



Contaminanten in Chinese wolhandkrab

Resultaten van 2015

S.P.J. van Leeuwen, L.A.P Hoogenboom, M.J.J. Kotterman



WAGENINGEN
UNIVERSITY & RESEARCH

Contaminanten in Chinese wolhandkrab

Resultaten van 2015

S.P.J. van Leeuwen¹, L.A.P Hoogenboom¹, M.J.J. Kotterman²

1 RIKILT Wageningen University & Research

2 Wageningen Marine Research

Dit onderzoek is uitgevoerd door RIKILT Wageningen University & Research in opdracht van en gefinancierd door het Ministerie van Economische Zaken, in het kader van het Beleidsondersteunend onderzoekthema (WOT Voedselveiligheid, thema1, Contaminanten).

RIKILT Wageningen University & Research

Wageningen, september 2016

RIKILT-rapport 2016.012

Leeuwen, S.P.J. van, L.A.P Hoogenboom, M.J.J. Kotterman, 2016. *Contaminanten in Chinese wolhandkrab; Resultaten van 2015*. Wageningen, RIKILT Wageningen University & Research, RIKILT-rapport 2016.012. 20 blz.; 3 fig.; 1 tab.; 17 ref.

Projectnummer: 122 720 7401

BAS-code: WOT-02-001-014

Projecttitel: Monitoring contaminanten in Nederlandse vis en visserijproducten

Projectleider: S.P.J. van Leeuwen

Dit rapport is gratis te downloaden op <http://dx.doi.org/10.18174/391340> of op www.wur.nl/rikilt (onder RIKILT publicaties).

© 2016 RIKILT Wageningen University & Research

Het is de opdrachtgever toegestaan dit rapport integraal openbaar te maken en ter inzage te geven aan derden. Zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van het RIKILT is het niet toegestaan:

- a. *dit door RIKILT uitgebrachte rapport gedeeltelijk te publiceren of op andere wijze gedeeltelijk openbaar te maken;*
- b. *dit door RIKILT uitgebrachte rapport, c.q. de naam van het rapport of RIKILT, geheel of gedeeltelijk te doen gebruiken ten behoeve van het instellen van claims, voor het voeren van gerechtelijke procedures, voor reclame of antireclame en ten behoeve van werving in meer algemene zin;*
- c. *de naam van RIKILT te gebruiken in andere zin dan als auteur van dit rapport.*

Postbus 230, 6700 AE Wageningen, T 0317 48 02 56, E info.rikilt@wur.nl, www.wur.nl/rikilt. RIKILT is onderdeel van Wageningen University & Research.

RIKILT aanvaardt geen aansprakelijkheid voor eventuele schade voortvloeiend uit het gebruik van de resultaten van dit onderzoek of de toepassing van de adviezen.

RIKILT-rapport 2016.012

Verzendlijst:

- Ministerie van Economische Zaken (EZ); J.B.F. Vonk; M. Snijdelaar; D.J. van der Stelt
- Ministerie voor Volksgezondheid, Welzijn en Sport (VWS): V. Alebesque
- Nederlandse Voedsel en Warenautoriteit (NVWA): R. Theelen; G.A. Lam; J.M. de Stoppelaar
- PO IJsselmeer/Vissersbond: D.J. Berends
- Sportvisserij Nederland: J. Quak
- RWS Waterdienst: C. Schmidt; A. Houben
- Wageningen Marine Research: M. Hoek-van Nieuwenhuizen, M.J.J. Kotterman
- RIKILT – Wageningen University & Research: L.A.P. Hoogenboom; S.P.J. van Leeuwen
- Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM): A. Bulder; J. van Klaveren
- Net VIS werk: A. Heinen

Inhoud

	Samenvatting	5
1	Inleiding	6
	1.1 Broomhoudende vlamvertragers	7
2	Materiaal en methoden	8
	2.1 Monstername en voorbereiding	8
	2.2 Analyse van dioxines en PCB's	8
	2.2.1 Vetextractie	8
	2.2.2 Opzuivering met de PowerPrep	8
	2.2.3 Bepaling van dioxines en (dl-) PCB's	9
	2.3 Analyse van PBDE's	9
	2.3.1 Extractie	9
	2.3.1 Opzuivering	9
	2.3.2 Kwantificering van PBDE's.	9
	2.4 Kwaliteitszorg	10
3	Resultaten en discussie	11
	3.1 Congeneerprofielen	12
4	Conclusies	14
5	Referenties	15
	Bijlage 1 Biologische data van de wolhandkrab monsters	16
	Bijlage 2 Resultaten dioxines en PCB's in Chinese wolhandkrab	17
	Bijlage 3 Resultaten PBDE's in Chinese wolhandkrab	18

Samenvatting

In 2015 zijn monsters wolhandkrab onderzocht van de locaties Den Oever, Ketelmeer, Hollands Diep en de Nieuwe Maas bij Pernis. Het doel hiervan is om de contaminantgehalten te monitoren en te vergelijken met voorgaande jaren op locaties in zowel het gebied dat gesloten is voor visserij als het gebied waar visserij is toegestaan. De dioxine- en polychloorbifenylnyl (PCB)-gehalten zijn vergeleken met de metingen van voorgaande jaren. Daarnaast zijn dit jaar voor het eerst de polybroomdiphenylethers (PBDE's) geanalyseerd. Deze persistente contaminanten zijn gebruikt als brandvertrager in industriële en consumentenartikelen en komen in het milieu voor. Vanuit het aquatisch milieu worden ze opgenomen in aquatische organismen op vergelijkbare wijze als dioxines en PCB's. In deze studie zijn alleen metingen uitgevoerd aan het vlees uit het lichaam. Van vlees uit poten en scharen is bekend dat dioxine- en PCB-gehalten niet boven de maximum limiet (ML) uitstijgen. Voor vlees uit het lichaam gelden geen ML's.

De gehalten van dioxines en PCB's in de onderzochte monsters vlees van het lichaam uit krabben van Den Oever, Hollands-Diep, Maas-Pernis en Ketelmeer variëren van 12 tot 23 pg-TEQ/g voor de dioxines, 12-77 pg TEQ/g voor de dl-PCB's, 24-100 pg TEQ/g voor de totaal TEQ en 285-1692 ng/g voor de ndl-PCB's. De gehalten in krab van Den Oever waren het laagst, die in krab van het Ketelmeer het hoogst. De gehalten waren op alle locaties (behalve Den Oever) hoger dan in voorgaande jaren. De reden hiervoor is niet bekend. Mogelijk valt dit binnen de 'natuurlijke' variatie die eerder is waargenomen in een studie naar variatie van gehalten gedurende het seizoen en in relatie tot de grootte van de krab. Op basis van de congeneerprofielen kan geen onderscheid gemaakt worden tussen krab van de diverse locaties.

De gehalten van PBDE's variëren van 8,6 tot 63,7 ng/g. BDE 47 is de meest dominante congeneer met een bijdrage van ongeveer 50%. Net zoals bij de dioxines en PCB's geldt ook hier dat de laagste gehalten gevonden werden in de monsters van Den Oever. De WHK van de andere gebieden was hoger gecontamineerd. Voor PBDE's gelden geen ML's.

1 Inleiding

Chinese wolhandkrab (*Eriocheir sinensis*, hierna afgekort als WHK) wordt in Nederland commercieel bevestigd. De vangst van wolhandkrab heeft een piekseizoen in de trektijd (september t/m december) (Bakker and Zaalmink 2012, Kotterman *et al.* 2012). WHK trekt dan uit het hele achterland; inclusief de stroomgebieden van de rivieren Maas en Rijn, naar de zee om in de winter in zout water te paaien. De WHK die tijdens deze trek gevangen wordt kan dus afkomstig zijn van zeer verschillende locaties. WHK is gecontamineerd met dioxines en PCB's en zware metalen. Dit werd duidelijk uit eerdere studies uit het Verenigd Koninkrijk en recente studies uit Nederland (Clark *et al.* 2009, Kotterman *et al.* 2012, van der Lee *et al.* 2012, van Hattum *et al.* 2013, van Leeuwen *et al.* 2013, Kotterman *et al.* 2015). De contaminatie van het vlees uit de scharen en poten is beperkt en dat vlees voldoet in alle gevallen aan de maximum limieten, ook in geval van sterk vervuilde wolhandkrab. Dit komt onder andere door het lage vetgehalte in het vlees uit de poten en scharen. Het vlees uit het lijf bevat veel vet, met name de hepatopancreas. De lipofiele contaminanten hopen dan ook voornamelijk op in het vlees uit het lijf. Eerdere onderzoeken waren meestal gericht op dioxines en PCB's. Naast surveys naar gehalten in krab van diverse locaties is ook onderzocht of gehalten gedurende het seizoen sterk variëren en of de grootte van de krab invloed heeft (Kotterman *et al.* 2015).

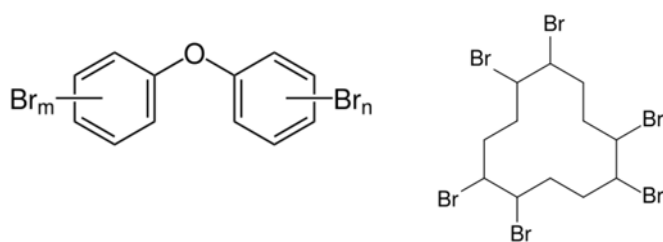
Het stroomgebied van de grote rivieren is momenteel gesloten voor vangst van aal en wolhandkrab. Voor aal wordt jaarlijks een aantal trendlocaties bemonsterd. Deze monsters worden op dioxines en PCB's onderzocht. Zo kan de overheid de ontwikkeling van de gehalten op de diverse locaties monitoren. Voor WHK was dit nog niet het geval, maar ook hier is de behoefte ontstaan om de dioxine- en PCB-gehalten te monitoren op een aantal trendlocaties. Het doel van dit onderzoek is dan ook het monitoren van gehalten van dioxines en PCB's in WHK van enkele trendlocaties. De WHK trekt in het najaar naar zee om te paaien. Dat is ook het moment dat hij goed gevangen kan worden en (mits toegestaan) aangeboden wordt op de markt. Er is gekozen om als trendlocaties de belangrijkste uittrekgebieden te selecteren (Figuur 1). Daarmee wordt ook het achterliggende stroomgebied afgedekt. Het voornemen is om deze locaties jaarlijks de contaminanten in marktwaardige WHK te monitoren. Naast dioxines en PCB's zijn dit jaar voor het eerst de monsters ook onderzocht op PBDE's. Een uitgebreide achtergrondbeschrijving van WHK, de contaminatie van WHK en de consumptie van WHK is te vinden in eerdere rapporten over dit onderwerp (Bakker and Zaalmink 2012, van der Lee *et al.* 2012, van Leeuwen *et al.* 2013, Kotterman *et al.* 2015).



Figuur 1 Overzicht van trendlocaties voor monitoring van wolhandkrab. De blauw gemarkeerde wateren betreffen gebieden die sinds 2011 gesloten zijn voor de vangst van aal en wolhandkrab.

1.1 Broomhoudende vlamvertragers

Broomhoudende vlamvertragers (BFR's) zijn stoffen die zijn toegepast om te voorkomen dat materiaal ontbrandt of om een brand te vertragen. BFR's zijn in brede mate toegepast in diverse industriële en consumentenproducten zoals textiel, meubels, stoffering en electronica. Vaak zijn BFR's op het niveau van enkele procenten toegepast in deze producten. Gedurende productie en toepassing, bij gebruik in producten en in de afvalfase kunnen deze BFR's vrijkomen en in het milieu terecht komen. Een aantal BFR's hebben eigenschappen die vergelijkbaar zijn met die van andere persistente organische verontreinigingen (POP's) zoals dioxines en PCB's. Dat betekent dat ze moeilijk afbreekbaar zijn en kunnen accumuleren in organismen. Om die reden zijn de meest voorkomende BDE's, namelijk die met 4-8 broom atomen (tetraBDE t/m heptaBDE) op de POP's lijst geplaatst¹ en mogen deze POP's niet meer gebruikt en toegepast worden. De Europese voedselveiligheid autoriteit (EFSA) heeft enkele jaren geleden een reeks opinies uitgebracht over BFR's (EFSA 2010; EFSA, 2011a; EFSA, 2011b; EFSA, 2011c; EFSA, 2012a; EFSA, 2012b). Relatief bekende voorbeelden van BFR's zijn de polybroomdiphenyl ethers (PBDE's) en de hexabromocyclododecanen (HBCDD's). De chemische structuren hiervan zijn hieronder weergegeven.



Figuur 2 Chemische structuren van PBDE's en HBCDD's. *m* en *n* geven het aantal broom atomen aan, dat kan variëren van 0 tot 5 (dus maximaal 10 totaal).

Theoretisch zijn er 209 mogelijke congenere voor de PBDE's. In werkelijkheid zijn er minder congenere die veel voorkomen en terug gevonden worden in het milieu. Voor HBCDD zijn er 16 mogelijkheden, zogenaamde 'stereoisomeren'. In de praktijk bestaat een technisch mengsel voornamelijk uit drie stereoisomeren die de aanduiding α -, β - en γ -HBCDD hebben gekregen. Een technisch mengsel bestaat voornamelijk uit γ -HBCDD (EFSA, 2011a).

Het Contam-panel van EFSA concludeerde in twee opinies dat er geen bewijs was dat de blootstelling aan HBCDD's en PBDE's veilige grenswaarden overschreed (EFSA, 2011a; EFSA, 2011b). Alleen voor BDE-99 was de veiligheidsmarge minder groot dan wenselijk. Om de blootstelling in Europa beter in kaart te brengen heeft de Europese Commissie enkele jaren geleden een aanbeveling voor monitoring gepubliceerd (European Commission, 2014). Er zijn geen maximum limieten voor PBDE's.

¹ <http://chm.pops.int/default.aspx>

2 Materiaal en methoden

2.1 Monstername en voorbereiding

Voor dit onderzoek is gekozen voor zowel vangstlocaties binnen de voor wolhandkrabvangst gesloten gebieden; Hollands Diep, Ketelmeer en Pernis, als ook in de voor de vangst van wolhandkrabben open gebieden, Afsluitdijk Waddenzee-kant (Den Oever). Dit betreffen allen de belangrijkste uittrekgebieden van wolhandkrabben, inclusief het achterliggende stroomgebied. Het voornemen is om op deze locaties jaarlijks de contaminanten in marktwaardige wolhandkrabben te monitoren. Per locatie zijn minimaal 50, meestal >100 wolhandkrabben gevangen en naar IMARES vervoerd door medewerkers (indien aanwezig bij de visserij) of door een koerier. In alle gevallen betreffen de bemonsterde en geanalyseerde WHK niet-verwaterde monsters. De aangeleverde monsters waren marktwaardig d.w.z., de krab is ontvangen zoals die aan de afslag aangeboden zou zijn. Niet-marktwaardige krab, kleiner dan ongeveer 80 gram, was wel uit de vangst verwijderd door de visser. De vangst is gekarakteriseerd bij aankomst op IMARES; van alle krabben is het geslacht en gewicht genoteerd. De marktwaardige krabben zijn individueel opgeslagen in een plastic zak bij -20°C tot verwerking. De individuele opslag garandeert dat er geen poten losraken en verloren gaan, waardoor krabgewichten nauwkeurig bepaald kunnen worden.

Bij de verwerking is van elke krab het geslacht, breedte van schild en totaal gewicht genoteerd. Ook het gewicht van de poten, scharen en het lijf apart is genoteerd. Al het vlees uit het lijf, zonder kieuwen, is verzameld en dit wordt aangeduid als het bruinvlees. Dit bevat in feite het bruine vlees plus ook een deel witvlees (spieren bij de pootaanhechtingen). Vijfentwintig krabben (indien aanwezig) zijn gebruikt voor het bereiden van een mengmonster voor chemische analyse. Deze verkregen mengmonsters werden bevroren verzonden naar het RIKILT voor de analyse van PCDD/F's, dl-PCB's, ndl-PCB's en PBDE's. De gemiddelde lengtes en gewichten van deze monsters zijn vermeld in Bijlage 1, de uitgebreide analysegegevens (dioxine en PCB congenere) staan in Bijlage 2 en de analysegegevens van de PBDE's in Bijlage 3.

Voor het bepalen van de concentraties dioxines en PCB's werden de door IMARES aangeleverde mengmonsters door RIKILT gehomogeniseerd met behulp van een ultraturrax.

2.2 Analyse van dioxines en PCB's

2.2.1 Vetextractie

Uit het gemalen monster werd het vet geëxtraheerd en het percentage vet bepaald. Hiervoor werd 10 gram gemalen WHK gemengd met 10 gram hydromatrix en overgebracht naar een ASE-monsterbuis. Het monster werd achtereenvolgens 3 keer geëxtraheerd met 20 ml hexaan:aceton (1:1) bij 100°C en 1500 PSI. Het extract werd gefiltreerd over een trechter met Na₂SO₄ en opgevangen in een vooraf gewogen kolf. Het oplosmiddel (hexaan:aceton (1:1)) werd met een rotorvapor verdampt, waarna het geëxtraheerde vet gedurende 1 nacht bij 40°C werd gedroogd. Na drogen werd het geëxtraheerde vet gewogen en het vetpercentage (extraheerbaar vet) in WHK kwantitatief bepaald.

2.2.2 Opzuivering met de PowerPrep

Aan het gemalen monster (voordat de vetextractie plaatsvond) werd een bekende hoeveelheid van een mix van ¹³C-isotoopgelabelde interne standaarden toegevoegd aan het monster. Na de vetextractie en het bepalen van het vetpercentage werd het vet opgelost in 30 ml hexaan. Vervolgens werd het monster gezuiverd door gebruik te maken van de PowerPrep. Deze PowerPrep is een

geautomatiseerd instrument dat gebruik maakt van vier opzuiveringskolommen. Ten eerste gaat het vet door een zure-silicakolom, waar het vet geoxideerd en verwijderd wordt. Vervolgens wordt het eluaat over een gecombineerde silicakolom geleid, waar eventuele restanten vet verwijderd worden en het eluaat geneutraliseerd. De derde kolom is een alumina-oxidekolom, die wordt gebruikt om de interfererende componenten uit het eluaat te verwijderen. De laatste kolom die wordt gebruikt is een koolkolom. Het eluaat dat door de koolkolom elueert, bevat de mono-ortho gesubstitueerde en ndl-PCB's (fractie "A"). De koolkolom wordt vervolgens in een "reversed" mode gespoeld en de dioxines en non-ortho gesubstitueerde PCB's in een tweede fractie opgevangen (fractie "B"). Aan beide fracties werden recoverystandaarden toegevoegd. Voor de analyse van mono-ortho gesubstitueerde en ndl-PCB's wordt fractie "A" geconcentreerd tot een eindvolume van 5 ml. Fractie B (dioxines en non-ortho gesubstitueerde PCB's) wordt uiteindelijk geconcentreerd tot een eindvolume van 0,5 ml.

2.2.3 Bepaling van dioxines en (dl-) PCB's

Een aliquot van fractie "A" en "B" zijn achtereenvolgens met gaschromatografie-hoge resolutie massa spectrometrie (GC/HRMS) geanalyseerd. De GC (Agilent HP6890+) is voorzien van een 60 meter capillaire kolom (DB-5-MS, ID=0.25 mm). Voor detectie is een "Waters – Autospec Ultima" HRMS gebruikt. De apparatuur is zodanig afgesteld dat de resolutie minimaal 10.000 eenheden was. Van zowel de native als ¹³C-gelabelde congenen zijn twee ionen gemeten en gekwantificeerd.

2.3 Analyse van PBDE's

2.3.1 Extractie

Van het gemalen monster WHK werd 5 gram afgewogen in een glazen buis van 60 ml waaraan een mix van ¹³C-isotoopgelabelde interne standaarden werd toegevoegd. Na toevoeging van 9 ml water en 10 ml ethylacetaat, werden de componenten en het vet geëxtraheerd. Er werd een fasenscheiding tussen beide oplosmiddelen verkregen door toevoeging van een mengsel van 4 gram magnesiumsulfaat en 2 gram natriumchloride. Na centrifugeren werd de organische laag afgepipetteerd en door middel van een stikstofstroom geconcentreerd tot <1 ml.

2.3.1 Opzuivering

Na de extractie werd het extract gemengd met 30 ml hexaan. Ter verwijdering van het grootste deel van het aanwezige vet werd hieraan 10 gram zure-silica toegevoegd. Na centrifugeren werd de hexaanlaag afgenomen en geconcentreerd. Vervolgens werd het extract over een gecombineerde silicakolom geleid (bestaande uit 1 gram geactiveerde silica en 8 gram zure-silica) waarmee eventuele restanten vet verwijderd werden en het eluaat geneutraliseerd werd. De kolom werd geëluëerd met respectievelijk hexaan en dichloormethaan. Na concentreren van het eluaat, tot 0.25 ml, werd een recoverystandaard toegevoegd.

2.3.2 Kwantificering van PBDE's.

Een aliquot van het extract werd met gaschromatografie-hoge resolutie massa spectrometrie (GC/HRMS) geanalyseerd. De GC (Agilent HP6890+) was voorzien van een 30 meter capillaire kolom (RTX CL-Pesticides kolom, ID=0.25 mm, fd 0.25 µm), en een CIS4 PTV injector. Van het extract werd 10 µl in Solvent Vent Mode geïnjecteerd. Voor detectie is een "Waters – AutospecUltima" HRMS gebruikt. De apparatuur is zodanig afgesteld dat de resolutie minimaal 10.000 eenheden was. Van zowel de native als ¹³C-gelabelde congenen zijn twee ionen gemeten en gekwantificeerd.

2.4 Kwaliteitszorg

De methodes voor vetextractie, opzuivering en analyse van dioxines en dl-PCB's zijn geaccrediteerd volgens ISO 17025. De methode voor PBDE's is niet geaccrediteerd, maar wel gevalideerd voor vismonsters. De methodes worden geborgd door analyse van gecertificeerde referentiematerialen, deelname aan diverse ringstudies en de analyse (in elke batch monsters) van blancs, gebruik van interne standaarden en recovery experimenten.

3 Resultaten en discussie

De resultaten van de analyses staan vermeld in Tabel 1. Het onderzoek is beperkt tot monsters vlees uit het lijf. Vlees uit poten en scharen is niet onderzocht omdat uit eerder onderzoek bleek dat dit voldoet aan de geldende maximumlimieten voor totaal-TEQ en totaal-ndl-PCB's. De sterkst vervuilde krab was afkomstig uit het Ketelmeer, gevolgd door Maas-Pernis, Hollands-Diep en Den Oever. Dit geldt voor zowel de gehalten op TEQ basis als voor de ndl-PCB's.

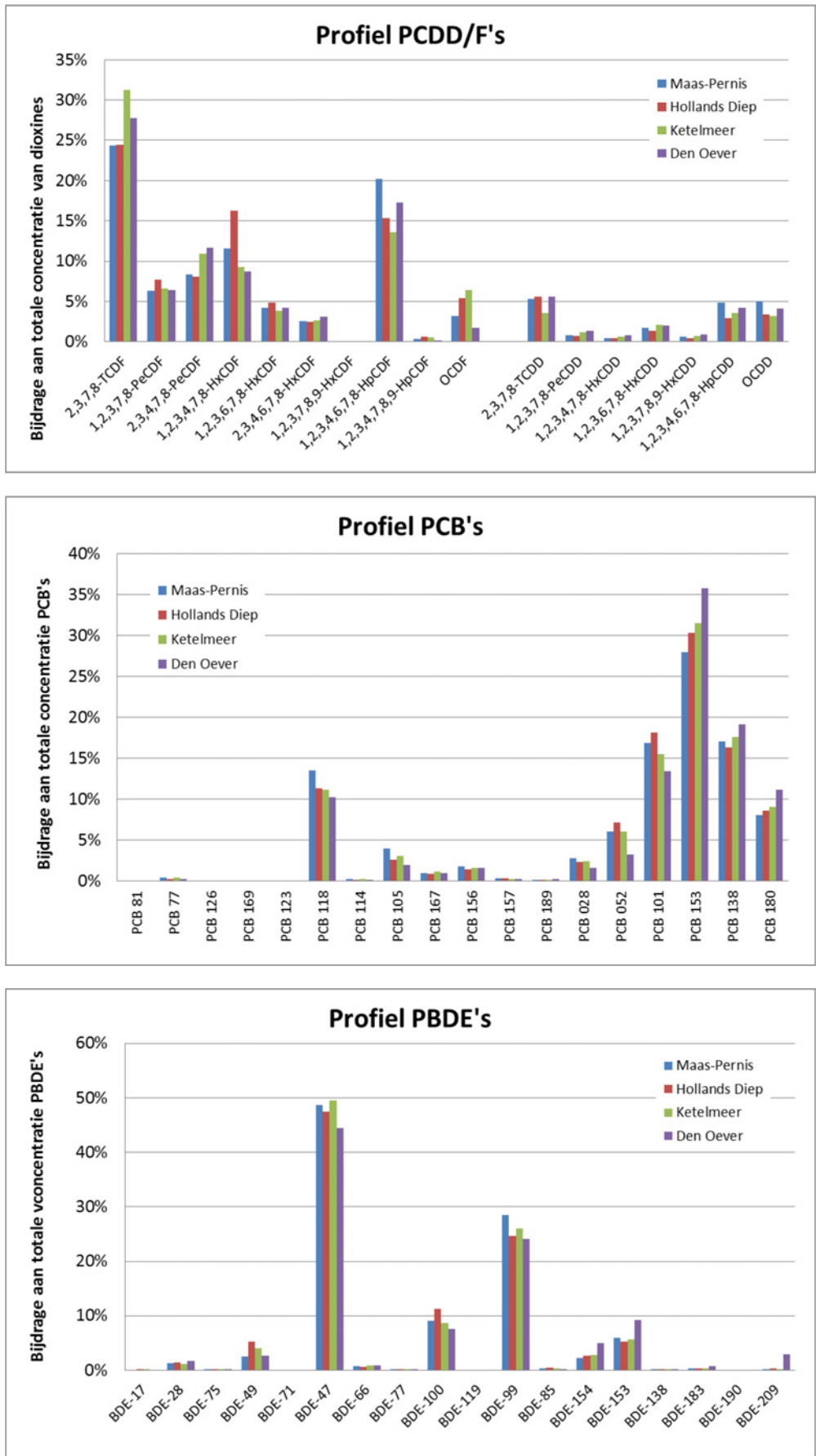
Tabel 1 Gehalten van dioxines, PCB's en PBDE's in Chinese wolhandkrab.

RIKILT nr	200391727	200391728	200391729	200391730
Imares nr.	2015/4248	2015/4147	2015/4046	2015/3945
Herkomst	Maas-Pernis	Hollands Diep	Ketelmeer	Den Oever
Vetgehalte (%)	11,8	20,8	16,7	19,0
PCDD/F-TEQ (ub)*	28,6	32,5	22,7	11,9
dI-PCB-TEQ (ub)*	53,3	36,2	77,6	12,1
Totaal-TEQ (ub)*	82,0	68,7	100	24,0
Totaal ndl-PCB's (ub)**	1321	1161	1692	285
Totaal BDE**	63,7	55,6	55,5	8,6

Eenheden: *pg TEQ/g product; ** ng/g product

De gehalten in het monster van het Ketelmeer zijn aanzienlijk hoger dan bij eerdere metingen, samengevat in RIKILT rapport 2013.005, waarbij de gehalten voor de totaal-TEQ iets onder de 50 lagen (van Leeuwen *et al.* 2013). Een mogelijke oorzaak kan zijn dat de krab van dit jaar groter is dan van voorgaande jaren, waardoor gehalten hoger kunnen zijn. Omdat krab in het trekseizoen gevangen wordt kan ook de oorspronkelijke herkomst van de krab hierin een rol spelen. De gehalten in krab van de Maas-Pernis en Hollands-Diep liggen eveneens iets hoger dan in 2011-2013. De gehalten van Den Oever komen overeen met de data van 2011, maar zijn iets hoger dan 2013 (van Leeuwen *et al.* 2013). De gehalten van de krab van Den Oever vallen eveneens in de range van de metingen voor grote krab in 2014 (Kotterman *et al.* 2015). In die studie is krab verzameld en gemeten op 5 momenten gedurende het seizoen. Gehalten in grote krab varieerden binnen het seizoen met ongeveer een factor 2. Bij kleine krab was de variatie iets kleiner (factor 1.5). Met zo'n variatie moet rekening gehouden worden wanneer de resultaten van jaar tot jaar vergeleken worden. Trendmonitoring is daarom bij krab aan meer variatie onderhevig dan bijvoorbeeld bij rode aal (van Leeuwen *et al.* 2013). Ook voor de ndl-PCB's geldt dat de gehalten over het algemeen hoger zijn dan in voorgaande jaren, uitgezonderd Den Oever dat goed overeenkomt met eerdere waarnemingen. Voor de eerste keer zijn in deze studie ook de PBDE's gemeten. Voor de PBDE's lijkt sprake van een iets ander patroon dan bij dioxines en PCB's. WHK van de Maas-Pernis is het sterkst vervuild, gevolgd door die van het Hollands-Diep en Ketelmeer en Den Oever. PBDE's zijn afkomstig uit andere bronnen dan PCB's en dioxines en hebben een andere achtergrond m.b.t. vervuiling van (grote) rivieren en meren.

3.1 Congeneerprofielen



Figuur 3 Profielen van dioxines (boven), PCB's (midden) en PBDE's (onder) in Chinese wolhandkrab van diverse locaties.

Op basis van de totale concentratie domineren de furanen (ca. 80% bijdrage) over de dioxines (circa 20% bijdrage), en 2,3,7,8-TCDF is aanwezig met het hoogste gehalte. Op TEQ basis verschuift dit, dan domineert 2,3,7,8-TCDD, gevolgd door 2,3,7,8-TCDF en 2,3,4,7,8-PeCDF, zoals eerder is beschreven (Hoogenboom *et al.* 2015). Voor de som van de PCB's geldt dat de ndl-PCB's domineren over de dl-PCB's (respectievelijk 80% en 20% bijdrage). Er is geen uitgesproken verschil in de profielen van dioxines tussen de onderlinge locaties, en evenmin voor de PCB's. Op basis van deze profielgegevens is het dus niet mogelijk om de herkomst toe te wijzen. Bij de PBDE's speelt hetzelfde. BDE-47 domineert, met een bijna 50% bijdrage aan het totaal. In afnemende mate komen verder voor BDE-99>BDE-100>BDE-153>BDE-49≈BDE-154. Andere congenere waren niet of nauwelijks detecteerbaar (<2% bijdrage). BDE-47 is ook in andere vissoorten vaak dominant, inclusief aal uit de grote rivieren, maar dan gevolgd door BDE 100 (van Leeuwen and de Boer 2008). BDE 99 werd in aal bijna nooit gevonden, waarbij aangetekend moet worden dat destijds de detectiegrenzen van de methode hoger lagen.

4 Conclusies

De gehalten in de onderzochte monsters vlees van het lichaam uit krabben van Den Oever, Hollands-Diep, Maas-Pernis en Ketelmeer variëren van 12 tot 23 pg TEQ/g voor de dioxines, 12-77 pg TEQ/g voor de dl-PCB's, 24-100 pg TEQ/g voor de totaal TEQ en 285-1692 ng/g voor de ndl-PCB's. De gehalten in krab van Den Oever waren het laagst, die in krab van het Ketelmeer het hoogst. De gehalten waren op alle locaties (behalve Den Oever) hoger dan in voorgaande jaren. De reden hiervoor is niet bekend. Mogelijk valt dit binnen de 'natuurlijke' variatie die eerder was waargenomen in een studie naar variatie van gehalten gedurende het seizoen en in relatie tot de grootte van de krab. Voor vlees van het lichaam geldt geen maximumlimiet en gehalten kunnen dus niet daaraan getoetst worden.

De gehalten van PBDE's variëren van 8,6 tot 63,7 ng/g. BDE 47 is de meest dominante congeneer met een bijdrage van ongeveer 50%. Gehalten in krab van Den Oever waren het laagst. Krab uit de andere locaties was 6 tot 7 keer sterker vervuild. Voor PBDE's gelden geen maximumlimieten.

Er is geen groot verschil tussen de congeneerprofielen van dioxines, PCB's en PBDE's op de diverse locaties. Op basis van deze profielen kan geen beeld worden verkregen van de herkomst van de krabben.

5 Referenties

- Bakker, T. and W. Zaalmink De Wolhandkrab: een Hollandse exoot. Een marktverkenning (2012), Landbouw Economisch Instituut (LEI).
- Clark, P. F., D. N. Mortimer, R. J. Law, J. M. Avers, B. A. Cohen, D. Wood, M. D. Rose, A. R. Fernandes and P. S. Rainbow (2009). "Dioxin and PCB Contamination in Chinese Mitten Crabs: Human Consumption as a Control Mechanism for an Invasive Species." Environmental Science & Technology **43**(5): 1624-1629.
- EFSA (2010). "Scientific Opinion on Polybrominated Biphenyls (PBBs) in Food." EFSA Journal **8**(10).
- EFSA (2011a). "Scientific Opinion on Hexabromocyclododecanes (HBCDDs) in Food." EFSA Journal **9**(7).
- EFSA (2011b). "Scientific Opinion on Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Food." EFSA Journal **9**(5).
- EFSA (2011c). "Scientific Opinion on Tetrabromobisphenol A (TBBPA) and its derivatives in food." EFSA Journal **9**(12).
- EFSA (2012a). "Scientific Opinion on Brominated Flame Retardants (BFRs) in Food: Brominated Phenols and their Derivatives." EFSA Journal **10**(4).
- EFSA (2012b). "Scientific Opinion on Emerging and Novel Brominated Flame Retardants (BFRs) in Food." EFSA Journal **10**(10).
- European Commission, E. (2014). "Commission Recommendation of 3 March 2014 on the monitoring of traces of brominated flame retardants in food (2014/118/EU)." Official Journal of the European Union.
- Hoogenboom, R. L. A. P., M. J. J. Kotterman, M. Hoek-van Nieuwenhuizen, M. K. van der Lee, W. C. Mennes, S. M. F. Jeurissen and S. P. J. van Leeuwen (2015). "Dioxins, PCBs and heavy metals in Chinese mitten crabs from Dutch rivers and lakes." Chemosphere **123**: 1-8.
- Kotterman, M. J. J., P. de Vries, S. P. J. van Leeuwen and L. A. P. Hoogenboom (2015). Dioxines en PCB's in Chinese wolhandkrab; invloed van grootte en variatie door het seizoen.
- Kotterman, M. J. J., M. K. van der Lee and S. Bierman (2012). Schatting percentage schone wolhandkrab in de gesloten gebieden, IMARES.
- van der Lee, M. K., S. P. J. van Leeuwen, M. J. J. Kotterman and L. A. P. Hoogenboom (2012). Contaminanten in Chinese wolhandkrab : onderzoek naar dioxines, PCB's en zware metalen in Chinese wolhandkrab.
- van Hattum, B., P. Nijssen and J. F. Focant (2013). Dioxines en PCB's in Chinese wolhandkrab uit het Benedenrivierengebied, Instituut voor Milieuvraagstukken (IVM).
- van Leeuwen, S. P. J. and J. de Boer (2008). "Brominated flame retardants in fish and shellfish - levels and contribution of fish consumption to dietary exposure of Dutch citizens to HBCD." Molecular Nutrition & Food Research **52**(2): 194-203.
- van Leeuwen, S. P. J., M. J. J. Kotterman, M. Hoek-van Nieuwenhuizen, M. K. van der Lee and L. A. P. Hoogenboom (2013). Dioxines en PCB's in rode aal uit Nederlandse binnenwateren. Resultaten tussen 2006 en 2012. Wageningen, Wageningen UR.
- van Leeuwen, S. P. J., M. J. J. Kotterman, M. K. van der Lee and L. A. P. Hoogenboom (2013). Dioxines en PCB's in Chinese wolhandkrab.

Bijlage 1 Biologische data van de wolhandkrab monsters

Locatie	Monster-datum	Geslacht (man/vrouw)	Lengte (cm)	Gewicht voor invriezen (g)	Gewicht na ontdooien (g)	Gewicht lijf (g)	Gewicht poten (g)
Ketelmeer	27-11-2015	13/1	7.4	217	203	99	51
Den Oever	2-11-2015	25/0	7.4	165	165	89	38
Hollands Diep	30-11-2015	20/5	7.0	146	145	80	35
Maas – Pernis	19-11-2015	25/0	7.5	202	201	103	48

Bijlage 2 Resultaten dioxines en PCB's in Chinese wolhandkrab

Gehaltes dioxine en dioxine achtige PCBs in pg/g product, totaal gehaltes in pg TEQ/ g product, niet dioxine achtige PCBs in ng/g product				
RIKILT nr	200391727	200391728	200391729	200391730
OPDRACHTGEVER	IMARES	IMARES	IMARES	IMARES
NR OPDRACHTGEVER	2015/4248	2015/4147	2015/4046	2015/3945
PRODUCT	wolhandkrab bruin vlees	wolhandkrab bruin vlees	wolhandkrab bruin vlees	wolhandkrab bruin vlees
HERKOMST	Maas-Pernis	Hollands Diep	Ketelmeer	Den Oever
VETGEHALTE (%)	11.8	20.8	16.7	19.0
Dioxinen				
2,3,7,8-TCDF	51.2	55.9	52.7	21.2
1,2,3,7,8-PeCDF	13.4	17.7	11.1	4.90
2,3,4,7,8-PeCDF	17.5	18.5	18.5	8.91
1,2,3,4,7,8-HxCDF	24.3	37.3	15.6	6.67
1,2,3,6,7,8-HxCDF	8.86	11.1	6.43	3.19
2,3,4,6,7,8-HxCDF	5.47	5.61	4.43	2.35
1,2,3,7,8,9-HxCDF	<0.34	<0.45	<0.38	<0.08
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	42.6	35.1	23.0	13.2
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.66	1.34	0.85	0.12
OCDF	6.73	12.4	10.9	1.34
2,3,7,8-TCDD	11.1	12.9	6.06	4.24
1,2,3,7,8-PeCDD	1.73	1.55	1.97	1.06
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1.01	0.96	1.04	0.63
1,2,3,6,7,8-HxCDD	3.56	3.06	3.50	1.51
1,2,3,7,8,9-HxCDD	1.36	1.05	1.24	0.71
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	10.3	6.70	6.05	3.22
OCDD	10.7	7.78	5.40	3.17
WHO2005-PCDD/F-TEQ (lb)	28.6	32.5	22.7	11.9
WHO2005-PCDD/F-TEQ (ub)	28.6	32.5	22.7	11.9
non-ortho-PCB's				
PCB 81	224	79.0	363	20.6
PCB 77	6260	3150	7980	722
PCB 126	409	278	641	99.6
PCB 169	37.8	30.7	55.2	14.8
WHO2005-NO-PCB-TEQ (lb)	42.7	29.1	66.7	10.5
WHO2005-NO-PCB-TEQ (ub)	42.7	29.1	66.7	10.5
mono-ortho-PCB's				
PCB 123	<3100	<2200	<4400	<450
PCB 118	227000	158000	229000	34500
PCB 114	4170	2090	4590	334
PCB 105	65700	36900	62800	6730
PCB 167	15700	12400	22600	3370
PCB 156	29900	20300	33300	5530
PCB 157	5510	3850	5660	919
PCB 189	2380	1940	3030	660
WHO2005-MO-PCB-TEQ (lb)	10.5	7.06	10.8	1.56
WHO2005-MO-PCB-TEQ (ub)	10.6	7.13	11.0	1.57
WHO2005-dl-PCB-TEQ (lb)	53.2	36.1	77.5	12.0
WHO2005-dl-PCB-TEQ (ub)	53.3	36.2	77.6	12.1
WHO2005-PCDD/F-PCB-TEQ (lb)	81.8	68.6	100	24.0
WHO2005-PCDD/F-PCB-TEQ (ub)	82.0	68.7	100	24.0
ndl-PCB's				
PCB 028	46.0	32.7	49.7	5.29
PCB 052	102	100.0	124	10.8
PCB 101	283	254	319	45.5
PCB 153	469	425	649	121
PCB 138	286	229	363	64.9
PCB 180	135	120	187	37.7
Totaal ndl-PCB's (lb)	1321	1161	1692	285
Totaal ndl-PCB's (ub)	1321	1161	1692	285

Bijlage 3 Resultaten PBDE's in Chinese wolhandkrab

Gehaltes PBDE's in pg/g product				
RIKILT nr	200391727	200391728	200391729	200391730
OPDRACHTGEVER	IMARES	IMARES	IMARES	IMARES
NR OPDRACHTGEVER	2015/4248	2015/4147	2015/4046	2015/3945
PRODUCT	wolhandkrab bruin vlees	wolhandkrab bruin vlees	wolhandkrab bruin vlees	wolhandkrab bruin vlees
HERKOMST	Maas-Pernis	Hollands Diep	Ketelmeer	Den Oever
VETGEHALTE (%)	11.8	20.8	16.7	19.0
PBDE	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g
BDE-17	<2	36	26	<2
BDE-28	795	796	663	150
BDE-75	30	39	34	13
BDE-49	1610	2910	2250	232
BDE-71	<2	<2	<2	<2
BDE-47	31000	26400	27500	3830
BDE-66	487	352	517	77
BDE-77	32	32	34	11
BDE-100	5800	6230	4800	651
BDE-119	<2	<2	<2	<2
BDE-99	18100	13700	14400	2080
BDE-85	217	260	197	22
BDE-154	1400	1480	1530	433
BDE-153	3820	2940	3140	791
BDE-138	77	74	57	13
BDE-183	189	176	176	59
BDE-190	<2	<2	<2	<2
BDE-209	132	183	147	255
Totaal BDE	63689	55608	55470	8617



RIKILT Wageningen University & Research
Postbus 230
6700 AE Wageningen
T 0317 48 02 56
www.wur.nl/rikilt

RIKILT-rapport 2016.012

De missie van Wageningen University & Research is 'To explore the potential of nature to improve the quality of life'. Binnen Wageningen University & Research bundelen Wageningen University en gespecialiseerde onderzoeksinstituten van Stichting Wageningen Research hun krachten om bij te dragen aan de oplossing van belangrijke vragen in het domein van gezonde voeding en leefomgeving. Met ongeveer 30 vestigingen, 5.000 medewerkers en 10.000 studenten behoort Wageningen University & Research wereldwijd tot de aansprekende kennisinstellingen binnen haar domein. De integrale benadering van de vraagstukken en de samenwerking tussen verschillende disciplines vormen het hart van de unieke Wageningen aanpak.



To explore
the potential
of nature to
improve the
quality of life



RIKILT Wageningen University & Research
Postbus 230
6700 AE Wageningen
T 0317 48 02 56
www.wur.nl/rikilt

RIKILT-rapport 2016.012

De missie van Wageningen University & Research is 'To explore the potential of nature to improve the quality of life'. Binnen Wageningen University & Research bundelen Wageningen University en gespecialiseerde onderzoeksinstituten van Stichting Wageningen Research hun krachten om bij te dragen aan de oplossing van belangrijke vragen in het domein van gezonde voeding en leefomgeving. Met ongeveer 30 vestigingen, 5.000 medewerkers en 10.000 studenten behoort Wageningen University & Research wereldwijd tot de aansprekende kennisinstellingen binnen haar domein. De integrale benadering van de vraagstukken en de samenwerking tussen verschillende disciplines vormen het hart van de unieke Wageningen aanpak.

