zowel zoet als zout water mosselen. Voor de vissen zijn geen gegevens beschikbaar. Pentachloorbenzeen geeft in zoet water biota geen overschrijding van de MKN_{biota}. Er zijn geen gegevens beschikbaar voor het zoute water. Voor tributyltinverbindingen zijn alleen gegevens beschikbaar voor zout water mosselen, die geen overschrijding van de MKN_{biota} laten zien. In zoet water is het niet waarschijnlijk dat tributyltinverbindingen voor een probleem zorgen. In zout water vissen zijn overschrijdingen niet uit te sluiten.

c) Wat is de haalbaarheid en betaalbaarheid van monitoring in biota in Nederland?

Indien besloten wordt in biota te monitoren, wordt aanbevolen dat dit plaatsvindt in biotasoorten, die al binnen Nederland worden gebruikt voor monitoring. Dat wil zeggen voor de zoete wateren driehoeksmosselen en/of rode aal dan wel blankvoorn, en in zoute wateren zout water mosselen en/of bot. Daarbij zal de bioaccumulatie bij de mosselen veelal via actieve biomonitoring plaatsvinden. De uiteindelijke keuze van het organisme wordt bepaald door het beschermingsdoel dat ten grondslag ligt aan de monitoring en de mogelijkheid tot vertaling van lagere accumulatie-niveaus naar hogere organismen.

Regionale beheerders kunnen kiezen voor vissoorten die in regionale wateren voorkomen of driehoeksmosselen die middels actieve biomonitoring uitgehangen worden. Landelijke afstemming is ook hier aan te raden.

De meetfrequentie in biota wordt bepaald door de keuze van de te meten stof en het feit of een stof de MKN overschrijdt.

Volgens de Richtlijn Prioritaire Stoffen (EC, 2008) is de minimale meetfrequentie in sediment of biota één keer per jaar, of, voor trendanalyse, één keer per drie jaar. Op basis van technische kennis en expert judgement kan hiervan worden afgeweken. Op basis van de kennis omtrent gehalten aan deze stoffen in Nederlandse biota, wordt aanbevolen om (methyl-)kwik eens per jaar te meten in biota en hexachloorbenzeen en hexachloorbutadieen eens per drie jaar. Van de overige drie stoffen, die mogelijk in biota kunnen worden gemeten, wordt aanbevolen om lood in de operationele monitoring (eens per jaar) op te nemen, terwijl metingen in biota van pentachloorbenzeen en tributyltinverbindingen volstaat in toestand & trend monitoring (eens per drie/zes jaar). Monitoring van lood en pentachloorbenzeen kunnen vanwege de kennis van deze gehalten in biota wellicht alsnog in oppervlaktewater worden uitgevoerd. Voor tributyltinverbindingen wordt aangeraden om ofwel in biota ofwel in sediment/zwevende stof te monitoren.

De kosten voor de bemonstering en analyse van de drie stoffen (methylkwik, hexachloorbenzeen en hexachloorbutadieen) op één locatie bedragen grofweg 2.000-3.000 Euro. Dit houdt in dat bij 5 monitoringslocaties de kosten voor monitoring in biota per monitoringsjaar ongeveer 10.000-15.000 Euro bedragen. Als alleen (methyl-)kwik wordt gemeten verminderen de kosten met ruwweg 4.000 Euro per jaar.

5.1.2 Hoofdvraag

Kunnen bioaccumulerende prioritaire KRW stoffen in het KRW-monitoringsprogramma beter in water of in biota worden gemeten?

Afhankelijk van de monitoringsresultaten van de relevante stoffen genoemd in dit rapport in relatie tot de MKN kan een afweging gemaakt worden in welk compartiment de stof het meest optimaal gemeten kan worden.

Van een aantal prioritaire KRW-stoffen kan het wenselijk of zelfs noodzakelijk zijn om in plaats van in oppervlaktewater in biota te monitoren. Dit betreft de drie stoffen, waarvan de

EC heeft aangeraden om in biota te monitoren: (methyl-)kwik, hexachloorbenzeen en hexachloorbutadieen.

Op basis van de kennis omtrent gehalten aan deze stoffen in Nederlandse biota, wordt aanbevolen om (methyl-)kwik eens per jaar te meten in biota en hexachloorbenzeen en hexachloorbutadieen eens per drie jaar.

Van de overige drie stoffen, die mogelijk in biota kunnen worden gemeten, wordt aanbevolen om lood in de operationele monitoring (eens per jaar) op te nemen, terwijl metingen van pentachloorbenzeen en tributyltinverbindingen volstaat in Toestand en Trend monitoring (eens per drie/zes jaar). Monitoring van lood en pentachloorbenzeen kunnen vanwege de kennis van deze gehalten in biota wellicht alsnog in oppervlaktewater worden uitgevoerd. Voor tributyltinverbindingen wordt aangeraden om ofwel in biota ofwel in sediment/zwevende stof te monitoren.

5.2 Aanbevelingen

Aangeraden wordt om de frequentie voor analyses voor metalen in zoet water mosselen te verhogen, waardoor het mogelijk wordt om een betere trendanalyse uit te voeren. De monitoring voor overige organische stoffen in mosselen kan beperkt worden, aangezien deze zich ver onder de norm bevinden, en dalende trends laten zien.

De rode aal als monitoringsinstrument lijkt geen haalbare optie op lange termijn. Alternatieven zijn voorhanden (blankvoorn, passive sampling), maar hiervoor dient wel een aantal jaar parallelle monitoring van beide organismen plaats te vinden om een trendbreuk te voorkomen. Omdat aal ook gecontroleerd wordt voor de humane consumptie, zou de komende jaren voor rode aal monitoring aangesloten kunnen worden bij het monitoringsprogramma van de Voedsel- en Waren Autoriteit die ook op een aantal MWTL-locaties worden gemeten.

Het meetnet van biota in kust- en overgangswateren dient te worden gehandhaafd omdat waterconcentraties van stoffen in deze wateren over het algemeen lager zijn dan in zoete watersystemen en vaak moeilijker in water te meten zijn. Dit maakt de noodzaak van het meten in biota groter.

Voor een aantal zogenaamde "overige relevante stoffen" geldt ook dat een risico op doorvergiftiging aanwezig kan zijn, zoals bijvoorbeeld voor PCB's. Deze stoffen zijn in dit rapport buiten beschouwing gelaten. Het is verstandig om het in dit rapport opgestelde stappenplan ook toe te passen voor de 'overige relevante' en mogelijke nieuwe prioritaire KRW-stoffen.

Stoffen waarvan nu bekend is dat die mogelijk problemen geven in de voedselketen dienen gemonitord te worden, zeker met het oog op grensoverschrijdende vervuiling. Concreet betekent dit dat huidige studies naar probleemstoffen in de voedselketen mede leidend dienen te zijn in de keuze van te analyseren parameters en wellicht zelfs te analyseren organismen.

Voor de regionale wateren kan de keuze van biota afhangen van het voorkomen van de soort. Actieve biomonitoring met mosselen lijkt hier een goede keuze.

In de loop der jaren is veel -soms ad hoc- onderzoek gedaan naar nieuwe probleemstoffen, die vaak moeilijk of niet meetbaar zijn in de waterfase. Het optimaliseren van het biota-meetnet aan de hand van deze studies is een prima zaak, mede met het oog op de grensoverschrijdende vervuiling (en als gevolg hiervan het aanspreken van buurlanden en lozers/industrie).

6 Referenties

- Belfroid, A. en N. van der Hoeven, 2006. Biological monitoring programme with the Blue mussel *Mytilus edulis* in The Netherlands. Evaluation of the programme 1985 – 2005. Haskoning rapport 9S2146.01/R0002a/Nijm.
- Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, 2007. Strategie für ein stoffangepasstes Gewässermonitoring (Machbarkeitsstudie) Erfassung potentiell sorbierender oder akkumulierender Stoffe in den Kompartimenten Biota, Sedimenten und Schwebstoffen.
- CSTEE, 2004. Opinion of the Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment on “The Setting of Environmental Quality Standards for the Priority Standards included in Annex X of Directive 2000/60/EC in Accordance with Article 16 thereof”.
- DeForest, D.K., K.V. Brix, W.J. Adams, 2007. Assessing metal bioaccumulation in aquatic environments: the inverse relationship between accumulation factors, trophic transfer factors and exposure concentration. *Aquat Toxicol.* (84) pp. 236-246.
- EC, 2008. Richtlijn 2008/105/EG van het Europees parlement en de Raad van 16 december 2008 inzake milieukwaliteitsnormen op het gebied van het waterbeleid tot wijziging en vervolgens intrekking van de Richtlijnen 82/176/EEG, 83/513/EEG, 84/156/EEG, 84/491/EEG en 86/280/EEG van de Raad, en tot wijziging van Richtlijn 2000/60/EG.
- EC, 2010. Chemicals and the Water Framework Directive: Technical Guidance for deriving environmental quality standards (draft version 5.0, 29-01-2010).
- EC, 2009a. Guidance on chemical monitoring of sediment and biota under the Water Framework Directive (draft version 2, 18-11-2009).
- EC, 2009b. Technical Specifications for chemical analysis and monitoring of water status. Directive 2009/90/EC (31-07-2009).
- Faber, W., 2009. Instructie: Richtlijn Monitoring Oppervlaktewater en Protocol Toetsen en Beoordelen. Rijkswaterstaat rapport (eindconcept maart 2009).
- Van den Heuvel-Greve, M., L. Osté, H. Hulsman, M. Kotterman, 2009. Aal in het Benedenrivierengebied - I feiten; achtergrondinformatie, trends, relaties en risico's van dioxineachtige stoffen, PCB's en kwik in aal en zijn leefomgeving. Deltares-rapport Q4736/1002515. In samenwerking met IMARES.
- Kotterman, M.J.J., M. Hoek-van Nieuwenhuizen, R.H. Jongbloed, 2007. Alternatief voor biologische microverontreiniging in rode aal. IMARES rapport C090/07. In opdracht van RWS.
- Kotterman, M.J.J., 2008. Aanvullende analyses prioritaire KRW-stoffen in vissen, aal en blankvoorn. IMARES rapport C117/08. In opdracht van RWS.

- Lepper, P., 2005. Manual on the Methodological Framework to derive Environmental Quality Standards for Priority Substances in accordance with article 16 of the Water Framework Directive (2000/60/EC).
- Maas, H., 2003. Biologische monitoring zoete rijkswateren: bioaccumulatie in aal en driehoeksmosselen. Een evaluatie van 10 jaar monitoren (1992-2002). RIZA rapport 2003.013.
- Pieters, H., V. Geuke, 1994. Methyl mercury in the Dutch Rhine Delta. Water Science Technology 30 (10): 213-219.
- RWS, 2009. KRW-toetsing van prioritaire stoffen in Rijks-oppervlaktewateren 2008. Database DONAR.
- Schroter-Kermani C., H. Rüdel, D. Kreft, D. Schudoma, 2009. Comparison of EQS-biota derived under the European Water Framework Directive with German monitoring data. Poster SETAC congres Goteborg 2009.
- Smedes F., 2007. Monitoring of Chlorinated Biphenyls and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Passive Sampling in Concert with Deployed Mussels. In: *Comprehensive Analytical Chemistry* (R. Greenwood, G. Mills and B. Vrana, eds.) Volume 48, 2007 Elsevier.
- Thomas, L., 1997. Retrospective power analysis. Conservation Biology, 11, pp. 276-280.
- Van Vlaardigen, P.L.A. en E.M. Verbruggen, 2007. Guidance for the derivation of environmental risk limits within the framework of 'International and national environmental quality standards for substances in the Netherlands' (INS). Revision 2007. RIVM rapport 601782001/2007.
- Van Zutphen, L.F.M., V. Baumans, A.C. Beynen, 1995. Proefdieren en dierproeven. Wetenschappelijk uitgeverij Bunge.

A Bijlage

Tabel 1: berekende jaarlijkse bemonsteringsfrequentie, gebaseerd op een onderscheidingsvermogen van 80%, een onbetrouwbaarheid van 5%, een aan te tonen verandering van 7% per jaar en de variatie in monitoringsgegevens van 1992 tot 2008 in rode aal voor verschillende locaties en verschillende stoffen.

	Maas Eijsden	Maas Keizersveer	Hollands Diep	Haringvliet	Volkerak	Rijn	Lek	Ketelmeer	IJsselmeer	Markermeer	Wolderwijd	Eemmeer	Twentheka nalen	Noordzeeka naal
Som PCB's	15	7	10	11	10	20	10	15	18	16	10	7	29	20
Hexachloorbenzeen	31	18	18	16	15	32	17	25	19	21	18	23	27	24
pentachloorbenzeen	36	25	37	26	27	31	34	37	37	47	35	24	19	28
hexachloorbutadieen	34	21	38	23	29	33	17	35	46	44	67	58	51	64
Som DDT/DDD/DDE	18	8	9	14	8	15	8	10	15	16	12	9	19	17
Som α HCH, β HCH, γ HCH	74	72	45	46	54	54	45	46	48	56	53	70	64	32
kwik	10	12	10	10	9	9	11	10	16	6	18	5	6	13