

# Nederlands Instituut voor Visserij Onderzoek

Postbus 68  
1970 AB IJmuiden  
Tel.: 0255 564646  
Fax.: 0255 564644  
Internet: postkamer@rivo.dlo.nl

Postbus 77  
4400 AB Yerseke  
Tel.: 0113 672300  
Fax.: 0113 573477

## Rapport

Nummer: C011/03

# Biologische Monitoring Zoete Rijkswateren: Microverontreinigingen in rode aal - 2002

Dr.ir. M.J.J. Kotterman en Drs. H. Pieters

Opdrachtgever:	RIZA Postbus 17 8200 AA Lelystad
Project nummer:	342.122270-02
Contract nummer:	RI-2429, fase 5
Akkoord:	dr. J. de Boer Afdelingshoofd Milieu en Voedselveiligheid
Handtekening:	_____
Datum:	1 juni 2003
Aantal exemplaren:	15
Aantal pagina's:	39
Aantal figuren:	17
Aantal bijlagen:	20

In verband met de  
verzelfstandiging van de  
Stichting DLO, waartoe tevens  
RIVO behoort, maken wij sinds 1  
juni 1999 geen deel meer uit van  
het Ministerie van Landbouw,  
Natuurbeheer en Visserij. Wij zijn  
geregistreerd in het  
Handelsregister Amsterdam  
nr.34135929 BTW nr. NL  
808932184B09

De Directie van het RIVO is niet aansprakelijk voor gevolgschade, alsmede voor schade welke voortvloeit uit toepassingen van de resultaten van werkzaamheden of andere gegevens verkregen van het RIVO; opdrachtgever vrijwaart het RIVO van aanspraken van derden in verband met deze toepassing.

Dit rapport is vervaardigd op verzoek van de opdrachtgever hierboven aangegeven en is zijn eigendom. Niets van dit rapport mag weergegeven en/of gepubliceerd worden, gefotokopieerd of op enige andere manier zonder schriftelijke toestemming van de opdrachtgever.

# Inhoudsopgave

Voorwoord .....	4
Samenvatting .....	5
1. Inleiding .....	7
2. Doelstellingen.....	9
3. Materialen en methoden .....	10
3.1 Bemonstering aal.....	10
3.2 Analysemethoden .....	10
3.2.1 Totaal kwik.....	12
3.2.2 Organische microverontreinigingen .....	12
3.3 Beoordelingscriteria.....	13
3.3.1 TCDD equivalenten .....	13
3.3.2 Normwaarden .....	14
3.4 Statistiek .....	15
3.5 Kwaliteitscontrole .....	15
4. Resultaten.....	17
5. Discussie .....	18
5.1 Algemeen.....	18
5.2 Totaalkwik.....	19
5.3 Polychloorbifenylen .....	19
5.4 TEQ gehalten .....	20
5.5 Organochloorverbindingen en pesticidengehalten .....	21
5.5.1 HCB, QCB, HCB en OCS.....	21
5.5.2 HCHs.....	23
5.5.3 Dieldrin .....	24
5.5.4 ? DDT.....	25
5.5.5 Chloorbenzenen en pentachlooranisol .....	26
6. Gehalten in de periode 1992-2002 .....	28
7. Risico-analyse.....	32
7.1 Consumptie.....	32
7.2 Ecosysteem .....	32
8. Conclusies .....	33
9. Aanbevelingen .....	34
10. Referenties.....	36

Verklarende woordenlijst: ..... 39

## Voorwoord

Het Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling (RIZA) van het Ministerie van RWS is in 1992 gestart met de uitvoering van het monitoringsprogramma "Biologische Monitoring Zoete Rijkswateren". Dit vormt weer een onderdeel van "Monitoring van de Waterstaatkundige Toestand des Lands" (MWTL).

Doelstellingen van de metingen zijn:

- signaleren van langjarige ontwikkelingen in de biologische toestand van watersystemen (trend)
- periodieke toetsing van de toestand aan criteria die voortvloeien uit de toegekende functies van wateren (controle).

Parametergroepen die onderdeel uitmaken van het monitoringsprogramma zijn: algen, zoöplankton, macrofauna, waterplanten en oevervegetatie, amfibieën, vissen, broedvogels en watervogels benevens ecotoxicologische parameters.

Een deelproject van de Biologische Monitoring Zoete Rijkswateren heeft als werktitel "Microverontreinigingen in rode aal (*Anguilla anguilla* L.)" en is in de periode 1992 t/m 2001 uitgevoerd door het RIVO.

Het onderhavige rapport beschrijft de situatie in 2002.

De uitgevoerde werkzaamheden betroffen het bemonsteren van aal en het analyseren van microverontreinigingen daarin. Als projectleider fungeerden drs. H. Pieters en dr.ir. M.J.J. Kotterman van RIVO, het project werd begeleid door mw. N. van Duynhoven en mw. J.L. Maas van het RIZA.

## Samenvatting

In het jaar 2002 zijn wederom op 14 locaties in watersystemen van de Nederlandse rijkswateren monsters rode aal verzameld. In de filet zijn analyses uitgevoerd van kwik, PCB's en een aantal andere prioritaire organochloorverbindingen.

Evenals vorige jaren werd ook in 2002 bevestigd dat de Maas minder met kwik is verontreinigd dan de Rijn. Het hoogste kwikgehalte in aal werd gemeten in het Haringvliet en de Lek bij Culemborg.

In alle gemeten locaties was één keer een significante daling te meten (IJ Amsterdam) in het kwikgehalte en één keer een stijging (IJsselmeer).

Zoals in voorgaande jaren al is aangetoond bleek ook nu weer het PCB gehalte in aal uit de Maas hoger dan in aal afkomstig uit het Rijnstroomgebied. De locatie in de Maas (Borgharen) liet het hoogste PCB gehalte zien.

De laagste PCB gehalten werden, net als in 2001, gemeten in het Wolderwijd en het Eemmeer wat nu, door de stijging van de PCB-gehalten bij Borgharen, een factor 35 lager is dan in aal uit de Maas bij Borgharen.

In alle gemeten locaties was twee keer een significante daling te meten (IJsselmeer en Wolderwijd) in het totaal PCB-gehalte en één keer een stijging (Maas Borgharen).

De zeer hoge gehalten aan  $\alpha$ -HCH die in 2001 werden geconstateerd in aal uit de Maas, zowel Borgharen als Keizersveer zijn weer sterk gedaald en liggen zelfs onder die van het Twenthe kanaal. De gehalten van HCH in aal daalden hierdoor ook sterk op deze locaties.

Nog steeds komen een aantal prioritaire stoffen op de locatie Maas bij Borgharen soms in sterk verhoogde gehalten voor (HCBD, PCB,  $\alpha$ -HCH). Het valt niet uit te sluiten dat deze stoffen als grensoverschrijdende verontreiniging vanuit België via de Maas worden aangevoerd.

Aal afkomstig uit Het IJ te Amsterdam liet, evenals in voorgaande jaren, de hoogste gehalten aan QCB en relatief hoogste gehalte aan lager-gechloreerde PCBs zien.

Het Dieldringehalte in aal afkomstig uit het Volkerak was in 2002 nog steeds hoog vergeleken met de andere locaties, alhoewel de daling vanaf het zeer hoge gehalte in 2000 heeft doorgezet.

De hoogste gehalten aan  $\gamma$ -DDT werden weer gemeten in het Rijnstroomgebied. In het Volkerak was het  $\gamma$ -DDT gehalte sterk gedaald in 2001 en is contant gebleven, terwijl in Het IJ te

Amsterdam, na de piek in 2001, het gehalte significant gedaald is naar een gehalte vergelijkbaar met 2000.

Op geen enkele locatie in de rijkswateren werden in 2000 Warenwettennormen voor kwik en pesticiden overschreden. Ook voor de PCB's werd de Warenwettennorm nergens overschreden in aal.

De MTR waarden voor kwik werden in bijna alle locaties, de waarden voor ? DDT en DDE werden in slechts enkele locatie en de MTR waarde voor CB153 werd in geen enkele locatie overschreden.

# 1. Inleiding

Sinds 1976 worden door het RIVO jaarlijks monsters rode aal verzameld in een groot aantal Nederlandse rivieren, kanalen en meren. In mengmonsters filet van de rode alen worden gehalten van een aantal organische en anorganische microverontreinigingen bepaald (Pieters en Hagel, 1992; de Boer en Hagel, 1994; de Boer, 1995). Het betreft stoffen die in aquatische organismen, dus ook in vis, een duidelijke bioaccumulatie vertonen en waarvan, in het geval van organische contaminanten, de log-octanol-water partiticoëfficiënt ( $\log K_{OW}$ ) groter is dan 4. Aquatische organismen lenen zich uitstekend als biomonitor ten behoeve van de monitoring van deze contaminanten in aquatische ecosystemen, vooral als de gehalten van deze contaminanten in het water extreem laag zijn in vergelijking met die in het organisme zelf. De analytische bepaling van contaminanten in het water blijkt dan ofwel niet mogelijk te zijn of slechts met een grote onzekerheid te kunnen worden uitgevoerd. Bodemorganismen, zoetwatermosselen en sommige vissoorten (aal, snoekbaars, blankvoorn) worden het meest gebruikt.

Een biologisch monitororganisme moet aan een aantal voorwaarden voldoen om geschikt te zijn voor de kwantificering van contaminanten in een milieu-compartiment. Het monitororganisme dient plaatsgebonden te zijn, zodat gemeten interne gehalten ook daadwerkelijk inzicht geven over de beschikbaarheid van contaminanten op vooraf vastgestelde locaties.

Bodemorganismen zoals zoetwatermosselen voldoen duidelijk aan deze voorwaarde, maar zijn niet steeds in voldoende mate aanwezig of ontbreken op belangrijke locaties geheel. Een actieve biologische monitoring waarbij zoetwatermosselen van één bepaalde herkomst worden uitgezet gedurende een vaste tijd op de te meten locaties, kan dan uitkomst bieden. Ook vis kan een aantrekkelijk alternatief zijn, maar de meeste vissoorten laten enig trekgedrag zien. Rode aal echter is, na zijn overwinteringsperiode, in het voorjaar sterk plaatsgebonden. Andere voordelen van aal boven andere vissoorten zijn het hoge vetgehalte, waardoor voldoende materiaal voor organische contaminanten-analyses beschikbaar is, de afwezigheid van gametenproductie tijdens het verblijf in de Nederlandse wateren en zijn grote verspreidingsgebied.

Door de plaatsgebonden leefwijze van de aal (migratie-afstanden in het voorjaar <20 km) geven de gehalten in principe een goed beeld van de verontreinigingssituatie op de desbetreffende vangstlocatie.

Sinds 1992 wordt een gedeelte van de resultaten van dit RIVO monitor-programma ("Monitoring Sportvisserij") ingebracht in het project "Meten van microverontreinigingen in rode aal" van Rijkswaterstaat.

De vaste monsterpunten werden meerdere malen aangevuld met een aantal nieuwe, door het RIZA voorgestelde locaties. In 1996 zijn als nieuwe monsterpunten toegevoegd het Eemmeer, de Maas bij Keizersveer en het pand Wiene-Zutphen van het Twentekanaal ter hoogte van Goor, waardoor het totaal te meten locaties is uitgekomen op 14.

Buiten het standaardpakket van de door RIVO geanalyseerde verontreinigingen worden ook polychloorbenzenen en pentachlooranisol in het project opgenomen. Sinds 1994 zijn deze stoffen alleen gemeten in de Rijn bij Lobith en het Hollands Diep. Tevens zijn op vier locaties (Rijn bij Lobith, Ketelmeer, Hollands Diep en Haringvliet) de meest toxische polychloorbifenylen gemeten: de non-ortho gesubstitueerde chloorbifenylen 77, 126 en 169 en de mono-ortho CBs 105, 118 en 156.



## 2. Doelstellingen

Voor het Monitoringprogramma rode aal, als onderdeel van het Rijkswaterstaat MWTL project, kunnen de volgende doelstellingen worden omschreven.

Het meten van prioritair stoffen (PCBs, OCPs, kwik etc.) in rode aal, afkomstig uit de Nederlandse rijkswateren.

Periodieke toetsing van de toestand aan criteria die voortvloeien uit de toegekende functies van wateren (controle).

Het signaleren van langdurige ontwikkelingen in de biologische toestand van watersystemen (trend).

### 3. Materialen en methoden

#### 3.1 Bemonstering aal

De bemonsterde locaties worden nader omschreven in Tabel 1. Hierin staan tevens vermeld het watersysteem, de RWS code en de x, y coördinaten. In figuur 1 op de volgende bladzijde staat de geografische ligging van de monsterlocatie aangegeven. Monsterdata, aantallen en lengte- en gewichtsamenstelling worden gegeven in bijlage 1.

Tabel 1: Omschrijving van de bemonsterde locaties

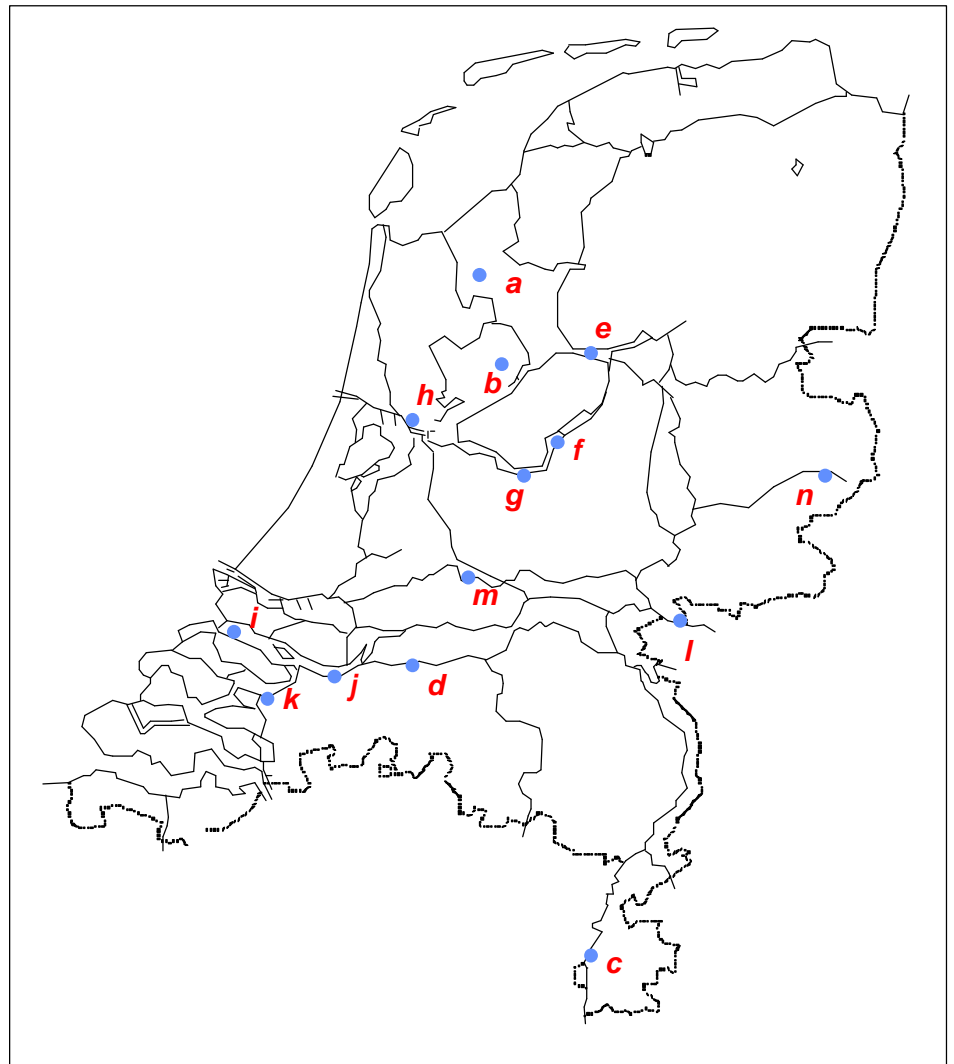
Watersysteem	Locatie	DONAR code	X coördinaat	Y coördinaat
IJsselmeer	Medemblik	WAGPD	14230000	53530000
Markermeer	Lelystad	LELSD	15350000	50300000
Maas	Borgharen	BORGHBRVN	17680000	31985000
Maas	Keizersveer	KEIZVR	12095000	41472000
Ketelmeer	Schokkerhaven	KETMDN	18067700	51210700
Wolderwijd	Horst	HORST	23310000	46355000
Eemmeer	Bunschoten	SPAKBG	15510000	47474000
Het IJ	CS, A'dam	AMSDM	12243200	48807000
Haringvliet	Haringvlietsluis	HARVSS	6340000	42760000
Hollands Diep	Strijensas	BOVSS	9320000	41190000
Volkerak	Dintelsas	STEENBGN	7565000	40644000
Rijn	Lobith	LOBPTN	20350000	42975000
Lek	Culemborg	CULBBG	14330000	44145000
Twenthekanaal	Wiene	WIENE	24130000	47320000

De rode aal werd elektrisch gevangen langs de oevers, alleen de aal uit het IJ werd door een beroepsvisser gevangen met schietfuisen. De gevangen aal van ( $\pm 30 - \pm 40$  cm) werd direct na het uitsorteren in plastic zakken verpakt, op ijs vervoerd en vervolgens diepgevroren bewaard tot aan het tijdstip van analyse. Hiertoe werden mengmonsters samengesteld die van elke vis een gelijke hoeveelheid filet bevatten.

Er werd naar 25 vissen per mengmonster gestreeft, in enkele gevallen was dit erg moeilijk. Het minimum aantal bedroeg in 2002 4 vissen in de locatie IJ, de beroepsvisser kon in de gewenste periode niet meer vis leveren, maar ook op de locaties Borgharen en Twenthe kanaal WG (9 vissen elk) bleek ondanks grote inspanningen weinig aal beschikbaar te zijn.

#### 3.2 Analysemethoden

Van de filets afkomstig van dezelfde zijde van de vis worden gelijke subgewichten, meestal 5 of 10 g, samengevoegd tot een mengmonster met een minimum van 125 g. Hiervan wordt een homogenaat gemaakt.



Figuur 1: Bemonsterde locaties in de Nederlandse rijkswateren:

a IJsselmeer, Medemblik	g Eemmeer, Bunschoten
b Markermeer, Lelystad	h Het IJ, CS A'dam
c Maas, Borgharen	i Haringvliet, Stellendam
d Maas, Keizersveer	j Hollands Diep, Strijensas
e Ketelmeer, Schokkerhaven	k Volkerak, Dintelsas
f Wolderwijd, Horst	l Rijn, Lobith
m Lek, Culemborg	n Twenthekanaal, Wiene

De productie van vishomogenaat vindt plaats met behulp van een Waring blender, waarin de filets worden fijngemalen en gehomogeniseerd. Microverontreinigingen worden in dit homogenaat geanalyseerd op basis van natgewicht (= productbasis).

De volgende groepen van microverontreinigingen worden per monster gemeten:

<b>Locatie:</b>	<b>Stofgroep:</b>	<b>Prioritaire stof:</b>
Alle locaties	Zware metalen	Kwik
	PCB's	CB28, CB52, CB101, CB118, CB138, CB153, CB180
	OCB's	HCB, HCB, HCB, HCB, HCB, HCB HCH, HCH, HCH Dieldrin, DDE, DDD, DDT
Rijn bij Lobith	Toxische PCB's	CB-126, CB-169, CB-77, CB-105, CB-156
Ketelmeer		
Hollands Diep		
Haringvliet		
Rijn bij Lobith	Chloorbenzenen	1234-CBZ, 1235-CBZ, 1245-CBZ
Hollands Diep		123-CBZ, 124-CBZ, 135-CBZ, PCA

Voor de onzekerheden van de analytische methoden wordt verwezen naar het Kwaliteitshandboek van het RIVO.

### **3.2.1 Totaal kwik**

Het totaal kwikgehalte werd bepaald door middel van flow injection analyse en vlamloze atoomabsorptie spectrometrie. De gebruikte apparatuur bestond uit een AS-90 autoinjector, een FIAS-200 flow injection systeem en een AAS-3100 spectrofotometer, alle van Perkin Elmer. De voorafgaande destructie van de monsters werd uitgevoerd in teflon vaatjes bij verhoogde temperatuur en druk in aanwezigheid van 10 ml 65% salpeterzuur (HNO<sub>3</sub>) met behulp van een MDS-2000 Microwave (CEM) monsterdestructiesysteem. De detectiegrens bedroeg 0,0036 mg/kg op productbasis.

### **3.2.2 Organische microverontreinigingen**

Polychloorbifenylen en organochloorpesticiden werden geanalyseerd met behulp van gaschromatografie (Perkin Elmer 8500) met een <sup>63</sup>Ni-ECD (electron capture detector) en een CP (Chrompack) -Sil 19 CB kolom (De Boer, 1988). De opwerking van de monsters vond plaats door middel van een soxhletextractie met dichloormethaan / n-pentaan (1:1) gedurende zes

uur. De chloorverbindingen werden uit de lipidfractie geïsoleerd door een tweevoudige kolomchromatografische scheiding, eerst over een Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kolom en vervolgens fractionering op een SiO<sub>2</sub>.3% H<sub>2</sub>O kolom. Als interne standaard werd toegevoegd CB 112 (2,2,5,6,3'-penta CB). Tegelijk met elke serie monsters werd een intern referentiemonster geanalyseerd. Voor een aantal CBs en organochloorpesticiden werden de uitslagen van de analyses in een kwaliteitskaart opgenomen, waarmee de kwaliteit van elke monsterserie werd getoetst (Dao *et al.*, 1998).

De non-ortho chloorbifenylen werden op dezelfde wijze gedurende twaalf uur geëxtraheerd. Een deel van het vet werd hierna gedestruëerd met geconcentreerd H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. De isolatie geschiedde identiek aan die van de overige CBs waarna nog een verdere fractionering over een HPLC/PGC (porous graphitic carbon) kolom plaatsvond. De analyse geschiedde hier met behulp van GC/MS-NCI (negatieve chemische ionisatie, HP 5988A) met als interne standaard CB 101. Bij de analyse van CBs kunnen de congenen CB 138 en 163 slecht gescheiden worden, de CB 138 gehalten bestaan daardoor in feite voor ca. 25% uit CB 163 (de Boer en Dao, 1991).

Voor de bepaling van chloorbenzenen werd het soxhletextract bij kamertemperatuur (in plaats van bij 40°C) ingedampt, terwijl de gaschromatografische analyse bij een langzamer temperatuurprogramma plaatsvond.

Bij de bepaling van het vochtgehalte in de vismonsters werden deze gedurende 24 uur verhit bij 105°C en afgekoeld in een exsiccator. De vetgehalten van de monsters werden bepaald volgens de methode van Bligh en Dyer (B&D, 1959, de Boer, 1988, Dao, 1997).

De in eerste instantie op productbasis gevonden gehalten voor organische contaminanten zijn met behulp van het bijbehorende vetgehalte omgerekend op vetbasis.

### 3.3 Beoordelingscriteria

#### **3.3.1 TCDD equivalenten**

De extreem hoge toxiciteit van 2,3,7,8-tetrachloordibenzo-p-dioxine (TCDD) voor de mens heeft ertoe geleid dat ter bescherming van de volksgezondheid extreem lage aanvaardbare dagelijkse inname (ADI, Acceptable Daily Intake) waarden voor deze stof moesten worden vastgesteld. Teneinde tevens het TCDD effect van PCB congenen bij deze waarden te kunnen betrekken worden voor de diverse congenen omrekeningsfactoren (TEF's) gebruikt (WHO, 1997) waarmee hun toxiciteit kan worden uitgedrukt in TCDD equivalenten (TEQ). Deze toxiciteit

equivalentie factoren (TEF's) worden voor de, in dit verband meest toxische isomeren, gegeven in bijlage 2.

Het gaat met name om de non-ortho gesubstitueerde congenere PCB 77, 126 en 169 en de mono-ortho gesubstitueerde congenere PCB 105, 118 en 156. Ondanks de relatief lagere TEF waarden is de bijdrage aan de totale som van TCDD equivalenten door mono-ortho CBs belangrijk door de relatief hoge concentraties van deze congenere in het vetweefsel van rode aal. De overige geanalyseerde congenere dragen niet of nauwelijks bij aan het TCDD effect (de Boer *et al.*, 1993).

Indien de meest toxische CBs niet geanalyseerd zijn kunnen de totale TEQ's ook worden geschat uit de CB 153 gehalten ter plaatse (de Boer, 1995) volgens:

$$\text{totaal TEQ (ng/kg)} = 0.624 + 0.074 \text{ CB 153 } (\mu\text{g/kg product})$$

Door plaatselijke variaties in de onderlinge verhouding van de diverse PCB congenere zijn deze schattingen minder betrouwbaar, maar geven ze wel een kwalitatief beeld van variaties tussen locaties onderling.

### **3.3.2 Normwaarden**

Ten aanzien van de menselijke consumptie zijn voor een aantal microverontreinigingen de maximaal toegestane concentraties in visserijproducten vastgelegd krachtens de Warenwet (1992, 1984). In de Landbouw Advies Commissie (LAC) zijn voorts voor een aantal organochloorverbindingen conceptnormen voor visserijproducten opgesteld (LNV, 1988). Warenwetnormen en LAC-conceptnormen worden gehanteerd op productbasis en worden gegeven in bijlage 3.

Voor dioxines zijn in 2002 Europese normen van kracht geworden, waaronder een algemene norm voor alle soorten vis. De maximaal aanvaardbare concentratie voor vis bedraagt 4 pg-TEQ/g product (Anon., 2001). Deze norm geldt alleen voor de bijdrage van dioxines en furanen aan de TEQ. De PCB bijdrage is tijdelijk buiten de huidige Europese norm gehouden. De bijdrage van dioxines aan de totaal-TEQ in rode paling is gemiddeld 16.7% (van Leeuwen *et al.*, 2002) en de resterende bijdrage is afkomstig van de dioxineachtige PCBs. Uit de dioxinenorm kan op deze wijze mathematisch een richtlijn voor de totaal-TEQ afgeleid worden. Omdat een dioxinenorm van 4 pg-TEQ/g product overeen komt met 16.7% van de totaal-TEQ, komt de totaal-TEQ overeen met 23.9 pg-TEQ/g product. Deze waarde kan gehanteerd worden tot het moment dat de dioxineachtige PCBs in de Europese normstelling worden opgenomen (naar verwachting eind 2004).

De berekende waarden voor de totale som van TCDD equivalenten in rode aal kunnen ook worden vergeleken met de Canadese consumptienorm voor dioxines voor de mens van 20 ng/kg product (Niimi and Oliver, 1989).

Een benadering van de normstelling vanuit het milieu heeft geleid tot de formulering van grenswaarden voor het oppervlaktewater en sediment. Deze Maximaal Toelaatbare Risico (MTR) niveaus geven de concentratie aan voor een stof waarbij 95% van de potentieel aanwezige soorten binnen een ecosysteem beschermd is. MTR's kunnen worden uitgedrukt als concentraties in water, bodem of lucht en organismen.

De van de MTR afgeleide normwaarden ten aanzien van het ecosysteem worden, omgerekend naar productbasis voor standaardvis met 10% droge stof of 5% vet, eveneens gegeven in bijlage 3.

### 3.4 Statistiek

Teneinde verschillen in ruimte en tijd tussen gevonden gehalten beter te kunnen interpreteren werden 95% voorspellingsintervallen gehanteerd. Dit is het traject waarbinnen 95% van de metingen (steekproefuitkomsten) ligt, de overige 5% is toeval. Een verschil tussen twee gehalten wordt wezenlijk (significant) genoemd indien de bijbehorende intervallen elkaar niet overlappen. De intervallen worden berekend volgens:

$$\text{gevonden gehalte} \pm (1.9 \text{ maal RSD}) / \text{wortel } N$$

Hierin is N de steekproefgrootte en RSD de standaardafwijking van het gehalte in de steekproef, het getal 1.9 behoort bij 2.5% oppervlak onder een normaalcurve. Omdat de RSD waarden onbekend zijn werden geschatte waarden gebruikt (de Boer en Hagel, 1994). Hierbij werd rekening gehouden met de lokale variaties in een aantal gehalten benevens variatiegrootte en vetgehalte van de aal ter plaatse. De schattingswaarden bedragen voor IJsselmeer 30%, voor rivieren en delta's 60% en voor overige binnenwateren 50% van het gemiddelde gehalte. De homogeniteit van een ondiep meer als het IJsselmeer verklaart de lagere waarde voor de RSD in vergelijking met de waarden voor de overige oppervlaktewateren en de grote rivieren.

### 3.5 Kwaliteitscontrole

Het RIVO is STERLAB geaccrediteerd (accreditatienr. L097) voor een groot aantal analyses, waaronder de analyses die in dit onderzoek worden verricht (PCB, OCP, vet, vocht en kwik-analyses). Voor details betreffende de kwaliteit van de analysemethoden wordt verwezen naar het M&V Kwaliteitshandboek en naar de volgende interne standaard werkvoorschriften (ISW's): ISW A002 "Bepaling van PCBs, OCPs en andere gehalogeneerde microverontreinigingen in vis",

---

ISW A004 "Bepaling van het totaal vetgehalte volgens Bligh and Dyer" , ISW A021 "Bepaling van kwik in vis" en ISW A034 "Bepaling van vocht in vis"

Bij de in dit onderzoek gebruikte analysemethoden kunnen, gebaseerd op de lange termijn variantie, de volgende variatiecoëfficiënten optreden:

PCBs	10-20% (afhankelijk van de concentratie)
OCPs	10-25% (afhankelijk van de concentratie)
Metalen	10%
Totaal vet	5%
Vocht	3%



## 4. Resultaten

De resultaten van de analyses staan gepresenteerd in tabellen. Indien componenten niet hoefden worden geanalyseerd in bepaalde monsters is de desbetreffende cel in de tabel leeg gelaten. Een niet geslaagde analyse is aangegeven met "*n.b.*", gehalten die onder de detectiegrens liggen zijn aangegeven met "<...". Van enkele contaminanten (CBs 52 en 153, HCBd, ? DDT en totaalkwik) is tevens op kaartjes de geografische verspreiding weergegeven in de Nederlandse oppervlaktewateren.

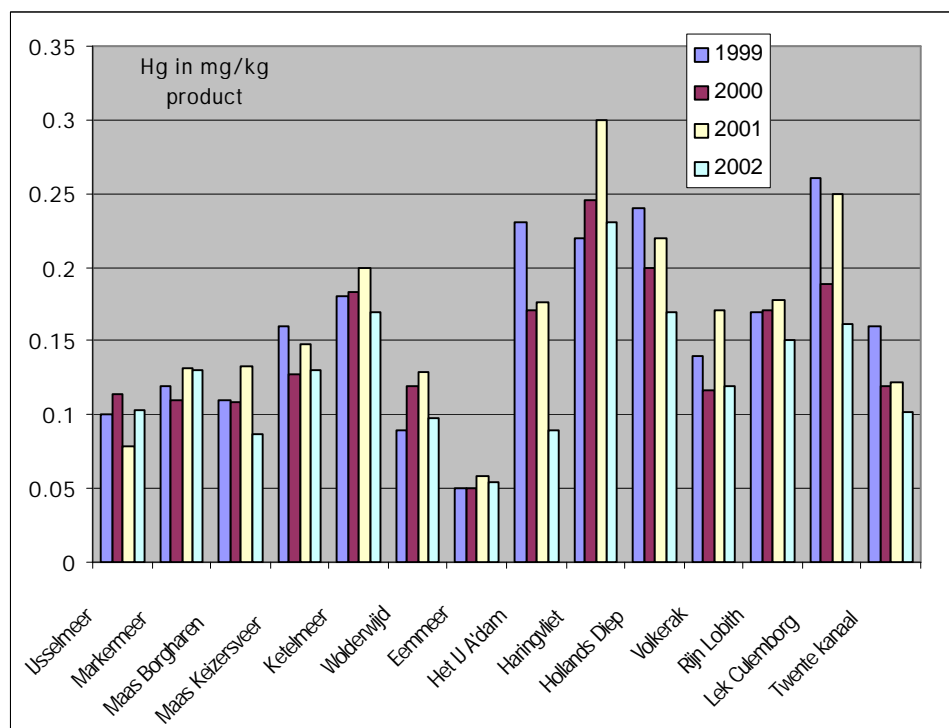
Tabellen en kaartjes zijn te vinden in de bijlagen achterin dit rapport volgens onderstaande lijst:

Bijlage 1	Biologische parameters aal, onderzoek 2002-1999
Bijlage 2	TCDD equivalentiefactoren (TEF) voor toxische PCBs
Bijlage 3	Diverse gehanteerde normwaarden voor aal in µg/kg
Bijlage 4	Gehalten van droge stof, as - en totaalkwik (2002 – 1999) op productbasis
Bijlage 5	PCB gehalten op productbasis, onderzoek 2002-1999
Bijlage 6	PCB gehalten op vetbasis, onderzoek 2002-1999
Bijlage 7	Pesticidegehalten op productbasis, onderzoek 2002-1999
Bijlage 8	Pesticidegehalten op vetbasis, onderzoek 2002-1999
Bijlage 9	Totaalkwik-, CB 153- en pesticidegehalten in standaardvis (2002 – 1999)
Bijlage 10	Chloorbenzeengehalen in ?g/kg op productbasis 2002-1999
Bijlage 11	Mono- en di-ortho PCB gehalten op productbasis 2002-1999
Bijlage 12	TCCD-equivalenten op productbasis 2002-1999
Bijlage 13/tm 15	Trends meetlocaties 1992-2002
Bijlage 16	Totaalkwik, geografische verspreiding in 2002
Bijlage 17	PCB 52, geografische verspreiding in 2002
Bijlage 18	PCB 153, geografische verspreiding in 2002
Bijlage 19	HCBd, geografische verspreiding in 2002
Bijlage 20	? DDT, geografische verspreiding in 2002

## 5. Discussie

### 5.1 Algemeen

Het vergelijken van locaties onderling en het vergelijken van gehalten aan organische contaminanten die in verschillende jaren zijn gemeten (trends), kan alleen worden gedaan indien de gehalten zijn berekend op basis van het vetgehalte. Gehalten van stoffen in het oppervlaktewater met een hoge  $K_{ow}$  waarde zoals PCB's en pesticiden zijn namelijk gerelateerd aan interne concentraties van deze stoffen in het vet van aquatische organismen.



Figuur 2: Het kwikgehalte op productbasis in aal uit de rijkswateren in 1999-2002 (bijlage 4).

Kwikgehalten in aal worden vergeleken op productbasis. De gehalten aan contaminanten die in 2002 zijn gemeten worden vergeleken met de gehalten van het voorgaande jaar (2001) of met de periode (1992 – 2001). De data van de analyses die in voorgaande jaren zijn uitgevoerd in rode aal uit de rijkswateren in het kader van het MWTL Monitoringprogramma staan vermeld in de jaarlijkse rapportages in de vorm van RIVO rapporten te beginnen met het RIVO rapport 1993 (Pieters, 1993) tot en met het laatst uitgebrachte rapport in 2001 (Pieters, 2001).

## 5.2 Totaalkwik

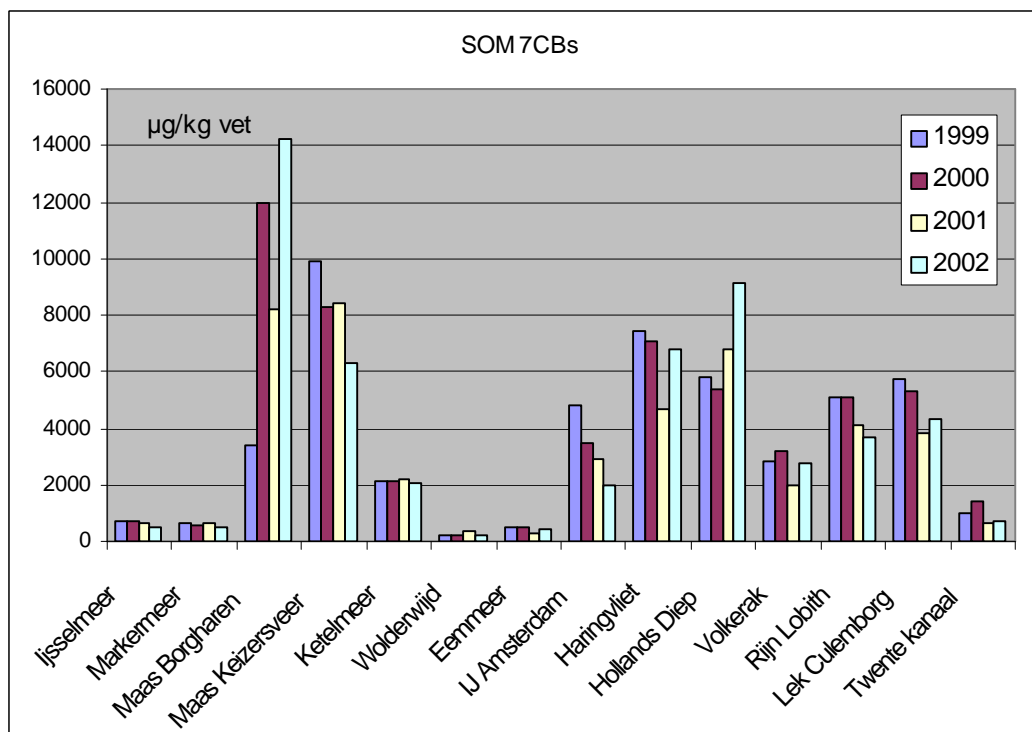
Ten opzichte van 2001 zijn de meeste gehalten aan kwik in aal in 2002 iets tot aanzienlijk gedaald. Het hoogste gehalte aan kwik is evenals voorgaande jaren gevonden in aal uit het Haringvliet, gevolgd door het Hollands Diep, Ketelmeer en de Lek bij Culemborg. (figuur 2). De grootste daling deed zich voor bij de aal in het IJ, die ondanks het lage monsteraantal (slechts vier alen) significant was. Alleen de gemeten stijging van het kwikgehalte in het IJsselmeer was significant.

Het laagste gehalte werd in het Eemmeer gemeten. De kwikverontreiniging in de Maas (Borgharen, Keizersveer) is lager dan in het Rijnstroomgebied.

## 5.3 Polychloorbifenylen

De gehalten aan som-PCB in aal zijn in 2002 ten opzichte van 2001 in twee locaties significant gedaald (Wolderwijd en IJsselmeer) en in Maas Borgharen significant gestegen.

De gehalten aan PCB in aal uit de Maas bij Borgharen waren in 2002 weer het hoogst van alle locaties. In de Maas bij Keizersveer lijkt het PCB-gehalte weer te dalen (zie ook figuur 3).



Figuur 3: Variaties in gehalte van 7 PCBs in de rijkswateren in 2002 (bijlage 6).

De pieken in PCB gehalte in aal staan niet op zichzelf, het PCB gehalte in zwevende stof laat ook af en toe hoge piekgehalten zien in de Maas bij Eijsden, mogelijk als gevolg van werkzaamheden in en aan de waterbodem in de Belgische Maas (Mol, 2001). Het PCB gehalte in de Maas was hoger dan die in het Rijnstroomgebied.

Opmerkelijk en sterk afwijkend van de andere locaties, is het relatief hoge gehalte aan CB28 en CB52 in rode aal uit het IJ te Amsterdam zoals ook in 2000 en in mindere mate in 2001 werd geconstateerd (zie bijlage 5 en 6). Het gehalte aan CB52 in het Hollands Diep was in 2002 relatief minder hoog dan in 2001.

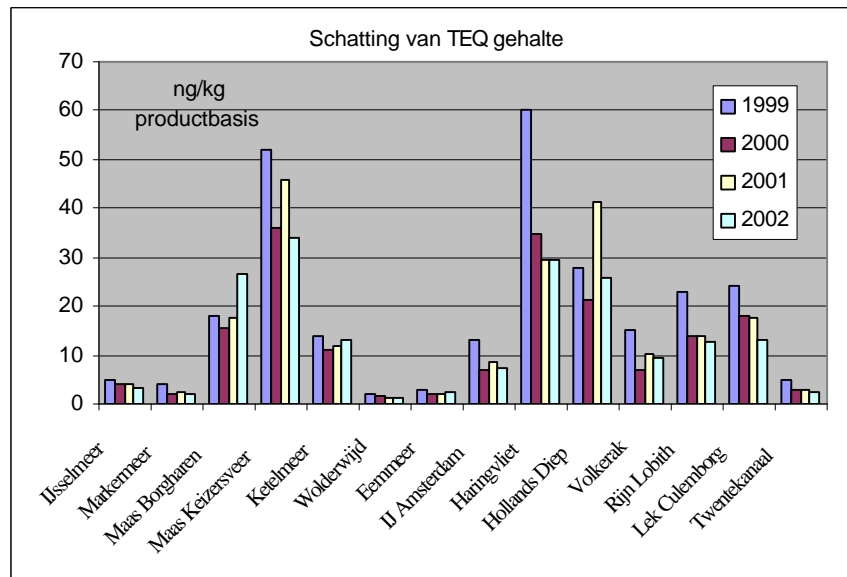
In bijlage 17 en 18 zijn voor de congenen CB52 en CB153 de geografische verspreiding in Nederland weergegeven. Hierin is duidelijk de relatief hoge belasting met PCBs van de Maas zichtbaar. Het gehalte aan 7CBs is in de Maas bij Borgharen in 2002 35x hoger dan in het Wolderwijd en het Eemmeer.

#### 5.4 TEQ gehalten

De hoogste TEQ gehalten, berekend uit de gehalten van non-ortho en mono-ortho CBs, zijn gevonden in het Haringvliet (29.8 ng/kg), gevolgd door het Hollands Diep (25.0 ng/kg) (zie bijlage 12). Voor beide locaties was dit een daling ten opzichte van 2001. Het gehalte in het Ketelmeer steeg licht tot 20.9 ng/kg en de Rijn bij Lobith daalde licht tot 18.9 ng/kg.

De geschatte TEQ gehalten op basis van CB 153 (figuur 5) lieten voor bovengenoemde locaties eenzelfde beeld zien. De hoogst geschatte waarden werden wederom gevonden in de Maas Keizersveer, ook in de Maas Borgharen was het geschatte gehalte hoog na de stijging in 2002. In de meeste locaties veranderde het TEQ gehalte nauwelijks of daalde het licht.

Alhoewel afwijkingen van het geschatte gehalte ten opzichte van het gemeten gehalte aanzienlijk kunnen zijn, geven de geschatte data een goed kwalitatief beeld van de toxische PCB gehalten in de Nederlandse binnenwateren. De laagste TEQ gehalten werden ook in 2002 gevonden in het Wolderwijd, het Eemmeer en het IJsselmeergebied. Ook het Twentekanaal had een zeer laag TEQ gehalte.



Figuur 4: Schatting van TEQ gehalten in aal uit de rijkswateren over vier jaar.

## 5.5 Organochloorverbindingen en pesticidengehalten

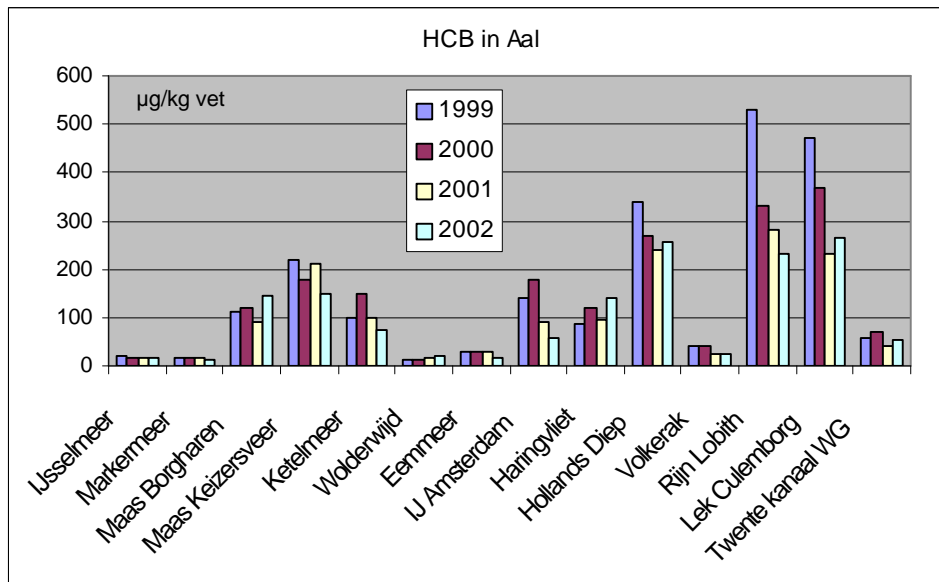
### 5.5.1 HCB, QCB, HCB en OCS

In 2002 werd voor HCB in drie locaties (IJsselmeer, Markermeer en Wolderwijd) een significante daling gemeten en voor twee locaties (Maas Borgharen en Ketelmeer) een significante stijging.

Voor QCB werd in drie locaties (IJsselmeer, Maas Borgharen en Rijn Lobith) een significante daling gemeten en voor twee locaties (Markermeer en Wolderwijd) een significante stijging. Alleen in het Eemmeer was een significante daling te meten in het gehalte aan HCB, terwijl in het geval van OCS in twee locaties (Maas Borgharen en Wolderwijd) een significante daling ten opzichte van 2001 werd geobserveerd.

Door vervluchtiging nemen de gehalten van HCB, QCB en HCB stroomafwaarts richting IJsselmeergebied en Haringvliet sterk af. Deze vervluchtiging is door de lagere gehalten (en daardoor grotere invloeden van andere factoren) nu alleen nog goed te zien bij HCB. In bijlage 19 wordt deze locatie-afhankelijke afname voor HCB uitgaande van de Rijn bij Lobith geschetst.

Ook in de Maas komen in vergelijking met de overige gemeten kanalen en meren relatief hoge gehalten aan HCB en HCB voor.

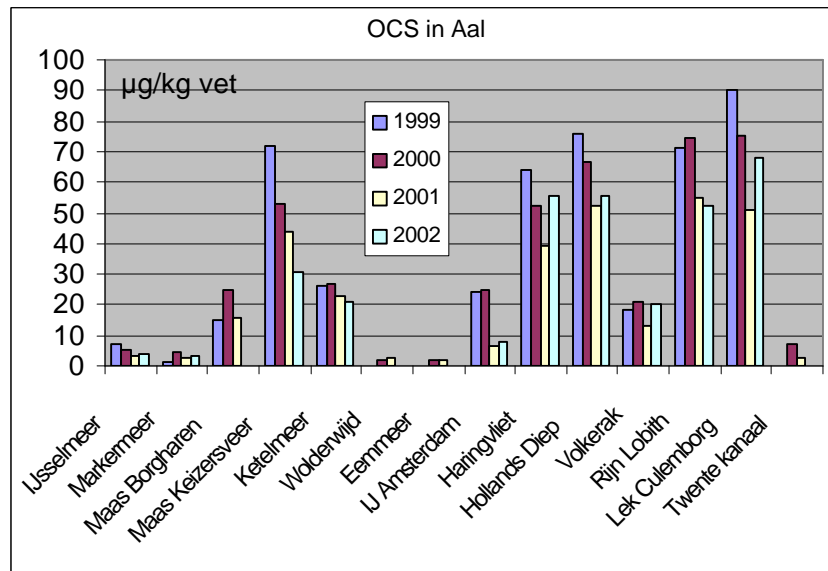


Figuur 5: HCB gehalten in aal over vier jaar (Bijlage 8a, b).

Hoge gehalten aan QCB zijn, zoals in de laatste jaren, gevonden in Het IJ te Amsterdam en deze zijn in 2002 zelfs hoger dan het gehalte in de Rijn bij Lobith. In de grote rivieren is het HCB gehalte echter veel hoger dan in Het IJ, hetgeen leidt tot een lager QCB/HCB ratio van circa 0,1. In Het IJ ligt deze ratio rond 0,5 in 2002. In het Amsterdamse havengebied is dus sprake van andersoortige industriële verontreiniging met QCB, waarbij HCB niet evenredig in concentratie verhoogd is.

Het verschil in gehalte tussen Rijn- en Maasstroomgebied en de overige locaties is voor deze microverontreinigingen vrij groot, een factor 5 tot 15 verschil tussen Rijn bij Lobith en het Twentekanaal of IJsselmeer/Markermeer. De meer of mindere invloed van het rivierwater in een oppervlaktewater bepaalt sterk het gevonden gehalte aan HCB, HCB en QCB. Deze stoffen zijn duidelijk rivier (Rijn en in mindere mate Maas) gerelateerd. Dit geldt ook in sterke mate voor OCS (zie figuur 6): sterk lagere gehalten als de invloed van de Rijn afneemt, zoals in Volkerak, Markermeer, Eemmeer en Het IJ te Amsterdam.

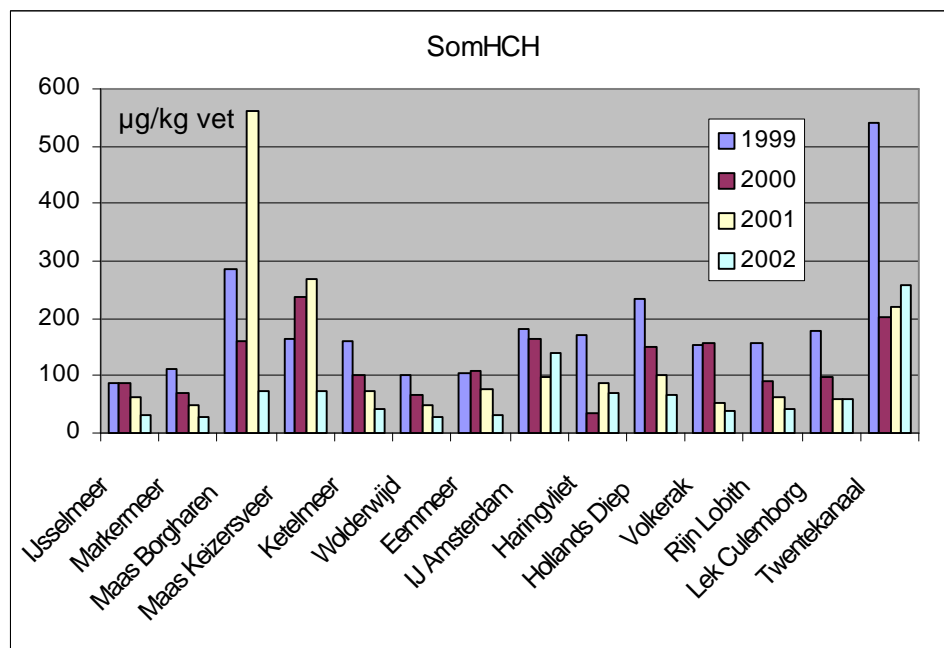
In het Wolderwijd en Eemmeer benaderen de gehalten van deze contaminanten in rode aal niveaus onder de detectiegrens, hetgeen voor OCS ook het geval is.



Figuur 6: Het gehalte aan OCS in aal in de periode 1999-2002 (bijlagen 8a, b).

### 5.5.2 HCHs

De hoogste gehalten aan  $\Sigma$ -HCH werden, zoals ook in voorgaande jaren, in Het IJ en het Twentekanaal bij Wiene-Goor gevonden (Bijlage 8). Ook de gehalten aan  $\Sigma$ -HCH in Het IJ en het Twentekanaal waren in 2002 de hoogste in de Nederlandse binnenwateren. Hoge gehalten aan  $\Sigma$ -HCH werden in 2002 weer de Maas (Borgharen en Keizersveer) gemeten. De gehalten aan  $\Sigma$ -HCH in aal waren echter aanzienlijk gedaald na de piek in 2001 (Bijlage 8), waardoor in het Twentekanaal het  $\Sigma$ -HCH gehalte (en ook het totaal HCH gehalte) nu hoger was dan in de Maas (Figuur 7).



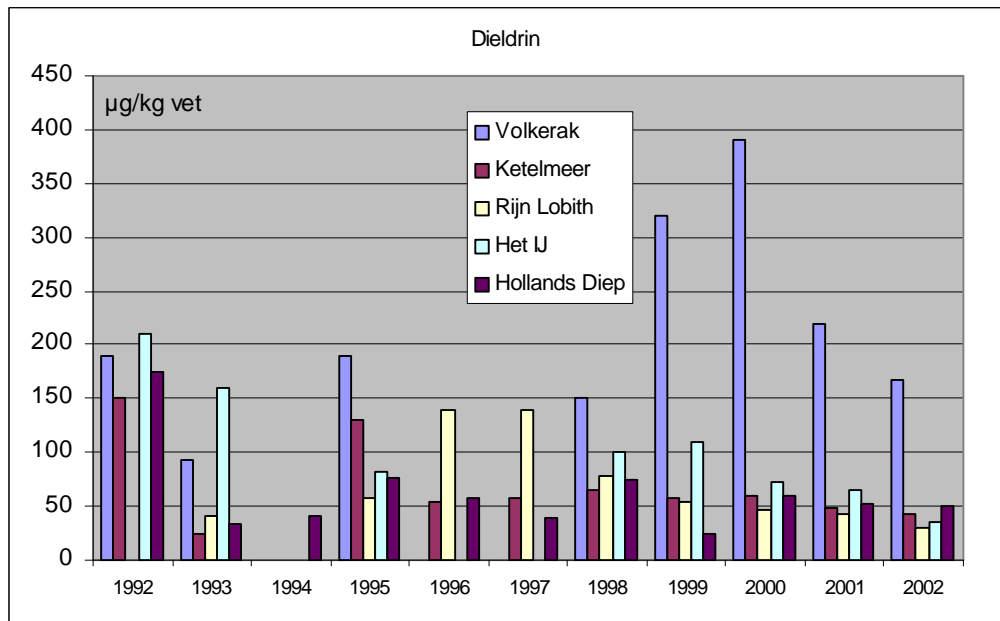
Figuur 7: Variaties in de gehalten aan som-HCH in aal uit de rijkswateren over vier jaar .

Het hoge gehalte aan  $\Sigma$ -HCH wordt mede in stand gehouden door het gebruik van lindaan in de landbouw (Teunissen-Ordelman, 1995). Dit verklaart tevens waarom zeer hoge gehalten buiten het Rijnstroomgebied voorkomen.

### 5.5.3 Dieldrin

Het Dieldringehalte in aal afkomstig uit het Volkerak bleef in 2002 hoog, alhoewel de daling ten opzichte van de piek uit 2000 heeft doorgezet. Ook in het IJsselmeer, Markermeer en het IJ is het Dieldrin gehalte ten opzichte van 2001 significant gedaald.





Figuur 8: Dieldringehalten in aal uit van vijf locaties in de periode 1992-2002.

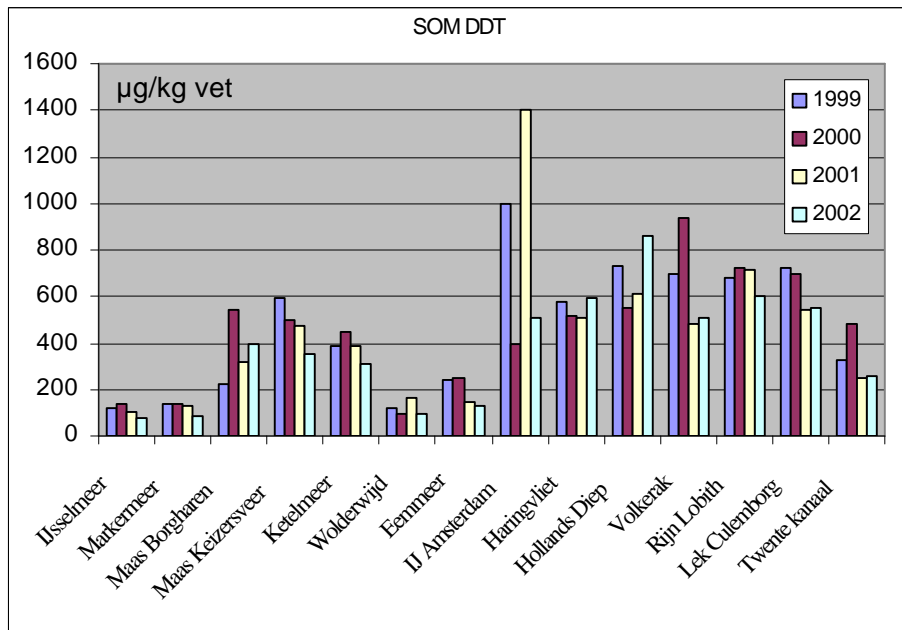
Het Dieldrin in aal uit het Volkerak ligt nog een factor 3 tot 4 boven het niveau in andere wateren (bijlagen 8a – d). Het hoge gehalte en de daling na 2000 wekt het vermoeden van een illegale lozing in dit gebied.

In figuur 8 is de trend over de afgelopen elf jaar weergegeven voor aal uit het Volkerak, het Ketelmeer, de Rijn bij Lobith, Het IJ en het Hollands Diep. Hieruit is de sterke toename en afname van Dieldrin in het Volkerak goed af te lezen.

#### 5.5.4 ? DDT

De gehalten aan DDT zijn significant lager dan in 2001 in drie locaties (Markermeer, het IJ en Wolderwijd) (zie figuur 9). De grote afname in Het IJ was door het lage monsteraantal (vier alen) niet significant. In 2001 werd een erg hoog gehalte aan ? DDT gevonden in rode Aal uit Het IJ te Amsterdam, waarschijnlijk veroorzaakt door een recente verontreiniging.

De hoogste gehalten ? DDT werden gevonden in het Rijnstroomgebied (Lobith, de Lek, Hollands Diep en Haringvliet).



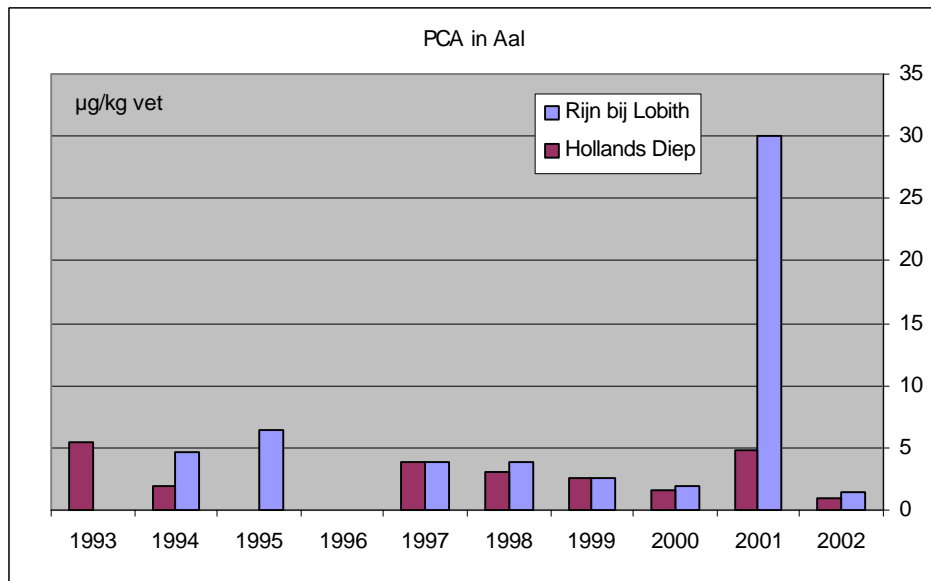
Figuur 9: Variaties in het gehalte  $\Sigma$  DDT in aal uit de rijkswateren over vier jaar (bijlage 8).

### 5.5.5 Chloorbenzenen en pentachlooranisol

Op twee locaties worden jaarlijks in rode aal metingen verricht voor tri-, tetrachloorbenzenen en PCA, te weten de Rijn bij Lobith en het Hollands Diep.

De chloorbenzeengehalten zijn erg laag en liggen in de helft van metingen onder de detectiegrens (bijlage 10). Gehalten voor de Rijn bij Lobith lijken iets hoger dan in het Hollands Diep.

De gehalten aan pentachlooranisol zijn laag, maar liggen boven de detectiegrens. De gemeten waarden van 2002 passen goed in de dalende trend vanaf de 90er jaren (figuur 10). De oorsprong van de erg hoge waarden in 2002, die met name in de Rijn bij Lobith zijn gemeten, is nog steeds onbekend.



Figuur 10: Trend in de tijd van PCA in aal uit de Rijn bij Lobith en het Hollands Diep.

## 6. Gehalten in de periode 1992-2002

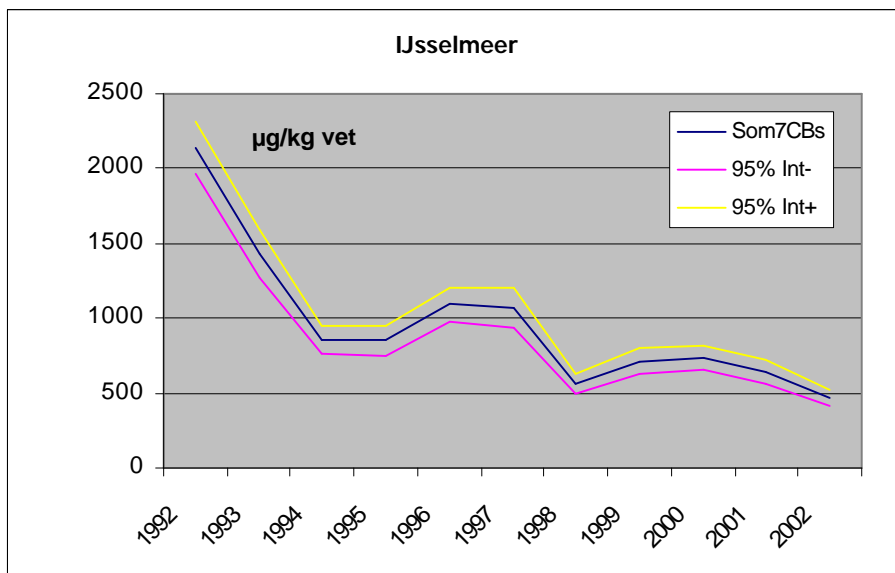
In bijlagen 13 tot en met 15 zijn 95% voorspellingsintervals gegeven, zoals berekend volgens de methode beschreven in §3.4. Een gegeven verschil tussen twee gehalten wordt significant genoemd, indien de bijbehorende intervallen elkaar niet overlappen. Zo kunnen er ook significante trends zichtbaar worden over een reeks van drie, vier of meer jaren.

In de figuur 11 tot en met 17 zijn ter illustratie veranderingen in het gehalte van ? 7CBs en ? DDT weergegeven en het betrouwbaarheidsinterval als boven- en ondergrens aangegeven.

### Polychloorbifenylen – PCB's

#### IJsselmeer

In de perioden 92-94 en 96-98 zijn de gehalten van de meeste CB congenen significant gedaald.

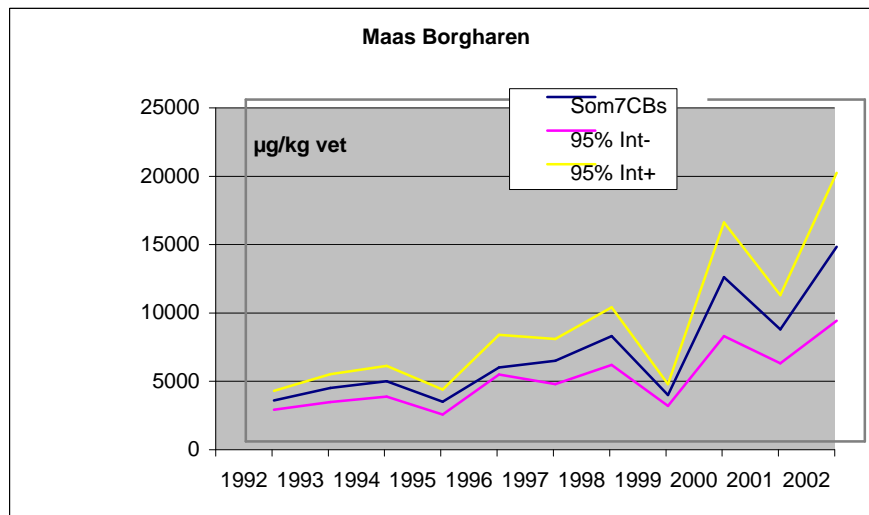


Figuur 11: Trend van ? 7CBs in aal uit het IJsselmeer met weergave betrouwbaarheidsintervallen

Ook het gehalte van ? 7CBs daalde in deze periode significant. Tussen 1995 en 1996 vond een significante toename plaats. Na 1998 trad er een stagnatie op of werd zelfs een stijgende trend zichtbaar (CB153, CB138, ? 7CBs), die nu weer naar beneden gericht lijkt. In figuur 11 is het verloop van het gehalte ? 7CBs getekend. Het 95% betrouwbaarheidsinterval is aangegeven als boven- en ondergrens.

#### Maas bij Borgharen

Over de periode 1992 – 2001 heeft het PCB gehalte in de Maas bij Borgharen sterke fluctuaties te zien gegeven met voor sommige CB congenen significante toe- en afnamen.

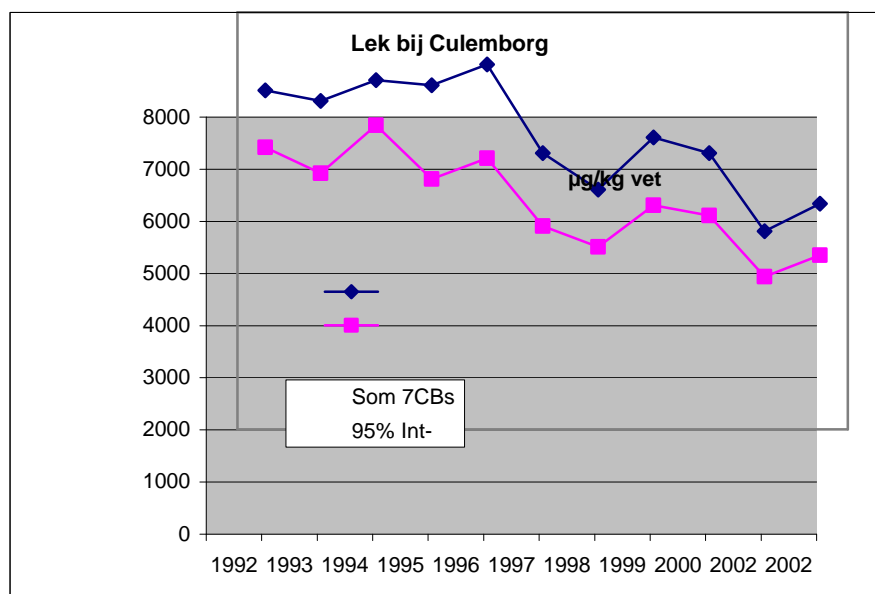


Figuur 12: Trend van  $\Sigma$  7CBs in aal uit de Maas bij Borgharen met weergave 95% betrouwbaarheidsintervallen.

Per saldo is het PCB gehalte vanaf 1992 sterk gestegen waarbij, naast tussentijdse piekgehalten, in 2002 de grootste toename zich voordeed (figuur 12). Ondanks de forse daling in 2001 blijft de trend vooralsnog omhoog gericht.

#### Lek bij Culemborg

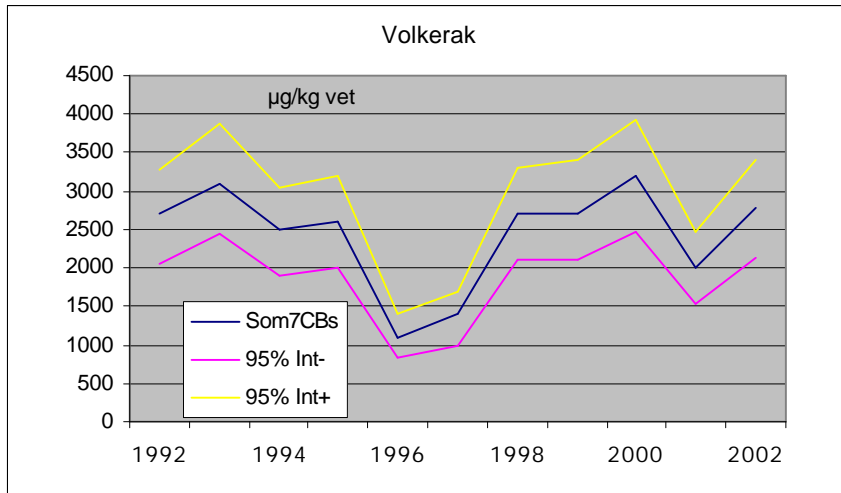
In de Lek bij Culemborg hebben zich voor de lager gechloroerde congenen significant dalingen voorgedaan tot 1998. Voor de overige congenen en  $\Sigma$  7CBs is geen significante afname in de 90-er jaren geconstateerd, behalve in de periode 1996 tot 1998, waarna weer een stijging volgde. Door de kiltstijging in 2002 is de langjarige trend naar beneden voorlopig onderbroken.



Figuur 13: Trend van  $\Sigma$  7CBs in de Lek bij Culemborg

### Volkerak

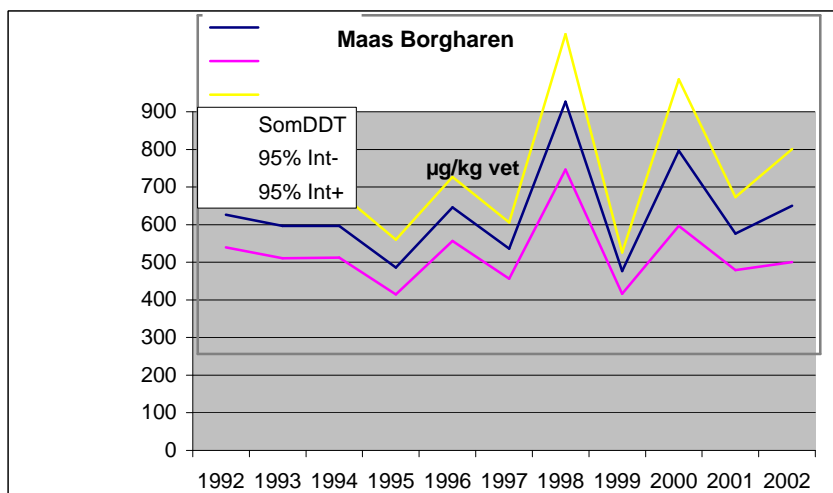
In het Volkerak nam het PCB gehalte significant af in de periode 1992-1996, waarna de PCB's echter tot aan 2000 weer significant zijn gestegen tot het niveau van 1993! Na de snelle daling van 2001 bevindt het PCB zich in 2002 weer op het niveau van begin 90-er jaren.



Figuur 14: Trend van  $\Sigma$  7CBs over de periode 1992 tot 2002 in het Volkerak

### Maas bij Borgharen

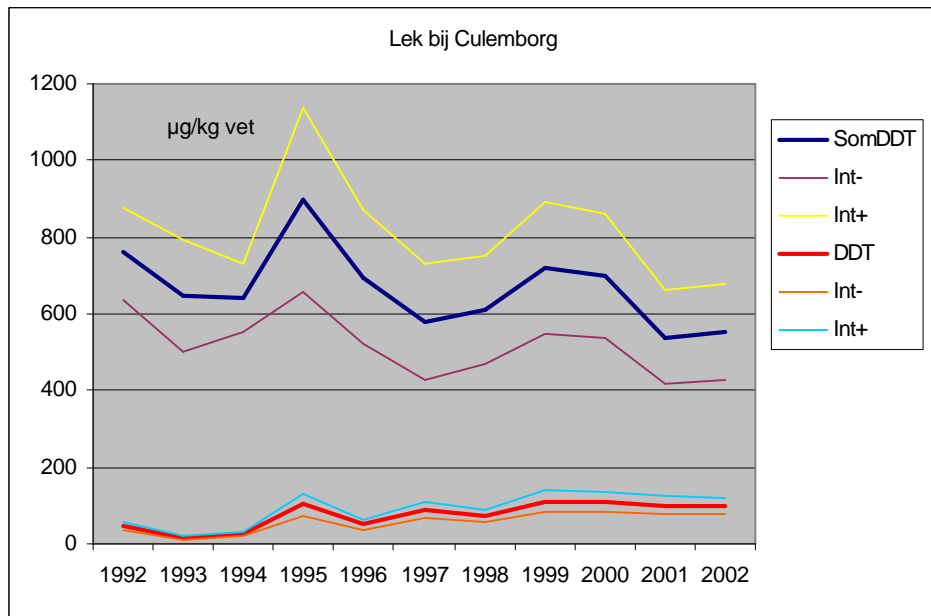
Het gehalte van de DDT groep (zie figuur 15) blijft, ondanks sterke fluctuaties, in de periode 1992-2002 op eenzelfde niveau.



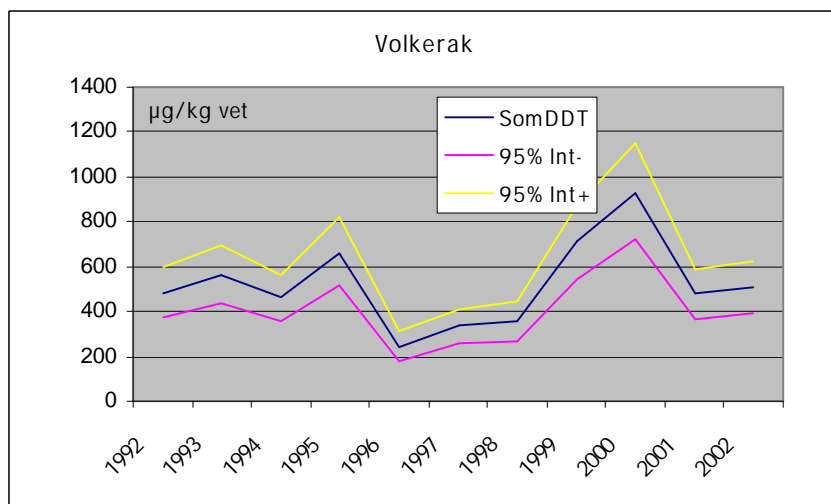
Figuur 15: Het verloop van  $\Sigma$  DDT in aal uit de Maas bij Borgharen over de periode 1992 tot 2002.

### Lek bij Culemborg

Gedurende de periode 1992-2002 zijn DDE, DDD en  $\Sigma$  DDT nauwelijks in gehalte gedaald en DDT zelfs significant in gehalte toegenomen (zie figuur 16). De relatieve bijdrage van DDT aan de SomDDT is dus gestegen in de periode 1992 tot 2002.



Figuur 16: Het verloop van DDT en SomDDT in de Lek bij Culemborg



Figuur 17: Het verloop van ? DDT in aal uit het Volkerak over de periode 1992 tot 2002.

Vanaf 1992 daalde de DDT groep licht (DDE) tot matig (DDD), maar tussen 1998 en 2000 is een sterke significante toename (factor 2) opgetreden. In figuur 17 is het verloop van ? DDT in het Volkerak weergegeven. De piekwaarde voor ? DDT in 2000 was in 2001 echter weer sterk verminderd en stabiliseerde in 2002.

## 7. Risico-analyse

### 7.1 Consumptie

De gehalten aan totaal kwik bleven in de aal van alle locaties ruim beneden de Warenwetnorm (bijlage 3). De Warenwetnormen voor PCB congenere (op productbasis) werden op geen enkele locatie overschreden, maar bij Maas Keizersveer wel tot 90% opgevuld.

De Canadese consumptienorm voor dioxine-toxiciteit (TEQ's 20 ng/kg, zie paragraaf 3.3.2) werd, op basis van gemeten non-ortho en mono-ortho PCB gehalten, overschreden in Ketelmeer, Haringvliet en Hollands Diep. Bij een hoge aalconsumptie (risicogroepen) kan enig effect op de consument dus niet worden uitgesloten. Op basis van de geschatte TEQ gehalten (aan de hand van PCB 153) werd de norm ook overschreden in het Haringvliet, Hollands Diep, Maas Borgharen en Maas Keizersveer, maar niet in het Ketelmeer.

De LAC conceptnormen (zie § 3.3.2) voor HCB, de HCH groep en de DDT groep werden op geen enkele locatie in aal overschreden.

### 7.2 Ecosysteem

In bijlage 9 zijn de relevante gehalten van microverontreinigingen, uitgedrukt op productbasis, herleid op 10% droge stof (voor kwik) of 5% vet (voor organische microverontreinigingen).

De MTR waarde voor totaal kwik, berekend op productbasis voor standaardvis met 10% droge stof, werd in aal van alle locaties, uitgezonderd het Eemmeer, in ruime mate overschreden (zie ook bijlage 3).

De MTR waarde voor CB153, berekend op productbasis met 5% vet, werd in geen enkel geval overschreden.

Van de MTR waarden voor pesticiden, op dezelfde wijze berekend, werd de norm voor ? DDT overschreden in aal uit de Rijn bij Lobith, de Lek bij Culemborg, het Hollands Diep, Haringvliet en Het IJ te Amsterdam. Voor p,p'-DDE werd de norm alleen licht overschreden in het Hollands Diep.



## 8. Conclusies

In het jaar 2002 zijn er voor alle contaminanten in alle locaties slechts zes significante stijgingen geconstateerd, waarvan drie op locaties met erg lage concentraties (Markermeer, IJsselmeer en Wolderwijd). De absolute toename van het contaminantgehalte behoefde dus slechts gering te zijn.

Er zijn daarentegen 24 significante dalingen gemeten voor alle contaminanten, zowel in schone locaties als het Wolderwijd en Eemmeer als in meer vervuilde locaties als de Maas Borgharen en Het IJ.

Evenals vorige jaren werd ook in 2002 bevestigd dat de Maas minder met kwik is verontreinigd dan de Rijn. Het hoogste kwikgehalte in aal werd gemeten in het Haringvliet en de Lek bij Culemborg.

Het PCB gehalte in aal uit de Maas is evenwel hoger dan in aal afkomstig uit het Rijnstroomgebied. Beide locaties in de Maas (Borgharen en Keizersveer) lieten de hoogste PCB gehalten zien.

De laagste PCB gehalten werden gemeten in het Wolderwijd en het Eemmeer, een factor 35 lager dan in aal uit de Maas bij Borgharen.

Het contaminanten-profiel van aal afkomstig uit Het IJ te Amsterdam was, evenals in de voorgaande jaren, afwijkend van andere locaties wat duidt op een andere industriële belasting.

Het Dieldringehalte in aal afkomstig uit het Volkerak is, na de piek uit 2000, nog steeds hoog maar blijft aan het dalen.

Hoge gehalten aan  $\gamma$  DDT werden gemeten in het Rijnstroomgebied. In Het IJ te Amsterdam is na de piekwaarde in 2001 weer een daling geconstateerd.

Op geen enkele locatie in de rijkswateren werden in 2002 de Warenwetnormen voor kwik, pesticiden en PCB's overschreden.

De MTR waarden voor kwik werden in bijna alle locaties, de waarden voor  $\gamma$  DDT en DDE werden in slechts enkele locatie en de MTR waarde voor CB153 werd in geen enkele locaties overschreden.

## 9. Aanbevelingen

Ten behoeve van toekomstig MWTL monitoringonderzoek in 2003 en volgende jaren is het de overweging waard enkele nieuwe prioritaire stoffen (gebromeerde vlamvertragers, BVT's) in de analyses mee te nemen. De volgende stoffen komen in aanmerking:

- **HBCD** (hexabroomcyclododecaan)
- **PBDEs** (polybroomdifenylethers): congenere: 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183. Congeneer 209 (decaBDE) komt voor in hoge gehalten in zwevend stof en sediment, maar leek niet te accumuleren in biota. Er zijn nu indicaties dat decaBDE ook in slechtvalken en mogelijk in andere vogels voor kan komen. Eventueel ook:
  - **TBBP-A** (tetrabroombisfenol-A) en dimethyl metaboliet daarvan. Vlamvertrager met hoogste productiecijfers, maar tot nu toe nog niet zulke hoge gehalten in biota, vermoedelijk ten gevolge van polair karakter.

De chemische en fysische eigenschappen, het gedrag in het milieu en de toxiciteit van BVT's lijken sterk op verbindingen als polychloorbifenylen (PCB's) en DDT en kunnen daarom geclassificeerd worden als persistente, toxische en bioaccumuleerbare verbindingen. PBDE's kunnen onder andere effect hebben op de schildklierhormoonhuishouding en immunotoxiciteit veroorzaken. BVT's zijn in verschillende milieucapartimenten aangetoond, zoals waterbodems, vis, vogels en zoogdieren. In potvissen die afkomstig waren uit de Atlantische Oceaan zijn PBDE's en PBB's aangetroffen (de Boer *et al.*, 1998), wat aantoont dat deze stoffen wijdverspreid in het milieu voorkomen. De vlamvertrager HBCD wordt in het milieu in soms hogere gehalten aangetroffen dan de PBDE's (Leonards, 2001).

PBDE-gehalten in vis laten zien dat deze in dezelfde orde grootte liggen als de gehalten aan PCB's en DDT. Anders dan voor PCB's, bestaan er voor gebromeerde vlamvertragers nog een groot aantal (diffuse) emissiebronnen, waardoor er grote variaties in gehalteniveau's worden aangetroffen in aquatische organismen en neemt het gebruik van deze stoffen nog steeds toe (Boer, J. de, 2000).

Bij de schatting van de TCDD equivalenten van de toxische PCB's bleek dat naast de reeds routinematige analyses van toxische PCB's in de Rijn bij Lobith, Ketelmeer, Hollands Diep en Haringvliet met relatief hoge gehalten, ook in de Maas (Borgharen, Keizersveer) verhoogde gehalten aan toxische PCB's kunnen worden berekend. Het wordt daarom aanbevolen om ook op deze Maaslocaties voortaan toxische PCB's in rode aal te gaan analyseren.

## Dankwoord

De heren K. Groeneveld, E. van Barneveld en D. den Uyl van het RIVO worden hartelijk bedankt voor hun inzet bij de aalbemonstering.

## 10. Referenties

- Ahlborg, U.G., G.C. Becking, L.S. Birnbaum, A. Brouwer, H.J.G.M. Derks, M. Feeley, G. Golor, A. Hanberg, J.C. Larsen, A.K.D. Liem, S.H. Safe, C. Schlatter, F. Waern, M. Younes and E. Yrjänheikki (1994). Toxic equivalency factors for dioxin-like PCBs, *Chemosphere* 28, 104-1067.
- Beek, M.A. (1995). De risico's van normen. Werkdocument 95.097X, RIZA, WSC, Lelystad
- Beek, M.A. en R.A.E. Knoben (1997). Ecotoxicologische risico's van stoffen voor watersystemen. RIZA rapport 97.064, Lelystad.
- Boer, J. de (1988). Chlorobiphenyls in bound and non-bound lipids of fishes; comparison of different extraction methods. *Chemosphere* 17, 1803-1810.
- Boer, J. de en P. Hagel (1994). Spatial differences and temporal trends of chlorobiphenyls in yellow eel (*Anguilla anguilla*) from inland waters of the Netherlands. *Sci. Total Environ.* 141, 155-174.
- Boer, J. de (1995). Analysis and Biomonitoring of Complex Mixtures of Persistent Halogenated Micro-Contaminants. Proefschrift, VU, Amsterdam.
- Boer, J. de (1996), Visonderzoek Apeldoorns Kanaal en Grift, Rapport C040/96, RIVO-DLO, IJmuiden.
- Boer, J. de, H. Pieters en Q.T. Dao (1996). Verontreinigingen in aal: monitorprogramma ten behoeve van de Nederlandse sportvisserij - 1995, Rapport C026/96, RIVO-DLO, IJmuiden.
- Boer, J. de en Q.T. Dao (1991). Analysis of seven chlorobiphenyl congeners by multidimensional gaschromatography. *J. High Resolut. Chromatogr.* 14, 593-596.
- Boer, J. de, C.J.N. Stronck, W.A. Traag and J. van der Meer (1993). Non-ortho and mono-ortho substituted chlorobiphenyls and chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in marine and freshwater fish and shellfish from the Netherlands. *Chemosphere* 26, 1823-1842.
- Boer, J. de and U.A.Th. Brinkman (1994). TCDD equivalents of mono-ortho substituted chlorobiphenyls. Influence of analytical error and uncertainty of toxic equivalency factors. *Anal. Chim. Acta* 289, 261-262
- Boer, J. de en Q.T. Dao (1995). Verontreinigingen in aal: monitorprogramma ten behoeve van de Nederlandse sportvisserij - 1994, Rapport 95.009, RIVO-DLO, IJmuiden.
- Boer, J. de, P.G. Wester, H.J.C. Klammer, W.E. Lewis en J.P. Boon. Do flame retardants threaten ocean life, *Nature* 394 (1998), 28-29.
- Boer, J. de, K. de Boer en J.P. Boon (2000) Polybrominated Biphenyls and Diphenylethers. The Handbook of Environmental Chemistry Vol. 3 Part K New Types of Persistent Halogenated Compounds (ed. By J. Paasivirta) Springer Verlag Berlin Heidelberg 2000.
- Bligh, E.G. and W.J. Dyer (1959). A rapid method of total lipid extraction and purification. *Can. J. Biochem. Physiol.* 37, 911-917.

- Dao, Q.T. en M.M. de Wit (1997). Bepaling van het totaal vetgehalte volgens Bligh en Dyer. ISW A004, RIVO-DLO, IJmuiden.
- Dao, Q.T., M.M. de Wit en M. Lohman (1998). Bepaling van het gehalte aan PCB's en andere gehalogeneerde microverontreinigingen met behulp van capillaire gaschromatografie. ISW A002, RIVO-DLO, IJmuiden.
- Derde Nota Waterhuishouding, Ministerie van Verkeer en Waterstaat (1989).
- Geuke, V. (1996). Het bepalen van kwik door vlamloze atoomabsorptie spectrometrie in vis en visserijproducten. ISW A021, RIVO-DLO, IJmuiden.
- LAC, Landbouw Advies Commissie, Jaarverslag 1988, Ministerie van Landbouw, Natuurbeheer en Visserij, Den Haag.
- Leonards, P., (2001). Achtergrondgehalten gebromeerde vlamvertragers in voedingsproducten, projectvoorstel, mei 2001, IJmuiden.
- Liem, A.K.D. en Theelen, R.M.C. (1997). Dioxines, Chemical exposure and risk assessment. Proefschrift, RUU, Utrecht.
- Maas, J.L. (1992). Meten van gehalten aan microverontreinigingen in aal (*Anguilla anguilla*). RIZA rapport AOCE nr. 92.10, Lelystad.
- Mol, S. (2001). Piekwaarden PCB gehalten bij Eijsden in 1999. RIZA Website, Monitoringresultaten, Lelystad.
- Niimi, A.J. and B.G. Oliver (1989). Assessment of relative toxicity of chlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzo-furans and biphenyls in Lake Ontario salmonids to mammalian systems using toxic equivalent factors (TEF). Chemosphere 18, 1413-1423.
- Pieters, H. and P. Hagel (1992). Biomonitoring of mercury in European eel (*Anguilla anguilla*) in the Netherlands, compared with pike-perch (*Stizostedion lucioperca*): statistical analysis. In: Heavy metals in the environment II, J.P. Vernet (ed.), Elsevier, Amsterdam.
- Pieters H. en V. Geuke (1995). Methylmercury in the Dutch Rhine Delta. Wat. Sci. Tech., Vol. 30, No. 10, 213 - 219.
- Pieters, H., V. Geuke en B.L. Verboom (1995). Biologische Monitoring Zoete Rijkswateren: microverontreinigingen in rode aal - 1994. Rapport C009/95, BM94.10 (RIZA), RIVO-DLO, IJmuiden.
- Pieters, H. (1994). Biologische Monitoring Zoete Rijkswateren: microverontreinigingen in rode aal - 1993. Rapport C011/94, BM94.31 (RIZA), RIVO-DLO, IJmuiden.
- Pieters, H. (1993). Biologische Monitoring Zoete Rijkswateren: microverontreinigingen in rode aal - 1992-1993. Rapport C007/93, RIVO-DLO, IJmuiden.
- Pieters, H. (1997). Biologische Monitoring Zoete Rijkswateren: microverontreinigingen in rode aal - 1996. Rapport C016/97, BM94.31 (RIZA), RIVO-DLO, IJmuiden.
- Pieters, H. en dr. J. de Boer (1998). Biologische Monitoring Zoete Rijkswateren: microverontreinigingen in rode aal - 1997. Rapport C025/98, RIVO-DLO, IJmuiden.
- Pieters, H. en dr. J. de Boer (1999). Biologische Monitoring Zoete Rijkswateren: microverontreinigingen in rode aal - 1998. Rapport C041/99, RIVO-DLO, IJmuiden.

- 
- Pieters, H. (2000). Biologische Monitoring Zoete Rijkswateren: microverontreinigingen in rode aal - 1999. Rapport C009/00, RIVO, IJmuiden.
- Pieters, H. (2001). Biologische Monitoring Zoete Rijkswateren: microverontreinigingen in rode aal - 2000. Rapport C027/01, RIVO, IJmuiden.
- Stortelder, P.B.M., M.A. van der Graag en L.A. van der Kooy (1989). "Kansen voor waterorganismen", RIZA nota 89.016, Lelystad.
- Teunissen-Ordelman, H.G.K., P.C.M. van Noort, M.A. Beek, J.M. van Steenwijk, A.G.M. de Vrieze, Th. E.M. ten Hulscher, P.C.M. Frintrop en R. Faasen (1995). WSV-Organochloorbestrijdingsmiddelen. RIZA nota 95.39, Lelystad, pp30.
- Van der Valk, F., H. Pieters en R.C.C. Wegman (1989). Bioaccumulation in yellow eel (*Anguilla anguilla*) and perch (*Perca fluviatilis*) from the Dutch branches of the Rhine: mercury, organochlorine compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons. EHR publication nr. 7 - 1989.
- van Leeuwen, S. P. J., W. A. Traag, L. A. P. Hoogenboom, G. Booij, M. Lohman, Q. T. Dao and J. de Boer (2002), Dioxines, furanen en PCBs in aal - Onderzoek naar wilde aal, gekweekte aal, geïmporteerde en gerookte aal, RIVO, Rapport no. C034/02, IJmuiden.
- Verboom, B.L., H. Pieters en J. de Boer (1996). Biologische Monitoring Zoete Rijkswateren: microverontreinigingen in rode aal - 1995, Rapport C008/96, RIVO-DLO, IJmuiden.
- Warenwet, Regeling normen zware metalen, feb. 1992, nr DGVgz/VV/L92417, Stcrt 43.
- Warenwet, Regeling normen PCB's, nr. 141639, Ministerie VROM, 1984.
- WHO (1993), Consultation in criteria for the derivation of toxic equivalency factors for dioxin-like PCB's, The Netherlands, 15-17 dec. 1993. RIVM, Bilthoven.
- Zorge, J. van (1991). Nederlandse Werkgroep TEF's.

## Verklarende woordenlijst:

AAS	Atoomabsorptiespectrometer
ADW	Asvrij drooggewicht
CB	Chloorbifenyyl
CBZ	Chloorbenzeen
p, p'-DDE	p,p' - dichloordifenyldichlooretheen
p, p'-DDD	p,p' - dichloordifenyldichloorethaan
p, p"-DDT	p,p' - dichloordifenyyltrichloorethaan
Ecotoxicologische waarden	Concentratieniveau voor afwezigheid van effecten op het ecosysteem
FIAS	Flow Injection Analysis System
HCB	Hexachloorbenzeen
HCBD	Hexachloorbutadieen
HCH	Hexachloorcyclohexaan
Consumptiestandaard	Normen vastgelegd in de Warenwet
MTR	Maximaal toelaatbaar risico
Natgewicht	Versgewicht van filet of andere organen, cq organismen
OCS	Octachloorstyreen
PCB	Polychloorbifenylen
Productbasis	Gehalten uitgedrukt op basis van natgewicht
QCB	Pentachloorbenzeen
Vetbasis	Concentraties uitgedrukt op basis van vetgehalte

## **BIJLAGEN 1 t/m 20**