

Nederlands Instituut voor Visserij Onderzoek (RIVO) BV

Postbus 68
1970 AB IJmuiden
Tel.: 0255 564646
Fax.: 0255 564644
E-mail: visserijonderzoek.asg@wur.nl
Internet: www.rivo.wageningen-ur.nl

Centrum voor
Schelpdier Onderzoek
Postbus 77
4400 AB Yerseke
Tel.: 0113 672300
Fax.: 0113 573477

Rapport

Nummer: C003/06

Het bepalen van microverontreinigingen en metalen in aal uit IJperveld

dr. H.A. Leslie

Oprachtgever: Landschap Noord- Holland
Postbus 257
1900 AG Castricum

Contactpersoon: Niels Hogeweg
n.hogeweg@Landschapnoordholland.nl

Project nummer: 388 99999.15

Akkoord: dr. J. de Boer
Milieu en Voedselveiligheid

Handtekening: _____

Datum: 29 december 2005

Aantal exemplaren: 5
Aantal pagina's: 8
Aantal tabellen: 3
Aantal figuren: -
Aantal bijlagen: -

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,
Natuur en Voedselkwaliteit. Wij
zijn geregistreerd in het
Handelsregister Amsterdam nr.
34135929
BTW nr. NL 811383696B04.

De Directie van het Nederlands Instituut voor Visserij Onderzoek (RIVO) BV is niet aansprakelijk voor gevolgschade, alsmede voor schade welke voortvloeit uit toepassingen van de resultaten van werkzaamheden of andere gegevens verkregen van het Nederlands Instituut voor Visserij Onderzoek (RIVO) BV; opdrachtgever vrijwaart het Nederlands Instituut voor Visserij Onderzoek (RIVO) BV 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

1.	Inleiding	3
2.	Bemonstering	3
3.	Opwerking en analyse	3
4.	Resultaten	5
5.	Discussie	6
6.	Conclusie	8
	Referenties	8

1. Inleiding

Microverontreinigingen en metalen zijn in gemeten in waterbodems van IJperveld, waar ook aal gevangen wordt. Omdat deze vissen voor humane consumptie gebruikt worden, is het van belang om inzicht te krijgen in de gehalten van verontreiniging in de aal uit dit gebied. Hiertoe zal een reeks verontreinigde stoffen gemeten worden door het Nederlands Instituut voor Visserijonderzoek (RIVO), dat expertise en veel ervaring heeft in het bepalen van deze stoffen in aal, door een rol in de nationale aalmonitoringsprogramma's van Rijkswaterstaat die jaarlijks plaatsvinden¹.

Aan de hand van waarden van in het natuurgebied gemeten microverontreinigingen en de probleemstoffen die gemonitord worden in aal (m.n. Hg, PCBs, HCB, DDE en DDD, cf. Pieters en Kotterman, 2004) is een selectie van target chemicaliën in overleg met de opdrachtgever bepaald.

Doel:

Het doel van dit onderzoek is om gehalten aan microverontreinigingen en (zware) metalen te bepalen in aal uit het IJperveldse natuurgebied.

2. Bemonstering

Dhr. Frank de Vries van Landschap Noord-Holland heeft 25-26 aal monsters gevangen uit het gebied 'Banscheiding' uit fuiken in de periode tussen 1 juli en 4 augustus 2005. Deze werden bevroren naar het RIVO in IJmuiden gebracht op 5 augustus 2005. De monsters werden bij -20°C bewaard op het RIVO tot opwerking en analyse.

3. Opwerking en analyse

De lengte en gewicht van de aal werd bepaald en vervolgens gefileerd. Van de filets werden subgewichten (5 - 10 g) samengevoegd tot een mengmonster met een minimum van 125 g en gehomogeniseerd. Het optimale aantal aal in een samengesteld monster voor bepalingen van verontreinigingen werd in het verleden door het RIVO onderzocht en op basis hiervan worden 25 alen gebruikt.

¹ "Biologische Monitoring Zoete Rijswateren", onderdeel van Monitoring van de Waterstaatkundige Toestand des lands (MWTL) van RWS

Analyses zijn uitgevoerd volgens geaccrediteerde analytische methodes. Een overzicht van de analyses die uitgevoerd werden in het samengestelde monster, met analysemethodes wordt in tabel 1 gegeven. De stoffen die worden geanalyseerd zijn overeenkomstig het nationale aalmonitoringsprogramma of zijn stoffen die mogelijke risico's met dragen en die bij hoge gehalten zijn gedetecteerd (grenswaarde overschreden) in het IJperveld gebied (data van opdrachtgever).

Tabel 1. Overzicht van analyses en methodes voor verschillende bepalingen

Stof	Extractiemethode	Meetapparatuur
PCBs ² , OCPs ³	Soxhlet extractie met dichloormethaan/n-pentaaan (1:1) 6 uur AL ₂ O ₃ kolom en vervolgens SiO ₂ .3% H ₂ O kolom om chloorverbindingen uit vetfractie te isoleren	Gaschromatografie (GC), ⁶³ Ni electron capture detector (ECD)
Hg	Destructie in teflon vaatjes in aanwezigheid van 10 ml 65% salpeterzuur, m.b.v. een microwave monsterdestructiesysteem	Vlamloze atoomabsorptie spectrometrie
Cu, Zn, Cd, Pb	Zuurdestructie	ICP-MS ⁴
Ni (TNO)	Zuurdestructie	Grafietoven-atoomabsorptie spectrometrie
As (TNO)	Droge verassing	Hydride AAS
Vetbepaling	Bligh & Dyer methode	

Interne standaarden worden toegevoegd aan de extracten voor organische microverontreiniging. Intern referentiemateriaal wordt gebruikt (IRM) om de kwaliteit van de analyses te toetsen.

² polychlorinated biphenylen: 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180

³ organochloor pesticiden: dichloor-difenyiltrichloorethaan (p,p'DDT), de DDT afbraakproducten dichloordifenyldichloorethaan (p,p'DDD) en dichloordifenyldichloorethyleen (p,p'-DDE), alpha-, beta- en gamma-hexachloorcyclohexaan (HCH), hexachloorbenzeen (HCB), pentachloorbenzeen (QCB)

⁴ 'Inductively coupled plasma' - massaspectrometrie

De monsterbehandeling, opwerking en analyse vonden plaats op het RIVO in IJmuiden. RIVO is geaccrediteerd (ISO 17025) voor een groot aantal analyses, waaronder (PCBs, OCPs, Hg, As, Cd, Cu, Pb, Zn, vet). Voor de Ni en As bepaling heeft het geaccrediteerde laboratorium van TNO in Zeist de analyses uitgevoerd.

4. Resultaten

De aalmonsters die aangeleverd is waren van geschikte maat voor deze analyses. Geen sieraal (trekkende aal) werd gevonden in de aangeleverde monsters. Alle analyses zijn goed verlopen volgens kwaliteitseisen van ISO 17025.

In tabel 2 staan de gehalten van de contaminanten in aal uitgedrukt als $\mu\text{g}/\text{kg}$ product.

Tabel 2. Gehaltes van de contaminanten in aal, uitgedrukt als $\mu\text{g}/\text{kg}$ product

Stof	Gehalte ($\mu\text{g}/\text{kg}$ product)
polychlorinated biphenylen:	
PCB28	1.5
PCB52	9.4
PCB101	13
PCB118	15
PCB138	36
PCB153	22
PCB180	8.9
dichloor-difenyiltrichloorethaan (p,p'DDT)	<1.0
dichloordifenyldichloorethaan (p,p'DDD)	17
dichloordifenyldichloorethyleen (p,p'-DDE)	15
alpha-hexachloorcyclohexaan (alpha-HCH)	0.5
beta-hexachloorcyclohexaan (beta-HCH)	2.1
gamma-hexachloorcyclohexaan (gamma-HCH)	0.4
hexachloorbenzeen (HCB)	1.2
pentachloorbenzeen (QCB)	1.1
Cu	1.5
Zn	15
Cd	<0.004
Pb	0.05
Hg	56
As	210
Ni	620
Vetgehalte (%)	13.2

5. Discussie

De gehalten van alle gemeten stoffen in aal zijn ruim onder de normen voor levensmiddelen en ook ruim onder de normen (waar normen bestaan, cf. tabel 3). Alle gemeten gehalten aan PCBs, OCPs en metalen liggen ruim onder de normen voor zowel ecologische risico's (b.v. HC5, MTR) als voedselveiligheid (b.v. Warenwetregeling Verontreiniging in Levensmiddelen) zoals weergegeven in tabel 3. Omdat het bekend is dat er in IJperveld ook vaten liggen met chemisch afval, valt het niveau verontreiniging van de aal die in sediment overwinteren mee. De concentraties van somPCB, OCPs en andere stoffen gemeten in waterbodembodem uit IJperveld uit eerdere onderzoeken (per email naar het RIVO gestuurd door Noordhollands Landschap) zijn ook niet zo hoog als in andere gebieden waar aal gemonitord wordt. Haringvliet is een voorbeeld van een locatie waar lichaamsbelasting in aal allebei aanzienlijk hoger ligt dan in IJperveld (Pieters en Kotterman, 2004). Dit duidt op een hogere belasting van het sediment, in ieder geval hogere biobeschikbare concentraties.

Tabel 3. Diverse gehanteerde normwaarden voor aal in µg/kg product.

Stof	HC5 waarde Visetende organismen	MTR waarde	Warenwet norm	LAC concept norm
PCB28			500	
PCB52			200	
PCB101			400	
PCB118			400	
PCB138			500	
PCB153	110	320	500	
PCB180			600	
p,p'DDT	230	23		
p,p'DDD	50	35		
p,p'-DDE	80	22		
Som DDT		26		1000
Alpha-HCH	2250	1600		50
beta-HCH	90	60		50
gamma-HCH	590	370		200
HCB	59	38		100
QCB	230	160		
Hg			1000	
Cd			50	
Pb			500	

HC5 = Hazardous Concentrations for 5% of the species (Kooijman 1987);

MTR = maximum toelaatbare risiconiveau;

Warenwet = Warenwetregeling Verontreiniging in Levensmiddelen (1999);

De LAC-signalwaarde wordt door de Landbouwadviscommissie Milieukritische Stoffen (1991) als volgt gedefinieerd: "het gehalte van een stof in de bodem die het laagste niveau aangeeft dat, bij overschrijding, aanleiding kan geven tot het optreden van nadelige effecten voor de opbrengst en kwaliteit van agrarische producten."

De biobeschikbaarheid van deze stoffen is namelijk een belangrijke factor voor de opname van pesticiden, PCBs en metalen in biota. De stoffen in kwestie hebben vaak een heel lage maximum wateroplosbaarheid en hebben dus een sterke neiging om heel sterk te binden niet alleen aan sediment deeltjes, zwevend stof, maar ook opgeloste organisch materiaal (zoals humuszuren).

Naarmate de verontreiniging langer in het gebied ligt, treedt meestal een afname in de biobeschikbaarheid op. Dit effect is aangeduid met "*aging*" (cf. Reid e. a. 2000 voor overzicht van factoren die bij het *aging* fenomeen betrokken zijn en de gevolgen hiervan voor biobeschikbaarheid).

Omdat biota de stoffen opnemen door passieve opname uit de waterfase, moeten deze stoffen eerst desorberen naar een vrij opgeloste fractie in water. Vervolgens worden ze opgenomen via passieve diffusie, gedreven door de vrije energiever verschillen tussen aanwezigheid van de stof in de ene fase ten opzichte van de andere.

Om erachter te komen hoe sterk de stoffen gebonden zijn en dus iets over wat de biobeschikbaarheid van de verontreiniging in IJperveld is, zijn technieken beschikbaar (cf. b.v. Sijm e.a. 2000). Uit verscheidene eerdere onderzoeken is het gebleken dat het vaak de vrij opgeloste concentraties in poriewater zijn die de beste indicatoren zijn van concentraties in biota (b.v. Freidig e.a. 1998, Kraaij e.a. 2003). Humuszuren die volop aanwezig zullen zijn in een veengebied als IJperveld, kunnen daarbij een flinke reductie in de biobeschikbaarheid van contaminanten verzorgen, doordat contaminanten die aan humuszuren gebonden zijn in de waterfase ook niet vrij zijn om opgenomen te worden (ze moeten eerst desorberen). Relaties tussen concentraties van contaminanten in biota en in poriewater (vrij opgeloste fracties) blijken veel voorspelbaarder te zijn dan b.v. BSAFs (biota-sediment accumulatie factor) (Kraaij e.a. 2003).

De lage gemeten concentraties in aal uit IJperveld kunnen wijzen op een plaatselijke verdeling van de contaminanten in de sedimenten (*patchiness*), wat niet ongebruikelijk is voor (water)bodemcontaminatie. Verder zou de biobeschikbaarheid van de contaminanten in IJperveld laag kunnen zijn, versterkt door aanwezigheid van humuszuren in het water. Het profiel van DDT-DDE-DDD lijkt op dat van een diffuse bron.

6. Conclusie

Ondanks de soms hoge gehalten aan verontreiniging in de sedimenten van IJperveld, zijn geen hoge gehalten van verontreiniging terug te vinden in aal gevangen in de zomer 2005 uit dat gebied. De gehalten in IJperveldse aal zijn laag, ook in vergelijking met aalmonsters gemeten door RIVO in het kader van landelijke programma's (Pieters en Kotterman, 2004).

Referenties

Freidig, A.P., E. Artola Garicano, F.J.M. Busser en J.L.M. Hermens. (1998) Estimating impact of humic acid on bioavailability and bioaccumulation of hydrophobic chemicals in guppies using kinetic solid-phase extraction. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17, 998-1004.

Pieters, H. en M.J.J. Kotterman. (2004) Biologische Monitoring Zoete Rijkswateren: Microverontreinigingen in rode aal – 2003. RIVO rapport C001/04.

Kooijman, S.A.L.M. (1987) A safety factor for LC50 values allowing for differences in sensitivity among species. *Water Research*, 21: 269-276.

Kraaij, R. P. Mayer, F.J.M. Busser, M.V. Bolscher, W. Seinen en J. Tolls. (2003) Measured pore-water concentrations make equilibrium partitioning work - A data analysis. *Environmental Science & Technology* 37, 268-274.

Hoop, M.A.G.T. van den, P. Kreule, J.P.G. Loch. (1999) Sorption kinetics and transformation of DDT in sediment. *Water, Air Soil Poll*, 110, 57-66.

Reid, B.J., K.C. Jones en K.T. Semple. (2000) Bioavailability of persistent organic pollutants in soils and sediments – a perspective on mechanisms, consequences and assessment. *Environmental Pollution* 108, 103-112.

Sijm, D., R. Kraaij en A. Belfroid. (2000) Bioavailability in soil or sediment: exposure of different orga