

TNO-rapport
TNO-MEP – R 95/230

TNO Milieu, Energie
en Procesinnovatie

Laan van Westenenk 501
Postbus 342
7300 AH Apeldoorn

Telefoon 055 - 549 34 93
Fax 055 - 541 98 37

Toxische effecten van olie in het aquatische milieu

Datum
27 augustus 1996

Auteur(s)
M.C.Th. Scholten
N.H.B.M. Kaag
H.P. van Dokkum
R.G. Jak
H.P.M. Schobben
W. Slob (EnSaCo)

Projectnummer
53301

Trefwoorden

Alle rechten voorbehouden.
Niets uit deze uitgave mag worden
vermenigvuldigd en/of openbaar
gemaakt door middel van druk, foto-
kopie, microfilm of op welke andere
wijze dan ook zonder voorafgaande
toestemming van TNO.

Indien dit rapport in opdracht werd
uitgebracht, wordt voor de rechten en
verplichtingen van opdrachtgever en
opdrachtnemer verwezen naar de
Algemene Voorwaarden voor onder-
zoeksopdrachten aan TNO, dan wel
de betreffende terzake tussen de
partijen gesloten overeenkomst.
Het ter inzage geven van het
TNO-rapport aan direct belang-
hebbenden is toegestaan.

© 1996 TNO

Bestemd voor
RWS-RIKZ (H.G. Evers)

Het kwaliteitssysteem van TNO Milieu, Energie en
Procesinnovatie voldoet aan ISO 9001.

TNO Milieu, Energie en Procesinnovatie is een nationaal en
internationaal erkend kennis- en contractresearch instituut
voor bedrijfsleven en overheid op het gebied van duurzame
ontwikkeling en milieu- en energiegerichte procesinnovatie.

Nederlandse Organisatie voor toegepast-
natuurwetenschappelijk onderzoek TNO

Op opdrachten aan TNO zijn van toepassing de Algemene
Voorwaarden voor onderzoeksopdrachten aan TNO, zoals
gedeponeerd bij de Arrondissementsrechtbank en de
Kamer van Koophandel te 's-Gravenhage.

INHOUD

blz.

SAMENVATTING, CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN	2
1. WERKINGSMECHANISME	4
<i>1.1. Introductie</i>	<i>4</i>
<i>1.2. Olie op water</i>	<i>4</i>
<i>1.3. Gestrande olie</i>	<i>7</i>
<i>1.4. Olie in de waterfase</i>	<i>12</i>
<i>1.5. Olie in waterbodems</i>	<i>21</i>
<i>1.6. Bioaccumulatie en doorvergiftiging</i>	<i>22</i>
2. ECOLOGISCHE RISICO'S	25
<i>2.1 Effecten van incidentele vervuiling</i>	<i>25</i>
<i>2.2 Effecten van chronische vervuiling</i>	<i>29</i>
3. KRITISCHE MILIEUBELASTING	32
<i>3.1. Oplosbare koolwaterstoffen</i>	<i>32</i>
<i>3.2. Oliesubstanties</i>	<i>33</i>
<i>3.3. Aanbeveling</i>	<i>33</i>
4. LITERATUUR	34
AUTORISATIE	51

SAMENVATTING, CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

Het milieurisico van olie hangt nauw samen met de fysische eigenschappen van het koolwaterstoffen mengsel. Voor een goed begrip is het nodig een onderscheid te maken tussen de beter oplosbare fractie met toxische eigenschappen, en de minder goed oplosbare fractie die een belastende substantie (oliefilm of dispersie) vormt voor de organismen die ermee in aanraking komen.

De toxiciteit van olie berust op de opname van opgeloste koolwaterstoffen door aquatische organismen. Potentieel toxische oliecomponenten zijn die waarvan binnen de grenzen van de oplosbaarheid toxische effecten worden aangenomen. Het betreft vooral mono- en di-aromaten, alsmede (cyclo)alkanen en alkenen met een maximale lengte van 11 C-atomen. De genoemde stoffen zijn evenwel min of meer vluchtig en relatief makkelijk afbreekbaar, zodat er in principe voornamelijk sprake is van acute toxische effecten. De meer lipofiele en stabiele polycyclische aromaten kunnen een ecotoxicologisch risico vormen indien zij in hogere concentraties in de waterbodem of de voedselketen accumuleren.

Alkanen en alkenen met een lengte van meer dan 12-C atomen kunnen, op basis van hun hydrofobe eigenschappen, een drijffilm op het water vormen. Ook kunnen zij als oliedruppeltjes in het water gedispergeerd raken. Het ecologische risico wordt in deze gevallen bepaald door besmetting van organismen met de olieachtige substantie, zoals bijvoorbeeld vogels die slachtoffer worden van drijvende olie. Hoewel deze groep van stoffen in principe een grotere affiniteit heeft voor organisch materiaal is bioaccumulatie *sensu stricto* beperkt. Slechts een klein gedeelte lost op en is biologisch beschikbaar. Bovendien is er sprake van een sterke binding aan gesuspendeerd materiaal, dat door sedimentatie een belangrijke bron voor de oliebelasting van waterbodems is.

Voor zowel waterorganismen als waterbodemorganismen lijkt het risico van het contact met een oliesubstantie (gevormd door de fractie van C12-C24 alkanen en alkenen) groter dan het risico van de toxiciteit van afzonderlijke koolwaterstoffen.

De kritische effect concentraties van verse olie bedragen 10µg per liter gedispergeerd in water en 12mg per kg droge sediment. Deze concentraties zijn lager dan de kritische effect concentraties voor de meest toxische koolwaterstoffen, maar ook lager dan de in de "Evaluatie Nota Water" gehanteerde water (bodem) kwaliteitsnormen voor olie. De kritische depositie van verse olie op wadplaten en oevers is 10ml per m².

Bij de verwerking van olie neemt de viscositeit toe, hetgeen de vorming van drijffilms en dispersies vermindert. Het residu vormt teerballen, die milieubelastend maar weinig schadelijk zijn. De ecologische risico's van verwerde olie zijn dan ook veel lager dan die van verse olie.

Voor de oliebelasting van oppervlaktewateren door natuurlijke dispersie van relatief kleine olievlekken vormt een actueel ecologisch risico voor de betreffende watersystemen. Adequate monitoring van de concentratie van gedispergeerde en gesedimenteerde olie in relatie tot diffuse bronnen, zoals scheepvaart, is dan ook zinvol.

De risico's van niet minerale olie zijn niet veel minder dan die van minerale olie, aangezien contact met olie een groter probleem is dan de toxiciteit van olie componenten.

Het is aan te bevelen om in de waterkwaliteitsbeoordeling een onderscheid te maken tussen ecotoxicologische criteria voor afzonderlijke koolwaterstoffen (m.n. aromaten) en criteria voor fysische effecten van oliesubstanties (m.n. fractie C12-C24 alkanen/alkenen). De water (bodem) kwaliteitswaarden voor olie zouden in dit licht opnieuw moeten worden gezien, rekening houdend met de vorm waarin olie op of in het water en de waterbodem voorkomt en met de veroudering van olie in waterbodems.

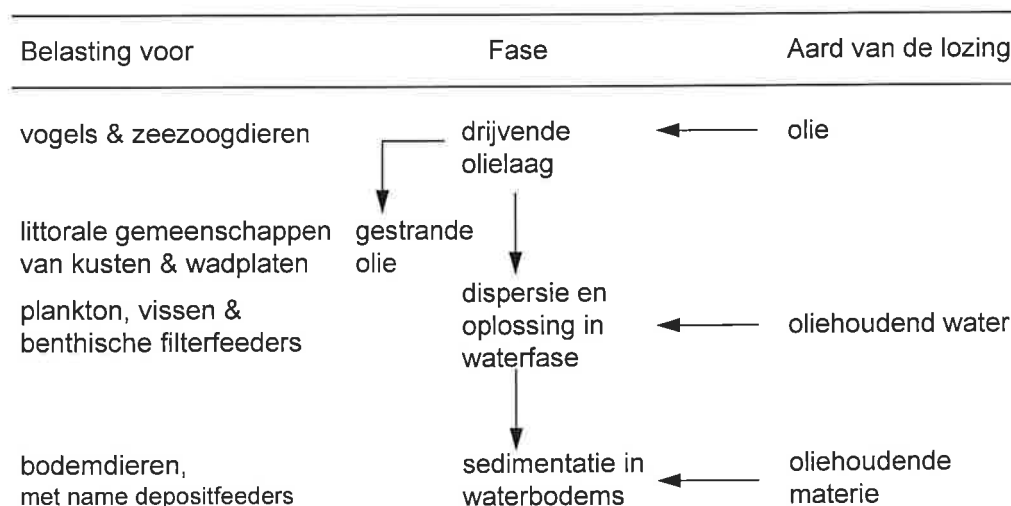
Oliebestrijding dient zich te richten op het vermijden van contact met verse olie door verspreiding te reduceren en olie zo snel mogelijk te verwijderen. Het dispergeren of verbranden van olie is op zichzelf geen oplossing. Het ecologisch voordeel van "bioremediation" van met olie verontreinigde sedimenten verdient nader onderzoek.

1. WERKINGSMECHANISME

1.1. Introductie

De ecologische risico's van olie hangen in sterke mate samen met het gedrag van de olie in het milieu. Het overgrote deel van vermorste of geloosde olie zal in eerste instantie een drijfslaag op het water vormen. Een deel hiervan zal verdampen (globaal 40-60% binnen 24 uur), een ander deel van de drijfslaag zal in het water dispergeren of oplossen. Lozingen van oliehoudend water (bijvoorbeeld effluenten van olie- en gas productieplatforms en raffinaderijen) dragen eveneens bij aan een belasting van olie in de waterfase. Een deel van de olie in de waterfase zal door biodegradatie worden afgebroken (globaal $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ per dag), maar een substantieel deel van de olie in de waterfase kan ook adsorberen aan gesuspendeerd materiaal om vervolgens te zinken naar de waterbodem. De afbraak van olie in anaerobe waterbodems is zeer gering. Lozing van oliehoudende materialen (zoals in het verleden boorgruis uit olie- en gas boorputten) draagt ook bij aan de verontreiniging van waterbodems met olie.

Voor een goed begrip van de wijze waarop olie een milieurisico in watersystemen vormt, is het zinvol een onderscheid te maken in de vier belangrijke fasen: olie als drijfslaag op water, gestrande olie, olie in water en olie in de waterbodem.



1.2. Olie op water

Onder invloed van zwaartekracht en oppervlaktespanning spreidt olie zich uit over het wateroppervlak, terwijl wind en stroming de vlek doen verplaatsen. Naarmate de viscositeit van de olie lager is, zal de spreiding groter zijn. Door verdamping en oplossing van een deel van de olie neemt de viscositeit en de oppervlaktespanning evenwel toe, zodat een drijvende olievlek aan een maximale oppervlakte $A_{\max}$ (m^2)

is gebonden, welke volgens Fay (1971) evenredig is met het volume vrijgekomen olie V (m^3) volgens:

$$A_{\max} = 10^5 \cdot V^{0.75}$$

Dit impliceert dat een vlek van 100 liter theoretisch een dikte van minimaal $5\mu m$ bereikt, terwijl een vlek van 1000 liter ($1 m^3$) of 10.000 liter ($10 m^3$) een dikte van minimaal $75 \mu m$ respectievelijk $180 \mu m$ zal hebben. Een stabiele olievlek zal in oppervlaktewateren echter zelden minder dan $300 \mu m$ dik zijn (waarnemingen OPEX). Onder invloed van golfenergie wordt de olievlek vermengd met water, waarbij een drijvende emulsie ("chocolate mousse"=water-in-olie dispersie; vooral zware oliesoorten) dan wel een dispersie van oliedruppeltjes in het water kan ontstaan. Een vlek tot $1 m^3$ is normaal gesproken binnen 10 uur volledig gedispergeerd.

Vogels

Een op het water drijvende oliefilm vormt primair een potentieel risico voor zwemmende vogels, zoals eenden, meeuwen, zeekoeten en duikers (Camphuysen, 1989). Olie in het verenkleed zorgt ervoor dat de natuurlijke talg laag en de verenstructuur worden aangetast, waardoor het verenkleed niet langer waterafstotend is. Hierdoor vermindert de warmte-isolatie, alsmede het vlieg- en drijfvermogen van de besmette vogels. Veel met olie besmette vogels sterven dan ook aan onderkoeling, ondervoeding en/of longontsteking. Reeds bij een oliebelasting van $25 ml$ per m^2 is bij eidereenden warmteverlies aangetoond, terwijl een belasting van $100 ml$ per m^2 dodelijk bleek (Ekker & Jenssen, 1989). Dit komt overeen met een oliefilm met een dikte van 25 respectievelijk $100 \mu m$, zodat elke drijvende oliefilm een potentieel letaal risico voor vogels vormt.

Olie die via het spijsverteringskanaal in het lichaam komt, vermindert de weerstand tegen infecties (Folkestad, 1982) en tast de functie van nier-, lever- en voortplantingsorganen aan. Bij alkachtigen zijn ontstekingsreacties gevonden in darmen (Tseng, 1993) en in lever en nieren (Khan & Ryan, 1991). Dergelijke effecten komen echter ook voor bij vogels zonder dat een relatie met olieverontreiniging gelegd kan worden (Fry & Lowenstine, 1985). Uit experimenteel onderzoek naar met name de wilde eend blijkt dat de vruchtbaarheid van zowel mannetjes als vrouwtjes afneemt bij orale inname van $1 ml$ olie per $100 gr$ voedsel (Holmes & Cavanaugh, 1990), terwijl ook de schaaldikte van de eieren afneemt (Vangilder & Peterle, 1980; Harvey *et al.*, 1981; Holmes *et al.*, 1978). Over het algemeen zal een uitwendige besmeuring met olie eerder tot effecten leiden dan inname van olie. Beide blootstellingen zullen echter vaak tegelijkertijd voorkomen en er mag vanuit gegaan worden dat de effecten synergetisch zijn.

Lichte verontreiniging met olie kan echter ook indirecte effecten veroorzaken bij niveaus van verontreiniging waarbij (nog) geen merkbare directe effecten

optreden. Op de eerste plaats kunnen eieren besmeurd raken met olie, als die in de veren van broedende vogels terecht is gekomen. Bij verschillende vogelsoorten is reeds verhoogde embryonale sterfte vastgesteld bij besmeuring van minder dan 10% van het ei-oppervlak met olie (Hoffman, 1978). Het gaat hierbij om een toxicologisch effect, aangezien besmeuring met olie en aromaten wel een verhoging van de embryonale sterfte tot gevolg heeft, maar besmeuring met alifaten (Hoffman 1979a&b) of propyleen glycol (Szaro & Albers, 1977) niet. Vogels die besmeurd raken met olie besteden echter ook veel meer tijd aan het schoonmaken van hun verenkleed. Niet alleen krijgen ze hierdoor olie binnen, ze houden ook minder tijd over om te foerageren en om hun jongen te verzorgen. Een dergelijke verwaarlozing van de jongen, met desastreuze gevolgen voor het uitvliegsucces, werd vastgesteld bij Zuidpooljagers (*Stercorarius maccormicki*) door Eppley & Rubega (1990). Volgens Trivelpiece *et al.* (1990) kan het lage broedsucces echter verklaard worden door natuurlijke variatie, aangezien het broedsucces van de Zuidpooljagers ook elders in het zuidpoolgebied, op niet met olie vervuilde lokaties, lager was dan normaal.

Zeezoogdieren

Sterfte onder zeezoogdieren (m.n. zeehonden) is bij verschillende olielozingen waargenomen (Engelhardt, 1987). Zelden echter is massale sterfte waargenomen, ondanks dat enkele olierampen zich voordeden in de nabijheid van belangrijke opgroeigebieden van zeehonden (Geraci & St. Aubin, 1990).

Over het algemeen worden zeezoogdieren tegen ernstige effecten van olie beschermd door hun formaat. Onderzoek waarbij kleine hoeveelheden olie (1-3 ml per kg) gevoerd werden aan zeehonden of tuimelaars liet zien dat dit geen schade aan de ingewanden veroorzaakte. Extrapolatie van de schadelijke dosis voor ratten en muizen resulteert voor zeezoogdieren in een onrealistisch hoge effectdosis van enige liters per individu. Het wordt niet waarschijnlijk geacht dat de dieren dergelijke grote hoeveelheden zullen inslikken (St. Aubin, 1990; Geraci, 1990). Ook de gevolgen van het eten van verontreinigd voedsel worden niet groot geacht, hoewel hier weinig direct onderzoek naar gedaan is. Met name benthos etende soorten, zoals de bruinvis, zouden een verhoogd risico op doorvergiftiging via de voedselketen kunnen lopen, omdat een groot deel van de olie sedimenteert en het voedsel verontreinigt (Würsig, 1990). Sommige groepen dolfijnen hebben geleerd achter vissersschepen aan te zwemmen om de overboord gegooide resten visafval op te vangen. Vergiftiging zou kunnen optreden als ze grote hoeveelheden stervende vis consumeren rond een verontreiniging. Het is echter bekend dat dolfijnen voedsel met een door olieverontreiniging afwijkende smaak afwijzen (Geraci, 1990).

In hoeverre het gedrag en het waarnemingsvermogen van zeezoogdieren kunnen helpen een olievlek te vermijden is onduidelijk. Getrainde tuimelaars zijn in staat diverse soorten olie op het water waar te nemen en te vermijden (Geraci, 1990). Aan de andere kant zijn zowel dolfijnachtigen, als grotere walvissen en zeehonden waargenomen terwijl ze zich in een olievlek bevonden, ofwel op doortrek, of

foeragerend (Engelhardt, 1987). De dieren hebben geen last van het contact met de olie (Geraci, 1990). Een verse olievlek kan problemen met de ademhaling en beschadiging van de luchtwegen opleveren door de hoge concentraties vluchtige componenten, vooral vlak boven het wateroppervlak (Geraci, 1990).

De enige zeezoogdieren die vrij gevoelig zijn voor olieverontreiniging zijn otters, waarvan aanzienlijke sterfte is vastgesteld na de ramp met de Exxon Valdez in Alaska (Garrot *et al.*, 1993) en na een spill in Sullom Voe (Geraci & Williams, 1990). De specifieke gevoeligheid van (zee)otters hangt vooral samen met hun levenswijze. Otters zijn namelijk sterk plaatsgebonden en blijven in hun woonomgeving rondhangen ook als er sprake is van olieverontreiniging. Daarnaast zijn otters de kleinste zeezoogdieren, waardoor de schadelijke effectdosis lager is dan bij de meeste andere, grotere zeezoogdieren. Otters zijn bovendien afhankelijk van de isolatie van de vacht, daar ze geen dikke speklaag hebben. Besmetting van de vacht met olie kan leiden tot onderkoeling (Ralls & Siniff, 1990).

Vissen

Er zijn weinig gegevens beschikbaar die betrekking hebben op de effecten van drijvende olie op drijvende (pelagische) eieren en larven van vissen. Wel is bekend dat in open zee aan het wateroppervlak verhoogde concentraties koolwaterstoffen, zware metalen en pesticiden kunnen worden aangetroffen (Karbe, 1992). In een dunne oppervlaktelaag van ca. 50 µm, die vooral bestaat uit natuurlijke vetzuren en polysaccharide-eiwit complexen (de zgn. “sea-surface microlayer”), kunnen toxische concentraties koolwaterstoffen voorkomen. Door von Westernhagen *et al.* (1987) is een lager uitkomstpercentage van eieren van tarbot waargenomen bij contact met de “sea-surface microlayer”. Oliedruppels kunnen ook via adhesie aan eieren effecten veroorzaken. Als gevolg hiervan is bij de haring een toename van larvale afwijkingen waargenomen (Pearson, 1985 in Meyer, 1991).

Ongewervelden

In het zoete water komen een aantal gespecialiseerde organismen aan het wateroppervlak voor (het zogenaamde pleuston). In mesocosmonderzoek is gebleken dat waterwantsen (soorten van het geslacht *Gerris*; schaatsenrijders) en volwassen kevers (o.a. *Gyrinus* sp.; schrijvertjes) sterke effecten ondervinden van drijvende olie films (Scott *et al.*, 1984). Pas geruime tijd nadat geen drijffilm meer werd waargenomen, na 70 dagen, trad rekolonisatie op. Ook andere waterwantsen (*Corixidae*; bootsmannetjes, *Notonecta*; rugzwemmers), welke zuurstof verzamelen aan het wateroppervlak, werden na de dosering van olie op het wateroppervlak niet meer waargenomen.

1.3. Gestrande olie

Onder invloed van wind en stroming kan een drijvende olielaag in de litorale zone worden afgezet. Afhankelijk van de viscositeit van de olie en de structuur van de

ondergrond (porositeit, permeabiliteit en waterverzadiging) kan een deel van de olie in het litoraal achterblijven bij opkomend water. De rest van de olie wordt met de vloed afgevoerd, en kan bij een volgende eb weer aanspoelen. Door de afwezigheid van getijde beweging, is besmetting van de litorale zone in zoete wateren beperkt tot een veel smallere zone in vergelijking tot mariene kusten (Vandermeulen, 1987).

Olie heeft de neiging zich te hechten aan gesteenten en plantaardig materiaal. Op stevige kusten is de werking van het water meestal zodanig dat de gestrande olie ook relatief snel weer verdwijnt (Gundlach & Hayes, 1978), maar in de ruimtes tussen de stenen kan olie lange tijd onveranderd achterblijven, vooral als de toplaag een beschermende asfalt korst vormt (Sergy & Owens, 1993). Plantaardig materiaal hoopt zich vooral daar op waar de werking van het water minder sterk is. Op kwelders kan een substantieel deel van de olie door de vegetatie worden ingevangen. Bovendien sedimenteert op kwelders vaak een aanzienlijk deel van de olie die elders, op meer geëxposeerde plekken, weer geresuspendeerd raakt. Doordat op kwelders ook aanzienlijke hoeveelheden slib worden ingevangen, kan de olie hiermee vermengd raken hetgeen de persistentie aanzienlijk verhoogt (Butler & Levy, 1978; Teal *et al.*, 1992; Vandermeulen *et al.*, 1978; Ward *et al.*, 1980). In waterverzadigde bodems, zoals die van wadplaten, zal uit zichzelf weinig olie de bodem indringen. Over het algemeen dringt de olie nauwelijks verder dan ca. 2 cm het sediment in (bijv. Little 1987; Ritchie & O'Sullivan, 1994). Alleen op goed gedraineerde (grofzandige) bodems, zoals hoger op het strand en hoog op sommige wadplaten, zou de olie dieper kunnen penetreren. Toch wordt olie vaak op grotere diepten aangetroffen. De belangrijkste oorzaak hiervan is de aanwezigheid van gangen van in de bodem levende dieren (Hayes *et al.*, 1993 & 1995; Howard & Little, 1987; Moldan *et al.*, 1979). Daarnaast kan door bioturbatie olie in diepere sedimentlagen terecht komen (Giere, 1979). Chemisch gedispergeerde olie kan makkelijker het sediment indringen, terwijl bij mechanische verwijdering van het sedimentoppervlak vaak een deel van de olie in de diepere sediment lagen terecht komt (Wiltshire & Corcoran, 1991; Gundlach *et al.*, 1981).

Kwelders

Reeds bij een oliebelasting van 50 ml olie per m² is er sprake van een aantasting van kwelderplanten, vooral als bovengrondse plantendelen worden besmeurd (Scholten & Leendertse, 1991). De schade betreft in eerste instantie het afsluiten van de huidmondjes, waardoor de planten “verstikken”. Soorten met bovengrondse groeipunten zijn veel gevoeliger dan soorten die vanuit een wortelstok groeien (Tabel 1). Soorten met een grote capaciteit voor vegetatieve groei kunnen tijdelijk profiteren van een verminderde concurrentie. Zo blijkt kweldergras te kunnen profiteren van de schade aan zoutmelde door olie, hoewel het kweldergras in monocultures gevoeliger voor olie blijkt dan de zoutmelde. Vervuiling in het groeiseizoen (maart-juni) geeft de grootste effecten.

Burns & Teal (1979) melden dat er geen herstel van de kweldervegetatie optreedt zolang er meer dan 1000 mg olie per kg droge grond aanwezig is.

Tabel 1: Rangschikking van plantensoorten van de lage kwelder naar gevoeligheid voor olievervuiling. Effecten waargenomen bij een belasting van 45 ml olie per m² (naar Scholten & Leendertse, 1991).

Kwelderplant	waargenomen effect
Zeeweegebree (<i>Plantago</i>)	volledige groeiremming
Zoutmelde (<i>Halimione</i>)	vrijwel volledige groeiremming
Lamsoor (<i>Limonium</i>)	50% groeiremming
Zeeaster (<i>Aster</i>)	enige groeiremming
Kweldergras (<i>Puccinellia</i>)	geringe groeiremming of concurrentie voordeel
Slijkgras (<i>Spartina</i>)	concurrentie voordeel
Schorrezoutgras (<i>Triglochin</i>)	concurrentie voordeel

Litorale epifauna/flora

De initiële effecten van gestrande olie (afkomstig van de Amoco Cadiz) op wieren die op harde substraten voorkomen blijken sterk afhankelijk van de expositieduur, waarbij de korte termijn effecten gerelateerd blijken aan direct contact met een olielaag (Floc'h & Diouris, 1980). Vanwege het langdurig aanwezig blijven van olie hoog in de getijdzone, blijven de daar voorkomende wieren als groefwier (*Pelvetia canaliculata*) langdurig bedekt en ondervinden daardoor de sterkste effecten. Direct contact met verse olie veroorzaakt verbleking en necrosis, contact met verweerde olie veroorzaakt op den duur verweking. Naarmate wieren dichter bij de laagwaterlijn voorkomen, en dus vaker onder water staan en afgespoeld worden, zijn de effecten geringer. Onder water verblijvende zeesla (*Ulva*) en darmwier (*Enteromorpha*), als ook het laag voorkomende *Laminaria ochroleuca*, Iers mos (*Chondrus crispus*) en kernwier (*Gigartina stellata*) ondervonden weinig effecten van de aan het wateroppervlak drijvende olielaag (ca. 1 cm dikte).

Als indirect effect op de samenstelling van de wierengemeenschap wordt na enige tijd vaak een toename van groenwieren waargenomen, welke verband houdt met de opportunistische levensstrategie van deze soorten en het verdwijnen van begrazers als schaalhorens (*Patella*) en alikruiken (*Littorina*) (Nelson-Smith, 1977; Newey & Seed, 1995). Ook in een veldexperiment, waarin ruwe Forties olie (al dan niet met een dispergeermiddel) werd aangebracht, bleken schaalhoorns zeer gevoelig, gevolgd door kleine alikruiken die zich in kieren en lege zeepokken ophouden (Crothers, 1983). Er werden in dit experiment geen effecten op grotere alikruiken gevonden. Mogelijk bepaalt de geringe mobiliteit van de beïnvloede slakken de hoge gevoeligheid. In het geval van schaalhorens, die zeer plaatsgebonden (immobiel) zijn, trad slechts langzaam herstel op. Meer dan een jaar na de behandeling met olie waren dichtheden nog verlaagd. Dichtheden van kleine alikruiken bereikten, waarschijnlijk als gevolg van reproductie, na enkele maanden al normale niveaus. Verder werd een geringe dichtheidsafname van zeepokken waargenomen. Dichtheden van mosselen bleven gelijk tussen

verontreinigde en onbehandelde stukken van de kust. Het herstel van de biota wordt dus niet alleen bepaald door de ernst van de verontreiniging en de verblijfstijd van de olie, maar ook door de levensstrategie, rekolonisatie vermogen en mobiliteit van de biota.

De effecten van een relatief kleine incidentele olieverontreiniging op litorale hard-substraat gemeenschappen is gesimuleerd in een mesocosmexperiment in Karlskrona, Zweden (Carr & Lindén, 1984; Lindén *et al.*, 1987). Een éénmalige dosis van 15 g ruwe Ekofisk olie per m² resulteerde in een initiële waterconcentratie van in water 0.83 mg.l⁻¹. Er werden geen effecten op het dominante blaaswier *Fucus vesiculosus* gesignaleerd. Wel werden op mosselen (*Mytilus edulis*) effecten waargenomen, zoals een vermindering van de groei, bysus vorming en spawning. Effecten op ammoniumexcretie en respiratie werd waargenomen bij zowel de mossel als de vlokreeft *Gammarus salinus*.

Er is slechts weinig aandacht besteed aan effecten van besmetting door olie op litorale flora in het zoete milieu. Hoewel drijvende olie slechts een smalle litorale zone treft, vanwege de afwezigheid van getij, is de betekenis van macrofyten (ondergedoken of drijvend) in het zoete water van groot belang. Doordat 'natuurlijke reiniging', zoals deze in het zoute water optreedt als gevolg van intense waterbewegingen, gering is kunnen sterkere effecten verwacht worden. De beperkte hoeveelheid gegevens wijzen op een hogere gevoeligheid en trager herstel van éénjarige en een verschuiving naar ongevoeligere soorten. Onder de minder gevoelige soorten komen soorten met verschillende groeivormen voor, zoals boven water uitkomende waterweegbreesoorten, drijvend eendekroos, soorten met drijvende bladeren (*Nuphar*) en ondergedoken soorten (hoornblad, waterpest) (Green & Trett, 1989).

Wadplaten

De meest relevante informatie over de gevolgen van een op een wadplaat aangespoelde olievlek is verkregen in het Nederlandse onderzoeksproject OPEX (Kuiper *et al.*, 1983; Kuiper *et al.*, 1986; Scholten *et al.*, 1987a). In de periode 1981-1986 is een viertal experimenten uitgevoerd in kunstmatige wadecosystemen in getijdebassins op Texel. De sterkste effecten worden gevonden bij dieren die aan het bodemoppervlak actief zijn. Een belasting van 80 ml per m² is voor ostracoden, slijkgarnaaltjes (*Corophium volutator*) en vlokreeften (*Gammarus spp.*) fataal, terwijl ook diverse wormsoorten (m.n. *Heteromastus*, *Capitella* en *Pygospio*) en bivalven (m.n. Nonnetje, *Macoma balthica* en Kokkel, *Cerastoderma edule*) last van de olie ondervinden. In een aanvullende microcosm bioassay met *Corophium volutator* is een NOEC van ca. 10 ml per m² vastgesteld (Foekema *et al.*, in press.). Opvallend is dat het daarbij niet uitmaakt of het gaat om aromaatrijke gascondensaat of minder lichte ruwe Noordzee olie. Zelfs niet-minerale zonnebloemolie gaf in dit experiment eenzelfde effect bij een vergelijkbare belasting, als rekening wordt gehouden met de iets grotere viscositeit van de zonnebloemolie. Dit duidt er op dat de effecten niet het gevolg zijn van een

toxische werking van de olie, maar dat de fysische belasting kritisch is. De met olie besmette *Corophium* verliezen het vermogen om in en op het sediment rond te kruipen, en komen door de opwaartse kracht van de olie in water aan het oppervlakte drijven.

Hoge gevoeligheid van *Corophium* is in *in situ* experimenten aangetoond door Bonsdorff *et al.* (1990), die een significante afname van de dichtheid waarnamen na een (periodiek herhaalde) belasting met $30 \mu\text{g l}^{-1}$ van de water oplosbare fractie (WSF) van ruwe Ekofisk olie. De dichtheidsafname is mogelijk het gevolg van vluchtgedrag of anders van een afname van de reproductie. Effecten van in het sediment aanwezige olie, veroorzaakt door een olielozing, werden vastgesteld door Roddie *et al.* (1994) bij een sedimentconcentratie van $356 \mu\text{g}$ koolwaterstoffen per gram droog sediment.

De gevoeligheid van *Corophium* kan mogelijk worden verklaard door de wijze van voedselvergaring, die blootstelling aan olie in de hand werkt. *Corophium* verzameld voedseldeeltjes op twee manieren. In de eerste plaats voedt *Corophium* zich via het afschrappen van het sedimentoppervlak met de antennen waarbij micro-organismen en fijne detritusdeeltjes ($<60 \mu\text{m}$) worden verzameld welke in hetzelfde grootte-spectrum als van gedispergeerde olie-druppeltjes liggen. In de tweede plaats kan *Corophium* zich voeden met behulp van filter-feeding, waarbij in de woongang een waterstroom wordt opgewekt en voedseldeeltjes worden afgevangen. Ook in dit geval bestaat het voedsel uit fijne partikels en is de kans op direct contact met olie groot.

In OPEX werden verschillen waargenomen in gevoeligheid tussen bivalven, die te maken hebben met verschillen in sediment contact. Het nonnetje, dat zich gedeeltelijk voedt met sedimentdeeltjes, ondervindt meer last van de olie dan de oppervlakkig in het sediment levende kokkel, die gesuspendeerde deeltjes uit het water filtert. De boven de sedimenten uitgehangen mosselen ondervinden in het geheel geen last van de olie. In het geval dat de olie met dispergeermiddelen wordt behandeld zijn het de filterende mossel en kokkel die het zwaarst worden getroffen, als gevolg van opname van gedispergeerde olie. Bioaccumulatie gegevens bevestigen bovengenoemde verschillen in blootstelling.

Zeepieren hebben, ondanks hun intensieve contact met het sediment, nauwelijks last van de olie. Alleen hun activiteit is iets lager (ook Gordon *et al.*, 1978; Farke *et al.*, 1985; Levell, 1976). De alikruik ontvlucht de olie, indien mogelijk, door tot boven de hoogwaterlijn te kruipen, maar de onder de waterlijn afgezette eipakketten zijn zeer gevoelig voor oliebelasting. Wadslakjes verplaatsen zich "hangend" aan de wateroppervlakte, waardoor ze gevoelig zijn voor drijvende olie. Een opvallend verschijnsel is evenwel de explosieve toename van wadslakjes na de olievervuiling, mogelijk als gevolg van de sterfte onder *Corophium*.

Ook in veldsituaties blijkt dat aanspoelende olie vooral dieren treft die zich nergens kunnen terugtrekken en daardoor zwaar besmeurd raken. Bij de ramp met

de Amoco Cadiz betrof het vooral kreeftachtigen (m.n. diverse amphipoden) en ondiep levende filterfeedende bivalven, zoals de kokkel (Chassé, 1978; O'Sullivan, 1978). Epibentische soorten die zich goed van de buitenwereld af kunnen sluiten, zoals *Mytilus* en *Littorina*, blijken overigens ook goed in staat een bedekking met olie te overleven (Chan, 1975; Falk-Petersen *et al.*, 1982). Alleen als de bedekking te lang duurt komen ze om door verstikking. Van de dieper levende soorten was bij de Amoco Cadiz vooral de sterfte onder de zeeklitten opvallend hoog, terwijl andere dieplevende depositfeeders nauwelijks beïnvloed leken te zijn (Chassé, 1978). Dit kan echter een fysiek effect van de olie zijn. Zeeklitten zijn, zowel voor hun voortbeweging, als voor hun voedselopname erg afhankelijk van hun beweeglijke stekels. Slechts kleine hoeveelheden olie kunnen deze stekels doen verkleven waardoor ze onbruikbaar worden. In toetsen met oil-based muds is verlies van stekels, gevolgd door sterfte, waargenomen (Kaag *et al.*, 1992). Ook bij krabben en amphipoden is sterfte waargenomen doordat olie hun gangen indrong (Moldan *et al.*, 1979).

In een aantal gevallen is enkele maanden na de olie verontreiniging alsnog sterfte waargenomen. Bij de Amoco Cadiz betrof dit depositfeedende bivalven zoals *Abraxa alba* en *Tellina fabula* (Floc'h & Diouris, 1980; Cabioch, 1980). Naar schatting was deze uitgestelde sterfte ca. 1,4 keer zo groot als de initiële sterfte (Conan, 1982). In OPEX werd alsnog een massale sterfte onder kokkels waargenomen gedurende een warme periode in de zomer (2 maanden na de oliebelasting in 1982; Kuiper *et al.*, 1983) en gedurende een vorstperiode in de winter (10 maanden na de oliebelasting in 1985; Kuiper *et al.*, 1986). De uitgestelde sterfte lijkt samen te hangen met een gereduceerde stresstolerantie als gevolg van een verminderde conditie.

1.4. Olie in de waterfase

Onder invloed van golfenergie vindt er een menging van olie en water plaats. Daarbij lost een deel van de olie in het water op, terwijl er ook een dispersie van oliedruppels in het water kan ontstaan. Doordat oplossing een veel trager verlopend proces is dan verdamping zal in de veldsituatie zelden meer dan 0,1% van de alkanen en 1% van de aromaten oplossen (Wheeler, 1978). De mate van dispersie wordt vooral bepaald door de turbulentie van het water die nodig is om de olievlek te breken.

Stabiele dispersies worden gevormd door oliedruppeltjes van 50 µm en kleiner en bestaan uit koolwaterstoffen die niet in het water kunnen oplossen (pers. med. Delvigne). Het overgrote deel van de druppels zijn 15-30 µm (Delvigne & Sweeney, 1988; Fingas *et al.*, 1994). Alleen oliedruppels met een diameter groter dan 50-70 µm zullen onder normale omstandigheden, weer naar de oppervlakte stijgen om daar een oliefilm te vormen. Aromaten vormen pas een dispersie bij hogere concentraties, ver boven de toxische effect niveaus. Zo vormen naftalenen pas een dispersie bij een concentratie van >32 ppm. Bij een olieconcentratie

beneden 1 ppm kunnen alleen nog alkanen groter dan octaan in de dispersie voorkomen. In stabiele dispersies zullen evenwel vooral de minder vluchtige alkanen (C12+) voorkomen. Gegeven de oplosbaarheid van de C12-C24 alkanen is het zeer goed mogelijk dat een olieconcentratie in de orde van 1-10 $\mu\text{g.l}^{-1}$ door een olie-in-water dispersie wordt gevormd. Toxische effecten die optreden beneden de effect concentraties van opgeloste componenten zullen derhalve het gevolg zijn van contact met een olie-in-water dispersie, waarbij actief filterende organismen met een deeltjesgrootte preferentie van 10-50 μm het meest kwetsbaar zijn.

De meeste olie-in-water dispersies worden gevonden in de bovenste waterlagen, tot een diepte die globaal overeenkomt met 1-2 keer de golfhoogte. Biota in deze waterlaag zullen dan ook de meeste last van gedispergeerde olie ondervinden. Op open zee is dat vooral het zooplankton. In de ondiepe kustwateren zijn dat ook filterende bodemdieren. Dit aspect verklaart ook de relatieve gevoeligheid van koraal, dat zijn optimale groei in verband met afhankelijkheid van zonlicht in de bovenste waterlagen heeft.

Aanwezigheid van oppervlakte-actieve stoffen (oliedispergeermiddelen of andere detergenten) zorgt voor een veel sterkere mate van dispersie van olie met water, met name als de olie goed met de surfactants is gemengd (Fingas *et al.*, 1994). Dit verklaart de in het algemeen hogere toxiciteit van chemisch gedispergeerde olie (Franklin & Lloyd, 1982 & 1987; Scholten *et al.*, 1987b). De toename in toxiciteit van dispersies blijkt samen te hangen met hogere concentraties van met name deeltjes kleiner dan 20 μm (Franklin & Lloyd, 1987).

In het mariene milieu wordt verontreiniging met koolwaterstoffen overwegend veroorzaakt door ruwe olie, terwijl in het zoete milieu vooral geraffineerde oliesoorten met hoge PAK concentraties hiervoor verantwoordelijk zijn (Green & Trett, 1989). In het geval van ijsvorming kan geen vervluchtiging plaatsvinden, waardoor concentraties van vluchtige, relatief toxische oliecomponenten langer in het water aanwezig kunnen blijven.

Toxiciteit van koolwaterstoffen

De acute toxiciteit van koolwaterstoffen is onderwerp van veel studies geweest, waarbij de gevonden EC_{50} 's een grote variatie vertonen. Een belangrijke reden hiervoor is dat de gebruikte methode van grote invloed is op het eindresultaat. Volgens Betton (1994) is de EC_{50} van aromaten bepaald met een gesloten testsysteem tot 2 orden van grootte lager dan de EC_{50} bepaald in een open (of belucht) testsysteem, ten gevolge van de grote vluchtigheid van aromaten. Een andere mogelijke bron van variatie is de eenheid waarin de toxiciteit wordt uitgedrukt: door verschillende auteurs wordt ppm geïnterpreteerd als $\mu\text{l.l}^{-1}$ (bijv. Benville & Korn, 1977), ml.l^{-1} of mg.l^{-1} . In tabellen 2 en 3 zijn enkele gegevens betreffende acute toxiciteit van niet aromatische respectievelijk aromatisch koolwaterstoffen (m.b.v. afgesloten testsystemen) gepresenteerd. Indien de waargenomen effectconcentratie groter is dan de maximale oplosbaarheid van de

stof in water zijn de gegevens niet relevant voor de veldsituatie, zoals bijvoorbeeld het geval is bij alkanen met meer dan 8 C-atomen.

Tabel 2 Geometrisch gemiddelde LC50 (mg.l⁻¹) van alkanen (Adema 1983; 1984; 1985a & b; 1986; 1990a & b). >Sw: LC₅₀ groter dan maximale oplosbaarheid in water.

	Alkanen	Cycloalkanen	Alkenen
C5	11,4	8,9	38,1
C6	1,7	5,3	-
C7	0,7	1,4	-
C8	0,3	2,6	5,0
C9	>Sw	-	3,2
C10	>Sw	-	2,2
C11	>Sw	-	-
C12	>Sw	-	-
C13	>Sw	-	> Sw
C14	>Sw	-	>Sw

Tabel 3 Toxiciteitswaarden voor BTEX-aromaten (in mg.l⁻¹)

Stof	Selenastrum capricornutum ⁽¹⁾	Palaemonetes pugio ⁽²⁾	Chaetogammarus marinus ⁽³⁾
Benzeen	41	27	16
Tolueen	9,4	9,5	16,5-18,5
Ethylbenzeen	4,8	n.a.	4,1
p-Xyleen	4,4	n.a.	n.a.
m-Xyleen	3,9	7,4 ⁽⁴⁾	6,0
o-Xyleen	4,2	n.a.	n.a.

⁽¹⁾ = 192 hr. EC₅₀ (reductie in groei; Herman *et al.*, 1990)

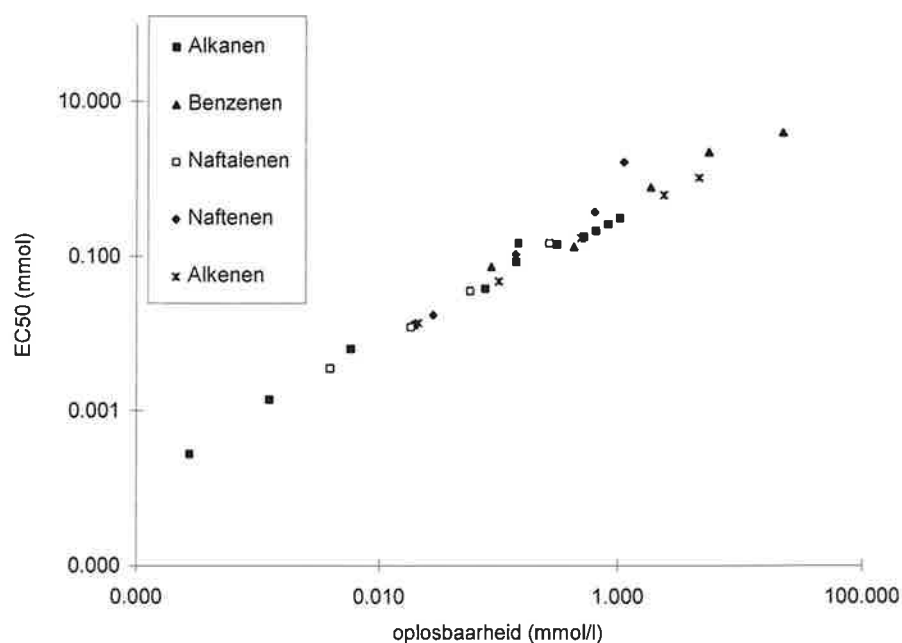
⁽²⁾ = 96 hr. LC₅₀; (15 promille saliniteit; Tatem *et al.*, 1978)

⁽³⁾ = 96 hr. LC₅₀; (Adema, 1990b & 1991)

⁽⁴⁾ het is niet bekend om welke xyleen het gaat.

De acute toxiciteit van koolwaterstoffen is in belangrijke mate gecorreleerd aan het molecuulgewicht of de oplosbaarheid. Hoe lager de oplosbaarheid, hoe hoger de toxiciteit (Abernethy *et al.*, 1986). De relatieve toxiciteit van aromaten is dan ook in oplopende mate van toxiciteit: benzeen < tolueen < ethylbenzeen/xyleen < naftaleen (tabellen 4 en 5) Dit fenomeen kan worden verklaard doordat de acuut toxische werking van koolwaterstoffen gebaseerd is op een narcotiserende werking (zie o.a.: van Leeuwen *et al.*, 1992; Verhaar *et al.*, 1992; van Wezel *et al.*, 1995). Narcotiserende effecten zijn het directe gevolg van de ophoping van de koolwaterstoffen in het weefsel van het organisme, zoals bijvoorbeeld membraanlipiden, waardoor de functie van dit weefsel aangetast raakt. Het effect is dus volledig a-specifiek, wordt volledig bepaald door de accumulatie van koolwaterstoffen in het weefsel en hangt daardoor sterk samen met de Kow van de stof. Omdat elk molecuul middels dit werkingsmechanisme minimaal zo toxisch is

als op basis van de Kow of oplosbaarheid voorspeld kan worden (zie Figuur 1, gegevens uit Peterson, 1994), wordt deze vorm van toxiciteit ook wel 'baseline'- of minimum toxiciteit genoemd. Op grond van een specifieke werking kan de toxiciteit uiteraard hoger zijn, dit lijkt echter bij de in olie voorkomende koolwaterstoffen geen belangrijke rol te spelen.



Figuur 1 De toxiciteit (algal growth inhibition) van individuele koolwaterstoffen in relatie tot de oplosbaarheid (gegevens uit Peterson, 1994).

Tabel 4 Oplosbaarheid (in mg.l^{-1}) en toxiciteit (EC_{50} in mg.l^{-1}) van BTEX-aromaten (Whipple et al., 1981, respectievelijk CONCAWE, 1992). n.a.: geen gegevens.

Stof:	Oplosbaarheid zoet water (in mg.l^{-1})	Oplosbaarheid zout water (in mg.l^{-1})	Vissen	Kreeft- achtigen	Algen
Benzeen	2026	1400	5 - 395	20 - 108	92 - >1000
Tolueen	595	330	24 - 1340	4,3 - 60	105
Ethylbenzeen	175	180	32 - 97	n.a.	33
Xylenen	195	180-230	11 - 37	1,3 - 1000	55

Tabel 5 Oplosbaarheid en toxiciteit van naftalenen.

Stof	Oplosbaarheid ($\mu\text{g.g}^{-1}$ zeewater » mg.l^{-1}) ⁽¹⁾	LC50 (mg.l^{-1}) ⁽²⁾
Naftaleen	20 ± 2	3,8
Dimethylnaftaleen	$2,4 \pm 0,5$	2,6
Trimethylnaftaleen	$1,7 \pm 0,6$	2,0

⁽¹⁾ Zeewater 32 promille S (Neff & Anderson, 1981)

⁽²⁾ 96 hr LC50 voor *Neanthes arenaceodentata* (Neff & Anderson, 1981)

Vanwege het a-specifieke karakter van de narcotiserende effecten is van een additieve werking van verschillende koolwaterstoffen sprake: een bepaalde weefsel concentratie (critical body burden) van molekulen met een narcotiserende werking leidt tot toxische effecten, ongeacht de structuur van de desbetreffende molekulen.

Peterson (1994) concludeert dat slecht oplosbare koolwaterstoffen (m.n. alkanen) in belangrijke mate bijdragen aan de uiteindelijke (acute) toxiciteit van olieprodukten. De rol van deze componenten blijft echter doorgaans onderbelicht door de lage concentraties waarin ze in het water worden aangetroffen, en door het feit dat vooral de meer toxisch geachte (beter oplosbare) aromaten geanalyseerd worden.

De LC₅₀ waarden voor de minder goed oplosbare naftalenen zijn ongeveer gelijk aan de maximale oplosbaarheid. De in tabel 5 gepresenteerde LC₅₀ voor naftaleen wordt ondersteund door de geometrisch gemiddelde EC₅₀ voor naftaleen uit MEDUSA's HEAD (2,9 mg.l^{-1} ; 37 records) en een waarde van 3,2 mg.l^{-1} uit de ECETOC database (ECETOC, 1993). Deze laatste geeft waarden van 0,6 en 3,1 mg.l^{-1} voor dimethylnaftaleen.

Wanneer de chronische toxiciteit van oliecomponenten wordt beschouwd spelen molekuulstructuren wel een rol van betekenis, en kunnen vooral aromaten specifieke toxische effecten teweeg brengen, bijvoorbeeld via een verstoring van de hormoonhuishouding of via carcinogene/mutagene werkingsmechanismen. De beschikbare NOEC gegevens van BTEX-aromaten (Scholten *et al.*, 1993) betreffen allemaal kortdurende toetsen, waaruit blijkt dat de NOLC slechts zeer weinig lager is dan de LC₅₀. Slooff *et al.* (1983) bepaalden voor benzeen een verhouding LC₅₀:NOLC van ca. 1,5 voor een groot scala aan toetsdieren.

De chronische toxiciteit van naftaleen is wel groter dan de acute toxiciteit. Het geometrisch gemiddelde van de NOEC's (zie tabel 6) is 380 $\mu\text{g.l}^{-1}$, ofwel bijna een ordegrootte kleiner dan de LC₅₀.

Tabel 6 Overzicht van NOEC gegevens betreffende naftaleen.

Soort	Groep	NOEC	Referentie
<i>Salmo gairdnerii</i>	vis	40 µg.l ⁻¹	Scholten <i>et al.</i> , 1993
<i>Daphnia pulex</i>	watervlo	330 µg.l ⁻¹	Geiger & Buikema, 1981
<i>Oncorhynchus kisutch</i>	vis	370 µg.l ⁻¹	Scholten <i>et al.</i> , 1993
<i>Pimephales promelas</i>	vis	450 µg.l ⁻¹	DeGraeve <i>et al.</i> , 1982
<i>Daphnia magna</i>	watervlo	600 µg.l ⁻¹	LeBlanc, 1980
<i>Sarotherodon mossambicus</i>	vis	720 µg.l ⁻¹	Scholten <i>et al.</i> , 1993
<i>Skeletonema costatum</i>	alg	1240 µg.l ⁻¹	Ostgaard <i>et al.</i> , 1984

In tabel 7 is aangegeven wat het aandeel van benzenen (inclusief alkylbenzeen, dus de BTEX-stoffen) en naftalenen (inclusief gemethyleerde naftalenen) is in 4 standaard typen olie. Gezien de verhoudingen in voorkomen en de relatieve toxiciteit zullen bij crude oils met name de benzenen de grootste rol spelen bij de toxiciteit. Bij geraffineerde oliën zullen met name de naftalenen het grootste risico vormen.

Tabel 7 Het aandeel(%) van benzenen en naftalenen in de koolwaterstoffen van 4 standaard oliën (Neff & Anderson, 1981).

Stof	Kuwait crude	S. Louisiana crude	No. 2 fuel	Bunker C residual
Benzenen	64	65	57	56
Naftalenen	4	6	21	28

Indien de risico's van chronische blootstelling worden beschouwd is het van belang te beseffen dat een belangrijk deel van de oliefractie, waaronder de aromaten, zeer vluchtig is, en in het algemeen binnen enkele uren verdamppt.

Naast de genoemde monocyclische aromaten vormen ook polycyclische aromaten (PAK's) een belangrijk bestanddeel van olie. Compaan & Laane (1992) schatten dat ca. 70-95% van de PAK's in de Noordzee direct afkomstig is van olielozingen. Door hun hoge lipofiliteit en relatief slechte afbreekbaarheid kunnen PAK's een belangrijk milieuprobleem vormen. Naast een carcinogene werking van sommige PAK's kan tevens een (additieve) narcotiserende werking van deze stoffen verwacht worden. In tabel 8 is een overzicht gegeven van de waargenomen toxische effecten van PAK's op mariene biota. Voor een recente evaluatie van de milieurisico's van PAK's wordt verwezen naar het INS rapport over PAK's van het RIVM.

Tabel 8 Toxische effecten van PAK's op mariene biota.

Auteur	Diersoort	PAK	Effecttype
Landrum <i>et al.</i> (1994)	Diporeia	diversen	Narcosis
Hose (1985)	Zeeëgel	BaP	Cytogenetica
Coles <i>et al.</i> (1994)	Mossel	FAN	immuno-respons
Wrisberg (1991)	Mossel	BaP	micronuclei-schade
Kaag <i>et al.</i> (1996)	Zeepier/Nonnetje	BaP	bevruchtingssucces

Olie

De toxiciteit van olie wordt in het laboratorium op verschillende wijze getoetst. In de meeste gevallen wordt gebruik gemaakt van de “water accommodated fraction” (WAF), ook wel minder correct “water soluble fraction” (WSF) genoemd, welke verkregen wordt door een oplossing van 10% olie in water gedurende een etmaal langzaam te roeren en vervolgens de olie- en de waterfase te scheiden. In andere gevallen wordt een “oil-in-water dispersion” (OWD) gebruikt, waarbij een bepaald olievolume krachtig geschud en ultrasoon getrild wordt (OWD’s die geprepareerd zijn door de toepassing van een chemisch dispergeermiddel blijven hier buiten beschouwing).

In het geval van een WAF worden vrijwel uitsluitend in water oplosbare componenten in het testmedium gebracht, hoewel ook stabiele micro-mulsies van fijne gedispergeerde druppeltjes aanwezig kunnen zijn. Daarom wordt de aanduiding WAF geprefereerd boven WSF. Ten opzichte van de “moeder-olie” bevat een WAF een aanzienlijk hoger aroma-gehalte (Coleman *et al.*, 1984). De WAF van geraffineerde olie bestaat vrijwel uitsluitend uit aromaten, met minder dan 1% alifaten die een stabiele dispersie kunnen vormen. De WAF van ruwe olie bestaat voor ongeveer de helft uit aromaten, maar ook in dit geval is minder dan 1% geschikt om een dispersie te vormen. Het overige deel bestaat uit goed oplosbare alifaten.

De WAF methode is daardoor vooral geschikt om de relatieve toxiciteit van de wateroplosbare bestanddelen van olie te testen. De in water oplosbare componenten zijn echter het meest vluchtig en het best afbreekbaar (CONCAWE, 1992). De toxische werking van deze stoffen onder veldomstandigheden treedt daardoor slechts op in een periode in de orde van uren. Bovendien is verdamping een meer dominant proces dan oplossing. De resultaten van WAF experimenten zijn dan ook alleen relevant als daadwerkelijk hoge concentraties van toxische, maar vluchtige aromaten optreden.

De OWD van geraffineerde en ruwe olie bestaat voor ongeveer de helft respectievelijk een kwart uit goed oplosbare aromaten. Het overige deel wordt gevormd door $C_{12}+$ alkanen, die slecht oplossen en een olie-in-water dispersie kunnen vormen.

Een OWD zou dan ook een beter beeld geven van de situatie die in het veld optreedt direct na het vrijkomen van olie in water (Betton, 1994). Er zijn evenwel grote technische beperkingen om op laboratorium schaal een stabiele dispersie van fijne oliedruppeltjes te handhaven. De effecten van lage concentraties van langduriger aanwezige dispersies van zeer fijne druppeltjes zijn ook met de OWD methode niet goed te simuleren. In de kleine testsystemen aggregeren kleine druppels snel, waarbij opnieuw een drijffilm ontstaat.

Voor beide typen toetsen geldt dat de opzet en uitvoering van grote invloed is op de effectconcentraties. De complexe samenstelling van het mengsel olie bemoeilijkt de toetsprocedures. Zo kan van de WAF geen verdunningsreeks worden gemaakt, zoals gebruikelijk is in "enkel-stof" toetsen, omdat de verhouding tussen olie- en watervolume van invloed is op de oplosbaarheid van slecht in water oplosbare stoffen. Het afsluiten van een testvat kan het vervluchtigen van stoffen tegengaan, waardoor effectconcentraties een orde van grootte of meer lager kunnen zijn dan in open systemen. De mengmethode, -intensiteit en -duur is voor zowel de bereiding van WAF als OWD van invloed op de samenstelling van het olie-in-water mengsel, evenals de waterkwaliteit (pH, temperatuur, hardheid, saliniteit), en daarmee op de effectconcentratie. Ook speelt de factor tijd een rol vanwege een verandering van de oliesamenstelling en -concentratie, in stationaire systemen, en de blootstellingsduur van een organisme aan het te testen mengsel. Bij een olielozing in het veld veranderen zowel de olieconcentratie als de oliesamenstelling sterk in de eerste dag(en). Bij het evalueren van toxiciteitsexperimenten met olie dient men zich kritisch af te vragen of de getoetste blootstellingsmethode representatief is voor de blootstelling onder veld-omstandigheden.

Het overgrote deel van de beschikbare toxiciteitsgegevens voor olie betreft de weinig representatieve WAF fractie. Een uitgebreide analyse van deze toxiciteitsgegevens (Scholten *et al.*, 1993) heeft geleerd dat toetsomstandigheden (blootstellingsduur, saliniteit en temperatuur) bijna de helft van de variatie in toxiciteitsgegevens verklaart, terwijl een derde van de variatie samenhangt met inter- en intraspecifieke variatie tussen toetssoorten (levensstadia; effecttypen). Het type olie, of de wijze waarop de olieconcentratie is gemeten, is van minder groot belang voor de toxiciteit van de WAF. Weliswaar heeft de "Amerikaanse school" een aan de naftaleen fractie gerelateerde hogere toxiciteit van de geraffineerde standaard EPA Olie typen "Bunker C" en "No. 2 fuel" (diesel) vastgesteld, ten opzichte van de standaard ruwe olie typen "Kuwait Crude" en "South Louisiana Crude", maar andere crudes (waaronder "Prudhoe bay" en "Cook Inlet") hebben een vergelijkbare toxiciteit als de geraffineerde oliën. Het geometrische gemiddelde van de 520 EC₅₀'s voor minerale olie is 4 mg l⁻¹ (Scholten *et al.*, 1993), hetgeen goed verklaard kan worden op grond van de acute toxiciteit van aromaten. Het geometrisch gemiddelde van de 26 NOEC's voor minerale olie is 835 µg l⁻¹, hetgeen goed kan worden verklaard op grond van het aandeel van naftaleen in de WAF.

Een directe vergelijking van de toxiciteit van de WAF en OWD fracties geeft aan dat de OWD minder toxisch is (Anderson *et al.*, 1974; Dillon *et al.*, 1978), hoewel er aanwijzingen zijn dat het bij dieselolie omgekeerd is (Rehwoldt *et al.*, 1974). In semi-veld experimenten daarentegen worden veel lagere effect concentraties van (natuurlijk) gedispergeerde olie gevonden. In experimenten met Noordzee, Marsdiep en Grevelingen plankton werd een remming van de ontwikkeling van copepoden gevonden van 75% bij 100 µg l⁻¹ tot 99% bij 600 µg l⁻¹ (Kuiper, 1984;

Kuiper *et al.*, 1985; Kuiper *et al.*, 1986). Op basis van extrapolatie is uit deze gegevens een EC_{50} van $35 \mu\text{g l}^{-1}$ en een NOEC (EC_5) van $10 \mu\text{g l}^{-1}$ af te leiden. Het gevolg van de geremde copepodenontwikkeling is in alle gevallen een stimulatie van de fytoplanktonontwikkeling.

Ook in de OPEX experimenten (Kuiper *et al.*, 1983; Kuiper *et al.*, 1986; Scholten *et al.*, 1987a) is een remming van de copepodenontwikkeling vastgesteld bij concentraties van 30-300 μg olie per liter. Parsons *et al.* (1976), Davies *et al.* (1981) en Dahl *et al.* (1983) beschrijven dezelfde effecten op copepoden en fytoplankton bij 75, 100 respectievelijk $470 \mu\text{g.l}^{-1}$. De WAF geeft dergelijke effecten in mesocosms pas te zien in de orde grootte van 100 mg.l^{-1} (Vargo *et al.*, 1982). Bij deze hoge concentraties kunnen ook aromaten een dispersie vormen.

Het effect op copepoden van gedispergeerde olie treedt op bij lagere concentraties dan de NOEC voor naftaleen ($330\text{-}600 \mu\text{g.l}^{-1}$ voor cladoceren) of de EC_{50} van de WSF van ruwe olie ($600\text{-}1600 \mu\text{g.l}^{-1}$ voor *Acartia tonsa* en $7800 \mu\text{g.l}^{-1}$ voor *Eurytemora affinis*) en kan niet worden verklaard op grond van mengseltoxiciteit van koolwaterstoffen (Peterson, 1994). Dit duidt op opname van gedispergeerde olie. Het grootte spectrum van olie deeltjes in dispersie komt overeen met de grootte van voedseldeeltjes voor copepoden (ca. $5\text{-}50 \mu\text{m}$). Oliedruppeltjes blijken inderdaad in de darmen van copepoden te kunnen worden aangetroffen (een overzicht van waarnemingen wordt gegeven in Cowles & Remillard, 1983). Deze auteurs stelden een remming van de inslik snelheid vast bij de copepode *Centropages hamatus* vanaf een concentratie van $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ van een OWD van South Louisiana crude. Ook het uitkomstpercentage van eieren, de overleving van nauplius larven en het zwemgedrag van volwassen copepoden werd geremd bij blootstellingsconcentraties van 10 tot $80 \mu\text{g.l}^{-1}$ (Cowles, 1983; Cowles & Remillard, 1983). Planktonisch larven van benthos en vissen blijken minder gevoelig te zijn dan holoplanktonische copepoden (Davies *et al.*, 1981; Lee & Nicol, 1977).

Olie in mengsels

In veel gevallen is olie niet de enige verontreiniging in een aquatisch systeem. Er is echter weinig onderzoek bekend naar de effecten van olie in aanwezigheid van andere stoffen en andersom. In combinatie met koper veroorzaakt olie minder dan additieve effecten op mosselen (Strömberg, 1986). Blootstelling aan dieselolie in water versterkt de effecten van PCB's en cadmium in het voedsel van de platvis *Parophrys vetulus* niet (Rhodes *et al.*, 1985).

In dit verband dient ook te worden vermeld dat olie-achtige substanties vaak worden toegepast in de formulering van biocide-produkten. De werkzame stoffen zijn in dat geval in een olie-matrix opgelost. Contact met dit soort olie impliceert in deze gevallen een direct en intensief contact met de daarin opgeloste biociden.

1.5. Olie in waterbodems

Doordat koolwaterstoffen sterk adsorberen aan gesuspendeerd organisch materiaal is dit een belangrijke route voor oliebelasting van waterbodems, met name voor die koolwaterstoffen met een hoge lipofiliteit. Zo bleek in het geval van olieverontreiniging door het ongeluk met de Braer dat 35% van de (goed gedispergeerde) olie in het sediment is terecht gekomen (Ritchie & O'Sullivan, 1994).

Vooraf verse olie is toxisch voor bodemdieren. In bioassays met "oil based muds" is komen vast te staan dat toxische effecten optreden bij 10-20 mg verse olie per kg droog sediment, tegen 130 mg verweerde olie per kg droog sediment (van het Groenewoud & Scholten, 1992b). De toxische effectconcentratie voor verse olie komt overigens overeen met de in een *Corophium*-bioassay waargenomen kritische depositie van 10 ml per m² (Foekema *et al.*, in press; zie §1.3) waarbij een concentratie van 15 mg per kg droge grond werd gemeten. De toxische effect concentratie voor verweerde olie komt goed overeen met de in veldsituaties gevonden remming van biologisch herstel van kwelderbodems zolang die met meer dan 100 mg olie per kg droge sediment zijn belast (Krebs & Burns, 1977; Teal *et al.*, 1978), en in de OPEX-mesocosm experimenten gevonden invloed op wadbodemdieren bij gehalten van meer dan 200 mg olie per kg droog sediment (Kuiper *et al.*, 1986; Scholten *et al.*, 1987a). Ook de enige gepubliceerde standaard sedimenttoets met olie geeft een NOEC van 120 mg per kg droge sediment voor de zandspiering *Ammodytus hexapterus* (Pinto *et al.*, 1984). Dat verweerde olie in sedimenten minder schadelijk is, kan zowel samenhangen met een grotere viscositeit (en daardoor mindere fysische belasting) als met degradatie of vervluchtiging van beter oplosbare (toxische) stoffen.

Omdat zoetwatersystemen in het algemeen kleinschaliger zijn dan mariene systemen en vooral vanwege de geringere diepte, is de kans op effecten op bodemorganismen groot. Dit geldt met name voor stilstaande wateren. In rivieren waar het sediment in hoge mate wordt omgewerkt is het zelfreinigend vermogen veel hoger dan in sedimenten van meren en zeeën (Vandermeulen, 1987). Biodegradatie van olie in waterbodems kan zuurstof depletie in de bovenstaande waterkolom veroorzaken (Nagy *et al.*, 1984).

Toch zijn er weinig gegevens beschikbaar over de effecten van olie op de zoetwater bodemfauna. Door Scott *et al.* (1982) is een mesocosmonderzoek uitgevoerd naar de effecten van Normal Wells crude oil, al of niet in combinatie met een dispergeermiddel. Per mesocosm, met een oppervlak van ca. 200 m² en een diepte van 2 meter, werd een hoeveelheid van 6 liter olie op het wateroppervlak gegoten. Na een jaar werd ongeveer 50% van de olie in het sediment aangetroffen. Met name diptera larven (muggen) vertoonden daardoor een duidelijke respons op de depositie van gedispergeerde olie naar het sediment. Uit veldwaarnemingen blijken ook gevoeligheidsverschillen tussen groepen muggelarven (samengevat in Green & Trett, 1989). Negatieve effecten op

Tanypodinae en *Chironominae* kunnen resulteren in een toename van *Orthocladinae*.

Een belangrijk aspect bij de beoordeling van de ecologische risico's van olieverontreiniging in waterbodems is de waarneming in een *Corophium*-bioassay (Foekema *et al.*, in press) dat contact met olie primair verantwoordelijk is voor nadelige effecten op biota. De vorm waarin de olie in de bodem voorkomt is dan ook van groot belang. Het is waarschijnlijk vooral de fractie van C12-C24 alkanen die een olieachtige substantie vormt en zo het ecologische risico van met olie vervuilde waterbodems bepaalt.

1.6. Bioaccumulatie en doorvergiftiging

Mariene mollusken, crustaceën en vissen kunnen koolwaterstoffen uit olie snel accumuleren, zowel vanuit oplossing als vanuit een dispersie. Met name aromaten kunnen zeer snel worden opgenomen. Dit wordt veroorzaakt door hun relatief goede wateroplosbaarheid, waardoor er meer beschikbaar is voor accumulatie (Neff *et al.*, 1976). Garnalen en vissen kunnen aromaten sneller opnemen dan bivalven, (Neff *et al.*, 1976). In een experiment met de bivalve *Rangia cuneata* werden naftalenen binnen 24 uur met een factor 2,3 (naftaleen) tot 26,7 (trimethylnaftaleen) geaccumuleerd (Neff *et al.*, 1976). Ogata *et al.* (1984) vermelden bioconcentratiefactoren (BCF) in de range van 4,3 tot 15,5 voor BTEX-stoffen. Ook n-alkanen kunnen worden geaccumuleerd, met name als er veel energie in het systeem aanwezig is (bijvoorbeeld tijdens een flow-through test). In deze gevallen treedt accumulatie waarschijnlijk op door ingestie van gedispergeerde oliedruppeltjes (Neff *et al.*, 1976). Lee *et al.* (1972) vonden in een experiment met mosselen dat n-paraffinen zelfs relatief meer accumuleerden dan aromaten.

De bioaccumulatie van koolwaterstoffen door oesters wordt verondersteld een puur passief proces te zijn (Berthou *et al.*, 1987), waarbij accumulatie een gevolg is van de partitie tussen lichaams-lipiden en het omringende water. Dit wordt ondersteund doordat de maximale koolwaterstoffenconcentratie in het lichaam evenredig is met het vetgehalte, en doordat het spectrum van koolwaterstoffen in oesters geen significant verschil vertoont met dat van (in hun habitat aanwezige) verweerde olie (Berthou *et al.*, 1987). Dit laatste werd door Boehm *et al.* (1982) ook aangetoond voor mosselen en nonnetjes na de Tsisis-olieramp.

De concentratie van geaccumuleerde koolwaterstoffen neemt snel af als de organismen in water zonder koolwaterstoffen worden overgebracht. Lee *et al.* (1976) vonden in een experiment met de krab *Callinectes sapidus* dat na 25 dagen bijna alle koolwaterstoffen waren afgebroken en uitgescheiden. Over het algemeen zijn in laboratoriumexperimenten binnen zo'n 60 dagen (vaak zelfs veel sneller) alle koolwaterstoffen, aromaten en alifaten, uit het organisme verdwenen. Met name aromaten kunnen snel worden uitgescheiden; bij vissen en garnalen gaat dit

sneller dan bij mollusken. Voorheen werd aangenomen dat vissen en kreeftachtigen wel over detoxificatie-enzymen (MFO-enzymssystemen) voor koolwaterstoffen beschikken, en mollusken niet (bv. Neff *et al.*, 1976), maar bij mossels zijn inmiddels detoxificatie-enzymen aangetoond (Livingstone *et al.*, 1985). Desondanks speelt detoxificatie bij bivalven waarschijnlijk een geringere rol bij de eliminatie van koolwaterstoffen dan uitscheiding door de partitie tussen lipiden en water (Berthou *et al.*, 1987). Significante MFO-detoxificatie van koolwaterstoffen is ook aangetoond voor koralen (Kennedy *et al.*, 1992), kreeftachtigen (Hale, 1988), borstelwormen (McElroy 1985 & 1990) en stekelhuidigen (den Besten *et al.*, 1993).

Geaccumuleerde n-alkanen kunnen in experimenten snel uit mosselen verdwijnen. Waarschijnlijk worden ze niet geabsorbeerd, maar uitgescheiden als pseudo-faeces (Neff *et al.*, 1976). De afbraak en/of excretie van koolwaterstoffen kan zeer snel gaan. Bedacht moet worden dat bij de detoxificatie (o.a. oxidatie van methylgroepen en aromatische ringen) verbindingen kunnen ontstaan die toxischer kunnen zijn dan de oorspronkelijke stoffen.

Schobben & Scholten (1993) hebben op basis van experimentele waarnemingen betreffende accumulatie en eliminatie van koolwaterstoffen in mosselen een BCF berekend. De meest geschikte gegevens zijn afkomstig van Fossato & Canzonier (1976) op basis waarvan een accumulatieconstante van $0,16 \pm 0,06$ en een eliminatieconstante van $0,16 \pm 0,07$ kon worden afgeleid. De bioconcentratiefactor bedraagt in dit geval $0,99 \pm 0,07$ (μg per g FW op μg per liter). Rekening houdend met een asvrijdrooggewicht gehalte van mosselen van 11% is dat een BCF van 9 (l.g^{-1} AFDW).

Deze parametrisering is in overeenstemming met actuele olieconcentraties rond platforms waar oliehoudend boorgruis wordt geloosd (30-150 μg olie per liter; Massie *et al.*, 1985 en 25-125 μg olie per kg versgewicht mosselen; van het Groenewoud & Scholten, 1992b). Op grond van gegevens van Pruell (1986) berekenen Schobben & Scholten (1993) een BCF voor aromaten van $1,40 \pm 0,56$ (l.g^{-1} FW) met een accumulatieconstante van $0,13 \pm 0,07$ en een eliminatieconstante van $0,10 \pm 0,02$. Dit duidt erop dat accumulatie van aromaten niet afwijkt van andere koolwaterstoffen, maar dat eliminatie sneller verloopt. Dit verschil blijkt ook uit een berekening van eliminatieconstanten uit gegevens van Farrington *et al.* (1982): 0,27 voor alkanen en 0,09 voor aromaten. De eliminatie van koolwaterstoffen is zo efficiënt dat er alleen sprake is van een verhoogd intern gehalte in het geval van een ernstige olievervuiling (olierampen) of continue belasting, waarbij accumulatie en eliminatie in evenwicht zijn. Zo is in de Noordzee in de lever van schelvis en kabeljauw, die foerageren nabij boorlocaties waar oliehoudend boorgruis is geloosd een naftaleen gehalte van ca. 1500 mg per kg drooggewicht aangetoond, waar de "achtergrondconcentratie" in Noordzeervis ca. 220 mg per kg drooggewicht is (Vogt *et al.*, 1988). In het geval van de Exxon Valdez werd er op 400 km afstand van Prins William Sound

verhoogde olieconcentraties aangetroffen in een niet migrerende vissoort (Collier *et al.*, 1993).

Over interne concentraties die tot effecten leiden is weinig bekend. Van het Groenewoud & Scholten (1992b) vonden dat interne olieconcentraties van $<1000 \text{ mg.kg}^{-1}$ AFDW niet tot significante mortaliteit leiden in zeeklitten (*Echinocardium cordatum*). Concentraties van 8000 mg.kg^{-1} AFDW resulteerden in een mortaliteit van 85%.

Doorvergiftiging, of biomagnificatie, houdt in dat de gehalten van contaminanten in elke stap van de voedselketen verder toenemen. Dit speelt vooral een rol als de accumulatie voornamelijk via het voedsel plaatsvindt en de metabolische afbraak traag is of zelfs ontbreekt. Ten aanzien van de blootstellingsroute kan gesteld worden dat doorvergiftiging vooral een rol speelt bij vogels en zoogdieren en in mindere mate bij bepaalde vissoorten.

Metabolische afbraak kan echter op verschillende niveaus in de voedselketen plaatsvinden. In algemene zin komen mechanismen voor de afbraak van organische stoffen (m.n. het cytochroom P450 systeem) voor in de meeste diergroepen, maar er zijn grote onderlingen verschillen in de activiteit van dit systeem, zowel tussen soortsgroepen en tussen soorten, maar zelfs binnen individuen van een soort (Kaag *et al.*, 1992). In grote lijnen komen goed werkende MFO systemen voor bij gewervelde dieren. Ook bij de meeste kreeftachtigen komen goed functionerende MFO systemen voor, maar bij de meeste andere ongewervelden is de MFO activiteit vaak lager.

De meeste koolwaterstoffen die in olie voorkomen kunnen goed via dit MFO systeem afgebroken worden, in tegenstelling tot veel gechloreerde koolwaterstoffen, zoals PCB's. Monitoring van de gehalten van di-aromaten en fluoreen in vissen in de Ohio River na een verontreiniging met dieselolie liet zien, dat de hoogste gehalten voorkwamen in bodemvissen en de laagste gehalten in roofvissen (CHMR, 1989). Er vond dus wel bioaccumulatie plaats vanuit het verontreinigde sediment, maar geen biomagnificatie door de voedselketen.

Over het algemeen zullen vogels en zoogdieren dus redelijk tegen doorvergiftiging met in olie voorkomende koolwaterstoffen beschermd zijn door hun eigen mogelijkheden deze stoffen te metaboliseren. Vis- en schaaldiereters hebben daarnaast extra bescherming doordat hun voedsel ook over een goed werkend afbraak mechanisme beschikken.

2. ECOLOGISCHE RISICO'S

2.1 Effecten van incidentele vervuiling

Het ecologische risico (kans op schade) van een incidentele olievervuiling wordt grotendeels bepaald door de kans dat biota met de verse olie in contact komen. Door verwerking neemt de viscositeit van de olie toe, waardoor er een veel minder intensief contact met de olie mogelijk is. De ecologische schade wordt bepaald in de periode dat een drijvende olievlek of olie-in-water dispersie bestaat, ofwel enkele eerste uren tot dagen na de olieverontreiniging. De hoeveelheid olie is daarbij slechts van secundair belang, de verspreiding van de olie is veel meer bepalend. Onder invloed van wind, stroming en getijde kan een olievlek zich over grote afstanden verplaatsen, waarbij de kans op besmetting van vogels en kusten oploopt. Onder invloed van getijden kan een olievlek ook in de litorale zone danwel op droogvallende wadplaten worden afgezet. Een statistische analyse van Burger (1993) laat dan ook zien, dat er geen enkele relatie bestaat tussen de hoeveelheid gemorste olie en de sterfte onder zeevogels.

De ecologische schade van het verlies van 250.000 ton olie door de Castillo de Berver op open zee nabij Zuid-Afrika was zeer gering, terwijl de drie grootste olierampen in Europese kustwateren (Torrey Canyon, Urquiola en Amoco Cadiz, respectievelijk 225, 125 en 110.000 ton olie) elk 200-400 km kust verontreinigden (Southward & Southward, 1978; Quiroga, 1976; Chassé, 1978) en bij de Torrey Canyon en de Amoco Cadiz ca. 20000-30000 vogels het slachtoffer werden (Bourne *et al.*, 1967; Hope Jones *et al.*, 1978).

De ramp met de Exxon Valdez was op zichzelf niet bijzonder groot (35.000 ton olie) maar veroorzaakte wel een verontreiniging van meer dan 1600 km kust en 40 duizend dode vogels, doordat de drijvende olie niet tijdig kon worden verwijderd en met de stroming door de Prince William Sound over grote afstanden werd meegevoerd (Piatt & Lensink, 1989).

Het ongeluk met de Braer (ca. 80000 ton) heeft door de zeer 'gunstige' omstandigheden weinig ernstige ecologische schade veroorzaakt (Ritchie & O'Sullivan, 1994).

In tabel 9 is de omvang en de ecologische schade van enkele incidentele olievervuilingen in Nederlandse getijdewateren samengevat. Hieruit blijkt dat de schade van een olieramp niet zonder meer te voorspellen is aan de hand van de omvang van de lozing. Voor een enigszins betrouwbare benadering van werkelijk te verwachten effecten moet rekening gehouden worden met de verspreiding van de olie ten opzichte van kwetsbare ecologische elementen. Daarbij spelen een groot aantal factoren (m.n. lokale en actuele omstandigheden) een rol.

Tabel 9: Overzicht van de relatie tussen omvang en effect van enkele olielozingen in de Nederlandse kustwateren.

jaar	bron	lokatie	ton olie	effecten
1982	Katina	Scheveningen	1600	geen aantoonbare milieuschade
1988	Borcea	Zeeland	350	honderden dode vogels
1988	Rapide	Oosterschelde	100	zeer snel herstel kweldergebied
1987	onbekende kotter	Waddenzee	<1	> 1000 dode vogels

Kwetsbaarheid

Om de gevoeligheid van gebieden voor verontreiniging met olie te karakteriseren kunnen twee benaderingen toegepast worden: het inschatten van de kwetsbaarheid van het ecosysteemtype, of van de kwetsbaarheid van bepaalde soorten.

De eerste benadering is toegepast door Gundlach & Hayes (1978), die een kwetsbaarheidsindex opstelden voor verschillende kusttypen ten aanzien van verontreiniging door olie. Deze index is vooral gebaseerd op de verwachte duur van het chemisch herstel. Scholten *et al.* (1994) hebben een poging gedaan de kwetsbaarheid van ecosysteemtypen te karakteriseren aan de hand van biologische en ecologische parameters. Zij benadrukten dat de kwetsbaarheid van ecosystemen een functie is van zowel de gevoeligheid voor de verstoring (weerstand), als de herstelmogelijkheden daarna (veerkracht). Het is met name deze gevoeligheidsparameter die maakt dat voor verontreiniging met olie de kwetsbaarheid van een gebied in eerste instantie waarschijnlijk het beste vanuit de gevoeligheid van bepaalde soorten afgeleid kan worden. De veerkracht van het betreffende ecosysteemtype als geheel kan dan gebruikt worden om de herstelmogelijkheden te schatten.

Het is dus om te beginnen van belang te weten welke gevoelige soorten in een gebied voorkomen. Kandidaten hiervoor zijn vooral zwemmende en duikende vogels, zowel omdat ze door hun gedrag een grotere kans maken om met drijvende olie in contact te komen, als door hun gevoeligheid voor slechts geringe hoeveelheden olie. Bovendien zijn de populaties klein vergeleken met de populaties van veel ongewervelde dieren, waardoor de uitsterfkans groter en het herstelvermogen geringer is. Daarbij moet er rekening mee worden gehouden dat vogels mobiel zijn en niet aldoor op dezelfde plek verblijven. Aan de ene kant verlaagt dit de trefkans per lokatie, maar aan de andere kant wordt de trefkans voor de vogels zelf verhoogd. De aanwezigheid van gevoelige soorten als *Corophium* (en andere amphipoden) en *Echinocardium* van belang om de kwetsbaarheid van een gebied in te schatten. Daarnaast spelen eigenschappen van gebieden een rol. *Corophium* is bijvoorbeeld niet alleen een gevoelige soort, maar komt ook vooral voor in slikrijke gebieden waar sedimentatie optreedt. Op dergelijke plaatsen is zowel de accumulatie van olie relatief groot, als de afbraak (het chemisch herstel) relatief langzaam. Dit laatste speelt ook een rol bij de kwetsbaarheid van kweldersystemen, zoals in het geval van de verontreiniging van een kwelder in de VS (Buzzards Bay, Massachusetts) met stookolie waarbij na 3 jaar de kweldervegetatie nog last ondervond van de olie in het sediment (320 mg

per kg droog sediment: Teal *et al.*, 1978; Hampson & Moull, 1978) en 4 jaar na de “West Falmouth Spill”, bij concentraties boven 100 mg per kg droge sediment (Krebs & Burns, 1977). In dit laatste geval werd er zelfs 20 jaar na de olieverontreiniging nog een verhoogde oliebelasting in vis *Fundulus* en de wenkkrab *Uca* aangetoond (Teal *et al.*, 1992). Boehm *et al.* (1982) vonden een jaar na de Tsisis-olieramp nog verhoogde concentraties aromaten in mosselen en nonnetjes. Overigens hoeft een verhoogde oliebelasting niet per sé de flora en fauna te hinderen in het herstel. De kritische belastingsniveaus voor verweerde olie zijn vrij hoog (zie Hoofdstuk 3).

In de beoordeling van de ecologische schade van olierampen is de potentiële snelheid van het ecologisch herstel een zeer belangrijke factor. Daarbij spelen de karakteristieken van het gehele ecosysteemtype een rol. In het algemeen is chemisch herstel (olieafbraak) niet de beperkende factor. Die afbraak is alleen een beperkende factor voor ecologisch herstel in zwaar verontreinigde en zuurstofarme bodems, of op plaatsen waar grote hoeveelheden olie onder lagen sediment begraven zijn geraakt (bijv. door opruimwerkzaamheden of zandverplaatsingen door stormachtig weer).

Ecologisch herstel

Een belangrijke factor in herstel is de beschikbaarheid van bronpopulaties van waaruit immigratie kan plaatsvinden en de eigenschappen van de beïnvloede soorten (dispersiecapaciteit, reproductiesnelheid, etc.). In grote lijnen kan het mariene milieu als één groot systeem gezien worden, waarin veel uitwisseling plaats vindt. Alleen voor bijzondere situaties (bijv. Oosterschelde) of bepaalde geïsoleerde populaties is speciale aandacht nodig. De uitwisseling tussen verschillende zoetwatersystemen is aanzienlijk geringer, al hangt veel af van het specifieke systeem, de exacte lokatie en de getroffen soorten.

Voor zowel zoete als zoute systemen geldt, dat soorten met een grote reproductiecapaciteit een relatief groot herstelvermogen hebben en zelfs tijdelijk kunnen profiteren van vrijgekomen niches. Deze toename van opportunisten manifesteert zich al direct na de olievervuiling, waarbij protozoën en radardiertjes in het water en nematoden in de zeebodem in dichtheid toenemen. Het is evenwel beter herkenbaar na enige weken. Zo vindt er dan een dichtheidstoename plaats van *Capitella* in het litoraal en *Mediomastus* in offshore waterbodems.

Ecologisch herstel is een microsuccessie van de herstellende gemeenschap. Zwaar aangetaste populaties hebben bij herstel te maken met hoge dichtheden van opportunisten en tolerante soorten, waartussen ze zich opnieuw moeten vestigen en een plaats veroveren. Daarnaast kunnen soorten voor hun voorkomen afhankelijk zijn van de aanwezigheid (en dus terugkeer) van andere soorten (facilitatie). Van echt ecologisch herstel is dan ook pas sprake als de levensgemeenschap zich onder invloed van concurrentieverhoudingen weer heeft geherstructureerd.

Het beoordelen van het ecologisch herstel is niet eenvoudig. Een illustratief voorbeeld van de microsuccessie na de ramp met de Torrey Canyon op de kust van Cornwall wordt gegeven door Southward & Southward (1978). Bij deze ramp werd op ruime schaal met (zeer toxische) dispergeermiddelen gewerkt, waardoor over grote gebieden de litorale gemeenschap volledig werd weggevaagd. De kale rotsen werden binnen een jaar bedekt door een groene mat van *Ulva* en *Enteromorpha*. Het jaar daarna vestigde *Fucus* zich massaal, om na ca. 3 jaar een maximale bedekking te vormen. Onder deze *Fucus*laag kon *Nucella* zich goed handhaven, waardoor de aanwezige zeepokken zwaar gepredeerd werden en verdwenen (over een periode van 2-4(6) jaar). De zich ontwikkelende macroalgen vegetatie vormde een overvloedige voedselbron voor de schaalhoren *Patella vulgata*, die zich snel uitbreidde en na 3 tot 6 jaar een maximale dichtheid bereikte. Door deze sterke begrazing echter verdween de *Fucus* geleidelijk (verdwenen 4-8 jaar na de ramp), waardoor er voor de schaalhoren weer minder voedsel was en de omstandigheden voor *Nucella* minder gunstig werden. Op de kale rotsen konden zich weer zeepokken vestigen. Uiteindelijk was de normale soortenrijkdom, afhankelijk van de plaats, na 6 tot 10 jaar weer min of meer hersteld, maar de relatieve dichtheden waren dit nog niet. Het systeem was nog niet in balans.

Dit geeft aan dat het belangrijk is de opeenvolging van stadia te volgen en in relatie te brengen met de situatie voor de verstoring, of met een geschikt controle gebied. Is dit niet goed mogelijk dan moet ingeschat worden wat het te verwachten eindpunt is. In een dynamisch ecosysteem zullen opportunisten immers van nature beter vertegenwoordigd zijn dan in een minder dynamisch ecosysteem. Herstel van een dergelijk systeem verloopt snel, maar zal niet altijd als zodanig herkend worden. Omgekeerd zal het in een stabiel, weinig dynamisch systeem lang duren voor de originele gemeenschapsstructuren zich hersteld hebben, terwijl al in een veel eerder stadium sprake kan zijn van een ogenschijnlijk gezond, divers en productief systeem.

Oliebestrijding

Bestrijding van olie met het doel de ecologische schade te beperken richt zich in eerste instantie op het mechanisch verwijderen van olievlekken en het inperken van een ongecontroleerde verspreiding van de olie. Zolang het gaat om drijvende olie is dat niet aan ecologische risico's gebonden.

Indien olie is afgezet op wadplaten, kusten of kwelders dient rekening te worden gehouden met neveneffecten van mechanische verwijdering. Door het betreden van slijkkige bodems kan een deel van de olie diep in het sediment doordringen, waarbij chemisch herstel (olie afbraak) wordt vertraagd. Toch blijkt uit OPEX dat intrede van olie in de wadplaat minder ernstig is dan het steeds weer afzetten van een drijvende olielaag met eb. Door de bioturbatie van zeepieren wordt oliehoudend sediment voortdurend weer aan het bodemoppervlak afzet. Biologisch

herstel wordt niet door een restant van olie in het sediment geremd. Bij betreding van de kwelder met zwaar materieel kan evenwel de (ondergrondse) vegetatiestructuur ernstig beschadigd raken, hetgeen biologisch herstel belemmert (Scholten *et al.*, 1989).

Het chemisch dispergeren van olie beperkt weliswaar de verspreiding van drijvende olie, maar verplaatst de olievervuiling naar het water en het sediment. In ondiep water veroorzaakt dit een grote schade aan plankton en bodemfauna (Kuiper *et al.*, 1986; Kuiper 1984). Dit staat nog los van het feit dat de werking van dispergeermiddelen alleen goed is als er sprake is van een goede menging met de olie. Om deze redenen wordt er in Nederlandse oppervlaktewateren geen gebruik meer gemaakt van dispergeermiddelen om olie te bestrijden.

Bij het verbranden van olie wordt maximaal 40% van de olie daadwerkelijk afgebroken, de rest van de olie wordt als een dichte aslaag op de waterbodem afgezet. Deze afzetting heeft zeer sterke toxische effecten op de bodemfauna en is zeer belemmerend voor ecologisch herstel (Scholten *et al.*, 1987a).

2.2 Effecten van chronische vervuiling

Chronische olievervuiling kan bestaan uit een serie van incidentele vervuilingen, of uit een continue (lage) "achtergrondconcentratie" (Crapp, 1971). De chronische vervuiling van de Noordzee met olie moet worden opgevat als een hoge achtergrondconcentratie als gevolg van een continue reeks van incidentele vervuiling, waarbij kleine olievlekken in het water gedispergeerd raken.

Op basis van de olieconcentratie in mosselen die waren uitgehangen aan boeien in de Noordzee (zie tabel 10) en met behulp van de BCF voor olie in mosselen (9 l.g^{-1} AFDW, zie § 2.6), is voor het NCP een gemiddelde olieconcentratie van ca. $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ berekend. Incidenteel is zelfs een 25 keer hogere concentratie gemeten in mosselen die waren uitgehangen op de Noordzee, zonder dat er sprake was van bekende bron (van het Groenewoud, 1990). Massie *et al.* (1985) geven concentraties in de range van $1\text{--}30 \mu\text{g.l}^{-1}$ buiten de invloedssfeer van olieplatforms. Dit duidt erop dat de oliebelasting van de Noordzee bijzonder hoog is, aangezien er continue afbraak van olie plaatsvindt.

De bronnen van deze oliebelasting zijn voor het NCP bekend, maar verklaren slechts een belasting van ca. 15000 ton per jaar (Rijkswaterstaat, 1993). Rekening houdend met een afbraaksnelheid van olie in de Noordzee van ca. 2% (Minas & Gunkel, 1995) en op basis van een oliegehalte van $7 \mu\text{g.l}^{-1}$ kan de totale belasting van het NCP met olie geschat worden op ca. 50000 ton per jaar.

Tabel 10: Concentratie van koolwaterstoffen in mosselen (mg.kg^{-1} AFDW) afkomstig uit de Oosterschelde (Kats) en Waddenzee (Huisduinen) en uitgehangen op de Noordzee in september 1986 en april 1987 (Van het Groenewoud et al., 1988)

Lokatie	gehalte in mosselen
Kustzone:	
Oosterschelde	40,9
Marsdiep	81,5
Noordzee:	
Petro 18	75,6
VL-3	105,5
L-4- α	122,6

De chronische vervuiling van de zee met olie blijkt ook uit het onderzoek van Readman *et al.* (1992) nabij Bahrein. Zij vonden dat de olieconcentraties in sedimenten en mollusken in 1991 lager waren dan voor de Golfoorlog, ondanks de grote verontreiniging met olie die tijdens de Golfoorlog plaatsvond. Zij weten dit aan de sterk afgenomen scheepvaartactiviteit in de golf tijdens en na de oorlog, waardoor de continue belasting met kleine beetjes gemorste olie wegviel.

De continue vervuiling van de Noordzee met olie ten gevolge van vele kleine olievlekjes blijkt ook uit het feit dat er jaarlijks ca. 30.000 vogels als olieslachtoffer op de Nederlandse stranden aanspoelen (Camphuysen, 1989). Dat het daarbij niet alleen gaat om stookolie blijkt wel uit de incidenten met zeekoeten die besmeurd raakten met palmolie en/of alkylfenolen in de jaren 1989-1991 (Scholten, 1993).

De olie (componenten) in de waterfase kunnen zowel in opgeloste als gedispergeerde vorm voorkomen. Het actuele gehalte in de Noordzee is weliswaar lager dan de (indicatieve) MTC voor de opgeloste oliefractie ($79 \mu\text{g.l}^{-1}$ zie hoofdstuk 3), maar komt dicht in de buurt van de kritische belasting voor copepoden aan gedispergeerde olie (NOEC van ca. $10 \mu\text{g.l}^{-1}$, zie hoofdstuk 3). Beïnvloeding van copepoden kan indirect bijdragen aan een sterkere ontwikkeling van microalgen door verminderde begrazing (Jak & Scholten, 1994). De actuele olieconcentratie kan ook effecten hebben die het gevolg zijn van de permanente stress die organismen van de olie ondervinden. Dit kan tot gevolg hebben dat de weerstand voor andere stress-factoren verminderd is. Zo vond Khan (1990) al een verhoogd parasitisme bij vissen die slechts 12 weken aan een olieconcentratie van $50-100 \mu\text{g.l}^{-1}$ waren blootgesteld.

Een deel van de gedispergeerde olie zal aan gesuspenderde organische stof hechten en zo op den duur sedimenteren. Het "achtergrondgehalte" van olie in Noordzeesedimenten is $0,5-11 \text{ mg olie per kg droge grond}$ (Anonymus, 1990 en van het Groenewoud & Scholten, 1992a), hetgeen duidt op de zware oliebelasting voor het Noordzee benthos. Doordat een als gevolg van chronische oliebelasting met name de conditie van de dieren vermindert, valt niet uit te sluiten dat

overleving (tolerantie) van extreme condities wordt aangetast. Aanwijzingen hiervoor werden gevonden in het OPEX experiment, waar massale sterfte van kokkels werd waargenomen tijdens een warme periode in de zomer (Kuiper *et al.*, 1983) en gedurende een vorstperiode in de winter (Kuiper *et al.*, 1986). Ook bij de wenkkrab *Uca pugnax* werd, tot 4 jaar na een incidentele verontreiniging, verhoogde wintersterfte gevonden onder juvenielen. Dit werd geweten aan een “gedragsstoornis” als gevolg van blootstelling aan verhoogde olieconcentraties in het sediment (Krebs & Burns, 1977).

Monitoring van de soortensamenstelling van het benthos rond offshore platforms op het NCP waar in het verleden oliehoudende boorspoelingen (OBM) gebruikt werden, heeft laten zien dat in de directe nabijheid van de platforms geen adulte exemplaren van *Echinocardium cordatum* meer voorkomen (Daan *et al.*, 1994). Hoewel het, zoals de auteurs aangeven, mogelijk is dat adulte dieren aan een grotere belasting met olie bloot staan (ze graven dieper dan juvenielen), is het ook mogelijk dat de lange termijn overleving nadelig beïnvloed wordt door de chronische blootstelling aan olie (Scholten, 1995). Dit komt overeen met de waarneming dat in gemeenschappen van zwaar verstoorde en verontreinigde kustwateren vaak een verschuiving optreedt van ‘K-’ naar ‘r-strategen’ (Rees, 1983). Ook bij de monitoring rond platforms komt dit patroon naar voren: de langlevende ‘K-strateeg’ *Echinocardium* heeft het moeilijk in de directe nabijheid van de platforms, terwijl dit juist de enige plekken buiten de directe (zowel meer dynamische, als meer verstoorde) kustzone zijn waar de kortlevende, opportunistische ‘r-strateeg’ *Capitella* in hoge dichtheden kan voorkomen (Daan *et al.*, 1994). Onder normale testomstandigheden is er echter geen wezenlijk verschil in gevoeligheid tussen ‘r-’ en ‘K-strategen’ (Scholten *et al.*, 1994) en kan *Echinocardium* zelfs als relatief ongevoelig voor verontreiniging met olie geklassificeerd worden (Scholten *et al.*, 1993).

Over het geheel genomen is echter nog weinig bekend over de invloed van chronische verontreiniging op de tolerantie voor natuurlijke stress situaties. De interactie tussen verontreiniging en milieufactoren wordt wel onderkend, maar de aandacht heeft zich daarbij vooral gericht op de invloed van variatie in milieufactoren op de gevoeligheid van organismen voor verontreiniging (bv. Livingston, 1979). Om de invloed van verontreiniging op de tolerantie voor milieufactoren te onderzoeken is veelal een andere proefopzet en datapresentatie nodig. Niet alleen aangaande de tolerantie van afzonderlijke soorten, maar ook om meer inzicht te krijgen in veranderingen in de gemeenschapsstructuur als gevolg van diverse verstoringen.

3. KRITISCHE MILIEUBELASTING

3.1. Oplosbare koolwaterstoffen

De Nederlandse effectgerichte normstelling werkt met een risicobenadering (CRMH, 1992). Het uitgangspunt hierbij is dat een risico overeenkomend met een concentratie waarbij 95% van de soorten beschermd wordt, als maximaal toelaatbaar wordt beschouwd. Deze risicogrens wordt het Maximaal Toelaatbaar Risico (MTR) genoemd, en de bijbehorende concentratie de Maximaal Toelaatbare Concentratie (MTC).

De Derde Nota Waterhuishouding (Min. V&W, 1989) geeft getalswaarden voor de 'Algemene Milieukwaliteit' of 'Kwaliteitsdoelstelling 2000' (in plaats van de vroegere 'Basiskwaliteit'). Deze waterkwaliteitsnormen zijn geactualiseerd in de Nota 'Evaluatienota Water' (Min. V&W, 1994). Daarnaast zijn in de Nota 'Milieukwaliteitsdoelstellingen Bodem en Water' (Min. VROM, 1991) een aantal MTC's opgenomen, gebaseerd op een (effectgerichte) risico-analyse.

Voor minerale olie zijn nog geen grens- of streefwaarden voor het oppervlaktewater vastgesteld. Wel is er een indicatieve MTC van $79 \mu\text{g.l}^{-1}$ berekend (Scholten *et al.*, 1993). De olienorm voor oppervlaktewater ter bereiding van drinkwater is $200 \mu\text{g.l}^{-1}$ (Besluit Kwaliteitsdoelstellingen en metingen oppervlaktewateren). Normen voor grondwater zijn: $50 \mu\text{g.l}^{-1}$ (streefwaarde, komt overeen met de detectielimiet), $200 \mu\text{g.l}^{-1}$ (B-waarde uit de Leidraad Bodembescherming) en $600 \mu\text{g.l}^{-1}$ (C-waarde uit de Leidraad bodembescherming).

Ook voor de meeste oliecomponenten (alkanen, aromaten) bestaan ook geen specifieke oppervlaktewaternormen. Alleen voor naftaleen zijn grens- en streefwaarden vastgesteld: deze bedragen beide $0,1 \mu\text{g.l}^{-1}$. Volgens BKH (1994) zou de streefwaarde voor benzeen $0,2 \mu\text{g.l}^{-1}$ (opgelost) moeten zijn. Berekening van een indicatieve MTC op basis van de beschikbare NOECs (zie hoofdstuk 1) levert voor naftaleen evenwel een waarde van $55 \mu\text{g.l}^{-1}$ op.

Bedacht moet worden dat benzeen, tolueen, ethylbenzeen en xyleen alle op de zwarte lijst voor water voorkomen (EG richtlijn 76/464, geïmplementeerd in het IMPwater).

Voor waterbodems bestaan er wel streef- en grenswaarden. De streefwaarde voor olie in waterbodems is 50 mg.kg^{-1} DS (standaardbodem); de grenswaarde is 1000 mg.kg^{-1} DS; de toetsingswaarde is 3000 mg.kg^{-1} DS en de interventiewaarde 5000 mg.kg^{-1} DS (Min. V&W, 1994). Deze waarden gelden voor nieuw gevormd sediment (bovenste 5 á 10 cm), niet voor de gehele waterbodem. Scholten *et al.* (1993) berekende een indicatieve MTC van 12 mg.kg^{-1} DS, welke representatief is voor een NOEC van "verse" olie. De streefwaarden voor BTEX-stoffen in waterbodems zijn gesteld op de detectielimiet.

3.2. Oliesubstanties

Het actuele risico van oliesubstanties wordt voornamelijk bepaald door de kans dat biota ermee in contact komen. Zo werden er in 1987 in de Waddenzee meer dan 1000 eidereenden slachtoffer van een olievlek van minder dan 1000 liter, doordat de olie vlak bij een groep rustende eidereenden was vermorst. De in getijdegebieden voorkomende steltlopers lopen nauwelijks kans om met olie besmet te raken doordat ze alleen bij laag water fourageren (Camphuysen, 1989). Alleen de scholekster wordt nog wel een als olieslachtoffer gevonden (Everaarts *et al.*, 1991).

Hieronder is een samenvatting gegeven van de kritische belasting aan oliesubstanties voor biota die ermee in contact komen. Voor achtergrondinformatie wordt verwezen naar hoofdstuk 1.

Fase	Meest kwetsbare biota	Kritische belasting
Drijvende olie op water	Zwemmende en duikende vogels	25 ml per m ²
Gestrande olie in litorale zone	Kwelders	50 ml per m ²
	Litorale flora en epifauna	20 ml per m ²
Droogvallende olie op wadplaten	Bodemfauna	10 ml per m ²
Gedispergeerde olie in water	Filterfeeders, met name copepoden	10 µg per liter

Duidelijk is dat de kritische belasting aan gedispergeerde olie (10 µg.l⁻¹) kleiner is dan de MTC voor de opgeloste oliefractie (79 µg.l⁻¹). De kritische depositie van olie op kwelders en wadplaten is lager dan de corresponderende effectconcentraties van ("verouderde") olie in sedimenten.

3.3. Aanbeveling

Het is aan te bevelen om in de waterkwaliteitsbeoordeling een onderscheid te maken tussen ecotoxicologische criteria voor afzonderlijke koolwaterstoffen (m.n. aromaten) en criteria voor fysische effecten van oliesubstanties (m.n. fractie C12-C24 alkanen/alkenen). In dit verband is het zinvol de bestaande water (bodem)-kwaliteitscriteria voor olie te actualiseren op grond van een gerichte studie naar de kritische grenswaarde van de voor fysische effecten relevante oliefractie.

4. LITERATUUR

Abernethy S., A.M. Bobra, W.Y. Shiu, P.G. Wells & D. Mackay (1986): Acute lethal toxicity of hydrocarbons and chlorinated hydrocarbons to two planktonic crustaceans: The key role of organism-water partitioning.
Aquat. Toxicol. 8:163-174.

Adema D.M.M. (1983): Tests and desk studies carried out by MT-TNO during 1982 for Annex II of Marpol 1973.
TNO Rapport R83/15.

Adema D.M.M. (1984): Aquatic toxicity of compounds that may be carried by ships (Marpol 1973, Annex II). A progress report for 1983 and 1984.
TNO Rapport R84/59.

Adema D.M.M. (1985a): Aquatic toxicity of compounds that may be carried by ships (Marpol 1973, Annex II). A progress report for 1985.
TNO Rapport R85/217.

Adema D.M.M. (1985b): Aquatische toxiciteit van 64 stoffen.
TNO rapport R85/342.

Adema D.M.M. (1986): Aquatic toxicity of compounds that may be carried by ships (Marpol 1973, Annex II). A progress report for 1986.
TNO Rapport R86/326a.

Adema D.M.M. (1990a): Invloed van 50 prioritaire stoffen op de groei van *Lactuca sativa* (Sla.).
TNO rapport R90/101.

Adema D.M.M. (1990b): Aquatic toxicity of compounds that may be carried by ships (Marpol 1973, Annex II). A progress report for 1988 and 1989.
TNO Rapport R90/261.

Adema D.M.M. (1991): The acute aquatic toxicity of alkylbenzenes. Dutch contribution of collecting data with respect to Annex II of Marpol 1973/1978. Progress report No. 1 for 1990 and 1991.
TNO report R91/198.

Anderson J.W., J.M. Neff, B.A. Cox, H.E. Tatem & G.M. Hightower (1974): Characteristics of dispersions and water-soluble extracts of crude and refined oils and their toxicity to estuarine crustaceans and fish.
Mar. Biol. 27:75-88.

Anonymous (1990): Background levels of hydrocarbons in North Sea sediments.
Report COWI Consult, Denmark.

Benville P.E. & S. Korn (1977): The acute toxicity of six monocyclic aromatic crude oil components to Striped bass (*Morone saxatilis*) and Bay shrimp (*Crangon franciscorum*).
Calif. Fish Game 63:204-209.

Berthou F., G. Balouët, G. Bodennec & M. Marchand (1987): The occurrence of hydrocarbons and histopathological abnormalities in oysters for seven years following the wreck of the Amoco Cadiz in Brittany (France).
Mar. Environ. Res. 23:103-133.

Besten P.J. den, H.J. Herwig & W. Seinen (1993): Onderzoek aan het MO-systeem en het steroidmetabolisme bij de zeester.
RWS DGW rapport (z.n.) 26 pp.

Betton C.I. (1994): Oils and hydrocarbons.
In: P. Calow (ed.), Handbook of ecotoxicology. Vol. 2. Blackwell Scientific Publications, Oxford. pp. 244-263.

BKH-adviesburo (1994): Herziening van de lijst met prioritaire stoffen.
Ministerie van VROM, Publicatiereeks Stoffen, Veiligheid en Straling nr. 1994/16. 91 pp.

Boehm P.D., J.E. Barak, D.L. Fiest & A.A. Elskus (1982): A chemical investigation of the transport and fate of petroleum hydrocarbons in littoral and benthic environments: The Tsesis oil spill.
Mar. Environ. Res. 6:157-188.

Bonsdorff E., T. Bakke & A. Pedersen (1990): Colonization of amphipods and polychaetes to sediments experimentally exposed to oil hydrocarbons.
Mar. Pollut. Bull. 21:355-358.

Bourne W.R.P., J.D. Parrack, & G.R. Potts (1967): Birds killed in the Torrey Canyon disaster.
Nature 215:1123-1125.

Burger A.E. (1993): Estimating the mortality of seabirds following oil spills: Effects of spill volume.
Mar. Pollut. Bull. 26:140-143.

Burns K.A. & J.M. Teal (1979): The West Falmouth oil spill: hydrocarbons in the salt marsh ecosystem.
Est. Coast. Mar. Sci. 8:349-360.

Butler J.N. & E.M. Levy (1978): Long term fate of petroleum hydrocarbons after spills. Compositional changes and microbiological degradation. J. Fish. Res. Bd. Can. 35:604-605.

Cabioch L. (1980): Pollution of subtidal sediments and disturbance of benthic animal communities. Ambio 9:294-296.

Camphuysen C.J. (1989): Beached bird surveys in the Netherlands 1915-1988. Technisch rapport Vogelbescherming nr. 1, Amsterdam.

Carr R.S. & O. Lindén (1984): Bioenergetic responses of *Gammarus salinus* and *Mytilus edulis* to oil and oil dispersants in a model ecosystem. Mar. Ecol. Prog. Ser. 19:285-291.

Chan G.L. (1975): A study of the effects of the San Francisco oil spill on marine life. Part II: Recruitment. Proceedings 1975 Oil Spill Conference (Prevention and Control of Oil Pollution). American Petroleum Institute. pp. 457-461.

Chassé C. (1978): The ecological impact on and near shores by the Amoco Cadiz oil spill. Mar. Pollut. Bull. 9:298-301.

CHMR (1989): Assessment of environmental effects from the January 2, 1988 diesel oil spill into the Monongahela River. Center for Hazardous Materials Research, University of Pittsburgh.

Coleman W.E., J.W. Munch, R.P. Streicher, H.P. Ringhand & F.C. Kopfler (1984): The identification and measurement of components in gasoline, kerosene, and no. 2 fuel oil that partition into the aqueous phase after mixing. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 13:171-178.

Coles J.A., S.R. Farley & R.K. Pipe (1994): Effects of fluoranthene on the immunocompetence of the common marine mussel, *Mytilus edulis*. Aquat. Toxicol. 30:367-379.

Collier T.K., M.M. Krahn, C.A. Krone, L.L. Johnson, M.S. Myers, S.L. Chan & U. Varanasi (1993): Oil exposure and effects in subtidal fish following the Exxon Valdez oil spill. In: Proceedings 1993 Oil Spill Conference (prevention, preparedness, response). American Petroleum Institute, Washington. Publication No. 4580. pp. 301-305.

Compaan H. & R.W.P.M. Laane (1992): Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the North Sea. An inventory.

TNO report IMW-R 92/392.

Conan G. (1982): The long-term effects of the Amoco Cadiz oil spill.

Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. B 297:323-333.

CONCAWE (1992): Gasolines.

CONCAWE product dossier 92/103.

Cowles T.J. (1983): Effects of exposure to sublethal concentrations of crude oil on the copepod *Centropages hamatus*. II. Activity patterns.

Mar. Biol. 78:53-57.

Cowles T.J. & J.F. Remillard (1983): Effects of exposure to sublethal concentrations of crude oil on the copepod *Centropages hamatus*. I. Feeding and egg production.

Mar. Biol. 78:45-51.

Crapp G.B. (1971): Chronic oil pollution.

In: E.B. Cowell (ed.), The ecological effects of oil pollution on littoral communities.

Institute of Petroleum, London. pp. 187-203.

CRMH (1992): Omgaan met risico's. Advies.

Centrale Raad voor de Milieuhygiëne.

Crothers J.H. (1983): Field experiments on the effects of crude oil and dispersant on the common animals and plants of rocky sea shores.

Mar. Environ. Res. 8:215-239.

Daan R., M. Mulder & A. van Leeuwen (1994): Differential sensitivity of macrozoobenthic species to discharges of oil-contaminated drill cuttings in the North Sea.

Neth. J. Sea Res. 33:113-127.

Dahl E., M. Laake, K. Tjessem, K. Eberlein & B. Bohle (1983): Effects of Ekofisk crude oil on an enclosed planktonic ecosystem.

Mar. Ecol. Prog. Ser. 14:81-91.

Davies J.M., R. Hardy & A.D. McIntyre (1981): Experimental effects of North Sea oil operations.

Mar. Pollut. Bull. 12:412-416.

DeGraeve G.M., R.G. Elder, D.C. Woods & H.L. Bergman (1982): Effects of naphthalene and benzene on fathead minnows and rainbow trout.

Arch. Environ. Contam. Toxicol. 11: 487-490.

Delvigne G. & C. Sweeney (1988): Natural dispersion of oil.
Oil Chem. Pollut. 4:281-310.

Dillon T.M., J.M. Neff & J.S. Warner (1978): Toxicity and sublethal effects of No. 2 fuel oil on the supralittoral isopod *Lygia exotica*.
Bull. Environ. Contam. Toxicol. 20:320-327.

ECETOC (1993): Aquatic toxicity data. Evaluation. Appendix C: The Database.
European Chemical Industry Ecology & Toxicology Centre, Brussels. Technical Report No. 56. Appendix.

Ekker M. & B.M. Jenssen (1989): Dose dependent metabolic response in externally oiled eiders, *Somateria mollissima*.
In: K.E. Zachariassen (ed.), Biological effects of chemical treatment of oilspills at sea. Report from the BECTOS-program 1985-88. University of Trondheim. pp. 273-275.

Engelhardt F.R. (1987): Assessment of the vulnerability of marine mammals to oil pollution.
In: J. Kuiper & W.J. van den Brink (eds.), Fate and effects of oil in marine ecosystems. Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht. pp. 101-115.

Eppley Z.A. & M.A. Rubega (1990): Indirect effects of an oil spill: Reproductive failure in a population of south polar skuas following the 'Bahia Paraiso' oil spill in Antarctica.
Mar. Ecol. Prog. Ser. 67:1-6.

Everaarts J.M., A. de Buck, M.Th.J. Hillebrand & J.P. Boon (1991): Residues of chlorinated biphenyl congeners and pesticides in brain and liver of the oystercatcher (*Haematopus ostralegis*) in relation to age, sex and biotransformation capacity.
Sci. Total Environ. 100:483-499.

Falk-Petersen I.-B., E. Kjörsvik, R. Kleven, S. Lønning, A.M. Naley, A. Stene, L.K. Sydnes & W. Vader (1982): Some field and laboratory data from an oil spill in northern Norway during april 1982.
Sarsia 67:263-273.

Farke H., K. Wonneberger, W. Gunkel & G. Dahlmann (1985): Effects of oil and a dispersant on intertidal organisms in field experiments with a mesocosm, the Bremerhaven Caisson.
Mar. Environ. Res. 15:97-114.

Farrington J.W., A.C. Davis, N.M. Frew & K.S. Rabin (1982): No. 2 fuel oil compounds in *Mytilus edulis*. Retention and release after an oil spill.
Mar. Biol. 66:15-26.

Fay J.A. (1971): Physical process in the spread of oil on a water surface.
Washington D.C.

Fingas M., F. Kyle & D. Tennyson (1994): Dispersant effectiveness: Studies into the causes of effectiveness variations.

In: P. Lane (ed.), The use of chemicals in oil spill response. The American Society for Testing and Materials, Philadelphia. ASTM STP 1252.

Floc'h J.-Y. & M. Diouris (1980): Initial effects of Amoco Cadiz oil on intertidal algae.
Ambio 9:284-286.

Foekema E.M., H.P.M. Schobben, J. Marquenie & M.C.Th. Scholten (in press): A comparison between the toxicity of produced oil and gas condensate using a new sediment bioassay for deposited oil.

In: Proc. 1995 International Seminar on Produced Water, Trondheim.

Folkestad A.O. (1982): Oljens virkning pa fugl.
Var Fuglefauna 5:115-116.

Fossato V.U. & W.J. Canzonier (1976): Hydrocarbon uptake and loss by the mussel *Mytilus edulis*.
Mar. Biol. 36:243-250.

Franklin F.L. & R. Lloyd (1982): The toxicity of twenty-five oils in relation to the MAFF dispersant tests.
Fish. Res. Tech. Rep., MAFF Direct. Fish. Res., Lowestoft, 70.

Franklin F.L. & R. Lloyd (1987): The relationship between oil droplet size and the toxicity of dispersant/oil mixtures in the standard MAFF 'Sea' test.
Oil. Chem. Pollut. 3:37-52.

Fry D.M. & L.J. Lowenstine (1985): Pathology of Common murre and Cassin's auklets exposed to oil.
Arch. Environ. Contam. Toxicol. 14:725-737.

Garrott R.A., L.L. Eberhardt & D.M. Burn (1993): Mortality of Sea otters in Prince William Sound following the Exxon Valdez oil spill.
Mar. Mamm. Sci. 9:343-359.

Geiger J.G. & A.L. Buikema (1981): Oxygen consumption and filtering rate of *Daphnia pulex* after exposure to water-soluble fractions of naphthalene, phenanthrene, No. 2 fuel oil, and coal-tar creosote.
Bull. Environ. Contam. Toxicol. 27:783-789.

Geraci J.R. (1990): Physiologic and toxic effects on cetaceans.

In: J.R. Geraci & D.J. St. Aubin (eds.), Sea mammals and oil: Confronting the risks. Academic Press, San Diego. pp. 167-197.

Geraci J.R. & D.J. St. Aubin (eds.), (1990): Sea mammals and oil: Confronting the risks. Academic Press, San Diego.

Geraci J.R. & T.D. Williams (1990): Physiologic and toxic effects on sea otters.

In: J.R. Geraci & D.J. St. Aubin (eds.), Sea mammals and oil: Confronting the risks. Academic Press, San Diego. pp. 211-221.

Giere O. (1979): The impact of oil pollution on intertidal meiofauna. Field studies after the La Coruna-spill, may 1976.

Cah. Biol. Mar. 20:231-251.

Gordon D.C., J. Dale & P.D. Keizer (1978): Importance of sediment working by the

deposit-feeding polychaete *Arenicola marina* on the weathering rate of sediment-bound oil. J. Fish. Res. Bd. Can. 35:591-603.

Green J. & M.W. Trett (eds.). (1989): The fate and effects of oil in freshwater.

Elsevier Applied Science, London, pp. 338.

Groenewoud H. van het (1990): Monitoring offshore installations on the Dutch Continental shelf.

TNO report R90/380.

Groenewoud H. van het, L. van der Vlies, G. Hoornsman & T. Bowmer (1988): A

comparitive study of monitoring techniques to establish distribution and biological effects of drilling muds around off-shore installations on the Dutch continental shelf (1986).

TNO report R88/405.

Groenewoud H. van het & M. Scholten (1992a): Monitoring environmental impacts of washed OBM drill cuttings discharged on the Dutch continental shelf, 1989: Sediment analysis and bioaccumulation.

TNO report R92/056.

Groenewoud H. van het & M.C.Th. Scholten (1992b): The assessment of a no-effect concentration of oil in thermally treated OBM drill cuttings for marine benthos: Sediment analysis and bioaccumulation.

TNO report R92/147.

Gundlach E.R. & M.O. Hayes (1978): Vulnerability of coastal environmental to oil spill impacts.

Mar. Technol. Soc. J. 12:18-27.

Gundlach E.R., S. Berné, L. D'Ozouville & J.A. Topinka (1981): Shoreline oil two years after Amoco Cadiz: New complications from Tanio.

In: Proceedings 1981 Oil Spill Conference (prevention, behavior, control, cleanup). American Petroleum Institute Publication No. 4334. pp. 525-534.

Hale R.C (1988): Disposition of polycyclic aromatic compounds in Blue crabs, *Callinectes sapidus*, from the southern Chesapeake Bay.
Estuaries 11:255-263.

Hampson G.R. & E.T. Moull (1978): No. 2 fuel oil spill in Bourne, Massachusetts: Immediate assessment of the effects on marine invertebrates and a 3-year study of growth and recovery of a salt marsh.
J. Fish. Res. Bd. Can. 35:731-744.

Harvey S., H. Klandorf & J.G. Phillips (1981): Reproductive performance and endocrine responses to ingested petroleum in domestic ducks (*Anas platyrhynchos*).
Gen. Comp. Endocrinol. 45:372-380.

Hayes M.O., J. Michel, T.M. Montello, A.M. Al-Mansi, J.R. Jensen, S. Narumalani, D.V. Aurand, A.H. Al-Momen & G.W. Thayer (1993): Distribution of oil from the Gulf war spill within intertidal habitats: One year later.
In: Proceedings 1993 Oil Spill Conference (prevention, preparedness, response). American Petroleum Institute, Washington. Publication No. 4580. pp. 373-381.

Hayes M.O., J. Michel, T.M. Montello, D.V. Aurand, T.C. Sauer, A. Al-Mansi & A.H. Al-Momen (1995): Distribution and weathering of oil from the Iraq-Kuwait conflict oil spill within intertidal habitats - two years later.
In: Proceedings 1995 Oil Spill Conference (achieving and maintaining preparedness). American Petroleum Institute, Washington. Publication No. 4620. pp. 443-451.

Herman D.C., W.E. Inniss & C.I. Mayfield (1990): Impact of volatile aromatic hydrocarbons, alone and in combination, on growth of the freshwater alga *Selenastrum capricornutum*.
Aquat. Toxicol. 18:87-100.

Hoffman D.J. (1978): Embryotoxic effects of crude oil in Mallard ducks and chicks.
Toxicol. Appl. Pharmacol. 46:183-190.

Hoffman D.J. (1979a): Embryotoxic and teratogenic effects of crude oil on Mallard embryo's on day 1 of development.
Bull. Environ. Contam. Toxicol. 22:632-637.

Hoffman D.J. (1979b): Embryotoxic and teratogenic effects of petroleum hydrocarbons in Mallards (*Anas platyrhynchos*).

J. Toxicol. Environ. Health 5:835-844.

Holmes W.N. & K.P. Cavanaugh (1990): Some evidence for an effect of ingested petroleum on the fertility of the Mallard drake (*Anas platyrhynchos*).

Arch. Environ. Contam. Toxicol. 19:898-901.

Holmes W.N., J. Cronshaw & K.P. Cavanaugh (1978): The effects of ingested petroleum on laying in Mallard ducks (*Anas platyrhynchos*).

In: J. Siva-Lindstedt (ed.), Energy/Environment '78: A symposium on energy development impacts: Proceedings. pp. 301-309.

Hope Jones P., J.Y. Monnat, C.J. Cadbury & T.J. Stowe (1978): Birds oiled during the Amoco Cadiz incident - An interim report.

Mar. Pollut. Bull. 11:307-310.

Hose J.E. (1985): Potential uses of sea-urchin embryos for identifying toxic chemicals: Description of a bioassay incorporating cytologic, cytogenetic and embryologic endpoints.

J. Appl. Toxicol. 5:245-254.

Howard S. & D.I. Little (1987): Effect of infaunal burrow structure on oil penetration into sediments.

In: 1987 Oil Spill Conference (prevention, behavior, control, cleanup). American Petroleum Institute, Washington. Publication No. 4452. pp. 427-431.

Jak R.G. & M.C.T. Scholten (1994): Mesocosm-experimenten TNO Den Helder. Indicaties voor het ontstaan van eutrofiëeringsverschijnselen.

BEON rapport 1993-4/ TNO rapport R93-308, in BEON, Effecten van verschuivingen van nutriëntenconcentraties op biota in de Nederlandse kustwateren. BEON rapport nr. 94-1.

Kaag N.H.B.M., H.P.M. Schobben, R.G. Jak & M.C.Th. Scholten (1992):

Ecotoxicologische profielen van AMOEBA-soorten.

TNO rapport R92/115.

Kaag N.H.B.M., E.M. Foekema, M.C.Th. Scholten, B. Timmermans, H. Hummel & M. de Vries (1996): BENTOX. Toxische effecten van microverontreinigingen in sediment. Deel 2: Benzo(a)pyreen en fluoranteen.

TNO Rapport MEP – CR 95/014

Karbe L. (1992): Toxicity of surface microlayer, subsurface water and sediment-elutriates from the German Bight: Summary and conclusions.

Mar. Ecol. Prog. Ser. 91:197-201.

Kennedy C.J., N.J. Gassman & P.J. Walsh (1992): The fate of benzo(a)pyrene in the scleractinian corals *Favra fragum* and *Montastrea annularis*.
Mar. Biol. 113:313-318.

Khan R.A. (1990): Parasitism in marine fish after chronic exposure to petroleum hydrocarbons in the laboratory and to the Exxon Valdez oil spill.
Bull. Environ. Contam. Toxicol. 44:759-763.

Khan R.A. & P. Ryan (1991): Long term effects of crude oil on common murre (*Uria aalge*) following rehabilitation.
Bull. Environ. Contam. Toxicol. 46:216-222.

Krebs C.T. & K.A. Burns (1977): Long-term effects of an oil spill on populations of the salt-marsh crab *Uca pugnax*.
Science 197:484-487.

Kuiper J. (1984): The fate and effects of dispersants and dispersant-treated crude oil in marine model ecosystems with different mixing regimes.
TNO report R84/167.

Kuiper J., H. van het Groenewoud & G. Hoornsman (1983): A study of marine oil pollution in outdoor model ecosystems representing a tidal flat (OPEX) - final report -
TNO report R83/014.

Kuiper J., H. van het Groenewoud, G. Hoornsman, M. van der Meer, F. Langeweg & U. Brockmann (1985): Fate and effects of crude oil in natural marine plankton ecosystems.
TNO report R85/060.

Kuiper J., H. van het Groenewoud, G. Hoornsman & Marijke van der Meer (1986): The fate of oil and/or dispersant on the development of plankton, phytobenthos and physico chemical parameters during OPEX 1984 - 1986.
TNO report R86/182e.

Landrum P.F., W.S. Dupuis & J. Kukkonen (1994): Toxicokinetics and toxicity of sediment-associated pyrene and phenanthrene in *Diporeia* spp.: Examination of equilibrium-partitioning theory and residue-based effects for assessing hazard.
Environ. Toxicol. Chem. 13:1769-1780.

LeBlanc G.A. (1980): Acute toxicity of priority pollutants to water flea (*Daphnia magna*).
Bull. Environ. Contam. Toxicol. 24:684-691.

Lee W.Y. & J.A.C. Nicol (1977): The effects of the water soluble fractions of no.2 fuel oil on the survival and behaviour of coastal and oceanic zooplankton.
Environ. Pollut. 12:279-292.

Lee R.F., R. Sauerheber & A.A. Benson (1972): Petroleum hydrocarbons: Uptake and discharge by the marine mussel *Mytilus edulis*.
Science 177:344-346.

Lee R.F., C. Ryan & L. Neuhauser (1976): Fate of petroleum hydrocarbons taken up from food and water by the Blue crab *Callinectes sapidus*.
Mar. Biol. 37:363-370.

Leeuwen C.J. van, P.T.J. van der Zandt, T. Aldenberg, H.J.M. Verhaar & J.L.M. Hermens (1992): Application of QSARs, extrapolation and equilibrium partitioning in aquatic effects assessment. I. Narcotic industrial pollutants.
Environ. Toxicol. Chem. 11:267-282.

Levell D. (1976): The effect of Kuwait crude oil and the dispersant BP 1100X on the lugworm *Arenicola marina* L.
In: J.M. Baker (ed.), Marine ecology and oil pollution. Wiley, New York. pp. 131-185.

Lindén O., A. Rosemarin, A. Lindskog, C. Höglund & S. Johansson (1987): Effects of oil and oil dispersant on an enclosed marine ecosystem.
Environ. Sci. Technol. 21:374-382.

Little D.I. (1987): Oiled sediment in the Humber estuary following the Sivand incident.
In: 1987 Oil Spill Conference (prevention, behavior, control, cleanup). American Petroleum Institute, Washington. Publication No. 4452. pp. 419-426.

Livingston R.J. (1979): Multiple factor interactions and stress in coastal systems: A review of experimental approaches and field implications.
In: W.B. Vernberg, A. Calabrese, F.P. Thurberg & F.J. Vernberg (eds.), Marine Pollution: Functional responses. Academic Press, New York. pp. 389-414.

Livingstone, D.R., M.N. Moore, D.M. Lowe, C. Nasci & S.V. Farrar (1985): Responses of the cytochrome P-450 monooxygenase system to diesel oil in the common mussel, *Mytilus edulis* L., and the periwinkle, *Littorina littorea* L.
Aquat. Toxicol. 7:79-91.

Massie L.C., A.P. Ward & J.M. Davies (1985): The effect of oil exploration and production in the northern North Sea: Part 2-Microbial biodegradation of hydrocarbons in water and sediments, 1978-1981.
Mar. Environ. Res. 15:235-262.

McElroy A.E. (1985): In-vivo metabolism of benz-a-anthracene by the polychaete *Nereis virens*.
Mar. Environ. Res. 17:133-136.

McElroy A.E. (1990): Polycyclic aromatic hydrocarbon metabolism in the polychaete *Nereis virens*.
Aquat. Toxicol. 18:35-50.

Meyer R.M. (1991): Assessing the risk to pacific herring from offshore gas and oil development in the southeastern Bering Sea.
In: V. Westpestad, J. Collie & E. Collie. (eds.), Lowell Wakefield Fisheries Symposium 9. Proc. Int. Herring Symp. Anchorage, Alaska, USA, Oct. 23-25, 1990. Alaska Sea Grant College Program, Fairbanks, Alaska.

Minas W. & W. Gunkel (1995): Oil pollution in the North Sea - a microbiological point of view.
Helgol. Meeresunters. 49:143-158.

Ministerie van Verkeer en Waterstaat (1989): Derde nota waterhuishouding. Water voor nu en later.
TK 1988-89, 21 250, nrs. 1-2.

Ministerie van Verkeer en Waterstaat (1994): Evaluatienota water.
TK 1993-94, 21 250, nrs. 27-28.

Ministerie VROM (1991): Notitie milieukwaliteitsdoelstellingen bodem en water.
TK 1990-91, 21 990, nr. 1.

Moldan A., P. Chapman & H.O. Fourie (1979): Some ecological effects of the Venpet-Venoil collision.
Mar. Pollut. Bull. 10:60-63.

Nagy E., B.F. Scott & J. Hart (1984): The fate of oil and oil-dispersant mixtures in freshwater ponds.
Sci. Total Environ. 35:115-133.

Neff J.M. & J.W. Anderson. (1981): Response of marine animals to petroleum and specific petroleum hydrocarbons'.
Applied Science Publishers Ltd., London.

Neff J.M., B.A. Cox, D. Dixit & J.W. Anderson (1976): Accumulation and release of petroleum-derived aromatic hydrocarbons by four species of marine animals.
Mar. Biol. 38:279-289.

Nelson-Smith A. (1977): Recovery of some British rocky seashores from oil spills and cleanup operations.
In: J. Cairns, K.L. Dickson & E.E. Herricks (eds.), Recovery and restoration of damaged ecosystems. University Press of Virginia, Charlottesville. pp. 191-207.

Newey S. & R. Seed (1995): The effects of the Braer oil spill on the rocky intertidal communities in South Shetland, Scotland.
Mar. Pollut. Bull. 30:274-280.

Ogata M., K. Fuijsawa, Y. Ogino & E. Mano (1984): Partition coefficients as a measure of bioconcentration potential of crude oil compounds in fish and shellfish.
Bull. Environ. Contam. Toxicol. 33:561-567

Ostgaard K., I. Eide & A. Jensen. (1984): Exposure of phytoplankton to Ekofisk crude oil.
Mar. Environ. Res. 11: 183-200.

O'Sullivan A.J. (1978): The Amoco Cadiz oil spill.
Mar. Pollut. Bull. 9:123-128.

Parsons T.R., W.K.W. Li & R. Waters (1976): Some preliminary observations on the enhancement of phytoplankton growth by low levels of mineral hydrocarbons.
Hydrobiologia 51:85-89.

Peterson D.R. (1994): Calculating the aquatic toxicity of hydrocarbon mixtures.
Chemosphere 29:2493-2506.

Piatt J.F. & C.J. Lensink (1989): Exxon Valdez bird toll.
Nature 342:865-866.

Pinto J.M., W.H. Pearson & J.W. Anderson (1984): Sediment preferences and oil contamination in the Pacific sand-lance *Ammodytes hexapterus*.
Mar. Biol. 83:193-204.

Pruell P.J. (1986): Polycyclic aromatic compounds in marine sediments and organisms.
ACS Symp. Ser. 192:ENVR87.

Quiroga H. (1976): Note on a tanker shipwreck in Coruna Bay (Galicia, NW Spain).
ICES CM/E:25. 4 pp.

Ralls K. & D.B. Siniff (1990): Sea otters and oil: Ecological perspectives.
In: J.R. Geraci & D.J. St. Aubin (eds.), Sea mammals and oil: Confronting the risks.
Academic Press, San Diego. pp. 199-210.

Readman J.W., S.W. Fowler, J.P. Villeneuve, C. Cattini, B. Oregioni & L.D. Mee (1992): Oil and combustion-product contamination of the Gulf marine environment following the war.
Nature 358:662-665.

Rees H.L. (1983): Pollution investigations off the north-east coast of England: Community structure, growth and production of benthic macrofauna.

Mar. Environ. Res. 9:61-110.

Rehwooldt R., L.L. Lasko, C. Shaw & E. Wirhowski (1974): Toxicity study of two oil spill reagents toward Hudson River fish species.

Bull. Environ. Contam. Toxicol. 11:159-162.

Rhodes L., E. Casillas, B. McKnight, W. Gronlund, M. Myers, O. Paul Olson & B. McCain (1985): Interactive effects of cadmium, polychlorinated biphenyls, and fuel oil on experimentally exposed English sole (*Parophrys vetulus*).

Can. J. Fish. Aquat. Sci. 42:1870-1880.

Rijkswaterstaat (1993): Watersysteemplan Noordzee 1991-1995.

Ministerie van Verkeer & Waterstaat, Directie Noordzee.

Ritchie W. & M. O'Sullivan (eds.) (1994): The environmental impact of the wreck of the Braer.

The Scottish Office, Edinburgh.

Roddie B., T. Kedwards, R. Ashby-Crane & M. Crane (1994): The toxicity to *Corophium volutator* (Pallas) of beach sand contaminated by a spillage of crude oil.

Chemosphere 29:719-727.

Schobben H.P.M. & M.C.Th. Scholten (1993): M&M simulation system. Biological effect module. Report TNO Den Helder (NL) & Oceanor A/S (N).

TNO report DH93/018.

Scholten M. (1993): Guillemot stranding caused by a paraffin oil spillage.

Mar. Pollut. Bull. 26:173.

Scholten M.C.Th. (1995): Perspectives for sustainable ecosystems and bio-diversity in coastal regions.

In: W. Salomons, B. Bayne, C. Heip & K. Turner (eds.), Changing estuarine and coastal environments. Sustainability and biodiversity in relation to economic aspects. EERO-workshop, GKSS research centre, Geesthacht, 8-12 october 1995. pp.217-235.

Scholten M.C.Th. & P.C. Leendertse (1991): The impact of oil pollution on salt marsh vegetation.

In: J. Rozema & J.A.C. Verkleij (eds.), Ecological responses to environmental stresses. Kluwer Academic Publishers. pp. 184-190.

Scholten M.C.Th., T. Bowmer & H. van het Groenewoud (1987a): Effects of a light crude oil and of two selected oil combat methods in experimental tidal flat ecosystems. Final report Oil Pollution Experiments 1986.

TNO report R87/348.

Scholten M., J. Kuiper, H. van het Groenewoud, G. Hoornsman & L. van der Vlies (1987b): The effects of oil and chemically dispersed oil on natural phytoplankton communities.

In: J. Kuiper & W.J. Van den Brink (eds.), Fate and effects of oil in marine ecosystems. Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht. pp. 173-185.

Scholten M.C.Th., G. Hoornsman, M. van Veen, P. Leendertse & M. van der Meer (1989): De effecten van een olieverontreiniging op de vegetatie van het schor van de plaat van Oude Tonge.
TNO rapport R89/191.

Scholten M.C.Th., H.P.M. Schobben, C.C. Karman, R.G. Jak & H. van het Groenewoud (1993): De berekening van het Maximaal Toelaatbare Risico niveau van olie en oliecomponenten in water en sediment.
TNO rapport IMW-R 93/187.

Scholten M.C.Th., N.H.B.M. Kaag, W.Chr. de Kock, R.G. Jak, C.C. Karman, H.P.M. Schobben & E.M. Foekema (1994): Kwetsbaarheid van mariene ecosystemen.
TNO rapport R94/174.

Scott B.F., B.J. Dutka, J.P. Sherry, V. Glooschenko, P.J. Wade, W.D. Taylor, E. Nagy, E.B. Snow & D.B. Carlisle (1982): Impact of oil and oil-dispersant mixtures on freshwater pond ecosystems.
Environment Canada, Scientific Series No. 130.

Scott B.F., P.J. Wade & W.D. Taylor (1984): Impact of oil and oil-dispersant mixtures on the fauna of freshwater ponds.
Sci. Total Environ. 35:191-206.

Sergy G. & E. Owens (1993): What remains of the Arrow oil?
Spill Technol. Newslett. 18(1):1-5.

Slooff W., J.H. Canton & J.L.M. Hermens (1983): Comparison of the susceptibility of 22 freshwater species to 15 chemical compounds. I. (Sub)acute toxicity tests.
Aquat. Toxicol. 4:113-128.

Southward A.J. & E.C. Southward (1978): Recolonization of rocky shores in Cornwall after use of toxic dispersants to clean up the Torrey Canyon spill.
J. Fish. Res. Bd. Can. 35:682-706.

St. Aubin D.J. (1990): Physiologic and toxic effects on pinnipeds.
In: J.R. Geraci & D.J. St. Aubin (eds.), Sea mammals and oil: Confronting the risks. Academic Press, San Diego. pp. 103-127.

Strömngren T. (1986): The combined effect of copper and hydrocarbons on the length growth of *Mytilus edulis*.

Mar. Environ. Res. 19:251-258.

Szaro R.C. & P.H. Albers (1977): Effects of external applications of No. 2 fuel oil on Common eider eggs.

In: D.A. Wolfe (ed.), Fate and effects of petroleum hydrocarbons in marine organisms and ecosystems. Pergamon Press, Oxford. pp. 164-167.

Tatem H.E., B.A. Cox & J.W. Anderson. (1978): The toxicity of oils and petroleum hydrocarbons to estuarine crustaceans.

Est. Coast. Mar. Sci. 6:365-373.

Teal J.M., K. Burns & J. Farrington (1978): Analyses of aromatic hydrocarbons in intertidal sediments resulting from two spills of no. 2 fuel oil in Buzzards Bay, Massachusetts.

J. Fish. Res. Bd. Can. 35:510-520.

Teal J.M., J.W. Farrington, K.A. Burns, J.J. Stegeman, B.W. Tripp, B. Woodin & C.

Phinney (1992): The West Falmouth oil spill after 20 years: Fate of fuel oil compounds and effects on animals.

Mar. Pollut. Bull. 24:607-614.

Trivelpiece W.Z., D.G. Ainley, W.R. Fraser & S.G. Trivelpiece (1990): Skua survival.

Nature 345:211-212.

Tseng F.S. (1993): Care of oiled seabirds: A veterinary perspective.

In: Proceedings 1993 Oil Spill Conference (prevention, preparedness, response). American Petroleum Institute, Washington. Publication No. 4580. pp. 421-424.

Vandermeulen J.H. (1987): Toxicity and sublethal effects of petroleum hydrocarbons in freshwater biota.

In: J.H. Vandermeulen & S.E. Hrudey (eds.), Oil in freshwater: Chemistry, biology, countermeasure technology. Proc. Symp. oil pollut. freshwater, Edmonton, Alberta, Canada. Pergamon Press, New York. pp. 267-303.

Vandermeulen J.H., D.E. Buckley, E.M. Levy, B.F.N. Long, P. McLaren & P.G. Wells

(1978): Sediment penetration of Amoco Cadiz oil, potential for future release, and toxicity.

Mar. Pollut. Bull. 11:292-293.

Vangilder L.D. & T.J. Peterle (1980): South Louisiana crude oil and DDE in the diet of Mallard hens: Effects on reproduction and duckling survival.

Bull. Environ. Contam. Toxicol. 25:23-28.

Vargo G.A., M. Hutchins & G. Almquist (1982): The effect of low, chronic levels of no. 2 fuel oil on natural phytoplankton assemblages in microcosms: 1. Species composition and seasonal succession.
Mar. Environ. Res. 6:245-264.

Verhaar H.J.M., C.J. van Leeuwen & J.L.M. Hermens (1992): Classifying environmental pollutants. 1: Structure-activity relationships for prediction of aquatic toxicity.
Chemosphere 25:471-491.

Vogt N.B., N.B. Davids & C.E. Sjoegren (1988): Di- and triaromatic hydrocarbons in fish liver from the North Sea: Multivariate and statistical analysis.
Oil Chem. Pollut. 4:217-242.

Ward D.M., R.M. Atlas, P.D. Boehm & J.A. Calder (1980): Microbial biodegradation and chemical evolution of oil from the Amoco Spill.
Ambio 9:277-283.

Westernhagen H. von, M. Landolt, R. Kocan, G. Furstenberg, D. Janssen & K. Kremling (1987): Toxicity of sea-surface microlayer: Effects on Herring and Turbot embryos.
Mar. Environ. Res. 3:273-290.

Wezel A.P. van, S.S. Punte & A. Opperhuizen (1995): Lethal body burdens of polar narcotics: Chlorophenols.
Environ. Toxicol. Chem. 14:1579-1585.

Wheeler R.B. (1978): The fate of petroleum in the marine environment.
Exxon Production Research Company, Special Report.

Whipple J.A., M.B. Eldridge & P. Benville (1981): An ecological perspective of the effects of monocyclic aromatic hydrocarbons on fishes.
In: F.J. Vernberg, A. Calabrese, F.P. Thurberg & W.B. Vernberg (eds.), Biological monitoring of marine pollutants. Academic. Press, NY. pp. 483-551.

Wiltshire G.A. & L. Corcoran (1991): Response to the Presidente Rivera major oil spill, Delaware River.
In: Proceedings 1991 Oil Spill Conference (prevention, behavior, control, cleanup). American Petroleum Institute, Washington. Publication No. 4529. pp. 453-458.

Wrisberg M.N. (1991): Aquatic genotoxicity. The use of the blue mussel for detection of genotoxins in the marine environment.
Proefschrift Technical University of Denmark

Würsig B. (1990): Cetaceans and oil: Ecological perspectives.
In: J.R. Geraci & D.J. St. Aubin (eds.), Sea mammals and oil: Confronting the risks. Academic Press, San Diego. pp. 129-165.

AUTORISATIE

Het in dit rapport beschreven onderzoek is, in opdracht van RWS-RIKZ, uitgevoerd door de afdeling Ecologische Risico's van TNO Milieu, Energie en Procesinnovatie.

Aan dit onderzoek werkten mee

M.C.Th. Scholten	Onderzoeksleider
H.H.B.M. Kaag	
H.P. van Dokkum	
R.G. Jak	
H.P.M. Schobben	
W. Slob (EnSaCo)	

Periode waarin het onderzoek is uitgevoerd

1-1-1995 tot 19-7-1996

Handtekening


.....
Onderzoeksleider
Datum: 25-7-96


.....
Afdelingshoofd
Datum: 25-7-96