

## 4. Mariene chemie

J.F. Bakker  
W. Bartelds  
P.H. Becker  
K. Bester  
D. Dijkhuizen  
B. Frederiks  
B. Reineking



## 4.1 Inleiding

De chemische gegevens die in dit hoofdstuk worden besproken betreffen zowel nutriënten als contaminanten. Er zijn slechts parameters gebruikt waarvan gegevens voor de hele Waddenzee beschikbaar waren; de bepaling van de polyaromatische koolwaterstoffen is hierop een uitzondering. De procedure van meting en beoordeling volgt een stof (of groep stoffen) van zijn bron tot zijn ophoping in sedimenten en levende organismen. De gegevens zijn onderzocht op ontwikkelingen en variatie in tijd en ruimte.

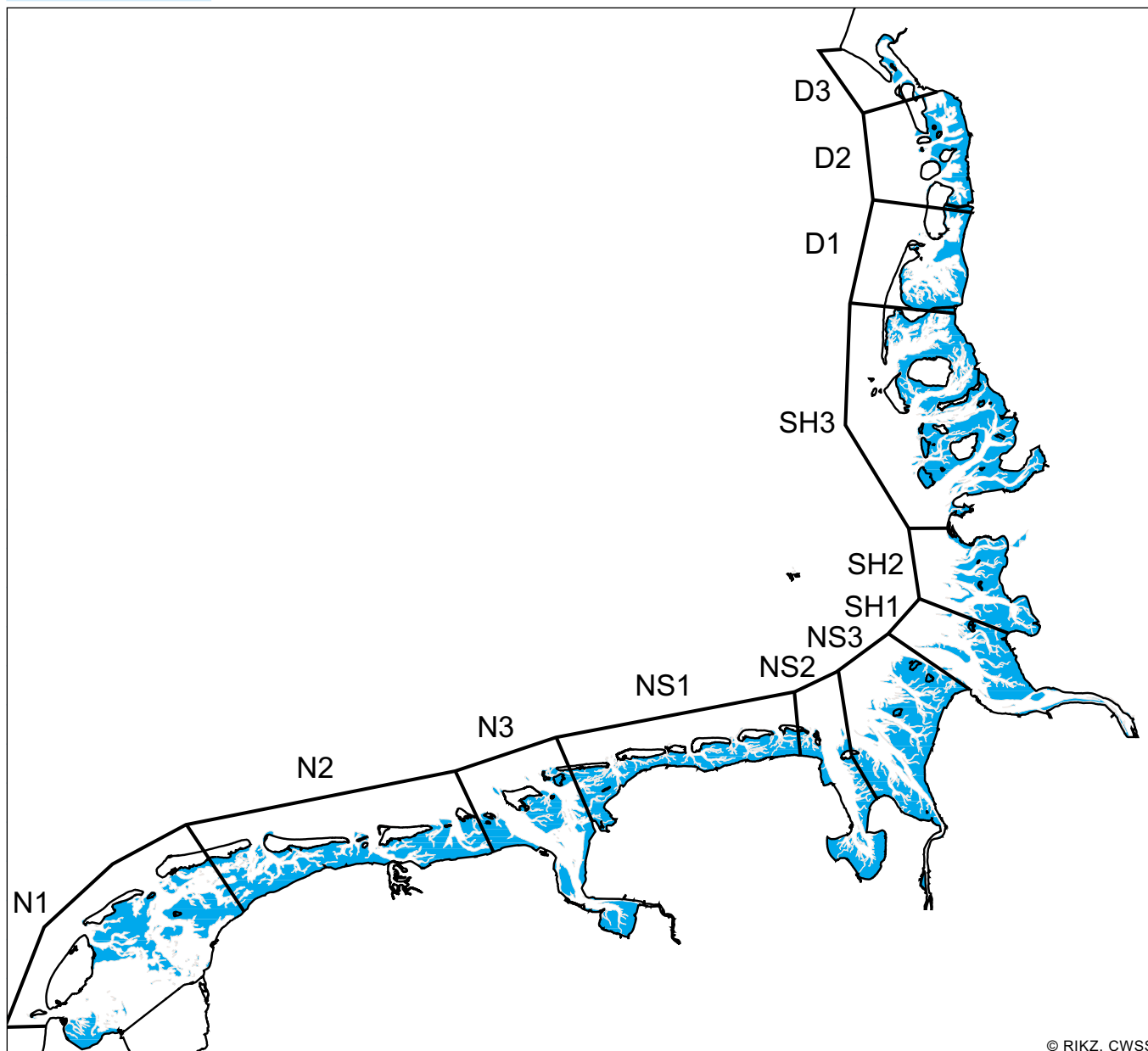
De meest recent gemeten concentraties (1995 of 1996) worden vergeleken met de onlangs door OSPAR (1997) vastgestelde natuurlijke achtergrondwaarden en *ecotoxicologische analysecriteria*

(EAC's). De resultaten van alle bepalingen zijn in tabelvorm bijeen gebracht. Parallel lopende trends zijn echter niet getoetst op correlatie of onderling verband, bijvoorbeeld tussen toevoer en gehalte in sedimenten.

De Waddenzee is ten behoeve van dit onderzoek onderverdeeld in 12 homogene deelgebieden, overeenkomend met die in het QSR van 1993 (Figuur 4.1). Sommige van deze gebieden hebben een estuarien karakter, vanwege de instroom van zoet rivierwater. Het kustwater van de Noordzee is in alle deelgebieden de enige bron van zout water. De deelgebieden worden aangeduid met hun QSR-code, die, tezamen met een korte omschrijving, vermeld staat in Tabel 4.1.

Code	Beschrijving
N1	Westelijke Nederlandse Waddenzee. Het gebied ontvangt zoet water direct uit het IJsselmeer door de sluisen van Den Oever en Kornwerderzand, met een gemiddeld jaarlijks volume van $16.3 \cdot 10^9 \text{ m}^3$ . De watermassa, die zijn oorsprong in de Rijn heeft, passeert het IJsselmeer in ongeveer 50 dagen. Het kustwater uit de Noordzee dat door het Marsdiep de Waddenzee binnenstroomt bestaat voor ongeveer 15% uit Rijnwater.
N2	Oostelijke Nederlandse Waddenzee. Het gebied ontvangt een kleine instroom van zoet water uit de Lauwersmeer en een industriële afvoerpijp. Dit gebied wordt gedomineerd door kustwater uit de Noordzee.
N3	Eems-Dollard estuarium. De zoetwatertoevoer in het gebied wordt verzorgd door de Eems (90%) en de Westervolde Aa (10%) met gezamenlijk een gemiddeld debiet van circa $3.4 \cdot 10^9 \text{ m}^3$ per jaar. Langs het estuarium vinden industriële en havenactiviteiten plaats te Emden, Delfzijl en Eemshaven. Grenszone tussen Nederland en Nedersaksen.
NS1	Nedersaksische Waddenzee. Het gebied wordt licht beïnvloed door lokale zoetwaterinstroom. Er zijn slechts kleine havens. Het gebied wordt gedomineerd door kustwater van de Noordzee.
NS2	Jadebusen. De haven van Wilhelmshaven vertegenwoordigt de voornaamste activiteit in dit gebied. Er is vrijwel geen instroom van zoet water. Het gebied wordt gedomineerd door kustwater van de Noordzee, dat bij hoogwater wordt verrijkt met uitgespoelde sedimentbestanddelen. Deel van Nedersaksen.
NS3	Weser estuarium. De rivier de Weser is met een gemiddeld jaarlijks debiet van $11.3 \cdot 10^9 \text{ m}^3$ de voornaamste zoetwaterleverancier. De rivieroeveren zijn dichtbevolkt. Havenactiviteit vindt plaats in de steden Bremen en Bremerhaven. Deel van Nedersaksen.
SH1	Elbe estuarium. De rivier de Elbe is met gemiddeld $24.5 \cdot 10^9 \text{ m}^3$ per jaar de voornaamste leverancier van zoet water in dit gebied en zorgt voor circa 43% van alle zoetwaterinstroom in de Waddenzee als geheel. Aan de rivier liggen grote steden (o.a. Hamburg), havens en industriegebieden. De industriële activiteit is sinds de Duitse hereniging aanzienlijk teruggelopen. Deel van Stadt Hamburg.
SH2	Eider estuarium. De rivier de Eider vormt met een debiet van gemiddeld $0.9 \cdot 10^9 \text{ m}^3$ per jaar een bescheiden zoetwaterleverancier. De bevolkingsdichtheid is niet hoog. Er zijn wat kleine jacht- en vissershavens. Deel van Sleeswijk-Holstein.
SH3	Halligen. Vrijwel geen zoetwaterinstroom en een lage bevolkingsdichtheid. Het gebied wordt gedomineerd door kustwater van de Noordzee. Deel van Sleeswijk-Holstein.
D1	Sylt-Rømø bekken. Het gebied wordt zichtbaar begrensd door de dammen die Sylt en Rømø met het vasteland verbinden, en wordt gedomineerd door kustwater van de Noordzee. De zoetwaterinstroom uit zuidelijk Jutland bedroeg in het jaar 1990 circa $0.8 \cdot 10^9 \text{ m}^3$ , terwijl de zoetwaterinstroom naar D1+D2 in datzelfde jaar circa $1.3 \cdot 10^9 \text{ m}^3$ bedroeg. Grenszone tussen Sleeswijk-Holstein en Denemarken.
D2	Ribe Å estuarium. De rivier Ribe Å is een kleine rivier die derhalve een geringe zoetwaterinstroom levert. De instroom naar D1+D2 bedraagt gemiddeld circa $1.2 \cdot 10^9 \text{ m}^3$ per jaar. Het gebied wordt gedomineerd door kustwater van de Noordzee. Deel van Denemarken.
D3	Varde Å estuarium. Het laatste natuurlijke estuarium van de Waddenzee. De stad Esbjerg is het voornaamste bevolkingscentrum, met haven- en industriële activiteiten. Het gebied wordt gedomineerd door kustwater van de Noordzee. Deel van Denemarken.

Tabel 4.1. QSR-codering en beknopte beschrijving per deelgebied van de Waddenzee.



Figuur 4.1. QSR codering voor deelgebieden van de Waddenzee.

## 4.2 Voedingsstoffen (nutriënten)

### 4.2.1 Methoden

De nutriëntwaarden zijn gestandaardiseerd op 10 en 27 psu, met gebruikmaking van soortgelijke concentratie/zoutgehalte-diagrammen als in QSR 1993 (GESAMP, 1987; de Jong *et al.*, 1993). De gestandaardiseerde gehalten zijn met statistische methoden bewerkt.

In een aantal gebieden werden bij gelijk zoutgehalte zeer variabele nutriëntwaarden gemeten. Deze gebieden, zoals bijvoorbeeld de Jadebusen (NS2),

worden vermoedelijk veeleer gekenmerkt door een uitstroom bij hoogwater van geremineraleerde nutriënten uit het sediment, dan door een nutriëntrijke zoetwaterinstroom. De verrijking van het kustwater van de Noordzee bij hoogwater kan bijzonder sterk zijn, waarvan het water uit de Jadebusen (NS2) een goed voorbeeld is: nutriëntgehalten nabij het binnenbekken kunnen het twee- tot vijfvoudige bedragen van de verdunde, mariene gehalten. Dit onderstreept het belang van remineralisatie in het sediment als een bron van nutriënten. In zulke overheersend door sediment gekenmerkte gebieden zijn aan het zoutgehalte gerelateerde bepalingen niet zinvol. Voor de beoordeling werden daarom gemiddelde waarden gebruikt.

In de beoordeling van nutriëntgegevens werd onderscheid gemaakt tussen enerzijds een significante *verandering* tussen de jaren 1985 en 1996 en anderzijds een significante trend gedurende deze hele periode. Een *verandering*, die een significant verschil inhoudt tussen de datareeksen van twee jaren (1985 en 1996), geëvalueerd door niet-overlappende 95% betrouwbaarheidsintervallen, wordt *cursief* weergegeven. Een trend, die een significante en aanhoudende verandering inhoudt gedurende de hele onderzoeksperiode (1985-1996) wordt vet weergegeven. In Tabel 4.2 worden ontwikkelingen in de op zoutgehalte gestandaardiseerde nutriëntwaarden en de kwantitatieve toevoer samengevat.

#### 4.2.2 Stikstofverbindingen

In de Nedersaksische Waddenzee (NS1) vond een significante vermindering met 40 à 50% plaats van DIN (*Dissolved Inorganic Nitrogen*; opgelost anorganisch stikstof: ammonia plus nitraat/nitriet), welke overeenkomt met de ammonia-daling met 70% in het Eems estuarium (N3) (Tabel 4.2; Figuren 4.2 en 4.3). De met 60% gedaalde ammonia-aanvoer door de Eems (Figuur 4.4) en de Westerwoldsche Aa (Dollard) kan, tezamen met de nitrificatie in brak water van ammonia tot nitraat (Helder & De Vries, 1983), de verklaring zijn van de aangetoonde daling van de ammonia-waarden in het Eems estuarium en van de ammonia/nitraat-waarden in NS1. De aanvankelijke vermindering van ammonia in brak

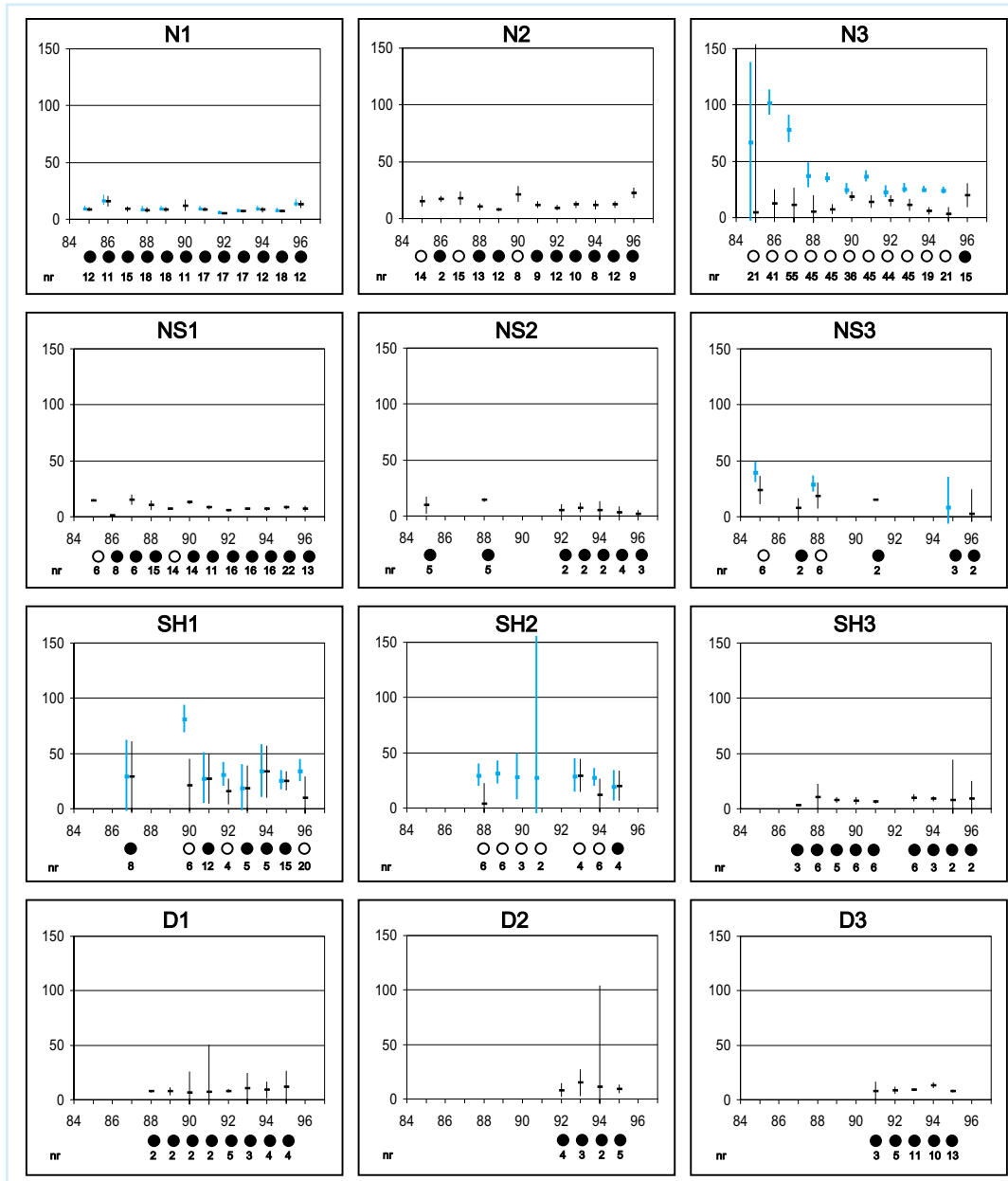
water (1986-1990) werd gevolgd door een stijging van het nitraatgehalte (1990-1993). Dit kan te maken hebben met het toenemende gebruik van zuiveringsinstallaties in het stroomgebied van beide rivieren (Dijkhuizen *et al.*, 1996; Riegman *et al.*, 1992). De daling van nitraat en totaal stikstof (evenals totaal fosfor) in het Eems estuarium (N3) sinds 1993 hangt waarschijnlijk samen met de beëindiging van de afvalwaterlozingen van de aardappelverwerkende industrie in de Dollard via de Westerwoldsche Aa. In N3 is de de trend wat betreft nitraat en totaal stikstof bij 10 psu vanwege de piek van 1989-1992 niet significant voor de onderzoeksperiode als geheel, maar wel voor de periode 1992-1996.

In de Weser- en Elbe estuaria werd in 1996 vergeleken met 1985 een significant lagere concentratie van nitraat, nitriet en totaal stikstof gemeten. Dit is een afspiegeling van de sterk verminderde ammonia-aanvoer door de Elbe. De met 55% gereduceerde ammonia-aanvoer door het IJsselmeer wordt niet weerspiegeld in de ontwikkeling van ammonia-gehalten in de Waddenzee. Er werden geen trends in totaal stikstof en nitraattoevoer waargenomen, deels omdat deze toevoer wordt bepaald door het variabele debiet van de rivieren. In de westelijke Waddenzee werd in het 10 psu bereik een significante toename van 30% voor nitraat waargenomen (35% voor nitraat + nitriet). Totaal stikstofwaarden in de mariene Waddenzee zijn in de orde van 55  $\mu\text{mol/l}$  in het westelijke deel en het halligengebied, maar liggen van het Weser estuari-

Tabel 4.2. Temporele ontwikkelingen in de aanvoer van nutriënten door rivieren (donkere rijen) en zout-gestandaardiseerde winter-nutriëntgehalten in de Waddenzee gedurende de periode 1985-1996. Trends betreffen significante en gestage toe- of afnames gedurende de periode 1985-1996, zijn vet weergegeven samen met de procentuele af- of toename. *Veranderingen* betreffen significante verschillen tussen de datareeksen van de vergeleken jaren en zijn *cursief* weergegeven. Het gemiddelde debiet ( $\text{km}^3/\text{jaar}$ ) betreft de periode 1985-1996. <sup>1)</sup>: Gegevens uit 1995. \*\*: Gebaseerd op een reeks op dezelfde dag verrichte metingen.

Rivier aanvoer gebied	Debiet ( $\text{km}^3/\text{yr}$ ) trend gemiddeld	$N_{\text{tot}}$		$P_{\text{tot}}$		$\text{NH}_4^+$		$\text{NO}_3^-$		$\text{PO}_4^{3-}$		$\text{SiO}_4^{3-}$	
		trend	1996	trend	1996	trend	1996	trend	1996	trend	1996	trend	1996
IJsselmeer	15.8			-50%		-55%				-80%			
N1 10 psu			211 <sup>1)</sup>	-30%	3.2		13	145 <sup>1)</sup>	-90%	0.84		56 <sup>1)</sup>	
27 psu			59 <sup>1)</sup>	-30%	3.2		13	17 <sup>1)</sup>	-60%	0.84		14 <sup>1)</sup>	
N2 27 psu			85	-30%	4.3		22	28	-60%	1.53		31	
Eems	2.9					-60%							
N3 10 psu			232		9.9	-70%	24 <sup>1)</sup>	146	-60%	2.44	-20%	111 <sup>1)</sup>	
27 psu			54		4.0		3 <sup>1)</sup>	60	-40%	1.59		45 <sup>1)</sup>	
NS1 27 psu			54**		5.9**	-40%	7	-50%	22	-40%	1.48	53	
NS2 27 psu			48		4.5		2	31		1.56		89	
Weser	10.9												
NS3 10 psu		-53%	n.d.		n.d.		n.d.	-50%	n.d.	-65%	n.d.	n.d.	
27 psu			139		6.5		2	107		2.5		180	
Elbe	24.6			-40%		-80%				-60%			
SH1 10 psu		-23%	326		7		34	-18%	208		2.34	119	
27 psu		-49%	174		7		10	-73%	66		2.34	66	
Eider	0.8												
SH2 10 psu			240		9.5		21	220	-40%	2.95		177	
27 psu			108		9.5		11	81		2.95		30	
SH3 27 psu			52		2		9	27	-60%	1.57		19	
D1 27 psu			109 <sup>1)</sup>		4.3 <sup>1)</sup>		12 <sup>1)</sup>	65 <sup>1)</sup>	-60%	1.11 <sup>1)</sup>		41	
County Sønderjylland	0.5												
D2 27 psu			96 <sup>1)</sup>		3.3 <sup>1)</sup>		10 <sup>1)</sup>	56 <sup>1)</sup>		0.79 <sup>1)</sup>		n.d.	
County Ribe	+80%	1.2	+95%										
D3 27 psu			130 <sup>1)</sup>		4.2 <sup>1)</sup>		8 <sup>1)</sup>	88 <sup>1)</sup>		0.95 <sup>1)</sup>		n.d.	

Figuur 4.2. Wintergehalten van ammonia ( $\text{NH}_4^+$ )  $\mu\text{mol/l}$ , gestandaardiseerd op 10 psu (blauw) en 27 psu (zwart). ●: zoutgradiënt, gemiddelde waarde (-) en 95% betrouwbaarheidsinterval (I). ○: zoutgradiënt, geïnterpoleerde waarde (-) en 95% betrouwbaarheidsinterval (I). Winterperiode: december-januari-februari. nr: aantal data per winter-dataset



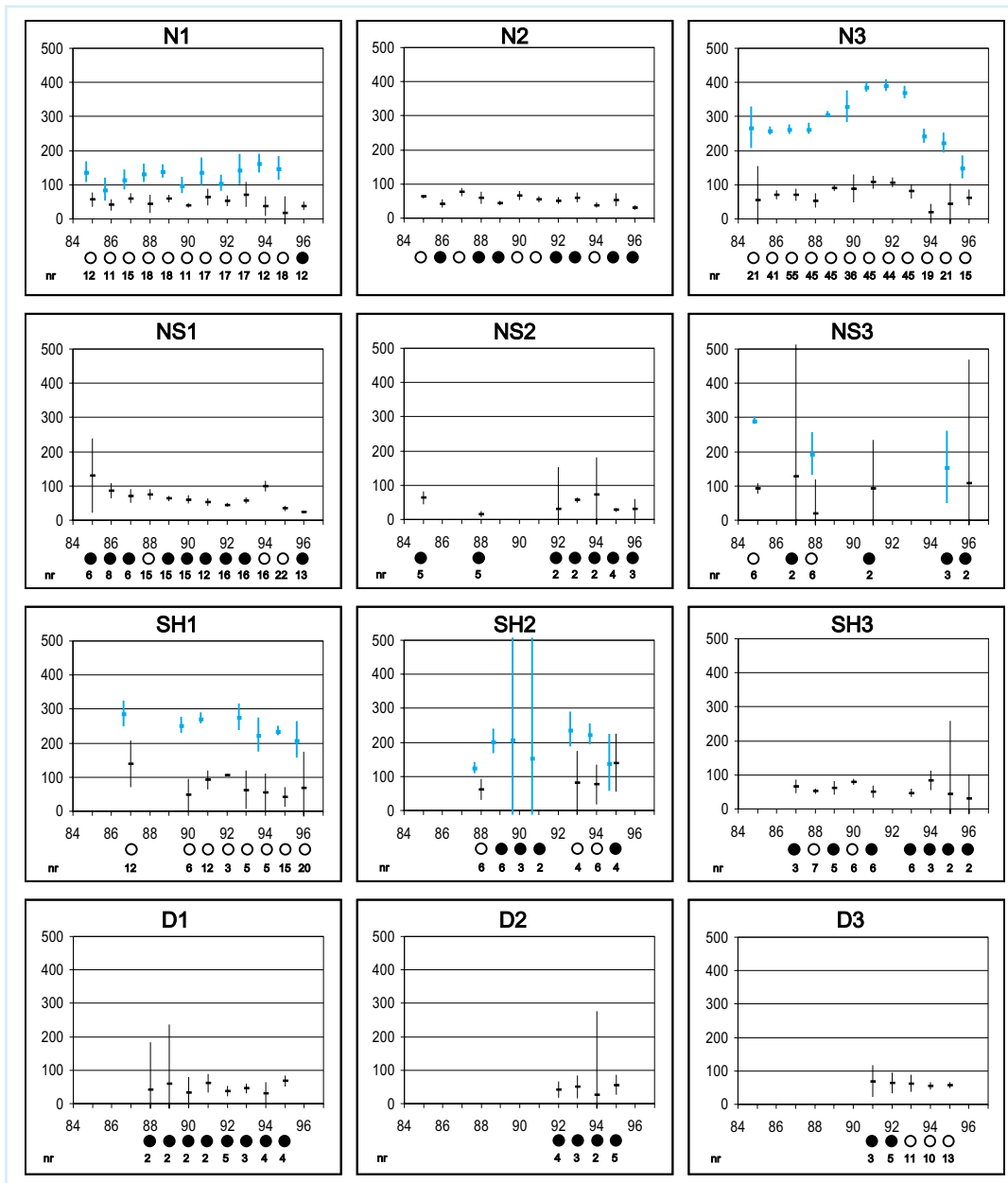
um tot aan de Deense Waddenzee twee- à driemaal zo hoog (Tabel 4.2).

#### 4.2.3 Fosforverbindingen

Tussen 1985 en 1996 zijn de fosfaatwaarden in de meeste deelgebieden van de Waddenzee significant gedaald (Tabel 4.2; Figuur 4.5). In de westelijke Nederlandse Waddenzee is deze reductie met 90% in belangrijke mate het gevolg van de met 80% verminderde toevoer door de IJssel (Figuur 4.4), die op haar beurt samenhangt met de afgenomen verontreiniging van de Rijn. In de westelijke (N1) en oostelijke (N2) Nederlandse Waddenzee trad een signi-

ficante vermindering van zowel fosfaat als totaal fosfor op, met resp. 30 en 60%.

De significante daling met 60% van de fosfaat-toevoer door de Elbe was niet meetbaar als een verlaagde concentratie in het Elbe estuarium. De waargenomen reductie met 40 à 60% ten noorden van de Elbemonding, in deelgebieden SH2, SH3 en D1, is waarschijnlijk wel toe te schrijven aan de verminderde toevoer uit de Elbe, gezien het stromingspatroon in de Duitse Bocht. De fosfaatgehalten in de mariene gedeelten van de Waddenzee bedroegen in 1996 ongeveer  $1 \mu\text{mol/l}$  in de westelijke Nederlandse (N1) en in de Deense Waddenzee (D1-D3), daartussenin lag het niveau twee- à driemaal zo hoog.



Figuur 4.3. Wintergehalten van nitraat + nitriet ( $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ )  $\mu\text{mol/l}$ , gestandaardiseerd op 10 psu (blauw) en 27 psu (zwart). ●: zoutgradiënt, gemiddelde waarde (-) en 95% betrouwbaarheidsinterval (I). ○: zoutgradiënt, geïnterpoleerde waarde (-) en 95% betrouwbaarheidsinterval (I). Winterperiode: december-januari-februari. nr: aantal data per winterdataset.

#### 4.2.4 Silicaat

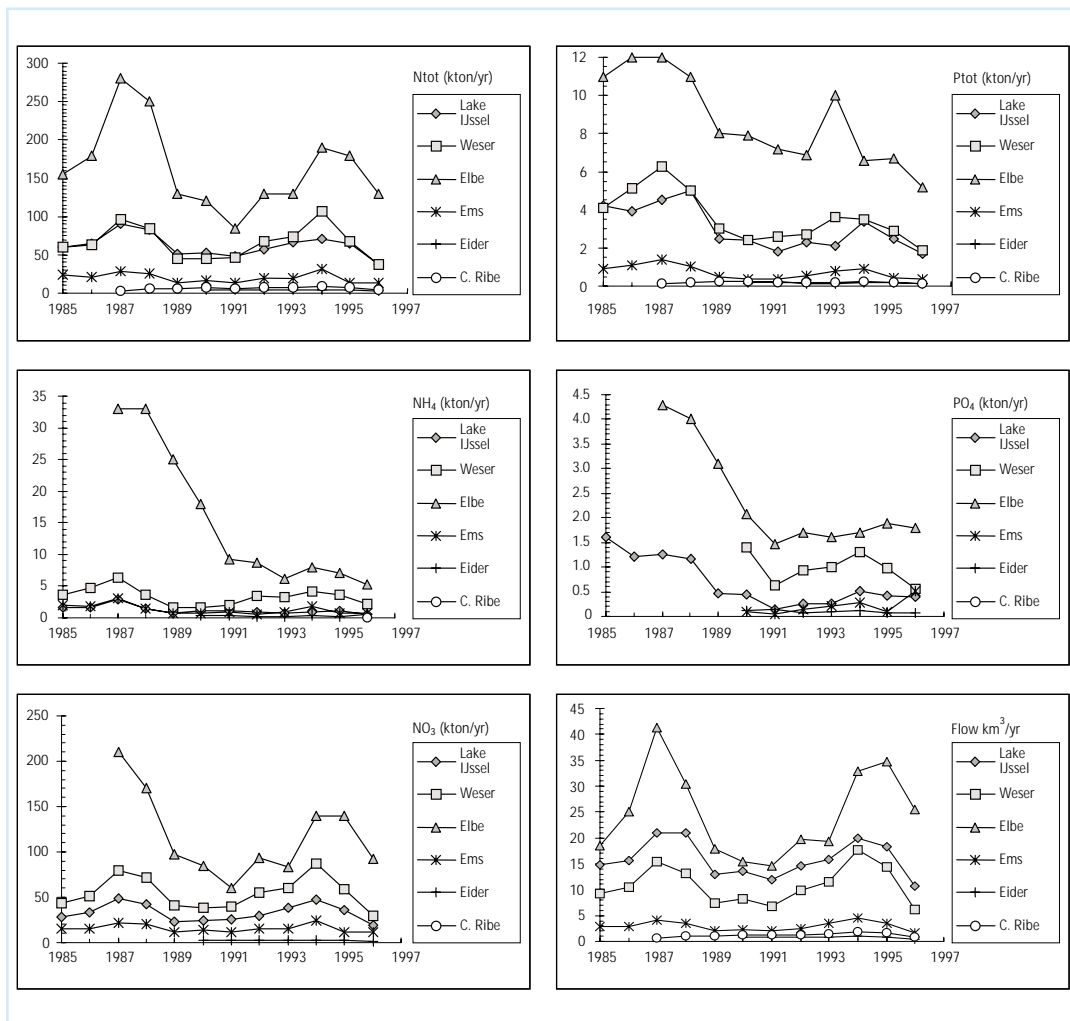
Silicaat, een meestal niet door de mens beïnvloed nutriënt dat ondermeer door diatomeeën wordt opgenomen, nam significant met 20% af in het 10 psu gebied van het Eems-Dollard estuarium (N3). Dit kan samenhangen met de afgenomen remineralisatie in de Dollardregio, vanwege de minder door de aardappelverwerkende industrie verontreinigde uitstroom van de Westerwoldsche Aa. De silicaatwaarden in de mariene Waddenzee bedragen omstreeks 15-180  $\mu\text{mol/l}$ . Vrij lage gehalten worden gemeten in de westelijke Nederlandse Waddenzee (N1) en het halligengebied (SH3). Silicaatconcentraties in de mariene Waddenzee bereiken een piek

in het Wesergebied (NS1). De silicaatwaarden in de estuaria bedragen 60 (N1) à 180 (SH2)  $\mu\text{mol/l}$ .

#### 4.2.5 Mate van eutrofiëring

Het is vrijwel onmogelijk om met de huidige technieken de natuurlijke achtergrondwaarden voor nutriënten te bepalen in mengzones zoals de Waddenzee en zijn riviermondingen (Laane, 1992). Door Laane (1992) en OSPAR (1997) gepubliceerde historische winterwaarden voor de zuidelijke Noordzee en de Duitse Bocht, bij 31 à 33 psu, worden in Tabel 4.3 vermeld, tezamen met schattingen door van Raaphorst *et al.* (1999). Daarmee zouden de

Figuur 4.4. Rivieraanvoer van nutriënten naar de Wadden-zee.



winterwaarden van 1996, slechts bij wijze van indicatie, een factor 2 à 10 boven de achtergrondwaarden liggen.

plaats tot plaats te bepalen en te vergelijken. Voor een optimale standaardisatie zouden gegevens goed verdeeld moeten zijn over de zoutgradiënt, liefst met 5 meetstations tussen de 1 en 30 psu. Als de standaardiseringsprocedure goed uitgevoerd kan worden, kan de variabiliteit van afzonderlijke metingen gladgestreken worden, met als gevolg een hoger significantieniveau.

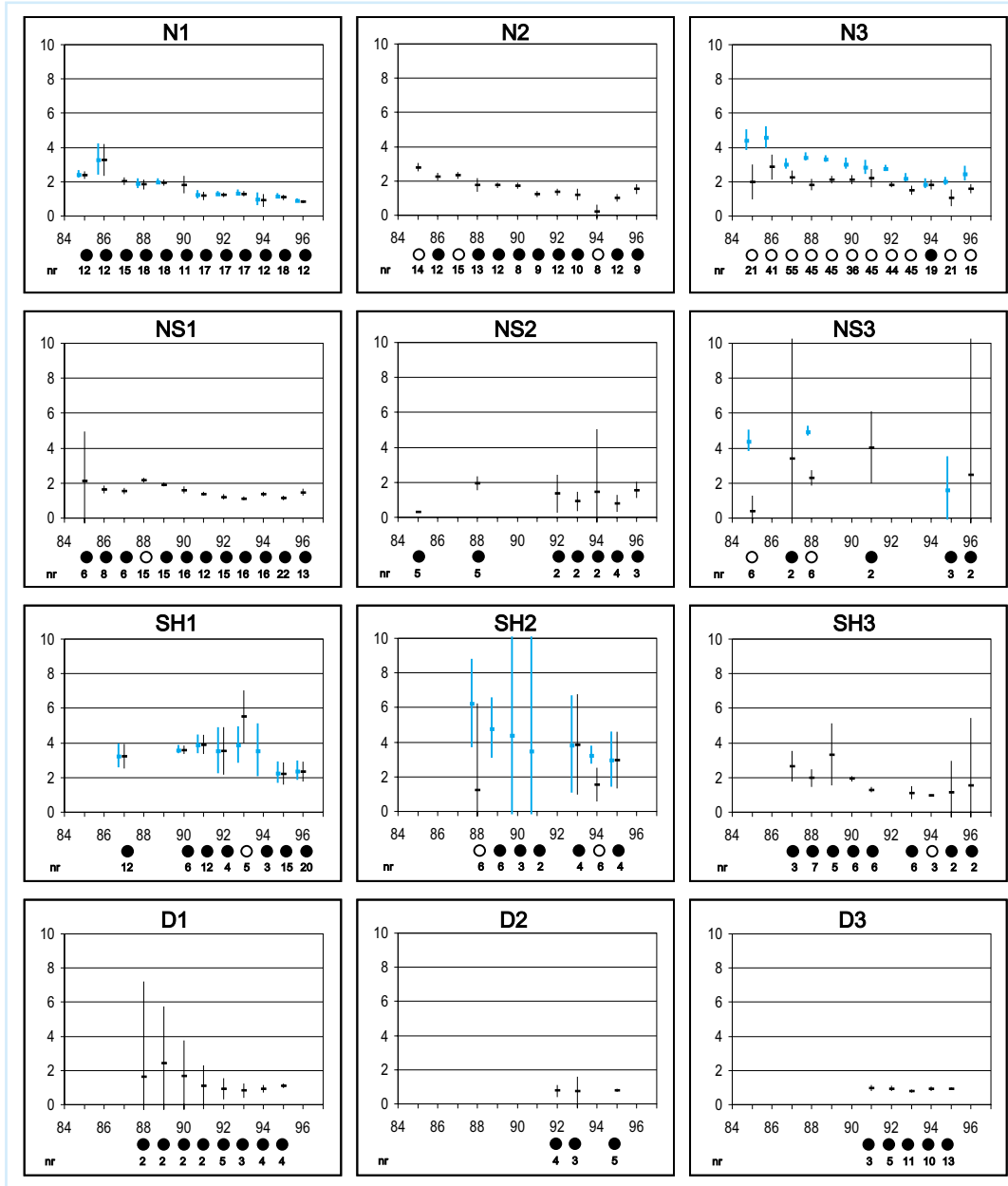
Het ziet er op grond van de gegevens naar uit dat de ophoping van nutriënten de hele winterperiode doorgaat (Figuur 4.6). Zoals eerder gezegd, kan dit effect sterker zijn in door sediment gedomi-

Tabel 4.3. Bereik van de achtergrondwaarden voor de wintergehalten van opgelost fosfaat, silicaat, nitriet, nitraat en totaal stikstof en fosfor ( $\mu\text{mol/l}$ ). Bron: Laane (1992); OSPAR (1996; OSPAR/ICES workshop in Hamburg, 22-25 oktober 1996, Annex 6); van Raaphorst *et al.* (1999).

#### 4.2.6 Opmerkingen over nutriëntenmonitoring

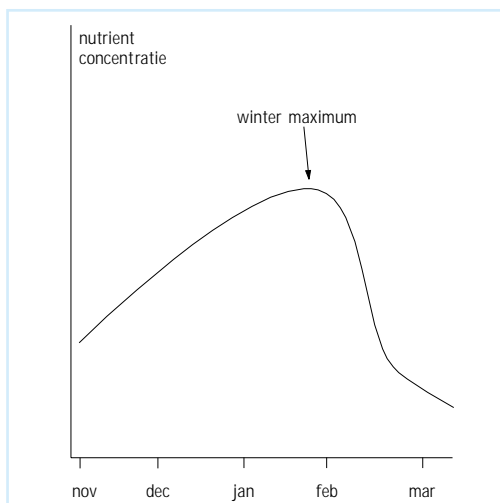
De zoutgehalte-methode is de beste manier om winterse nutriëntmetingen in estuaria te standaardiseren en daarmee trends door de tijd en van

Gebied	Aantal monsters	Saliniteit bereik	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> bereik	SiO <sub>4</sub> bereik	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> bereik	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> bereik	Tot-N bereik	Tot-P bereik
Zuidelijke Noordzee (Laane)	9	31-33	0.48 - 0.65	9 - 15	0.2 - 0.7	-		
Zuidelijke Noordzee (Laane)	11	31-33	0.67 - 0.90	12 - 21	0.05 - 0.7	19.5 - 32.2		
Duitse Bocht (OSPAR)	18	31-33	0.43 - 0.60	9 - 17	0.4 - 1.2	-		
Nederlandse kust (OSPAR)		31-33	0.48 - 0.90	9 - 21	0.05 - 0.70	19.5 - 32.2		
westnederlandse Waddenzee (van Raaphorst <i>et al.</i> , 1999)		24-27					10 - 24	0.6 - 1.2



Figuur 4.5. Wintergehalten van orthofosfaat (o-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) µmol/l, gestandaardiseerd op 10 psu (blauw) en 27 psu (zwart). ●: zoutgradiënt, gemiddelde waarde (-) en 95% betrouwbaarheidsinterval (|). ○: zoutgradiënt, geïnterpoleerde waarde (-) en 95% betrouwbaarheidsinterval (|). Winterperiode: december-januari-februari. nr: aantal data per winterdataset.

neerde gebieden, waar de remineralisatie van organische stoffen een flux van nutriënten uit het sediment veroorzaakt. Dit verschijnsel is sterk van invloed op de huidige beoordelingsmethode, waarin alle gegevens van de maanden december, januari en februari worden gecombineerd. De meetstrategie moet wellicht zodanig worden aangepast dat de winterse ophoping en de rol van flux uit het sediment gevolgd kan worden tot aan de lente wanneer de bloei van het fytoplankton begint. De hoogste nutriëntwaarden vlak voor de bloei vertegenwoordigen het best de winterse nutriëntwaarden en deze zouden dan ook voor de trendanalyse gebruikt moeten worden. Dit vereist een hogere meetfrequentie (wekelijks) tijdens de periode februari-



Figuur 4.6. Schematische weergave van het verloop van het nutriëntengehalte gedurende de winterperiode. De voorjaarsbloei van het fytoplankton begint meteen na het wintermaximum.

maart en een goede spreiding over de volledige zout- en ruimtelijke (binnen- tot buiten-Waddenzee) gradiënten.

In diverse gebieden wordt het herkennen van trends aanzienlijk bemoeilijkt door de grote variatie van waarden binnen een reeks metingen uit één winter, dikwijls in combinatie met een gering aantal metingen. Over het algemeen wordt het tekort aan relevante data in recente jaren steeds nijpender, vermoedelijk als gevolg van een voortgaande inkrimping van de landelijke meetprogramma's. Het ontbreken van een waarneembare afname in sommige gebieden ligt ook aan het geringe aantal gegevens. In sommige deelgebieden zijn er slechts voor 3 of 4 jaar gegevens, met voor elk jaar slechts een beperkt aantal metingen. Als er al een verlaging van waarden plaatsgevonden zou hebben, is dat niet statistisch te onderbouwen. Voor beide aspecten kan wellicht een oplossing gevonden worden in het kader van het *Trilateral Monitoring & Assessment Program* (TMAP).

## 4.3 Metalen en organische contaminanten

### 4.3.1 Inleiding

Het gehalte aan zware metalen, PAKs, PCB's, HCB en lindaan ( $\gamma$ -HCH) werd bepaald voor sedimenten, Mossels (*Mytilus edulis*) en vogeleieren. De gegevens zijn nogal versnipperd en niet steeds voor elk van deze matrices beschikbaar. In Tabel 4.6 worden de ontwikkelingen in waarden en toevoer samengevat. De toevoer-, sediment- en mosseldata zijn op trend getoetst; de vogeleieren werden onderzocht op significante *verandering*. Meer hierover is te vinden in paragrafen 4.3.3-4.3.5. De gehalten in de genoemde matrices zijn vergeleken met de veronderstelde achtergrondwaarden (Tabel 4.4) en EAC's (ecotoxicologische analysecriteria), vermeld in Tabel 4.5.

De water-, sediment- en mosseldata, verkregen uit de nationale meetprogramma's, werden ontleend aan nationale (NL: DONAR, D: MUDAB en DK: NERI) en plaatselijke databestanden. De gegevens over vogeleieren zijn welwillend beschikbaar gesteld door P. Becker (Institut für Vogelforschung, Vogelwarte Helgoland, Wilhelmshaven), die het vogeleierenonderzoek leidt en sinds 1998 verantwoordelijk is voor het TMAP vogeleieren-analyseproject.

### 4.3.2 Methodes

#### Sedimenten

Tussen de Waddenzeelanden bestaan aanzienlijke methodologische verschillen. Dit betreft zowel de analytische procedures (bijv. metaalextractie) als de geanalyseerde matrix. In Nederland en Denemarken worden contaminanten gemeten in de nat gezeefde sedimentfractie <63  $\mu\text{m}$ , door middel van gedeeltelijke metaalextractie, terwijl de Duitse data grotendeels gebaseerd zijn op de droog gezeefde fractie <20  $\mu\text{m}$ , met totale metaalextractie. Voor de huidige beoordeling zijn waar mogelijk metingen aan de <63  $\mu\text{m}$  fractie gebruikt. De omrekeningsmethode voor metaalwaarden van Koopmann *et al.* (1992) werd toegepast om waar nodig de metaaldata aan te vullen met metingen aan de <20  $\mu\text{m}$  fractie.

De extractie van organische verontreinigingen was van land tot land vergelijkbaar, waarbij verschillen in geanalyseerde matrix werden ondervangen door uit te gaan van standaard 10% organische stof. Waar nodig, werden waarden voor organische stof afgeleid uit organische koolstofwaarden volgens de formule van Bakker *et al.* (1996).

Bij het vergelijken van sedimentdata vormen methodologische verschillen tussen de samenwerkende landen nog wel een probleem. De variatie in gemiddelde jaarlijkse verontreiniging binnen een gebied is groot, wat een adequate beoordeling van trends in tijd en ruimte in de weg staat. Voor het verminderen van de variatie zullen frequentere reeksen metingen nodig zijn. Daarnaast blijkt standaardisatie veel variatie die het gevolg is van verschil in sedimentsamenstelling te kunnen elimineren (Smedes, 1997). Bovendien moeten extractieve en (geheel of gedeeltelijk) destructieve methoden geharmoniseerd worden. Dit geldt met name voor de mogelijke toepassing van aluminium als standaardiseringsparameter, namelijk als indicator voor de <2  $\mu\text{m}$  fractie (OSPAR, 1977).

Voor het bepalen van de achtergrondwaarden van metalen wordt bij wijze van standaardiseringsprocedure een verrijdingsfactor van het metaalgehalte in verhouding tot het aluminiumgehalte van hetzelfde monster gehanteerd (Laane, 1992; OSPAR, 1997). Zoals door Smedes (1997) en Bakker *et al.* (1996) beschreven, heeft de destructieve methode een ingrijpend effect op de aluminiumwaarde van het monster. Gezien dit nadeel, en het veelal ontbreken van aluminiummetingen, kon de metaal/aluminium-verhouding niet worden gebruikt.

Over het algemeen wordt de bovenste 5 cm van het sediment voor het zeven bemonsterd, behalve in de provincie Ribe. Hier werd de bovenste 5 cm bemonsterd. De bovenste 5 cm verschaft een meer door de tijd geïntegreerd beeld van de verontreinigingsniveaus, zij het afhankelijk van eventuele ver-

storing van het sediment. De bovenste 5 mm bevat een meer recent, zojuist bezonken sediment. Dit dunne laagje is evenwel zeer variabel. Gesuspendeerd materiaal, verzameld met bijvoorbeeld een doorstroomcentrifuge, is vergelijkbaar met dit laagje van 5 mm, en kan voor deze metingen als alternatief dienen. Voor toekomstige QSR's is het belangrijk om zo spoedig mogelijk te komen tot een heroverweging en harmonisatie van de meetstrategie evenals de bemonsterings- en fractioneringsprocedures, in het kader van zowel het TMAP als het JAMP.

**Mossel**

Verontreinigingen werden veelal gemeten aan de gevriesdroogde weke delen van de Mossel. PAK- en PCB-bepalingen werden in Denemarken en de Duitse Bonds-Milieuomsterbank verricht aan gehomogeniseerde, natte weke delen. Alle Mossels werden ter plaatse van natuurlijke mosselbanken afgenomen. Dit type meting wordt ook wel PBM (*Passive Biological Monitoring*) genoemd; het maakt deel uit van het gemeenschappelijke meet- en beoordelingsprogramma (*Joint Monitoring and assessment Program; JAMP*) van OSPAR. Daarentegen behoort ABM (*Active Biological Monitoring* van tijdelijk blootgestelde Mossels) tot het Nederlandse meetprogramma in deelgebieden N1, N2 en N3. Gegevens daaruit worden niet in deze beoordeling betrokken.

Alle verontreinigende stoffen worden uitgedrukt ten opzichte van drooggewicht (DW), waaraan de voorkeur werd gegeven om de variabiliteit van natgewicht te elimineren. Idealiter zouden PAKs en PCB's worden uitgedrukt ten opzichte van vetstoffen, maar vetgehalten waren niet voor alle bronnen voorhanden. Men dient te beseffen dat de Deense PAK- en PCB-data zijn aangeduid op basis van natgewicht, wat vijf- à zesmaal lagere gehalten oplevert dan bij drooggewicht.

De vergelijking van metingen aan Mossels hangt sterk af van een behoorlijke standaardisatie van verontreinigingsniveaus. In dit geval werd drooggewicht verkozen, maar metalen worden bij voorkeur uitgedrukt ten opzichte van asvrij drooggewicht, en organische verontreinigingen ten opzichte van de vetfractie. Het asvrij drooggewicht vertegenwoordigt het weefsel dat feitelijk de metalen vasthoudt. De vetanalyse moet worden geharmoniseerd tot een gezamenlijke TMAP/JAMP standaardmethode. Harmonisatie is van essentieel belang om de kwaliteit van de trendanalyse in toekomstige QSR's te verhogen.

**Eieren van Scholekster en Visdief**

Het ei als bemonsteringseenheid biedt als matrix verscheidene methodologische voordelen (Gilbertson *et al.*, 1987; Becker, 1989; Becker *et al.*, 1991). In 1981 en vanaf 1986 werden per jaar per deelgebied

Metaal	Laane (1992) Sediment	Laane (1992) Sediment Cm/Al	OSPAR (1997) Sediment Cm/Al	Pachur (1995) Sediment	OSPAR (1997) Mossel	
Cd	0.5±0.01	0.11•10 <sup>-4</sup>	0.007-0.03•10 <sup>-4</sup>	0.28	0.07-0.11	[0.6]**
Cu	22±2.0	4.6•10 <sup>-4</sup>	2.2-5.7•10 <sup>-4</sup>	10.3	0.76-1.1	[6.2]**
Hg	0.067±0.009	1.4•10 <sup>-6</sup>	0.34-0.66•10 <sup>-6</sup>	0.02-0.04	0.005-0.01	[0.05]**
Pb	37±2.9	7.7•10 <sup>-4</sup>	1.8-4.0•10 <sup>-4</sup>	15.1±2.43	0.01-0.19	[0.7]**
Zn	103±5.2	21.4•10 <sup>-4</sup>	8.8-18•10 <sup>-4</sup>	102.1	11.6-30	[139]**
Σ <sup>6</sup> PAK's Borneff			1.480*			
Fluoranteen			0.341*			
Benz- <i>a</i> -Pyreen			0.179*			
Σ <sup>6</sup> PCBs					0.35-1.68	[6.8]**
PCB153					0.1-0.5	[2]**
HCB			0.00057*			

Tabel 4.4. Achtergrondwaarden voor gevaarlijke stoffen in sediment en Mossels.

**Metaal:** Geschatte achtergrondwaarden van metalen in pre-industriële sedimenten (fractie <63 µm); metaalgehalte (C<sub>m</sub>) als mg/kg drooggewicht (Sediment en Mossel). C<sub>m</sub>/Al: Metaal/Aluminium-verhoudingen. De boorkern van Pachur *et al.* (1995) kon niet gedateerd worden. Laane (1992): westelijke Waddenzee (Mokbaai); OSPAR (1997): mediaanwaarden van 's werelds laagverontreinigde gebieden als C<sub>m</sub>/Al verhoudingen; Pachur *et al.* (1995): Eems estuarium (Bocht van Watum), diepte van de sedimentlaag: 310-320 cm.

**Σ<sup>6</sup>PAKs (Borneff PAKs):** Som van Benzo-*b*, *k*-Fluorantheen (Bb, kF), Fluorantheen (Flu), Benzo-*a*-Pyreen (BaP), Benzo-*ghi*-Peryleen (BghiP), Indeno-123*cd*-Pyreen (InP).

**Σ<sup>6</sup>PCB's:** Som van CB 28, 101, 118, 138, 135, 180. Afgeleid van Σ<sup>7</sup>PCB's (OSPAR, 1997), onder de aanname dat CB52 1% bijdraagt. Het door OSPAR (1997) genoemde gehalte in Mossels werd gegeven in mg/kg natgewicht. Wij hebben dit beschouwd als een typefout en gelezen als µg/kg natgewicht (Tabel 4.5: EAC waarden).

**HCB:** Waarde afkomstig uit het Skagerrak, een sedimentatiegebied voor de (zuidelijke) Noordzee.

\*: Sedimentgegevens van OSPAR (1997) geconverteerd naar sedimenten met 10% organische stof (OM). OM%=2.196·TOC%.

Gehalten gegeven als mg/kg 10% OM sediment op basis van drooggewicht.

\*\* : Mossel: voor schattingen van gemiddelde drooggewicht (DW) gehalten uit natgewicht, werd uitgegaan van 15% drooggewicht in het natte weefsel. Geschatte drooggewicht-achtergrond tussen [ ] in mg/kg DW.

tien verse eieren verzameld van zowel de Scholekster (*Haematopus ostralegus*) als de Vissdief (*Sterna hirundo*) in de gebieden N1 (Griend), N3 (Dollard), NS2 (Jadebusen), SH1 (Hullen, Elbe estuarium), SH2 (Trischen), en SH3 (Norderoog). Uit een volledig legsel werd (in mei) één ei voor analyse meegenomen. Geanalyseerd werden residuen van gechlorooreerde koolwaterstoffen - vanaf 1987 ook 28 PCB-congeneren - en kwik (nog niet in alle monsters van 1992-1994). De residugehalten worden vermeld in µg/kg verse eimassa.

De bemonstering, opslag en voorbereiding van de zeevogeleieren werd in gestandaardiseerde vorm uitgevoerd (Becker *et al.*, 1998, richtlijnen OSPAR-com JAMP Biota Monitoring). De chemicaliën werden volgens standaardprocedures geanalyseerd (Tierärztliche Hochschule Hannover 1981-1990, Becker *et al.*, 1991; Fachhochschule Wilhelmshaven 1991-1996, Sommer *et al.*, 1997). Kwaliteitsbewaking van de analyses werd gerealiseerd door middel van intercalibratie van de twee laboratoria en door deelname aan het Europese QUASIMEME project.

Voor het meten aan vogeleieren in het kader van het TMAP-project werd besloten om eieren landelijk te verzamelen, maar om de voorbereiding en analyse van de monsters te laten uitvoeren door een centrale instelling, namelijk de veterinaire hogeschool te Wilhelmshaven (Prof. P. Becker). De voordelen van een dergelijke aanpak zijn groot, onder andere een identieke analysemethode voor het hele Waddengebied, en moeten mede in overweging genomen worden voor de volgende QSR.

### 4.3.3 Metalen: temporele trends

Hoewel de onvolledige datareeksen van jaar tot jaar en methodeverschillen van gebied tot gebied een behoorlijke beoordeling in de weg staan, kunnen voorzichtig toch wel enkele conclusies getrokken worden.

Voor de periode 1985-1996 zijn trends door de tijd in sediment- en mosselwaarden bepaald met de parameter-vrije Man-Kendall toets op per jaar gemiddelde gegevens, waarbij  $p < 0.05$  gold als een

significante trend. De trends werden voor alle data nog gecontroleerd door middel van Box-Whisker diagrammen, met daarin aangegeven de berekende mediaanwaarden en de 25- en 75-percentielwaarden. De significantie van temporele trends in vogeleieren werd getoetst door middel van Spearman correlatiecoëfficiënten. Procentsgewijze verandering van jaar X tot jaar Y werd gedefinieerd als  $X - Y = (C_x \cdot 100 / C_{(x-y)}) - 100$ .

Om de trends te begrijpen moet men beseffen dat de gehele periode 1985-1996 werd beoordeeld. Als de contaminantgehalten in 1985 en 1996 van dezelfde orde van grootte waren wordt dit geïnterpreteerd als 'geen trend', ook als er zich tussentijds een periode van verhoogde waarden heeft voorgedaan. Veel stoffen vertonen zulke tijdelijke schommelingen, vooral wanneer de achtergrondwaarden worden benaderd.

De trends zijn in tabelvorm weergegeven in Tabel 4.6. Huidige (1996) gehalten in de Waddenzee staan vermeld in Tabel 4.7. De veronderstelde achtergrondwaarden worden in Tabel 4.4. gegeven en de ecotoxicologische normen in Tabel 4.5 (OSPAR, 1997). De achtergrondwaarden zijn afhankelijk van de mineralogische geschiedenis van het gebied. Om een indruk van de specifieke regionale situatie te geven, zijn de metingen aan een lange boorkern van sediment uit de Bocht van Watum (Eems estuarium, N3) ter illustratie toegevoegd aan Tabel 4.4 (Pachur *et al.*, 1995).

#### Cadmium

De reële (niet van debiet afhankelijke) toevoerverlaging van cadmium vanuit het IJsselmeer en de Elbe (Tabel 4.6; Figuur 4.7) is ook te zien als een concentratieverlaging in de sedimenten en Mossels uit de desbetreffende estuariene gebieden (Figuren 4.8 en 4.9). In het geval van het IJsselmeer is de daling in Mossels al in 1982 begonnen, wat een piekjaar was vergeleken met vroegere en latere jaren (data niet vermeld). In sediment in de westelijke Nederlandse Waddenzee (N1) nam cadmium tussen 1988 en 1990 snel af. Daarna was de afname geleidelijk, met een verminderd optreden van piekwaarden.

De kwantitatieve toevoer van cadmium uit de

Tabel 4.5. Overeengekomen ecotoxicologische analysecriteria (OSPAR, 1997). Behalve de met f (firm; strikt) gemerkte waarden zijn alle criteria voorlopig vastgesteld. \*: Waarde uit op 10% OM gestandaardiseerd sediment.

Stof(groep)	Sediment (mg/kg DW) 1% TOC (≈ 2% OM)	Mussel (mg/kg DW)
Cd	0.1-1	
Cu	5-50	
Hg	0.05-0.5	
Pb	5-50	
Zn	50-500	
Fluoranteen	0.5-5 (2.5-25)*	1-10
Benzo-a-Pyreen	0.1-1 (0.5-5)*	5-50
Σ <sup>6</sup> PCBs	0.001-0.01	0.005-0.049 (f)
TBT	0.000005-0.00005	0.001-0.01 (f)

Rivier gebied	Cd	Cu	Hg	Pb	Zn	$\gamma$ -HCH	$\beta$ -HCH	$\Sigma^6$ PCBs	$\Sigma^{14}$ PAHs
IJsselmeer	-50%	-60%	-30%	-10%	=	-80%			
N1 sediment	-40%	=*(1988)	=	=	-25%*			-60%	-50%
Mossel									
Vogelei			s.			-84%		-73%	
N2 sediment	-40%	=*	-35%	-25%	-30%			-70%	-50%
Mossel									
Vogelei									
Eems	-75%	=	=	=	=	-50%		=	
N3 sediment	=	=	=	=	=			-60%	-50%
Mossel	=	-15%	=	-70%*	=			-50%	-60%
Vogelei						=		-69%	
NS1 sediment	-50%	=	=	=	=				
Mossel	<	<	=	=	=			-40%	
Vogelei									
NS2 sediment	-70%	=	=	=	=				
Mossel	<	<		=	<			-55%	
Vogelei			-18%(CT)			=	+185%(OC)	-76%	
Weser		=	=	=	+250%	>	-70%	=	
NS3 sediment	-60%	=	=	=	=				
Mossel									
Vogelei									
Elbe	-55%	-45%	-75%	-60%	-50%	-80%		-85%	
SH1 sediment	-60%*	>*(1994)	=	<	-50%			=	
Mossel	-45%	=	-60%	+200%	-70%*				
Vogelei			-69%			-98%(CT)	-87%(CT)	-71%	
Eider	=	<	=	<	=	-50%		-50%	
SH2 sediment	=	>*(1995)	>*(1995)	=	>*(1995)				
Mossel									
Vogelei			-44%			+8%(CT)	-65%(OC)	-64%	
SH3 sediment	=	=	=	=	=				
Mossel	=	-40%	-55%	>	-25%			-30%	
Vogelei			=			=	-68%(OC)	-70%	
D1 sediment	(<)	(<)	(=)	(<)	(<)				
Mossel	s.	s.	s.	s.	s.		s.	s.	
Vogelei									
County Sønderjylland									
D2 sediment	()	(<)	s.	s.	(<)				
Mossel	s.	s.	s.	s.	s.		s.	s.	
Vogelei									
County Ribe									
D3 sediment	(<)	(<)	s.	=	(>)				
Mossel	=	>	=	=	=		s.	s.	
Vogelei									

Tabel 4.6. Temporele ontwikkelingen in de aanvoer van gevaarlijke stoffen door rivieren (donkere rijen) en hun gehalten in de Waddenzee gedurende de periode 1985-1996. Trends betreffen significante en gestage toe- of afnames gedurende de periode 1985-1996, zijn vet weergegeven, als de procentuele af- of toename. Veranderingen betreffen significante verschillen tussen de datareeksen van de vergeleken jaren en zijn cursief weergegeven. Trends volgens jaarlijks gemiddelde waarden zijn geanalyseerd met parameter-vrije Man-Kendall toets. De Man-Kendall p-waarde staat rechts in elk vakje. Een p-waarde van  $\leq 0.05$  werd geacht een significante trend te vertegenwoordigen. \*: Significantiegrens, inhoudende dat de aanwezigheid van een trend afhankelijk is van Man-Kendall met gemiddelde of mediaan-waarden. In enkele gevallen wordt een sterke reductie gevolgd door een sterke toename in recente jaren. Vogeleieren: Gemiddelde uit eieren van Visdief (CT) en Scholekster (OC), tenzij anders vermeld. Blanco: Niet onderzocht. s: Een enkel jaar. (<), (>), >: Slechts indicatief; gegevens van twijfelachtige kwaliteit of anderszins onzeker. (): Onvoldoende gegevens.

Elbe is tussen 1988 en 1989 snel teruggelopen, terwijl het cadmiumgehalte al sinds 1985 of nog eerder gestaag afneemt. Hoewel de sedimentwaarden al sinds 1983 (wat relatief gesproken een piekjaar was) geleidelijk dalen, nemen de gehalten in Mossels pas af sinds 1989 (dat een piekjaar was in verhouding tot 1986-1989). Dit kan betekenen dat er

een relatie bestaat tussen de cadmiumtoevoer en de concentratie in Mossels, terwijl sedimenten veeleer het cadmiumgehalte in het rivierwater weerspiegelen.

Voor sediment en Mossels in het Eems estuarium konden geen significante trends gevonden worden. De Eems kent sinds 1991 een verminderde

Rivier gebied		Cd mg/kg (1% TOC)	Cu mg/kg (1% TOC)	Hg mg/kg (1% TOC)	Pb mg/kg (1% TOC)	Zn mg/kg (1% TOC)	Σ <sup>3</sup> HCH (µg/kg)	HCB (µg/kg)	Σ <sup>6</sup> PCB's (µg/kg)	Σ <sup>6</sup> PAK's (µg/kg)	Flu 1%TOC	BaP 1%TOC
IJsselmeer												
N1	<i>sediment</i>	0.7 (0.2)	20 (6)	0.3 (0.1)	58 (18)	147 (46)		1	15	780	47	21
	<i>Mossel</i>	nd	nd	nd	nd	nd		nd	nd	nd		
	<i>Vogelei</i>	nd	nd	0.7-0.3*	nd	nd	7-7*	14-nd	500*-302*	nd		
N2	<i>sediment</i>	0.6 (0.2)	16 (6)	0.2 (0.1)	46 (18)	117 (47)		1.3	13	804	43	22
	<i>Mossel</i>	nd	nd	nd	nd	nd		nd	nd	nd		
	<i>Vogelei</i>	nd	nd	0.4*-0.4*	nd	nd	5*-5*	13-4*	398*-403*	nd		
Eems												
N3	<i>sediment</i>	0.5 (0.2)	16 (7)	0.2 (0.1)	43 (19)	116 (52)		3.1	14	1009	55	28
	<i>Mossel</i>	1.0*	6.6	0.2	0.5	94		0.7	100*	145		
	<i>Vogelei</i>	nd	nd	nd-0.2	nd	nd	nd-6	nd-11	nd-531*	nd		
NS1	<i>sediment</i>	0.5* (0.2)	20* (6)	0.4* (0.1)	78* (17)	140* (51)		1.1*	11*			
	<i>Mossel</i>	0.6*	6.5*	0.1*	0.7*	70*		0.4*	42*			
	<i>Vogelei</i>	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd			
NS2	<i>sediment</i>	0.4* (0.4)	14* (8)	0.2* (0.1)	49* (24)	102* (72)		0.5*	11*			
	<i>Mossel</i>	0.9*	7.5*	0.1*	0.9*	79*		0.4*	64*			
	<i>Vogelei</i>	nd	nd	0.3-0.3	nd	nd	6-13	21-8	338*-378*			
Weser												
NS3	<i>sediment</i>	0.5* (0.5)	13* (10)	0.2* (0.2)	51* (37)	115* (120)		0.5*	13*			
	<i>Mossel</i>	nd	nd	nd	nd	nd		nd	nd			
	<i>Vogelei</i>	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd			
Elbe												
SH1	<i>sediment</i>	0.4* (0.3)	82* (8)	0.3* (0.2)	30* (27)	108* (122)		nd				
	<i>Mossel</i>	0.9	10.3	0.2	1.0	106		8.3	154			
	<i>Vogelei</i>	nd	nd	1.8-0.2	nd	nd	13-14	372-43	1096*-401*			
Eider												
SH2	<i>sediment</i>	0.5* (0.3)	14* (11)	0.3* (0.2)	40* (26)	111* (79)		nd				
	<i>Mossel</i>	nd	nd	nd	nd	nd		nd	nd			
	<i>Vogelei</i>	nd	nd	0.9-0.3	nd	nd	10-16	65-11	467*-349*			
SH3	<i>sediment</i>	0.6* (0.3)	11* (7)	0.2* (0.1)	34* (18)	99* (57)		nd				
	<i>Mossel</i>	0.4	6.3	0.1	0.7	74		0.4	41			
	<i>Vogelei</i>	nd	nd	413-392	nd	nd	6-8	16-4	239*-238*			
D1	<i>sediment</i>	0.1* (0.4)	4* (7)	0.2* (0.1)	10* (17)	51* (57)		nd				
	<i>Mossel</i>	0.8*	7.1*	0.2*	1.4*	77*			nd			
	<i>Vogelei</i>	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd			
County Sønderjylland												
D2	<i>sediment</i>	nd	nd	nd (0.2?)	nd	nd		nd				
	<i>Mossel</i>	0.7*	8.7*	0.2*	1.8*	85*			nd			
	<i>Vogelei</i>	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd			
County Ribe												
D3	<i>sediment</i>	nd	nd	nd	nd	nd		nd				
	<i>Mossel</i>	0.6	8.9	0.3	2.0	101			nd			
	<i>Vogelei</i>	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd			

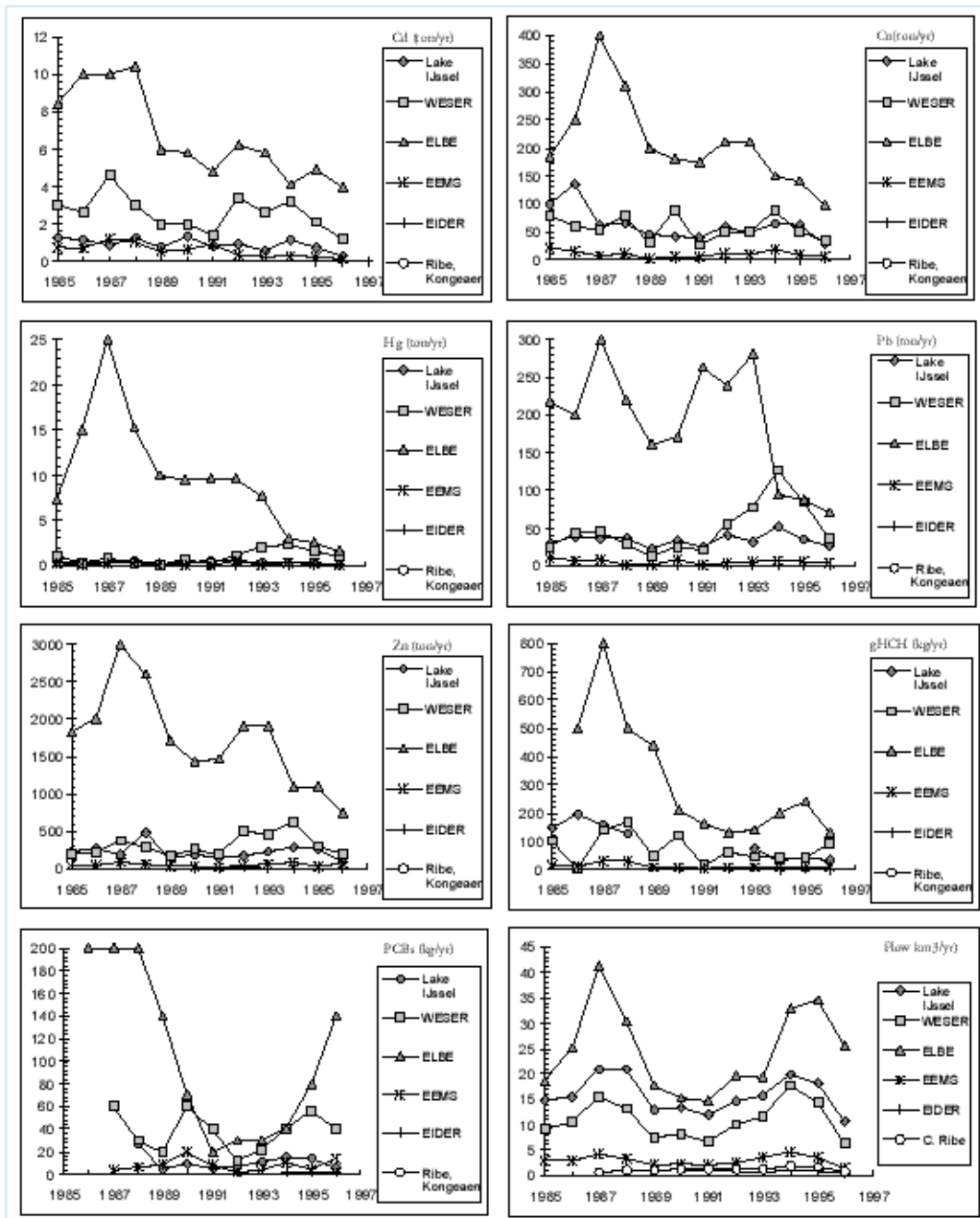
Tabel 4.7. Actuele niveaus (1996, of zo recent mogelijk, aangegeven met \*) van contaminanten in Waddenzee-matrices. Alle waarden in µg/kg drooggewicht (DW), behalve vogeleieren in µg/kg natgewicht (WW). Vogeleieren: Eerste getal=Visdief, tweede getal=Scholekster (naar Becker *et al.*, 1998). nd: Geen gegevens. Σ-HCH: α-+β-+γ-HCH. Σ<sup>6</sup>PCB's: Som van CB 28, 101, 118, 138, 153, 180. Σ<sup>6</sup>PAK's: Som van Fluorantheen, Benzo-*b/k*-Fluorantheen, Benzo-*a*-Pyreen, Indeno-123,cd-Pyreen, Benzo-*ghi*-Peryleen (Borneff PAK's). 1% TOC, tussen ( ): sedimentgegevens zijn gestandaardiseerd naar sediment met 1% (T)OC met de formule:  $C_m$  (1% TOC) =  $C_m^* (1/[TOC])$ . Te gebruiken met EAC's (Tabel 4.5).  $C_m$ : Metaalgehalte. (T)OC: Organisch koolstofgehalte.

cadmiumtoevoer en een daling van cadmium in het rivierwater (Tabel 4.6). Kennelijk als gevolg hiervan dalen de cadmiumwaarden in Mossels uit het Eems estuarium eveneens sinds 1991 (Figuur 4.9). Sedimenten in de oostelijke Nederlandse (N2) en Nedersaksische (NS1) Waddenzee vertonen een afname, wat kan samenhangen met de verminderde toevoer uit de Eems.

De Weser toont geen significante reductie wat betreft cadmiumtoevoer, wat vooral komt door de fluctuaties van periode tot periode. Er is echter wel

een significante daling in de sedimenten van het Weser estuarium (NS3), die niet te zien is in Mossels, vanwege het ontbreken van gegevens.

De Eider laat toevoerfluctuaties zien zoals die van de Weser. Benoorden Waddenzeegebied SH2 kon geen trend worden gevonden voor Mossels en sedimenten. Dit is deels vanwege de schaarste aan metingen, maar hoofdzakelijk omdat de cadmiumconcentraties hier de laagste van de hele Waddenzee zijn en het dichtst bij de veronderstelde achtergrondwaarden liggen.



Figuur 4.7. Rivieraanvoer van metalen, lindaan ( $\gamma$ -HCH) en PCB's ( $\Sigma^6$ PCB's) naar de Waddenzee.

Cadmiumgehalten in sediment vallen in de meeste deelgebieden binnen de grenzen van de veronderstelde achtergrondwaarden, zij het aan de hoge kant (Tabellen 4.4 en 4.7). De cadmiumconcentraties in Waddenzee-sedimenten (periode 1994-1996) liggen binnen de voorlopig vastgestelde grenzen van de ecotoxicologische analysecriteria (OSPAR, 1997; Tabel 4.5).

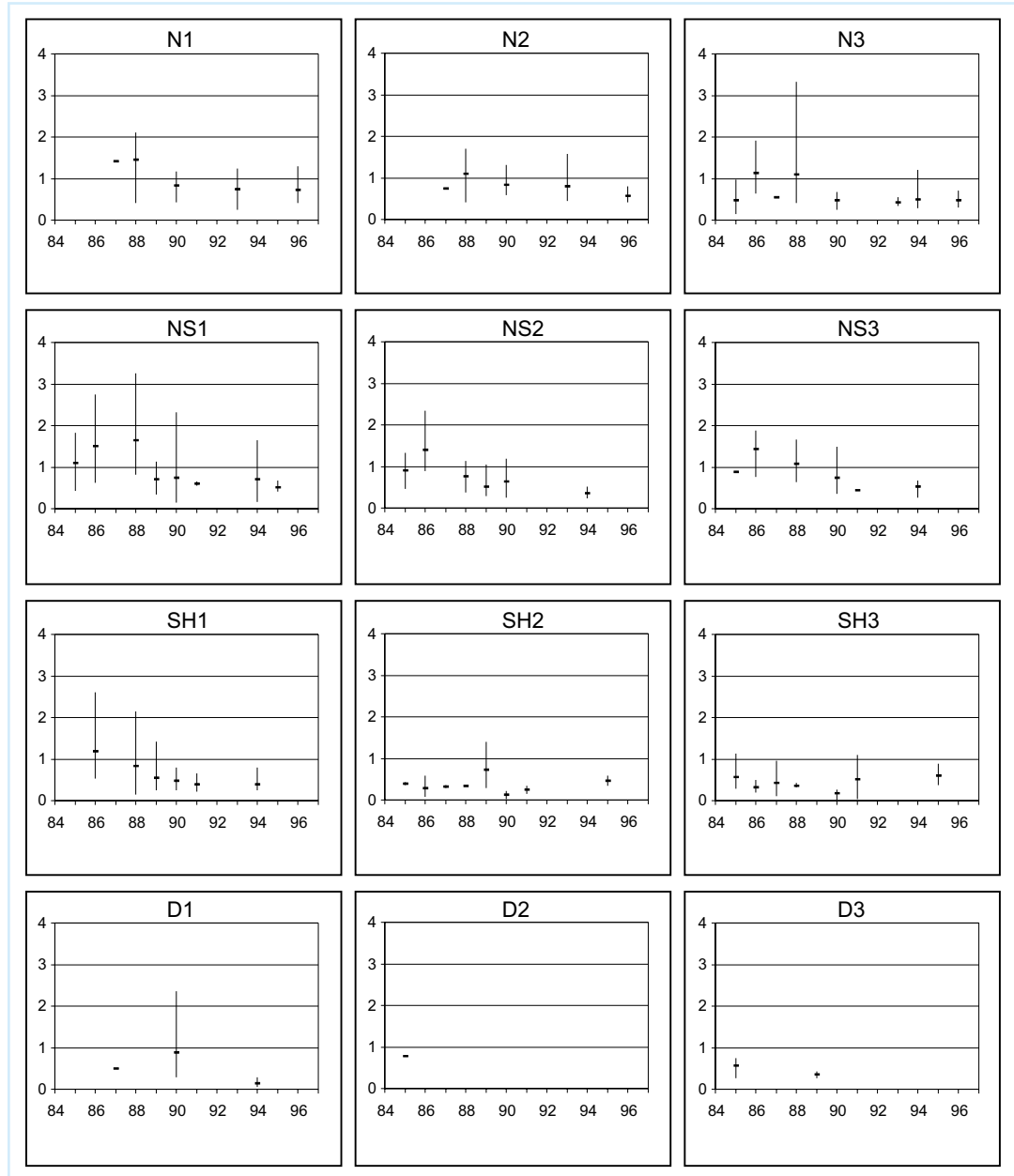
**Koper**

Alleen in de Elbe heeft sinds 1987 een significante vermindering van kopertoevoer plaatsgevonden (Figuur 4.7; Tabel 4.6). Deze afname begint zich pas sinds 1993 als een (niet-significante) koperafname

in de Mossels uit het Elbe estuarium af te tekenen. Dit kan samenhangen met de sinds 1993 drastisch gedaalde koperwaarden in het rivierwater. Zodoende kan het zijn dat het kopergehalte in de Mossels niet zozeer door de kwantitatieve toevoer als door het kopergehalte in het rivierwater wordt bepaald.

De sedimenten in de estuaria van de Elbe (SH1) en de Eider (SH2) vertonen sinds *ca* 1990 een onverklaarde stijging van koperwaarden, bekend als de 'koperanomalie' (Stachel & Lüchow, 1996). In de meeste estuariene gebieden is in sedimenten en Mossels geen significante vermindering of neergaande trend van het kopergehalte gevonden (Ta-

Figuur 4.8. Cadmiumgehalte (Cd, mg/kg DW) in Waddenzee-sediment van de fractie <math><63 \mu\text{m}</math>. Gemiddelde (-) en minimum/maximum (|) waarden zijn weergegeven. DW=drooggewicht.



bel 4.6). De afname van koper in het sediment tussen 1985 en 1996 wordt vooral verklaard door de piek van 1985.

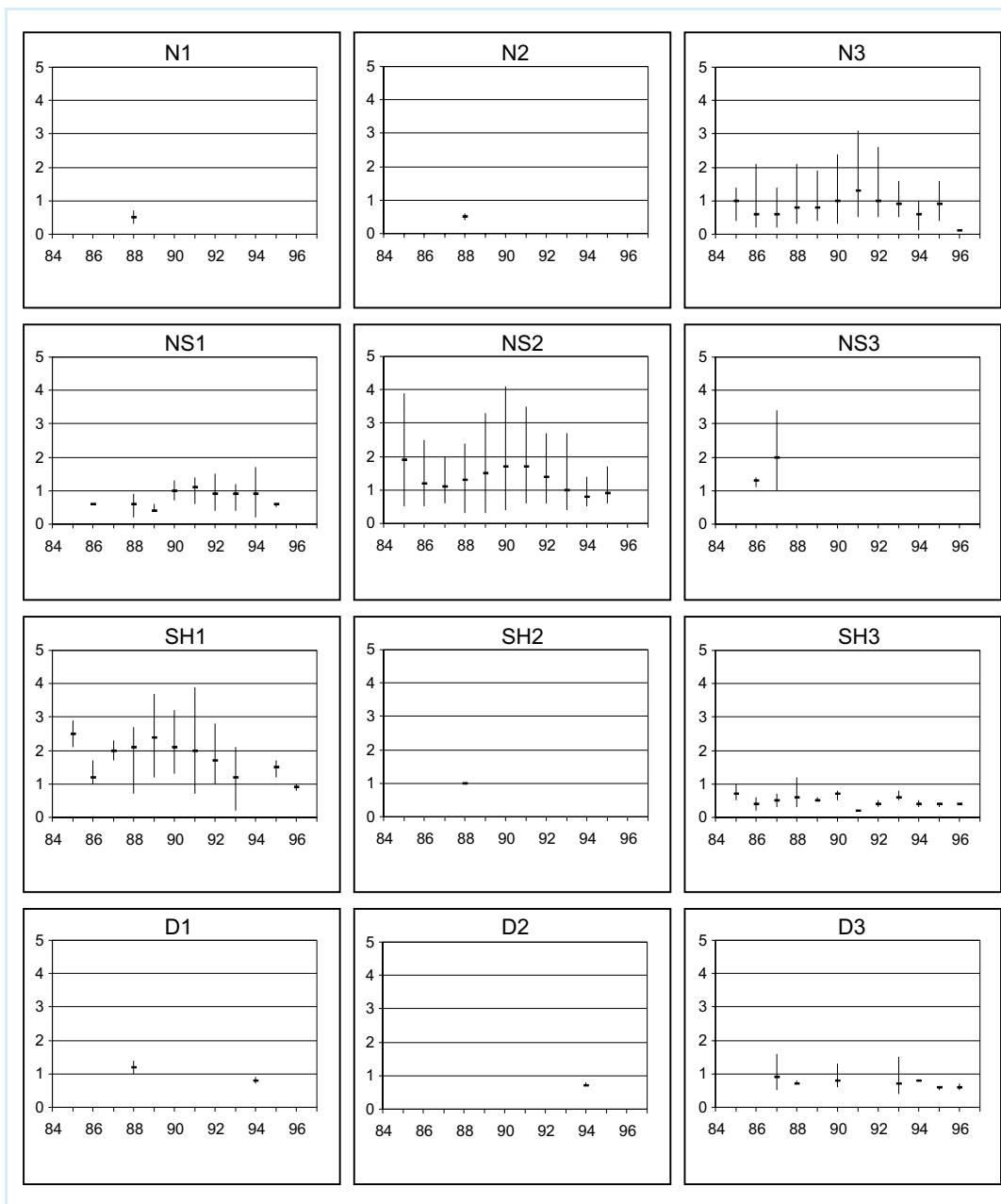
De afwezigheid van trends in de sedimenten van de meeste mariene gebieden kan verklaard worden door het bereiken van de veronderstelde achtergrondwaarden voor koper (Tabel 4.4). De kopergehalten in Waddenzee-sedimenten (periode 1994-1996) vallen binnen de voorlopige grenzen van de ecotoxicologische analysecriteria (OSPAR, 1997; Tabellen 4.5 en 4.7).

#### Kwik

De kwiktoevoer vanuit de Elbe vertoont een significante, zelfs drastische verlaging (Tabel 4.6; Figuur 4.7). Evenals bij koper, begon de sterke kwantitatieve

daling in 1987. De reductie in het kwikgehalte van het rivierwater begon echter pas in 1991. In tegenstelling tot koper, volgt kwik in Mossels wel de vermindering in toevoer. Omdat de kwikwaarden in Mossels de laatste jaren weer gestegen zijn, werd er geen significant dalende trend bereikt (Figuur 4.10). Kwikwaarden in vogeleieren (Scholekster en Visdief) nemen significant af, met enige vertraging de verminderde toevoer van kwik volgend (Figuur 4.11). Er werd geen trend waargenomen in de sedimenten in het Elbe estuarium (Figuur 4.12).

In het gebied van Sleswijk-Holstein vertoont het kwikgehalte van sedimenten, net als koper, sinds 1990 veeleer een stijging. Kwik in Mossels en vogeleieren neigt echter tot een daling. De verhoogde kwikgehalten in Mossels in SH1 en sediment in SH2,



Figuur 4.9. Cadmiumgehalte (Cd, mg/kg DW) in mosselvlees. Jaarlijks gemiddelde (-) en minimum/maximum (|) waarden voor alle schelpengteklassen per gebied. DW=drooggewicht.

beide in 1995 gemeten, doen vermoeden dat kwikhoudende zwevende stof uit het Elbe estuarium (waar kwik zich in Mossels ophoopt) verspoeld wordt naar, en sedimenteert in het Eidergebied.

De verlaging van kwikwaarden in sedimenten in de Nederlandse en Nedersaksische Waddenzee is slechts in de oostelijke Nederlandse Waddenzee significant (N2; Tabel 4.6). Dit wordt niet weerspiegeld in Mossels of vogeleieren, behalve in vogeleieren uit de Jadebusen (NS2), maar dit is deels toe te schrijven aan ontbrekende gegevens voor N2.

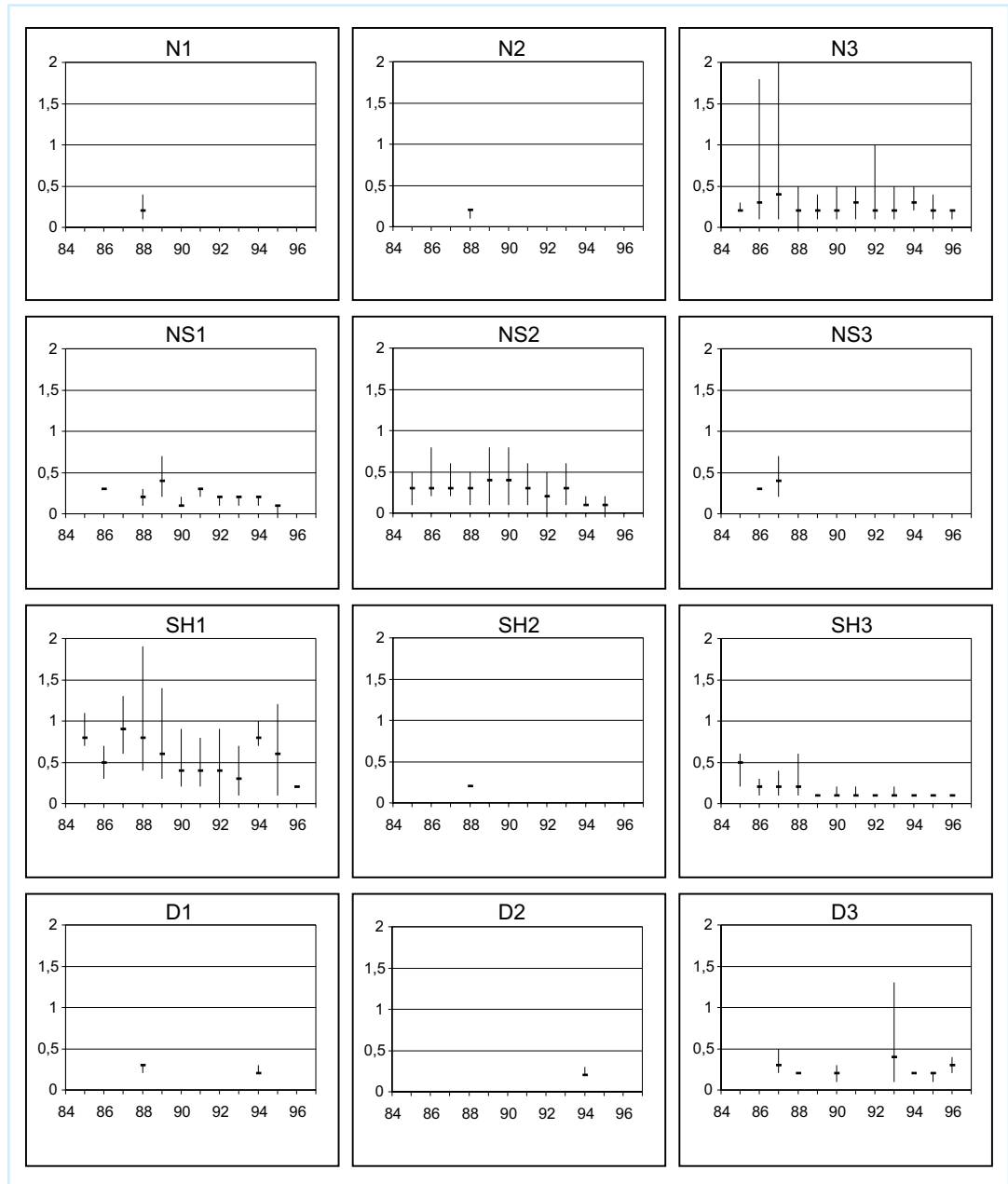
Over het algemeen vertonen kwikwaarden een daling of blijven ze schommelen rond hetzelfde peil. Voor de Weser en SH1 en SH2 bestaat een vermoeden van stijgende kwikwaarden. In alle gebie-

den zijn de kwikwaarden in het sediment drie- à tienmaal zo hoog als de veronderstelde achtergrondwaarden terwijl ze in Mossels ongeveer een factor 2 hoger zijn (Tabel 4.4). De kwikwaarden van de Waddenzee-sedimenten (periode 1994-1996) vallen binnen de voorlopige grenzen van de ecotoxicologische analysecriteria (OSPAR, 1997; Tabellen 4.5 en 4.7).

#### Lood

De sterkste vermindering van loodtoevoer wordt gevonden in de Elbe, welke aanvangt in 1993 na een periode van stijgende waarden (Tabel 4.6; Figuur 4.7). De toevoervermindering wordt weerspiegeld in een dalend gehalte in Mossels (Figuur 4.13),

Figuur 4.10. Kwikgehalte (Hg, mg/kg DW) in mosselvlees. Jaarlijks gemiddelde (-) en minimum/maximum (I) waarden voor alle schelpenlengteklassen per gebied. DW=drooggewicht.



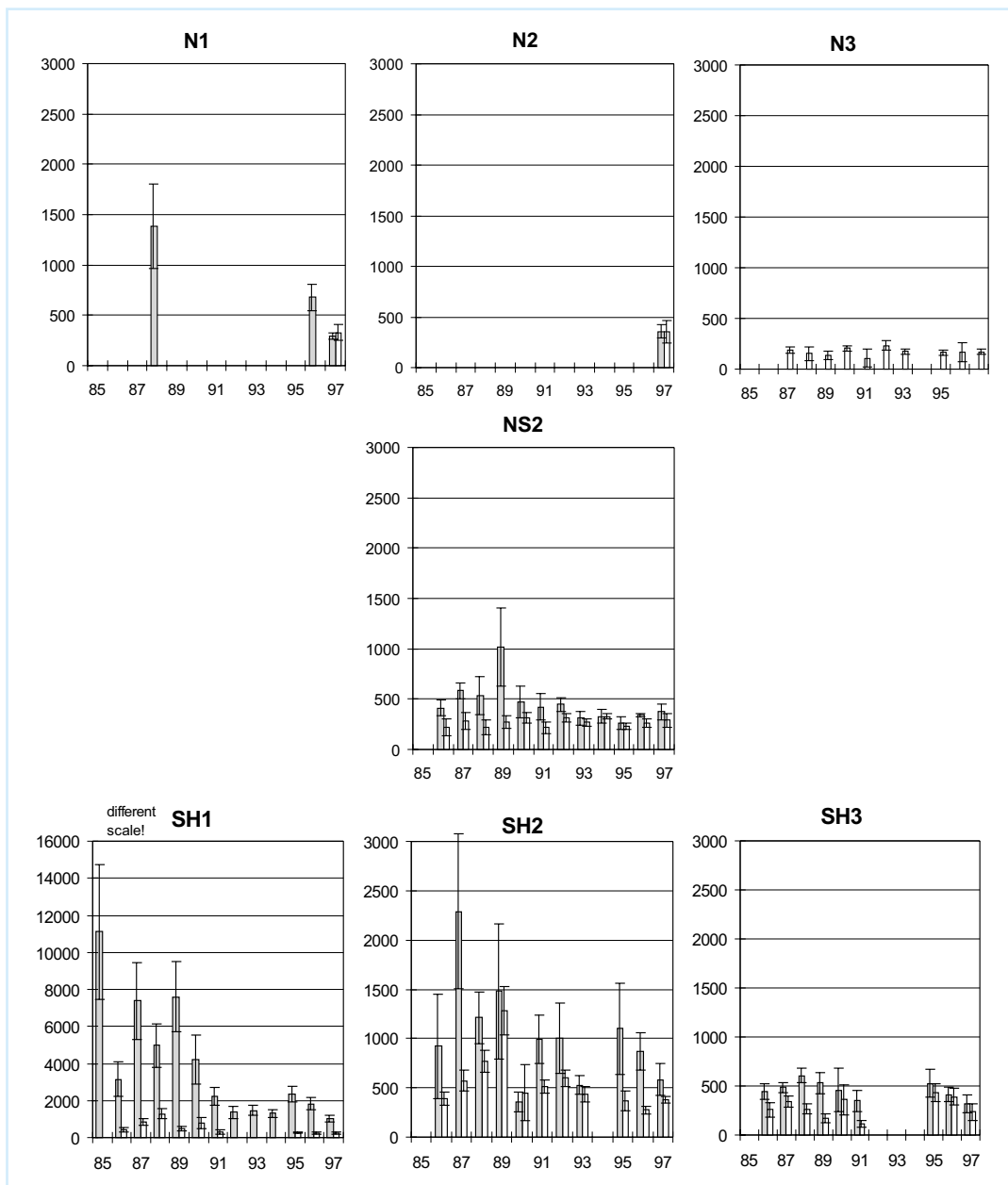
maar is, vanwege zijn variabiliteit, minder uitgesproken in sedimenten (Figuur 4.14). In de andere Waddenzegebieden vertonen loodtoevoer en -waarden in sediment en Mossels in de periode 1985-96 geen duidelijke trends. De toevoer vanuit de Weser (Tabel 4.6) en het loodgehalte in het rivierwater zijn sinds 1991 vermoedelijk gestegen, wat echter niet blijkt uit de sedimentmetingen. Metingen aan Mossels waren er niet voldoende om conclusies te rechtvaardigen.

De loodwaarden in sedimenten van de Nederlandse en Nedersaksische Waddenzee zijn licht verhoogd ten opzichte van de achtergrondwaarden (Tabel 4.4). De factor 1.5-2 is echter gemakkelijk te verklaren als het effect van verschillen in korrel-

grootteverdeling in de sedimenten. Het loodgehalte van Waddenzee-sedimenten (periode 1994-1996) ligt binnen de voorlopige grenzen van de ecotoxicologische analysecriteria (OSPAR, 1994; Tabellen 4.5 en 4.7).

#### Zink

Opnieuw is de meest opvallende verlaging van zinktoevoer en zinkwaarden in het rivierwater van de Elbe bereikt (Tabel 4.6; Figuur 4.7). Dit is ook te zien in de sedimenten van het Elbe estuarium (SH1), waar de zinkwaarden sedert 1987 significant gedaald zijn. Hoewel het zinkgehalte door de Mossel wordt gereguleerd door middel van ophoping in metallothioneïnen, kan hierin in het Elbe estuarium



Figuur 4.11. Kwikgehalte (Hg,  $\mu\text{g/kg WW}$ ) in eieren van de Scholekster (open staven) en de Visdief (gearceerde staven). Gemiddelden (staven) en 95% betrouwbaarheidsintervallen (!) zijn weergegeven. WW=natgewicht van de eimassa. Bron: P. Becker (Vogelwarte Wilhelmshaven) en Becker *et al.* (1998).

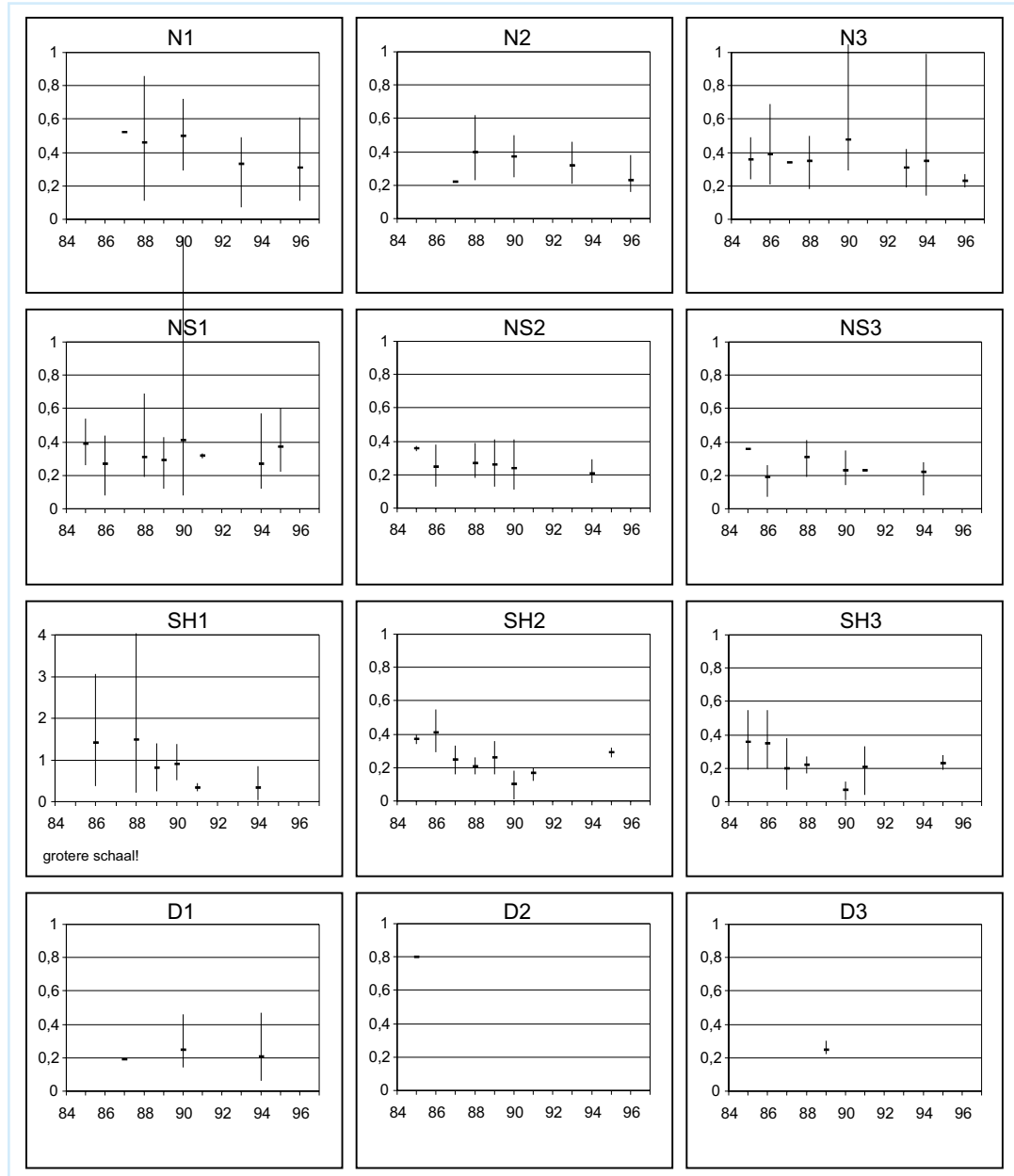
sinds 1991 een opmerkelijke daling - een vermindering met een factor 4 - worden waargenomen, waarna in 1994 (en een deel van 1995) het laagste niveau in de hele Waddenzee bereikt werd. Dit vond plaats na een periode (1989-1991) van verhoogde zinkwaarden in Mossels. De gelijktijdige daling van de zinkwaarden in Mossels in het halligengebied (SH3) wijst ook op een relatie met de Elbetoevoer. Helaas kan dit niet worden nagegaan voor het Eidergebied (SH2), vanwege het ontbreken van mosselanalyses. De kwantitatieve toevoervermindering begon in 1987, maar de zinkwaarden van het rivierwater namen pas na 1991 sterk af. Dit doet vermoeden dat het zinkgehalte van het rivierwater, net als dat van koper, bepalend is voor de concentratie ervan in Mossels, terwijl de absolute toevoer door

de rivier veeleer bepalend is voor de sedimentwaarden.

Voor de overige rivieren werd geen significante toevoervermindering gevonden. Afgezien van de sedimenten in de westelijke (N1) en oostelijke (N2) Nederlandse Waddenzee, waar een significante daling in de zinkwaarden werd waargenomen, werden er in de Waddenzee-sedimenten geen trends gevonden. In het Eems estuarium (N3) lijken de zinkwaarden (niet significant) af te nemen na een periode van verhoogde waarden (1989-1991), net als in het Elbe estuarium (SH1). Zink in Mossels uit de Jadebusen (NS2) lijkt ook weer af te nemen, na een tijdlang te zijn gestegen, waarbij in 1991 een piek werd bereikt.

Meer recent (1994-1996) liggen de zinkgehal-

Figuur 4.12. Kwikgehalte (Hg, mg/kg DW) in Waddenzee-sediment van de fractie <math><63 \mu\text{m}</math>. Gemiddelde (-) en minimum/maximum (|) waarden zijn weergegeven. DW=drooggewicht.



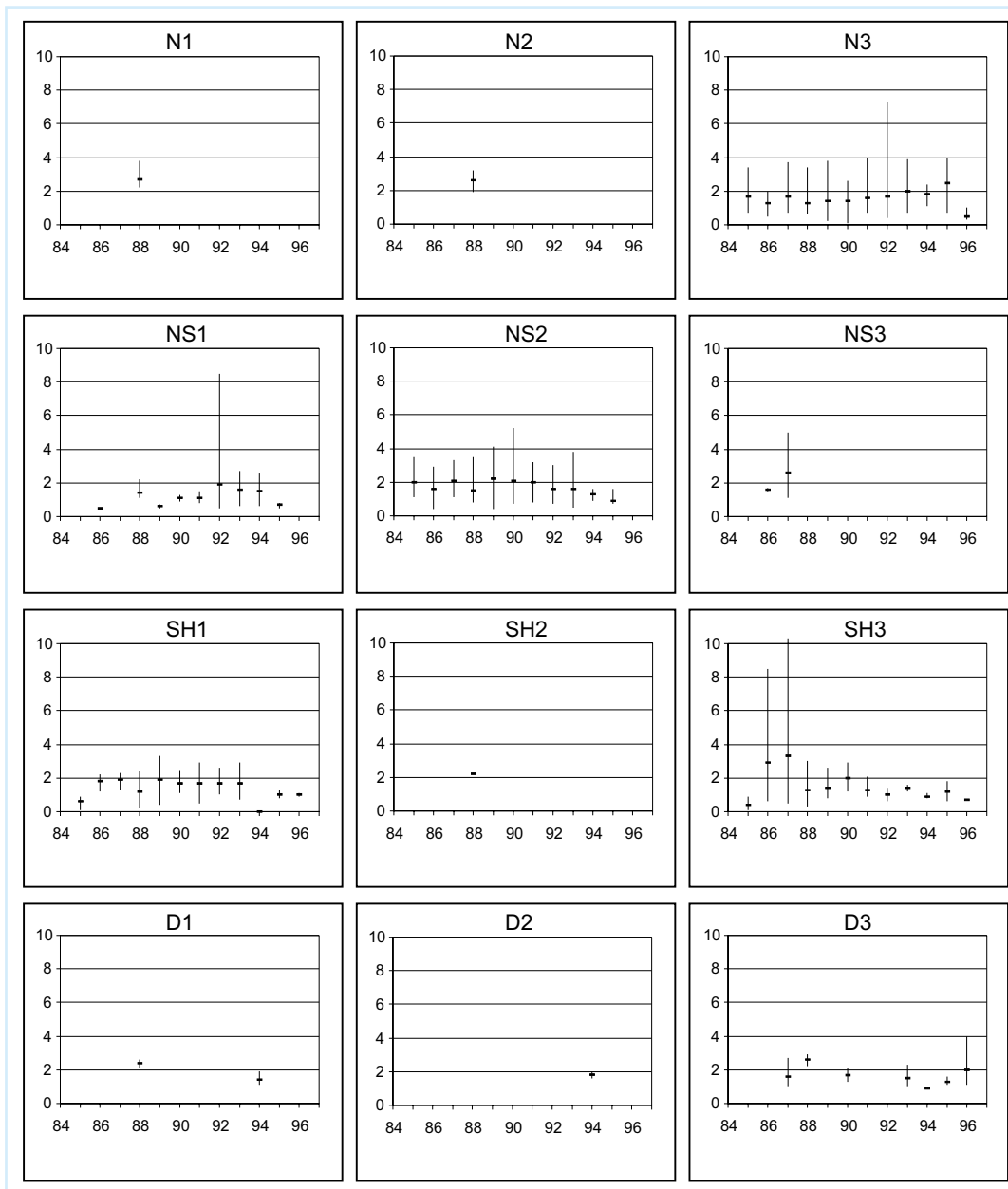
ten in de Waddenzee nabij de achtergrondwaarden, waarbij verschillen in korrelgrootteverdeling deel van de variabiliteit kunnen verklaren (Tabel 4.4). Het zinkgehalte van Waddenzee-sedimenten (periode 1994-1996) ligt binnen de grenzen van de voorlopige ecotoxicologische analysecriteria (OSPAR, 1997; Tabellen 4.5 en 4.7).

#### 4.3.4 Temporele trends in metalen: conclusies

De trendanalyse besloeg de periode 1985-1996. Dit houdt in dat trends die zich aftekenden na de sterke dalingen in de periode 1980-1985 geen deel uit-

maakten van de analyse, al getuigden die terdege van succesvol milieubeleid.

De sterke variatie in metaalconcentraties in sedimenten, Mossels en (voorzover van toepassing) vogeleieren wordt in de loop van de onderzochte periode minder uitgesproken. Per saldo is de metaalverontreiniging van de Waddenzee als geheel verminderd, en benaderen de meeste metaalgehalten, behalve die van kwik, de natuurlijke achtergrondwaarden. Dit verklaart tevens waarom de trends minder uitgesproken en significant worden. Alle onderzochte metalen vallen binnen de grenzen van de voorlopige ecotoxicologische analysecriteria voor sediment (OSPAR, 1997).



Figuur 4.13. Loodgehalten (Pb, mg/kg DW) in mosselvlees. Jaarlijks gemiddelde (-) en minimum/maximum (|) waarden voor alle schelpengteklassen per gebied. DW=drooggewicht.

### 4.3.5 Metalen: ruimtelijke trends

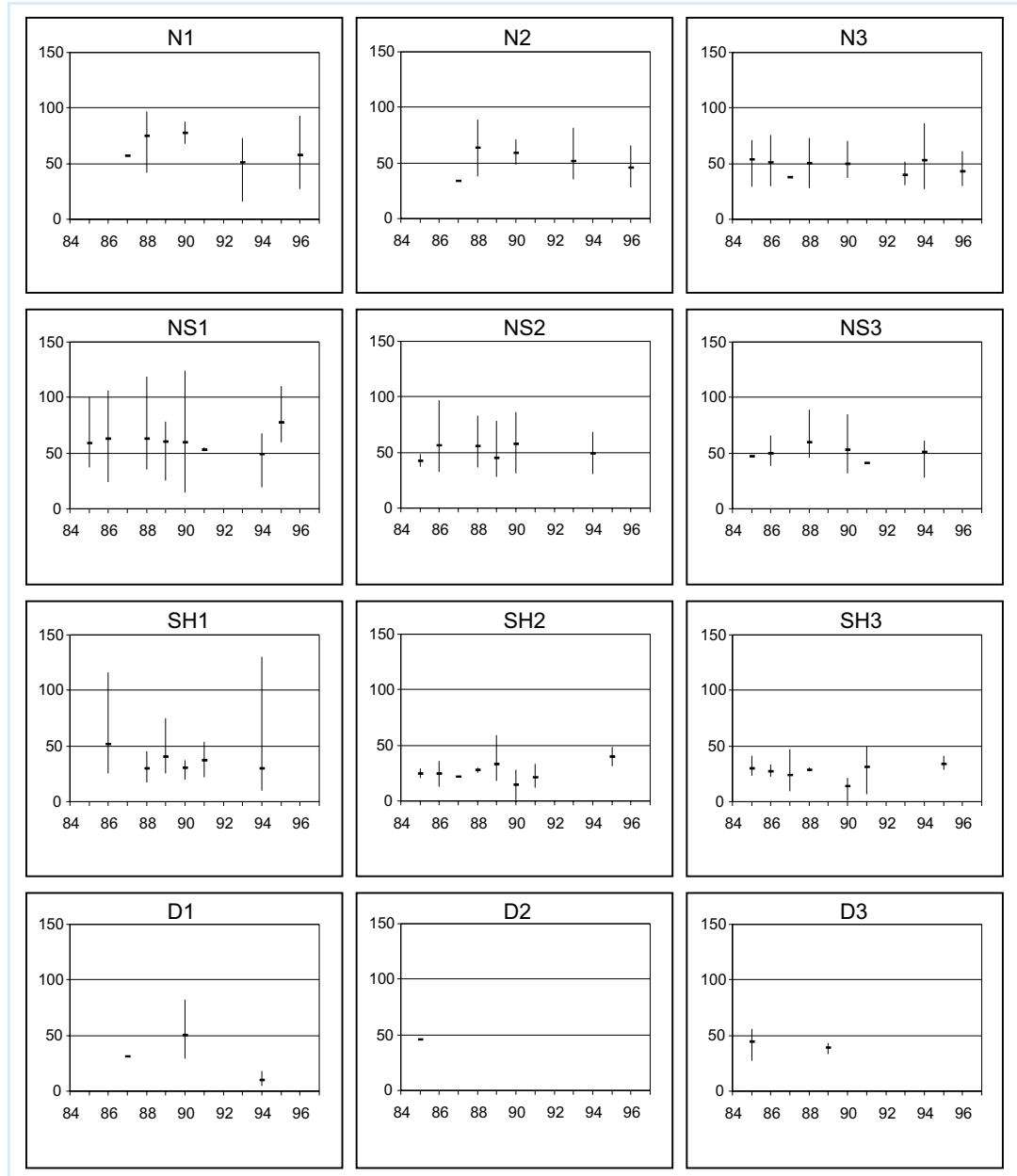
Metaalwaarden in sedimenten (Tabel 4.7) liggen over het algemeen hoger in de westelijke en zuidelijke Waddenzee (N1 t/m SH1). In de Waddenzee van Sleeswijk-Holstein en Denemarken liggen de metaalwaarden nabij de achtergrondwaarden, en ruwweg een factor 2 of 3 lager dan in de andere deelgebieden (Tabel 4.4), al waren voor D2 en D3 geen recente gegevens beschikbaar.

Voor het gehalte aan verontreinigende stoffen in sedimenten bestaan geen internationaal overeengekomen beheersdoelstellingen. In het kader van OSPAR zijn door een werkgroep van NSTF achtergrondwaarden voorgesteld (Laane, 1992), welke

onlangs vastgesteld zijn (OSPAR, 1997; Tabel 4.4). Bovendien zijn historische waarden afgeleid uit een boorkern, genomen in de Bocht van Watum in het Eems estuarium (Pachur *et al.*, 1995). De metaalwaarden op 3 m diepte vertegenwoordigen de meest waarschijnlijke achtergrondwaarden; pogingen om de kern te dateren zijn echter op niets uitgelopen.

De meest recente metaalbepalingen laten zien dat die uit de Waddenzee behorend tot Denemarken en Sleeswijk-Holstein over het algemeen dicht bij de achtergrondwaarden liggen (Tabel 4.7). De Nederlandse en Nedersaksische Waddenzee vertoont plaatselijk een verrijking met metalen, met name cadmium en kwik, en in mindere mate lood.

Figuur 4.14. Loodgehalte (Pb, mg/kg DW) in Waddenzee-sediment van de fractie <63  $\mu\text{m}$ . Gemiddelde (-) en minimum/maximum (|) waarden zijn weergegeven. DW=drooggewicht.



#### 4.3.6 Polyaromatische koolwaterstoffen (PAK's)

Slechts voor het Nederlandse deel van de Waddenzee waren genoeg PAK-metingen voorhanden voor een analyse van trends in de sedimentwaarden, en voor mosselgehalten waren er slechts in het Eems estuarium (N3) voldoende. De 14 EPA PAKs werden gemeten aan sedimenten uit de Nederlandse Waddenzee, terwijl 6 van de Borneff PAKs werden bepaald in Mossels uit de Nederlandse Waddenzee en het Eems estuarium. Vergeleken bij de gegevens uit 1988 waren de waarden in 1996 lager, maar vanaf 1990 kon er geen trend worden waargenomen. De PAK-waarden in Mossels uit het Eems estuarium vertonen

hetzelfde beeld, zonder significante trend. PAK-waarden liggen binnen de grenzen van de veronderstelde achtergrondwaarden en ruim onder de ecotoxicologische analysecriteria (Tabellen 4.4, 4.5 en 4.7).

#### 4.3.7 Polychloorbifenylen (PCB's)

##### Temporele trend

De toevoer van PCB's is in de periode 1989-1991 drastisch afgenomen voor de Elbe (Tabel 4.6; Figuur 4.7). De toevoer door de IJssel, Eems en Weser fluctueert met een factor twee op ongeveer hetzelfde niveau. Het gehalte in het rivierwater van de Eems, Weser, Elbe en Eider fluctueert sterk. Gedurende de

periode 1987-1991 was het debiet van de rivieren als gevolg van een reeks vrij droge jaren gereduceerd. Aan het begin van deze verminderde watertoevoer steeg het PCB-gehalte in de rivieren ongeveer twee jaar, gevolgd door een afname. In 1996, en in het geval van de Elbe al in 1995, treedt er weer een toename op in PCB-toevoer en -gehalte van de Eems, Weser, Elbe en Eider. Dit is niet toe te schrijven aan toegenomen debiet, maar valt wel samen met de eerste relatief droge jaren na de natte periode van 1994 en 1995. Het mechanisme hiervan, voorzover aanwezig, is onduidelijk.

Waar wel voldoende gegevens voorhanden zijn, treedt de PCB-daling vooral op in de periode 1985 tot ongeveer 1990-1991, en bedraagt zij circa 65% in Nederlandse Waddenzee-sedimenten, circa 50% in Mossels in NS1 en NS2, en 75 % in vogeleieren van alle betrokken gebieden (Tabel 4.6; Figuren 4.15, 4.16 en 4.17). In het geval van de Elbe is de afname in Mossels en vogeleieren duidelijk gecorreleerd met de verminderde toevoer tussen 1988 en 1993 (Figuur 4.7). De stijging in de toevoer sinds 1994 lijkt te worden weerspiegeld in een toenemend PCB-gehalte in Mossels en, in mindere mate, in vogeleieren. Dit suggereert een sterk verband tussen de ophoping in Mossels en de toevoer door de rivier, sterker dan verwacht omdat wordt aangenomen dat ook veel PCB's door de atmosfeer worden aangevoerd (de Jong *et al.*, 1993; Wulffraat *et al.*, 1993).

#### Ruimtelijke trend

De PCB- en chloorkoolwaterstof-residuen in vogeleieren zijn in het algemeen het hoogst in het Elbe estuarium (SH1), middelhoog in het Eider estuarium (SH2), en het laagst in de rest van het gebied, in ongeacht welk jaar. Dit rijmt met de nog steeds sterkste toevoer door de Elbe. De gehalten aan PCB's (CB138 en CB153) van sedimenten zijn in de Nederlandse en Nedersaksische Waddenzee echter vrij hoog, ongeveer een factor 3 à 6 hoger dan in de gebieden van Sleeswijk-Holstein en Denemarken (niveau 1994; Figuur 4.15). Dit ruimtelijke patroon wordt bevestigd door de metingen aan Mossels (Bakker, 1994; Bakker *et al.*, 1994; Figuur 4.16) en ten dele door metingen aan vogeleieren (Figuur 4.17). Het in 1995 gemeten gehalte aan  $\Sigma^6\text{PCB}$ 's in Mossels ligt een factor 6 (SH3) à 22 (SH1) hoger dan de veronderstelde achtergrondwaarde van OSPAR (Tabellen 4.4 en 4.7).

De ecotoxicologische analysecriteria (Tabel 4.5) kunnen worden toegepast op een standaardgehalte van 10% organische stof (*Organic Matter*, OM) volgens de formule:  $(10\%OM)=5*(1\%TOC)$ . Een vergelijking van de voorlopige ecotoxicologische analysecriteria voor sediment met de gemeten waarden voor  $\Sigma^6\text{PCB}$ 's (Tabel 4.7) maakt duidelijk dat alle deelgebieden binnen de normen vallen. De strikt vastgestelde ecotoxicologische bovengrenswaarde

voor Mossels wordt in het Elbe estuarium (SH1) echter met een factor 3 overschreden.

#### 4.3.8 Hexachloorbenzeen (HCB)

HCB wordt op grote schaal gebruikt als biocide in de hout conservering en in gewasbeschermingsmiddelen, en is tevens een bijproduct van de fabricage van gechloreerde organische oplosmiddelen. HCB wordt ervan verdacht kankerverwekkend te zijn en heeft effecten vergelijkbaar met die van PCB's: een stof van de zwarte lijst.

HCB is in ruime mate aanwezig in de biosfeer, maar de Elbe- en Eems-Dollard estuaria (SH1 en N3) verdienen speciale aandacht.

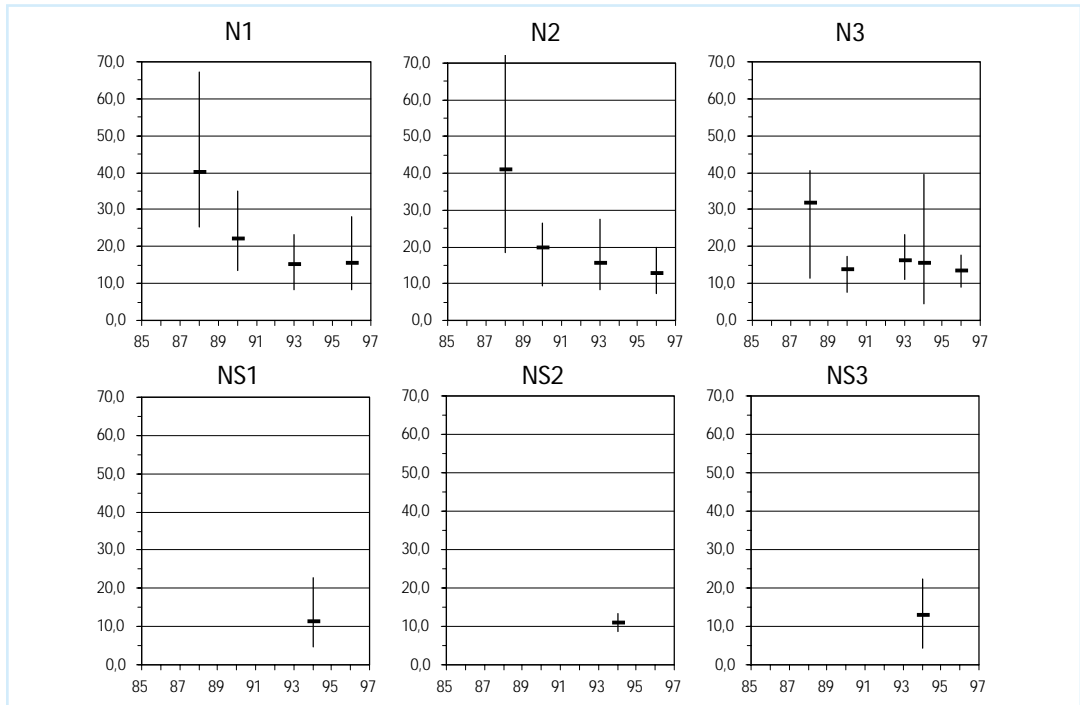
In het Elbe- en het Eider estuarium zijn de HCB-waarden in vogeleieren aanzienlijk hoger dan in andere Waddenzegebieden (Figuur 4.18), waarschijnlijk als gevolg van de toevoer vanuit de Elbe. Zowel Mossels (Figuur 4.19) als vogeleieren (Figuur 4.18) vertonen tussen 1994 en 1996 een stijgend HCB-gehalte.

In het Eems estuarium is een langdurige bron van verontreiniging in 1994 opgeruimd. De mosselen- en vogelei-analyses (Becker; Becker *et al.*, 1997; Eppinga, 1997) laten hier tussen 1987 en 1996 een significant (respectievelijk met 93 en 85%) dalende trend zien. Sedimentwaarden in het Eems estuarium laten geen expliciete daling zien, maar sinds 1993 wel een periode met meer uitgesproken piekwaarden (Figuur 4.20).

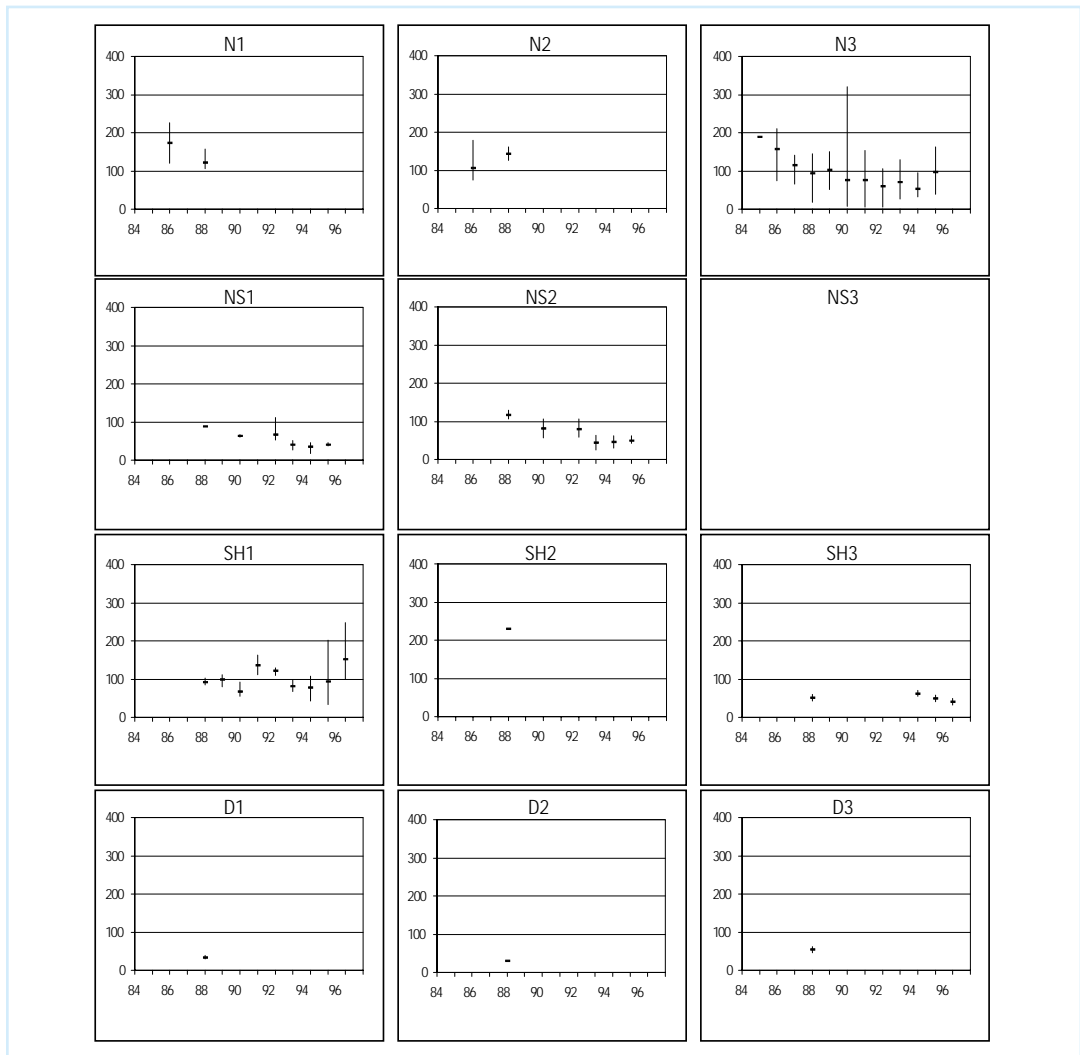
Ruimtelijke trends kunnen vooral voor de Elbe- en Eems estuaria worden aangewezen, in tegenstelling tot de rest van de Waddenzee. Bovendien vertonen eieren van de Visdief een sterkere accumulatie dan die van de Scholekster. Dit zou verklaard kunnen worden door de voedselkeuze van de beide vogelsoorten. Vissen, die het dieet van de Visdief vormen, staan op een hoger niveau in het voedselweb dan de wormen en schelpdieren die de Scholekster eet. In het Elbe estuarium was in 1997 de mediaanwaarde in eieren van de Visdief 325  $\mu\text{g}/\text{kg}$  natgewicht, terwijl de mediaanwaarde in scholekster-eieren 60  $\mu\text{g}/\text{kg}$  natgewicht bedroeg.

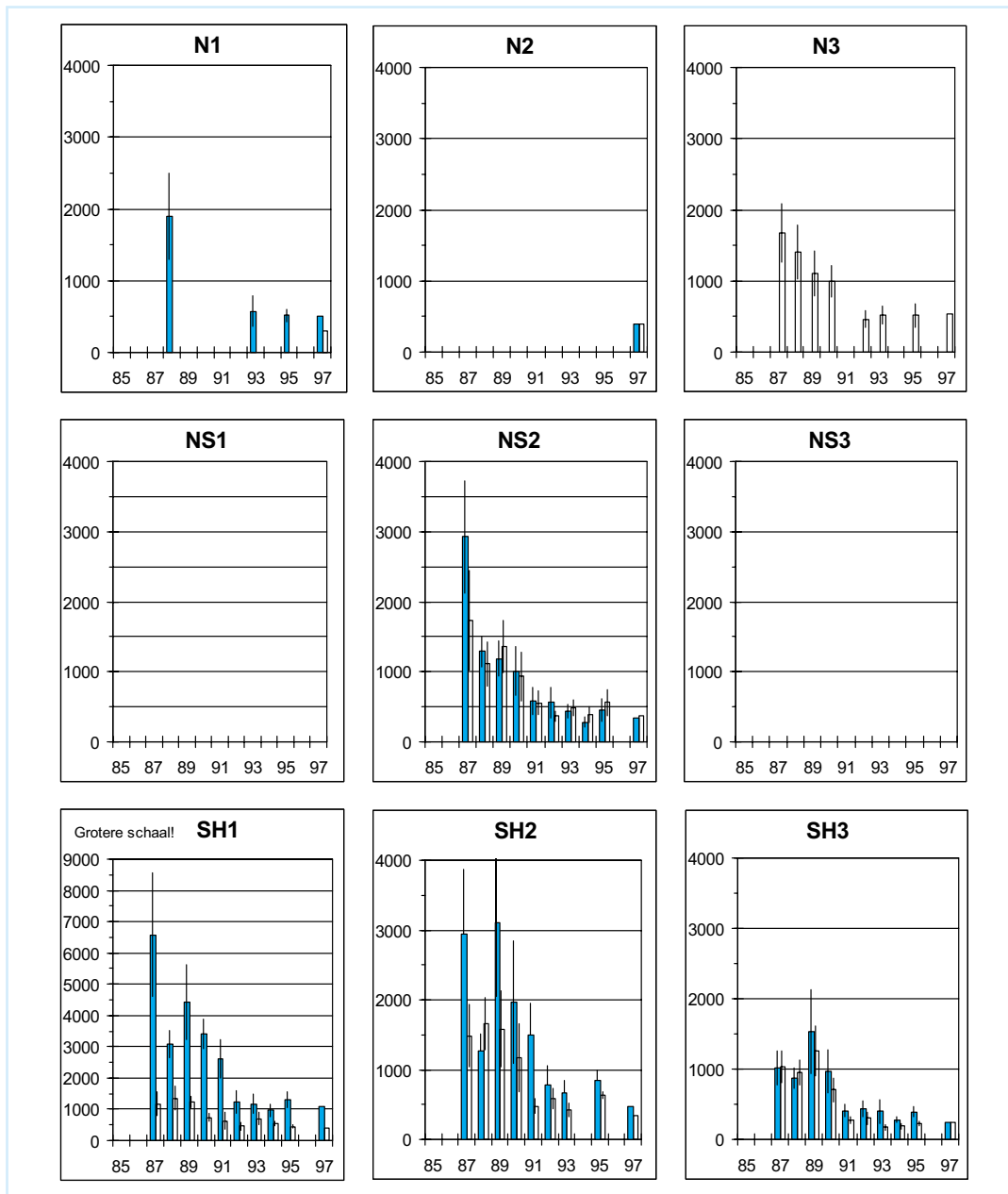
Sedimentmetingen bevestigen wel de in grote lijnen afgenomen HCB-waarden, hoewel de waarden in het Eems estuarium nog steeds pieken vertonen tot tienmaal de waarden in de Nederlandse en Nedersaksische Waddenzee (Figuur 4.20). Het HCB-gehalte in de Jadebusen en het Weser estuarium liggen op het veronderstelde achtergrondniveau (Tabel 4.4), terwijl waarden in de Nederlandse Waddenzee (N1, N2) en Eems estuarium (N3) twee- à twintigmaal zo hoog liggen (Tabel 4.7). Er waren geen HCB-metingen aan sediment uit het Elbe estuarium beschikbaar, maar het gehalte ligt waarschijnlijk vrij hoog, gezien de HCB-waarden in

Figuur 4.15.  $\Sigma^6$ PCB's-gehalte ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  DW 10% OM) in Waddenzee-sediment.  $\Sigma^6$ PCB's=som van 6 PCB's (CB28, CB101, CB118, CB138, CB153, CB180). Gemiddelde (-) en minimum/maximum (|) waarden zijn weergegeven. DW=drooggewicht; 10% OM=sediment dat 10% organische stof bevat, ongeveer 5% organische koolstof op basis van drooggewicht.



Figuur 4.16.  $\Sigma^6$ PCB's-gehalte ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  DW) in mosselvlies.  $\Sigma^6$ PCB's=som van 6 PCB's (CB28, CB101, CB118, CB138, CB153, CB180). Jaarlijks gemiddelde (-) en minimum/maximum (|) waarden voor alle schelpenlekklassen per gebied. DW=drooggewicht.





Figuur 4.17.  $\Sigma^6$ PCB's-gehalte ( $\mu\text{g/kg WW}$ ) in eieren van de Scholekster (open staven) en de Visdief (gearceerde staven).  $\Sigma^6$ PCB's=som van 6 PCB's (CB28, CB101, CB118, CB138, CB153, CB180). Gemiddelden (staven) en 95% betrouwbaarheidsintervallen (!) zijn weergegeven. WW=natgewicht van de eimassa. Bron: P. Becker (Vogelwarte Wilhelmshaven).

Mossels en vogeleieren. Voor HCB zijn geen ecotoxicologische analysecriteria bepaald.

### 4.3.9 Tributyltin (TBT)

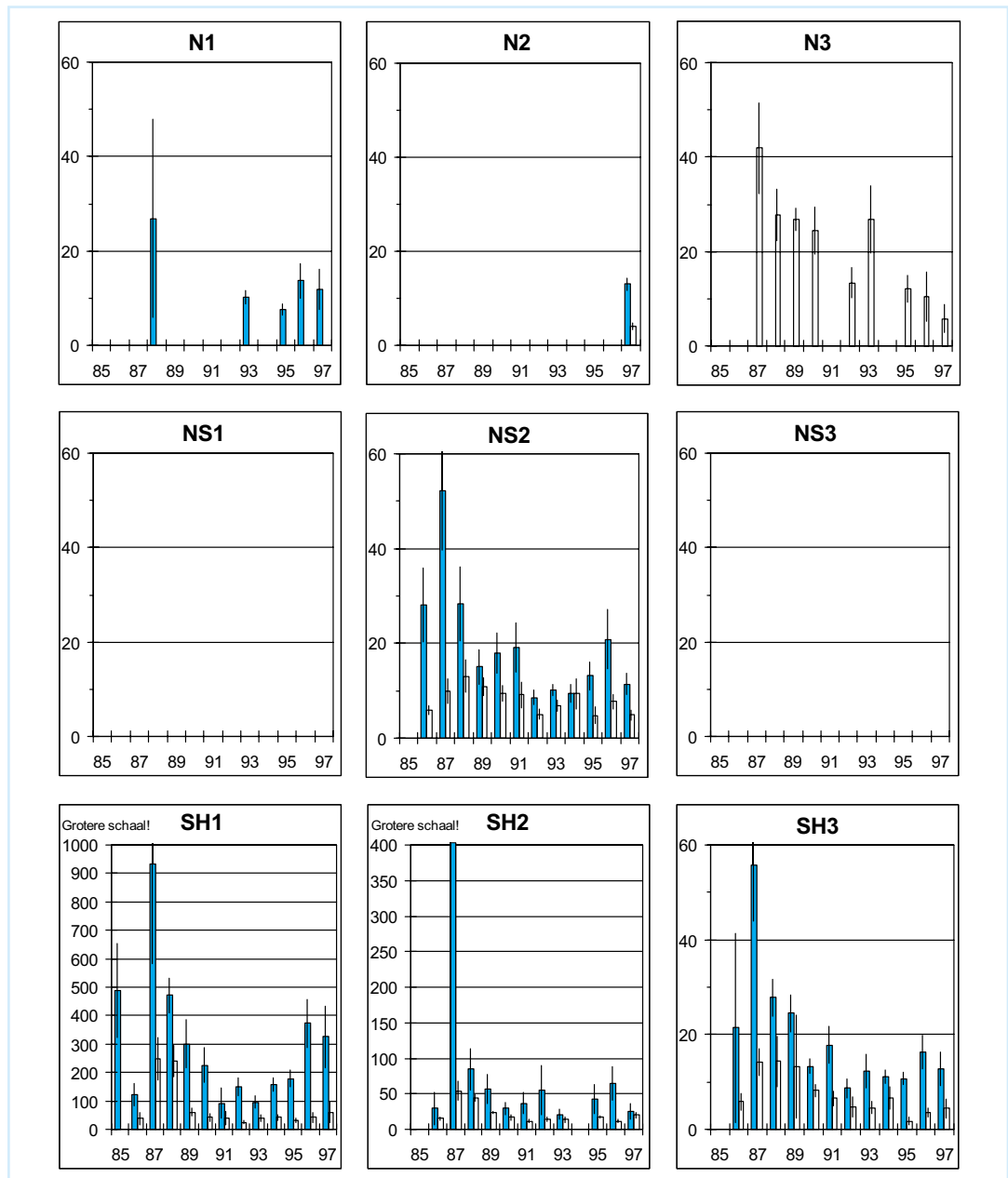
Tributyltinverbindingen (TBT), meestal in de vorm van TBTO (TBT-oxyde) en TBTCI (TBT-chloride), worden veel gebruikt als actieve stof in anti-fouling-middelen, als katalysator en stabilisator in de plasticindustrie, als biocide op dakmateriaal en als impregneermiddel van katoenen stoffen (Cameron *et al.*, 1998). De verontreiniging in zee is overwegend het gevolg van scheepvaart en werfactiviteiten.

TBT hoopt zich grotendeels op in sedimenten,

waar het wordt opgenomen door zeebodemorganismen. Het blijkt dat vooral weekdieren (zoals slakken, oesters en mossels) zeer gevoelig zijn voor TBT, dat hun reproductieve hormoonhuishouding aantast en leidt tot onvruchtbaarheid en uitsterven van de populatie (Cameron *et al.*, 1998; IVM, 1988). Tabel 4.8 toont TBT-waarden in sediment en water, gebaseerd op recente metingen door Cameron *et al.* (1998), *Greenpeace Nederland* (IVM, 1998), *Forschungsstelle Küste Norderney* en het *Niedersächsisches Hafenamts Norden*.

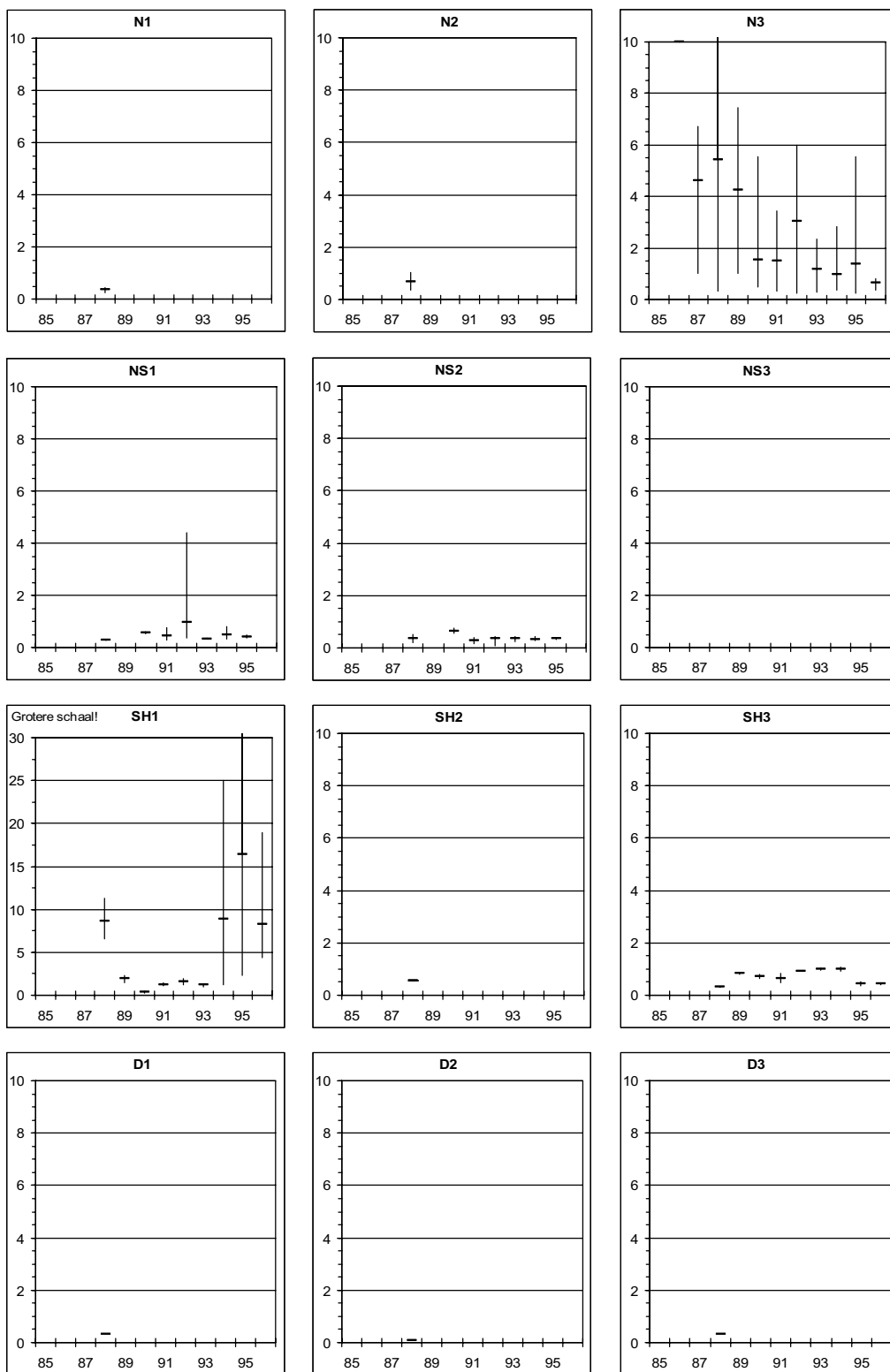
De molaire verhouding van TBT en TBT gemeten als tin (Sn) is gebruikt om uiteenlopende data te vergelijken (Tabel 4.8). De omgerekende TBT-waarden in 1994 gemeten aan totaal sediment in de

Figuur 4.18. Hexachloorbenzeen-gehalte (HCB,  $\mu\text{g}/\text{kg}$  WW) in eieren van de Scholekster (open staven) en de Vissdief (gearceerde staven). Gemiddelden (staven) en 95% betrouwbaarheidsintervallen (I) zijn weergegeven. WW=natgewicht van de eimassa. Bron: P. Becker (Vogelwarte Wilhelmshaven) en Becker *et al.* (1998).



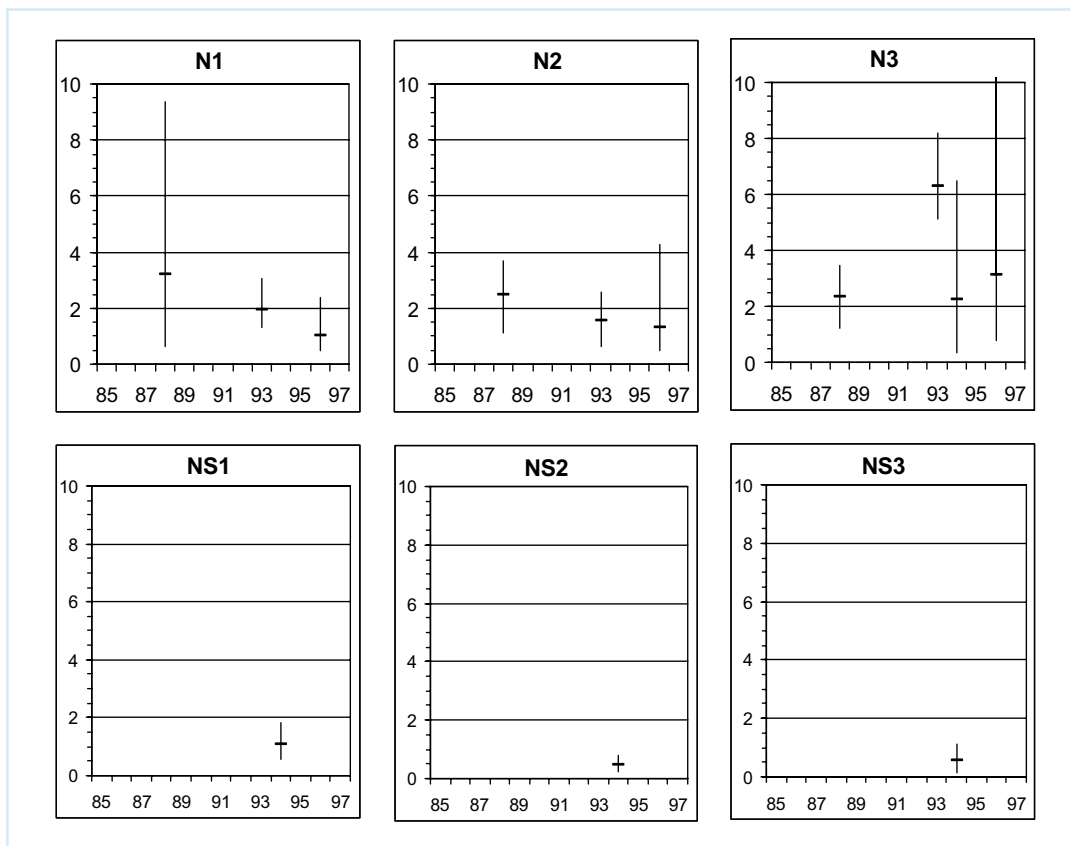
Duitse Waddenzee lagen een orde van grootte hoger dan in de  $<63 \mu\text{m}$  fractie van het sediment uit de westelijke Nederlandse Waddenzee. Dit is onverwacht, omdat metaalconcentraties in de fijne fractie gewoonlijk het hoogst zijn. Tenzij fijne deeltjes TBT-lak in de  $>63 \mu\text{m}$  fractie zowel de hogere waarden als de uiteenlopende waarden in het totaal sediment verklaren. Een dergelijke situatie werd door Smedes *et al.* (1996) aangetoond voor HCB-verontreiniging in het havenslib van Delfzijl (Eems estuarium). Korrelgroottecorrecties even terzijde gelaten, blijken de recent (1997) gemeten gehalten in sedimenten uit de Nedersaksische Waddenzee van dezelfde orde van grootte te zijn als die uit de westelijke Nederlandse Waddenzee.

TBT: conclusies  
Vergeleken met de voorlopige ecotoxicologische analysecriteria voor sediment, betekent TBT een geweldig probleem voor het Waddenzeemilieu, omdat zelfs in de open Waddenzee de TBT-waarden in het sediment de normen met meer dan het duizendvoudige overschrijden. De huidige data met betrekking tot TBT zouden aanleiding moeten geven tot een gezamenlijk onderzoek van alle Waddenzegebieden, waarbij overeenstemming en vergelijkbaarheid van de analyses opnieuw van het hoogste belang is. TBT is nu een parameter in het TMAP meetprogramma.



Figuur 4.19. Hexachlorbenzeen-gehalten (HCB, µg/kg DW) in mosselvlees. Jaarlijks gemiddelde (-) en minimum/maximum (|) waarden voor alle schelpengteklassen per gebied. DW=drooggewicht.

Figuur 4.20. Hexachloorbenzeen-gehalte (HCB,  $\mu\text{g/kg DW } 10\% \text{ OM}$ ) in Waddenzee-sediment. Gemiddelde (-) en minimum/maximum (I) waarden zijn weergegeven. DW=drooggewicht; 10% OM=sediment dat 10% organische stof bevat, ongeveer 5% organische koolstof op basis van drooggewicht.



#### 4.3.10 Pesticiden en overige xenobiotische stoffen

##### Inleiding

Pesticiden (middelen tegen ongedierte, onkruid en schimmels) worden in het gebied dat op de Waddenzee uitwatert op grote schaal als gewasbeschermingsmiddelen gebruikt. Er vindt in de mariene en estuariene gebieden geen regelmatige meting van deze stoffen plaats, met uitzondering van lindaan ( $\gamma$ -hexachloorcyclohexaan, HCH). Het toenemende gebruik van chemische gewasbeschermingsmiddelen heeft de vraag opgeworpen of deze stoffen een risico voor het mariene milieu inhouden (de Voogt & Lourens, 1996). Hoewel deze stoffen biologisch afgebroken zouden moeten zijn voordat ze de zee bereiken, zijn er toenemende aanwijzingen voor de aanwezigheid van deze stoffen en hun metabolieten in de Noordzee en de Waddenzee. Meting van bestrijdingsmiddelen in het water van de Waddenzee heeft tot dusver geen deel uitgemaakt van de geregelde meetprogramma's, vanwege de sterke schommelingen in de betrokken wateren, die vooral veroorzaakt worden door het sterk seizoens- en weersafhankelijke gebruik van deze chemicaliën, hun moeilijke aantoonbaarheid, de veelheid aan stoffen en de hoge kosten.

##### $\gamma$ -HCH

De toevoer van lindaan ( $\gamma$ -hexachloorcyclohexaan) is in het laatste decennium sterk afgenomen (Tabel 4.6; Figuur 4.7), wat wordt weerspiegeld door de lindaanwaarden in vogeleieren (Figuur 4.21). Slechts in het Eider estuarium (SH2) is  $\gamma$ -HCH toegevoerd in de eieren van de Vissdief, een viseter. Bovendien nam  $\beta$ -HCH in scholekstereieren in de Jadebusen (NS2) drastisch toe (Figuur 4.22). Aangezien de Scholekster bodemfauna eet, is de bron waarschijnlijk plaatselijk, zij het van onbekende aard. Het voorlopige ecotoxicologische analysecriterium voor lindaan in water is 5 à 50 ng/l (OSPAR, 1997), wat ruwweg overeenkomt met de huidige concentraties in de estuaria van de Waddenzee.

##### Onderzoek van de Nederlandse Waddenzee

In de periode 1990-1995 liet een uitgebreid onderzoek van het zoute en brakke water van de Nederlandse Waddenzee zien dat van 88 verschillende stoffen er 78 aantoonbaar aanwezig waren, waaronder 21 waarvan de concentratie de geldende Nederlandse maximaal toelaatbare risicowaarde overschreed (Breukel *et al.*, 1996). Tot de vier meest aangetroffen stoffen behoren organische fosfaten (in bestrijdingsmiddelen), triazinen, fenylureum (in onkruidverdelgers) en TBT's. Daarenboven worden triazinederivaten (IRGAROL) gebruikt om TBT als

Locatie (Gebied) /Type	Jaar (bron)	Sediment (µg TBT/kg DW)	Water (ng/l)	Mossel (mg/kg DW)
Mokbaai (N1) /R	1998(I)	73* (<63 µm)		
Den Helder (haven ingang, N1) /H	1998(I)	46* (<63 µm)		
Griend (N1) /R	1998(I)	29* (<63 µm)		
Dollard (N3)	1997(F)	7 - 25* (totaal sediment)		
Borkum (N3)	1997(F)	2 - 10* (totaal sediment)		
Leybucht (N3)	1997(F)	2 - 9* (totaal sediment)		
Norderney (NS1)	1997(F)	2 - 3* (totaal sediment)		
Spiekeroog (NS1)	1997(F)	2 - 6* (totaal sediment)		
Elisabeth-Groden (NS1)	1997(F)	1 - 4* (totaal sediment)		
Jadebusen (NS2)	1997(F)	7 - 36* (totaal sediment)		
Hoher Weg (NS1)	1997(F)	4 - 20* (totaal sediment)		
Tettens (NS3)	1997(F)	22 - 50* (totaal sediment)		
Cappel (NS3)	1997(F)	2 - 21* (totaal sediment)		
Baggerstortlokaties (NS1-NS3)	1997(H)	2 - 452 (totaal sediment)		
Emden/Knock (N3) /R	1994(C)	300 - 750 (totaal sediment)		
Westermarsch (N3) /R	1994(C)	50 - 120 (totaal sediment)		
Norddeich (NS1) /M,H	1994(C)	610 - 1100 (totaal sediment)		
Dorumer/Accumersiel (NS1) /M	1994(C)	500 - 4100 (totaal sediment)		
Neuharlingersiel, Mole (NS1) /M,H	1994(C)	610 - 5400 (totaal sediment)		
Meldorf (SH2) /M	1994(C)	910 - 20000 (totaal sediment)		
Büsum (SH2) /M	1994(C)	750 - 3200 (totaal sediment)		
Husum (SH3) /H	1994(C)	600 - 5100 (totaal sediment)		
Südwesthörn (SH3) /R	1994(C)	93 - 170 (totaal sediment)		
WWF voorstel max. niveau Ecotoxicologisch Analyse		0.005 - 0.05 (totaal sediment)		
Criterion (OSPAR)		0.005 - 0.05 (1% TOC)	0.1 - 1	0.001-0.01
Voorstel MTR (NW4, 1999)		0.7 µg/kg DW (SRS)	1	

Tabel 4.8. TBT-gehalten van sedimenten en water in (/type): jachthavens (M), havens (H) en referentiegebieden (R). Gewijzigd naar Cameron *et al.* (1998) (C); IVM (1998) (I); Forschungsstelle Küste 3/1999 (pp. 45-50) (F); Niedersächsisches Hafenamten Norden (H). De metingen en de ecotoxicologische analysecriteria kunnen niet direct met elkaar vergeleken worden. Normaliter bevatten havensedimenten 3-5% TOC. Metingen op basis van TBT-Sn zijn geconverteerd naar TBT door toepassing van de conversiefactor 290/118 (C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>Sn/Sn) op de originele gegevens. Geconverteerde gegevens zijn aangegeven met \*. OSPAR EAC-waarde uit OSPAR (1997). Nederlandse MTR-waarde uit Beesen *et al.* (1998). SRS: Standaard Referentiesediment, sediment met 10% organische stof (5% OC, organische koolstof) en 25% klei (korrelgrootte <2 µm).

anti-foulingmiddel te vervangen, waardoor zij een directe en toenemende verontreinigingsbron in de Waddenzee vormen (Bester *et al.*, 1995). Deze onkruidverdelgers remmen de fotosynthese en vormen een potentieel gevaar voor algen. Bester & Hühnerfuss (1998) vermelden triazinewaarden tussen 100 en 1000 ng/l, wat binnen de effectieve waarden ligt en mogelijk een oorzaak is van de achteruitgang van Groot zeegras (*Zostera marina*) (Walsh *et al.*, 1982). Bester & Faller (1993) vermelden triazine-waarden in Duitse Waddenzee-sedimenten van 1 à 8 µg/kg natgewicht.

Metingen aan de Elbe (Bester & Hühnerfuss, 1993) en de Humber (Zhou *et al.*, 1996) geven aan dat in de estuaria moderne bestrijdingsmiddelen over het algemeen slechts in beperkte mate verdund worden met zeewater. Derhalve kunnen metingen uit de minder zilte delen van de estuaria het best gebruikt worden voor een beoordeling. Tabel 4.9 geeft de gehalten aan bestrijdingsmiddelen, veelal de hoogste gemeten waarden, uit de Elbe, Weser en Eems. Alleen stoffen met waarden boven 100 ng/l zijn vermeld. Over het algemeen is er een grote verscheidenheid aan stoffen, te relateren aan de geografie, alsmede een variabiliteit van jaar tot

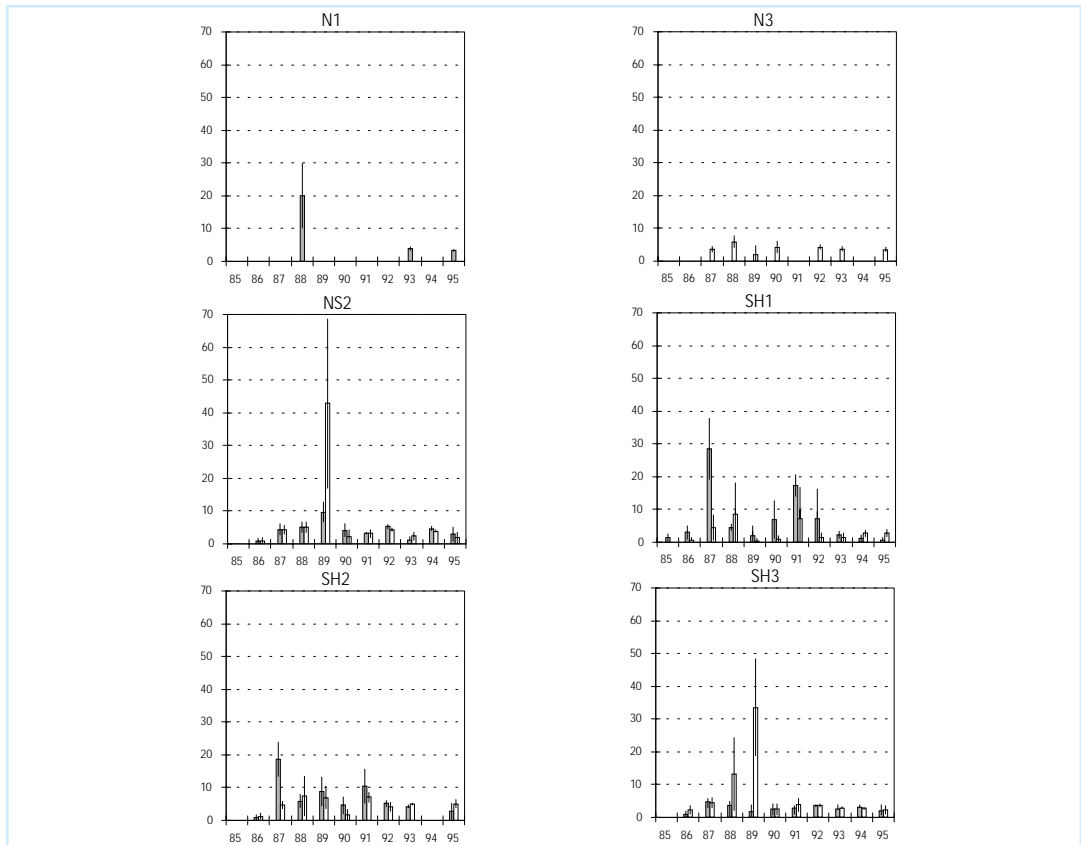
jaar, waarop de meetprogramma's ingesteld zullen moeten worden.

#### De Elbe en de Duitse Bocht

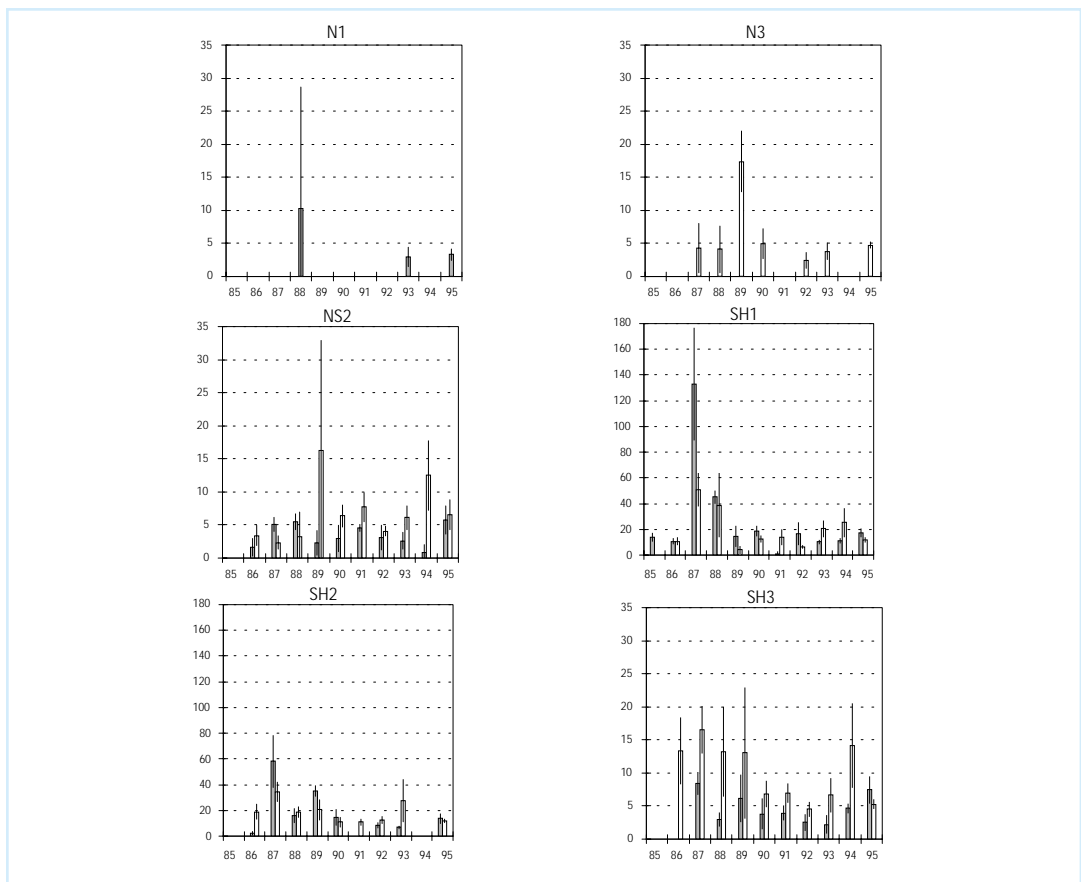
De Elbe bleek een van Europa's meest verontreinigde rivieren, met een extreme verscheidenheid van xenobiotische stoffen (Franke *et al.*, 1995). In 1996 werd in de Duitse Bocht en het Elbe estuarium een onderzoek opgezet om xenobiotische stoffen te identificeren. Onder de aangetoonde stoffen bevonden zich ondermeer triazinen (vergelijk Bester & Hühnerfuss, 1993), trimethylthiofosfaat (Gatermann *et al.*, 1996), benzothiazolen (Bester *et al.*, 1997), polycyclische muskusverbindingen (Bester *et al.*, 1998a), gechlloreerde anilinen (Bester *et al.*, 1998b), gechlloreerde aromatische stikstofverbindingen (Gatermann *et al.*, 1995; Bester *et al.*, 1998c), gechlloreerde ethers en formaldehyden (Franke *et al.*, 1998) evenals nonylfenol (Theobald *et al.*, 1995), dat ook in Mossels gevonden is (Thiele *et al.*, 1997). Tabel 4.10 toont het gehalte aan diverse xenobioten gemeten nabij het Eiderschiereiland. Dit meetstation maakt deel uit van het Duitse meetprogramma (BLMP).

De primaire bronnen van de diverse stoffen zijn

Figuur 4.21. Lindaan-gehalte ( $\gamma$ -HCH,  $\mu\text{g/kg WW}$ ) in eieren van de Scholekster (open staven) en de Visdief (gearceerde staven). Gemiddelden (staven) en 95% betrouwbaarheidsintervallen (I) zijn weergegeven. WW=natgewicht van de eimassa. Bron: P. Becker (Vogelwarte Wilhelmshaven).



Figuur 4.22.  $\beta$ -HCH-gehalte ( $\mu\text{g/kg WW}$ ) in eieren van de Scholekster (open staven) en de Visdief (gearceerde staven). Gemiddelden (staven) en 95% betrouwbaarheidsintervallen (I) zijn weergegeven. WW=natgewicht van de eimassa. Bron: P. Becker (Vogelwarte Wilhelmshaven).



van uiteenlopende aard: verontreiniging van de Elbe met bestrijdingsmiddelen komt waarschijnlijk voort uit het intensieve gebruik ervan maar ook uit slechte industriële praktijken; trimethylthiofosfaat is echter een restproduct van ondermeer malathion-productie. Benzothiazolen worden in de rubberchemie gebruikt, en bereiken het ecosysteem via slijtage van rubber banden evenals uit biociden die in de leer- en houtverwerking en dierenverzorging worden gebruikt. Gechloreerde aniline-verbindingen, aromatische stikstofverbindingen, gechloreerde ethers en formaldehyden komen hoogstwaarschijnlijk 'onbedoeld' vrij bij industriële processen. Anderzijds belanden polycyclische aromatische muskustoffen in het milieu via het riool na huishoudelijk waspoedergebruik. Nonylfenol komt in het milieu terecht vanuit ondermeer de industriële textielproductie, verf, en emulgatoren in bestrijdingsmiddelen, terwijl het gebruik ervan in huishoudelijke wasmiddelen hoogstwaarschijnlijk is afgenomen (Thiele *et al.*, 1997).

#### Analyse van Waddenzee-sedimenten

Moderne bestrijdingsmiddelen zoals triazinen en onkruidverdelgers op basis van fenylureum worden niet gemakkelijk door sediment opgenomen, aangezien ze tamelijk hydrofiel zijn. Om de situatie in de Waddenzee te kunnen beoordelen, zijn meer integrerende parameters nodig dan het gehalte in het zich snel verversende water; daarom zijn enkele waarden van bestrijdingsmiddelen in Oostfriese se-

dimenten gemeten (Tabel 4.11) (Bester, 1996; Bester & Hühnerfuss, 1996, 1997). Aangezien deze stoffen zich niet in sterke mate in het sediment ophopen, kunnen deze lage concentraties wel hoge concentraties in het water weerspiegelen.

#### Conclusies

Moderne bestrijdingsmiddelen zijn aanwezig in het water en het sediment van de Waddenzee. In elk geval gedurende sommige perioden zijn er atrazineconcentraties gemeten die hoog genoeg zijn om het fytoplankton aan te tasten, en daarvan zijn er nog meer te verwachten (Bester *et al.*, 1995). De diverse xenobioten die in de Waddenzee belanden, weerspiegelen het hele scala van menselijke activiteiten. De verscheidenheid van stoffen is dan ook groter dan in eerdere studies was waargenomen.

#### 4.3.11 Effecten van xenobiotische stoffen

Er is in toenemende mate sprake van een grootschalige, wereldwijde verspreiding van niet-dodelijke concentraties van xenobiotische stoffen en hun metabolieten. De grote hoeveelheid actieve stoffen draagt bij tot het gezamenlijke effect, ook al zijn de gehalten van afzonderlijke stoffen gering (opteleffect). Daarnaast worden bioaccumulerende en vluchtige verbindingen naar de poolgebieden getransporteerd, waar zij zich via de voedselketen

Pesticide	Elbe [ng/L]	Weser, Farge (Steffen, 1996) [ng/L]	Ems, Herbrunn (Steffen, 1996) [ng/L]
Aldicarbulfone	n.a.	500	800
Ametryn	800, ARGE 1990	?	?
Amitrol	n.a.	700	<100
Atrazine	150, UBA 1996	200	<100
Atrazine-Desisopropyl	n.d. ARGE 1993	100	200
Carbofuran	n.a.	100	<100
Chlortoluron	n.a.	100 (HemelIn)	300
2,4-D	2000, ARGE 1990	?	?
2,6-Dichlorobenzamid	n.a.	<100	200
Dimethoate	4.500, UBA 1996	300 (HemelIn)	<100
Etrimphos	<100 Knauth et al. 1993	100	<100
Furathiocarb	n.a.	200	200
Linuron	130, Knauth et al. 1993	?	?
Metalaxyl	230, Knauth et al. 1993	?	?
Metamitron	n.a.	300	100
Methabenzthiazuron	n.a.	<100	200
Parathion-Methyl	560, UBA 1996	?	?
Pentachlorophenol	370, Knauth et al. 1993	?	?
Simazine	2.400, UBA 1996	?	?
Terbutylazine	<100, UBA 1996	100	200
Terbutylazine-Desethyl	n.a.	100	<100
Trifluralin	n.a.	100 (HemelIn)	<100

Tabel 4.9. Gehalte aan pesticiden in de Elbe, Weser en Eems. Over het algemeen zijn de hoogste gemeten waarden vermeld van alle bestrijdingsmiddelen die de 100 ng/l overschrijden. De metingen beslaan de periode 1990-1996. n.a.: Niet geanalyseerd. ?: Onbekend of meting verricht is. HemelIn: Een ander meetstation aan de Weser.

Xanthen -9-on	2,5-DCA <sup>1</sup>	$\alpha$ -HCH <sup>2</sup>	4-CNB <sup>3</sup>	MTB <sup>4</sup>	Polycyclic musk fragrances <sup>5</sup>	Atrazine <sup>6</sup>	Terbutylazine <sup>6</sup>	Chlorinatedethers <sup>7</sup>	Thiophosphates <sup>8</sup>
0.21- 0.37	0.4	0.5	0.3	0.4 -1.4	0.2 - 0.6	42	360	0.5 - 25	1 - 8

Tabel 4.10. Vergelijking van gehalten (in ng/l) aan verontreinigende stoffen in de Duitse Bocht nabij het Eiderschiereiland (meetstation 30 van de betreffende studie). Niet alle metingen dateren uit hetzelfde jaar. DCA: Dichlooraniline. MTB: Methylthiobenzothiazol. 4-CNB: 4-Chloornitrobenzeen. 1) Bester *et al.* (1998b); 2) Theobald *et al.* (1996); 3) Bester *et al.* (1998c); 4) Bester *et al.* (1997); 5) Bester *et al.* (1998a); 6) Bester & Hühnerfuss (1993); 7) Franke *et al.* (1998); 8) Gatermann *et al.* (1996).

in zoogdieren ophopen tot zeer hoge gehalten, bijvoorbeeld DDE, Toxafeen, PCB's en polybroombifenylen (PBB's), de veelgebruikte groep vuurvertragende stoffen (De Boer *et al.*, 1999; Ballschmiter, 1999).

De waargenomen niet-dodelijke effecten hangen samen met de specifieke werking. Zij omvatten endocriene verstoring, dioxine-achtige vergiftiging, remming van acetyl-cholinesterase, genotoxiciteit en een algemene celtoxiciteit (versuffing, bewusteloosheid). Voor het bepalen van onbekende giftigheidsniveaus strekt de ontwikkeling van bioassays zich nu ook in hoog tempo uit tot het mariene milieu: in Nederland bijvoorbeeld zal het storten van havenslib vanaf omstreeks 2002 worden gescreend met behulp van bioassays (MinVenW, 1998; zie ook 2.11).

#### 4.4 Baggerspecie

Aan de Waddenzee en zijn estuaria ligt een aantal drukke havens. Om de vaargeulen en havens beschikbaar te houden is regelmatig baggeren noodzakelijk. De meeste baggerspecie mag in de Waddenzee worden teruggestort na te zijn beoordeeld volgens de kwaliteitsnormen voor baggerspecie.

Figuur 4.23 laat de totale hoeveelheid metalen zien die in baggerspecie uit vaargeulen en havens teruggevoerd wordt naar de Waddenzee. De figuur toont een grote variatie in de hoeveelheden (let op de verschillende meetschalen), welke grotendeels het gevolg is van verschillen in de hoeveelheid baggerspecie (zie ook paragraaf 2.11). Een directe vergelijking met andere toevoer is niet zinvol, omdat slechts het overschot (verschil tussen het gehalte in de baggerspecie en dat in de Waddenzee) in aanmerking genomen zou moeten worden. Voor het beoordelen van dit overschot ontbreken echter essentiële gegevens.

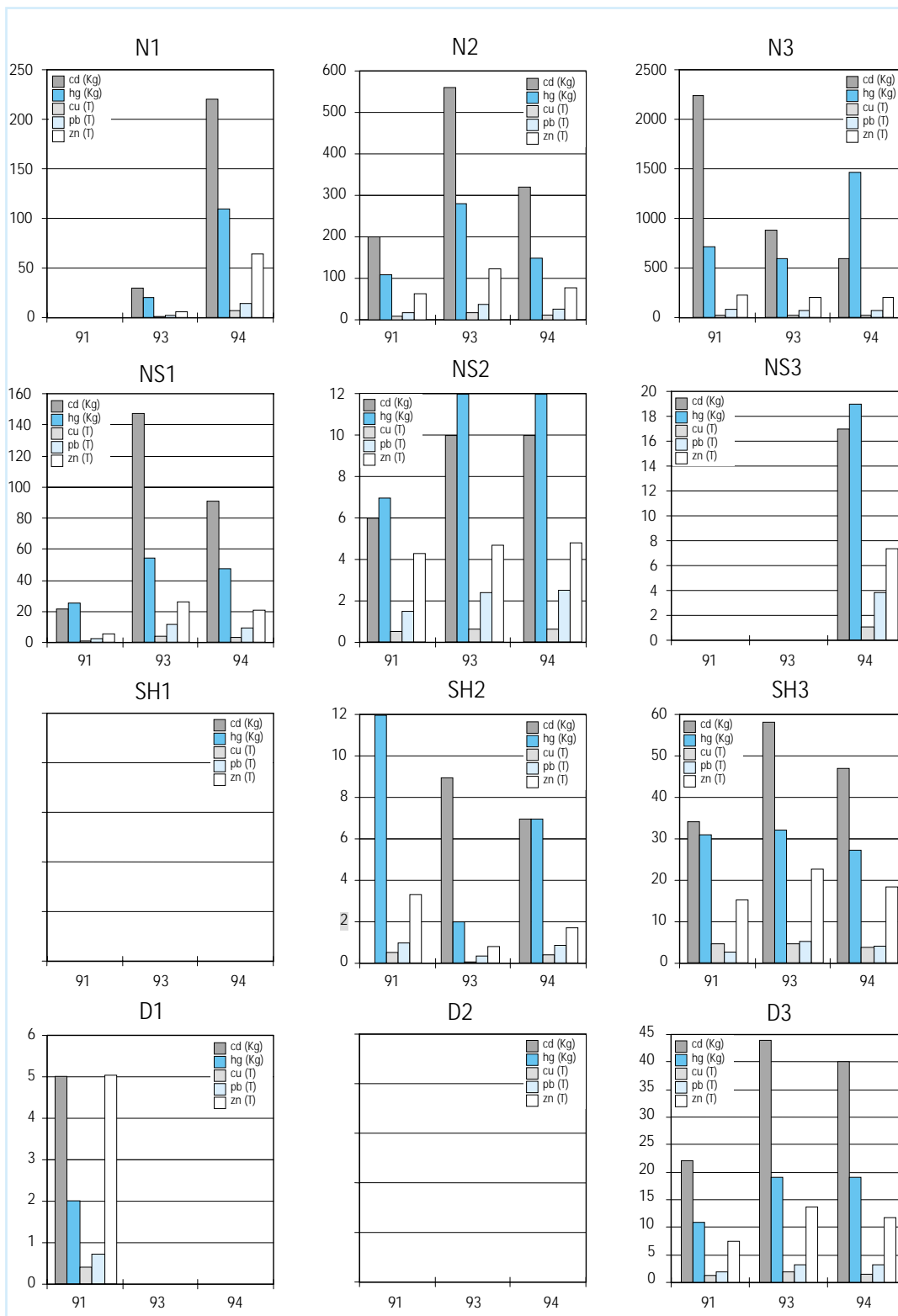
#### 4.5 Scheepvaart en olieproblematiek

Scheepsverkeer vormt een potentiële bron van verontreiniging met olie, vuilnis en gevaarlijke stoffen. In de afgelopen jaren hebben zich verscheidene incidenten voorgedaan met aangespoelde chemicaliën en uit schepen afkomstige olie. Er worden veel olie-vlekken gemeld in en langs het verkeersscheidingsstelsel benoorden de Nederlandse en Duitse Waddeneilanden (Figuren 4.24 en 4.25) (ZMK, 1996). Het hoogste aantal vlekken dat sinds 1985 voor de Duitse Noordzee is gemeld, was 275 in 1987. Na een terugval in het aantal gemelde olie-vlekken in de jaren 1988/89 tot 1990/91, de periode waarin olieresten in alle Duitse havens gratis konden worden ingeleverd, vertoont de melding van olie-vlekken sinds 1992 weer een stijging. De aantallen *waargenomen olie-vlekken per vlieguur* volgens de Duitse luchtsurveillance vertonen in de desbetreffende jaren echter niet zulke verschillen.

Het is niet duidelijk hoeveel vrijgekomen olie uit de buitengaats beringen ook het Waddenzeegebied bereikt. Vogels zijn echter de meest betrouwbare indicatoren van olie-verontreiniging. Het aantal besmeurde vogels dat aanspoelt langs de Waddenkust blijft hoog en ook kan op de stranden van het Waddenzeegebied geregeld olie worden aangetroffen. Inventarisaties van aangespoelde vogels (*Beached Bird Surveys*, BBS), uitgevoerd volgens gestandaardiseerde methoden in langlopende projecten, verschaffen informatie over veranderingen in de tijd en plaatselijke verschillen in de olie-verontreiniging van het mariene milieu. De zogeheten olie-index, dat wil zeggen het aantal aangespoelde olie-vogels in verhouding tot het totale aantal aangespoelde dode vogels in een bepaald gebied, biedt een goede maatstaf voor de mate van olie-verontreiniging in de aangrenzende wateren. De chemische analyse van tijdens de

Tabel 4.11. Gehalten aan pesticiden in Oostfriese Waddenzee-sedimenten in 1993.

Pesticide	minimum concentratie [ng/kg natgewicht]	maximum concentratie [ng/kg natgewicht]
Atrazine	<5	50
Atrazine-Desethyl	< 5	1600
Linuron	<10	3300
Propazine	130	700
Simazine	11	400
Terbutylazine	<5	1800
Terbutylazine-Desethyl	<5	320

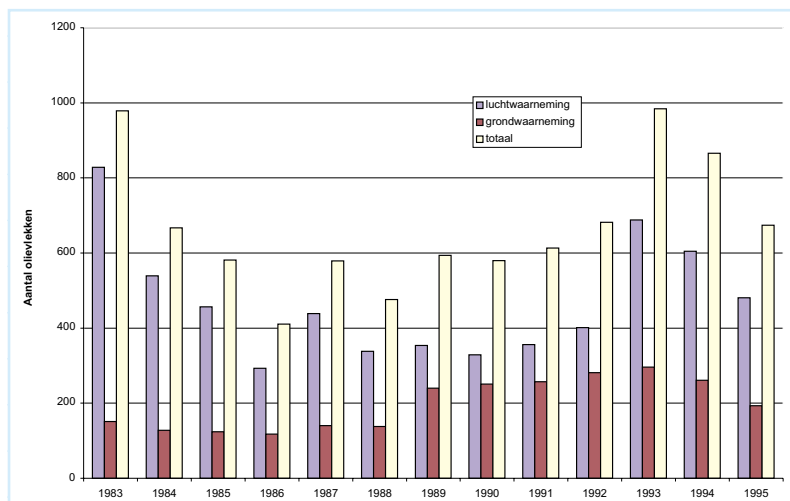


Figuur 4.23. Terugvoer van metalen naar de Waddenzee via het verspreiden van baggerspecie. Bron: OSPAR.

BBS van de olieslactoffers afgenomen oliemonsters maakt het mogelijk de verontreinigingsbron te identificeren. Analyse van oliemonsters van de Deense, Duitse en Nederlandse Noordzeekust in de periode 1990-1992 geeft aan dat in dit gebied stook- en motorolieresten de voornaamste bron van oliever-

ontreiniging vormen. In het Skagerrakgebied is ook sprake van ruwe olie uit het clandestiene schoonmaken van tanks.

De olie-indices in het Deense deel van de Waddenzee, evenals die in de Oostzee - in MARPOL Bijlage I aangeduid als een Speciaal Gebied - zijn aan het



Figuur 4.24. Gerapporteerde olievlkken in het Nederlands Continentaal Plat gedurende de periode 1983-1995. Bron: Directoraat-Generaal Rijkswaterstaat, Directie Noordzee.

afnemen. De aanhoudend hoge olie-indices die langs de noordwestkust van Jutland worden geregistreerd vormen echter een sterke aanwijzing dat zich hier sinds 1985 geen verandering in het gedrag van de wetsovertreders heeft voorgedaan (Dahlman *et al.*, 1994; Danielsen *et al.*, 1990; Skov *et al.*, 1996).

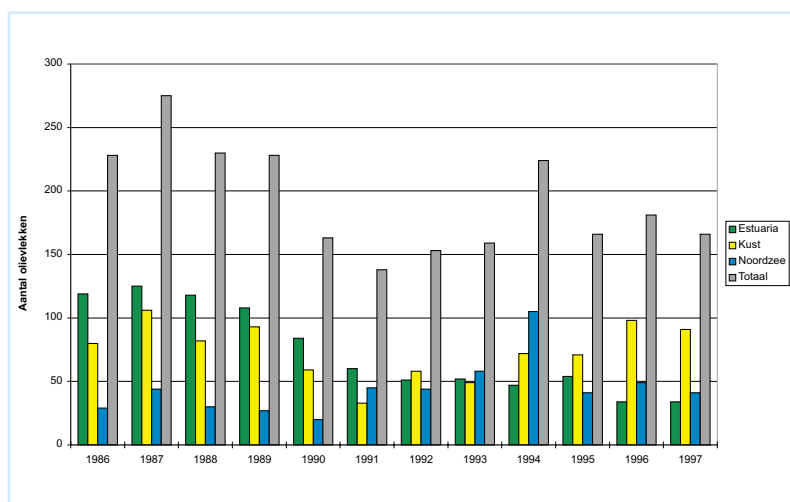
Na dalende olie-indices aan de Duitse Noordzeekust in de jaren 1988-1991 - de periode waarin olieresten in alle Duitse havens gratis werden ingenomen - hebben de indices sinds 1991/92 weer een stijging te zien gegeven. De geleidelijke invoering

van heffingen voor het afgeven van olieresten sedert 1991 kan hebben geleid tot een toename in het illegale lozen van zulke resten en de stijging van de door middel van de BBS bepaalde olie-indices (Averbeck & Voigt, 1992; Dahlman *et al.*, 1994; Fleet *et al.*, 1995; Reineking, 1997).

In Nederland heeft de BBS in de afgelopen 30 jaar een gestage daling van de olie-index laten zien, in alle kustgebieden - met name in de Waddenzee - in alle seizoenen en voor vrijwel alle vogelsoorten. Het Nederlandse onderzoek heeft geen aanwijzingen opgeleverd voor een plotselinge verbetering sinds MARPOL Bijlage I in 1983 van kracht werd, hoewel de geleidelijke invoering van MARPOL wel kan hebben bijgedragen tot de dalende trend (Camphuysen, 1989, 1995, 1997; Camphuysen & Van Franeker, 1991, 1992).

## 4.6 Dankbetuiging

Wij zijn onze binnen- en buitenlandse collega's zeer erkentelijk voor hun waardevolle commentaren, met name die ons bereikten via of van Anita Kunitzer (UBA), Karsten Dahl (DMU, EPA, RIBE), Uwe Brockmann (Uni Hamburg), Remi Laane, Karel Essink, beiden RIKZ, en onze collega's van de QSR-groep.



Figuur 4.25. Gerapporteerde olievlkken in de Duitse Noordzee gedurende de periode 1986-1997. Bron: Wasser und Schifffahrtsamt Cuxhaven.