

Gechlororeerde koolwaterstoffen in rivier- en havensedimenten*

1. Inleiding

Door het water in de rivieren worden naast 'natuurlijke' stoffen zoals zand, klei en organische stof milieuvreemde, 'xenobiotische' stoffen in opgeloste dan wel in geadsorbeerde toestand meegevoerd. In de benedenloop zal door stroomvertraging het zwevend materiaal zich met de daaraan geadsorbeerde stoffen afzetten. Industrie gevestigd aan de benedenloop kan door lozingen het gesedimenteerde materiaal nog verder verontreinigen. Deze lozingen vallen onder de Wet Verontreiniging



R. C. C. WEGMAN
Rijks Instituut voor de
Volksgezondheid,
Unit Residu-analyse

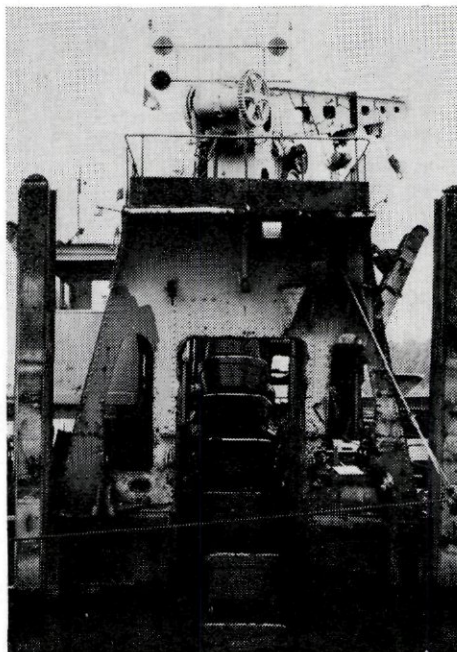
Oppervlaktewateren, waarbij Rijkswaterstaat ontheffingen verleent, die gecontroleerd worden door het Rijks Instituut voor de Zuivering van Afvalwater. Teneinde de scheepvaart niet te belemmeren dient het gesedimenteerde materiaal regelmatig te worden opgebaggerd en elders te worden gedeponeerd (zie foto baggermolen). In tabel I zijn de hoeveelheden nat sediment weergegeven die jaarlijks worden opgebaggerd en in zee of op het land worden gestort [lit. 1].

Uit deze tabel blijkt dat het hier om zeer grote hoeveelheden gaat en dat het grootste deel daarvan op Loswal-Noord in de Noordzee wordt gestort. Loswal-Noord ligt ten noorden van Hoek van Holland enige kilometers uit de kust. Het sediment, opgebaggerd uit de meer landinwaarts gelegen havens en rivierbeddingen, wordt gebruikt voor het ophogen van land. De terreinen die opgespoten worden zijn bestemd voor

TABEL I - Volume (in miljoen m³) van per jaar opgebaggerde hoeveelheden rivier- en havensediment en de plaats van berging.

Herkomst	Berging	
	zee	land
Maasmond en mond Europoort	9,0	
Europoorthavens en mond Botlek	3,0	
Nieuwe Maas en Nieuwe Waterweg (tot Rijn km 999)	2,8	
Rotterdamse havens		2,5
Havens van derden langs		
Nieuwe Maas en Nieuwe Waterweg		0,5
Nieuwe Merwede, Oude Maas, Hollands Diep		1,0
totaal	14,8	4,0

* Voordracht gehouden tijdens de najaarsvergadering van de Nederlandse Vereniging voor Afvalwaterbehandeling en Waterkwaliteitsbeheer d.d. 20 november 1980.



Baggermolen.

stadsuitbreiding, voor recreatie zoals het Kralingse Bos te Rotterdam en voor agrarisch gebruik zoals bijv. een gedeelte van de Broekpolder bij Vlaardingen (zie foto pijpleiding baggertransport). Het storten van verontreinigd rivier- en havensediment is niet zonder meer toegestaan. In Nederland bestaat de Wet Verontreiniging Zeewater (5 juni 1975 Stbl. 352, in werking getreden 01-01-1977), die een nationale uitvoeringswet is van het Verdrag van Oslo (15-02-1972; Trb. 1972, nr. 62; goedkeuringswet 05-06-1975, Stbl. 307; bekrachtiging 29-09-1975) en gericht is op voorkoming van verontreiniging van de zee tengevolge van het storten

uit schepen en luchtvaartuigen. Voor een aantal stoffen geldt een absoluut lozingsverbod. Uitgangspunt hierbij vormt de zogenaamde Zwarte Lijst van stoffen waarop o.a. organohalogenverbindingen voorkomen. Voor een aantal stoffen moet de Minister van Verkeer en Waterstaat, in overeenstemming met de Minister van Volksgezondheid en Milieuhygiëne, ontheffing verlenen voordat deze stoffen mogen worden geloosd. Daarnaast bestaat er nog het Baggerreglement (Besluit van 03-11-1934, Stbl. 562). Artikel 12 en 8 van dit reglement verbiedt o.a. grond, baggerspecie of andere zinkende stoffen te storten in de Noordzee binnen de territoriale grens zonder vergunning van de Minister van Verkeer en Waterstaat. Indien het sediment olieresten bevat heeft men te maken met de Wet Olieverontreiniging Zeewater (09-07-1958, Stbl. 344) zoals gewijzigd in 1966 (Stbl. 400) en 1975 (Stbl. 354); laatstgenoemde wijziging is per 20-01-1978 in werking getreden; deze wet verbiedt aan uitsluitend in Nederland thuishorende schepen een oliehoudend mengsel (199 delen olie of meer op 1.000.000 delen mengsel tot 50 mijl uit de kust in zee te pompen.

Het opspuiten van land is aan een groot aantal vergunningen en verordeningen van provincie en gemeente onderworpen. Indien op het opgespoten land gewassen worden geteeld die bestemd zijn voor menselijke en/of dierlijke consumptie kunnen eventuele residuen daarin ook nog problemen opleveren.

Het is om deze redenen noodzakelijk het opgebaggerde rivier- en havensediment te onderzoeken op mogelijke verontreinigingen alvorens het elders wordt gestort.

Pijpleiding voor het transport van havensediment naar stortplaats op land.



2. Onderzochte parameters

Mogelijke verontreinigingen zijn o.a.:

- zware metalen
- oliën
- bacteriën en virussen
- organische milieuvreemde stoffen zoals bestrijdingsmiddelen.

Bij deze voordracht beperken wij ons tot de organische milieuvreemde stoffen en daarvan speciaal de toxische, persistente en bioaccumulerende groep van de ge-chloreerde koolwaterstoffen [lit. 2] zoals:

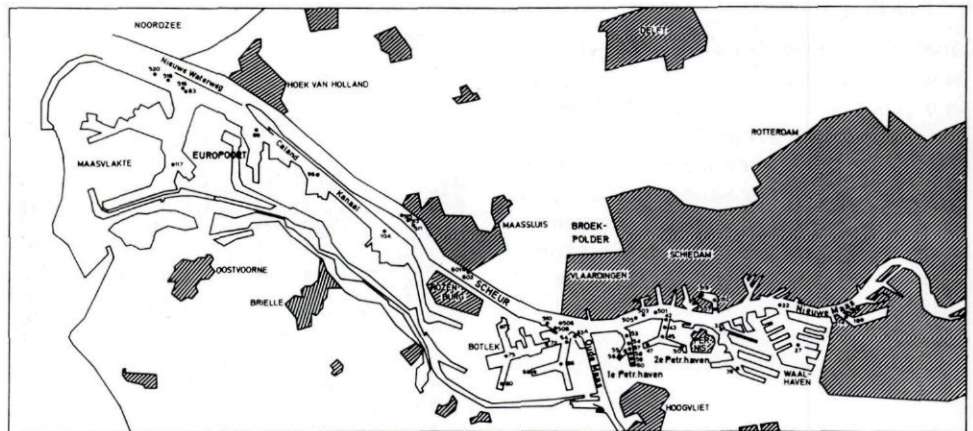
- hexachloorbenzeen (HCB)
- hexachloorcyclohexaan (HCH, met name de α -, β - en γ -isomeren)
- heptachloor en heptachloorepoxide
- aldrin, dieldrin, endrin, isodrin en telodrin (de zgn. 'drins')
- 'C-601' (1,2,3,4,7,7-hexachloorbicyclo-[2,2,1]-heptadiee-2,5) en 'C-773' (1,2,3,4,5,7,7-heptachloorbicyclo-[2,2,1]-hepteen-2), beide bijprodukten van de synthese van o.a. aldrin en dieldrin
- p,p'-DDT, o,p'-DDT, p,p'-DDE en p,p'-DDD (DDT-complex).

Daarnaast is een zgn. somparameter in het meetprogramma opgenomen. Met deze parameter wordt de som aan weinig vluchtige met petroleumether extraheerbare organochloorverbindingen bepaald (EOCI). Dit zijn dus vooral de vet-oplosbare en daardoor gemakkelijk accumulerende stoffen. Deze somparameter geeft een goede algemene indruk omtrent het voorkomen van milieuvreemde stoffen omdat organische chloorverbindingen van nature nagenoeg niet voorkomen. Deze parameter kan eveneens gebruikt worden om de hoeveelheid organische chloorverbindingen te meten die naast de individueel bepaalde verbindingen aanwezig zijn [lit. 3]. De analysemethodieken die gebruikt zijn zullen bij deze voordracht niet besproken worden.

3. Meetresultaten

3.1. Rivieren en havens

In 1972 werd in opdracht van de Dienst Gemeentewerken Rotterdam gestart met het analyseren van rivier- en havensediment op de aanwezigheid van gechloreerde koolwaterstoffen. Daarna zijn in de jaren 1974, 1977 en 1979 opnieuw grote bemonsteringscampagnes uitgevoerd, die behalve het Rotterdamse havengebied, ook een aantal rivierbeddingen en de baggerstortplaats op de Noordzee omvatten. De rivierbeddingen en de baggerstortplaats op zee behoren tot



Afb. 1 - Overzicht bemonsteringsplaatsen van rivier- en havensedimenten in het Rotterdamse havengebied.

het beheersgebied van Rijkswaterstaat. Een overzicht van de bemonsteringsplaatsen in het Rotterdamse havengebied is weer-gegeven in afb. 1. De analyseresultaten zijn samengevat in de tabellen II en III. C-601 en C-773 waren niet in dit meetprogramma opgenomen. Uit deze resultaten blijkt dat het slib afkomstig uit de 1e en 2e Petroleumhaven en de Chemiehaven het sterkst gecontamineerd zijn. De voornaamste bron van deze contaminatie moet dus in Nederland gezocht worden. EOCI werd met uitzondering van enige monsters afkomstig van Loswal-Noord in de Noordzee in alle slibmonsters aangetoond. Vooral

TABEL II - Minimum en maximum concentraties (in mg/kg op basis van drogestof) aan HCB en EOCI in rivier- en havensediment in 1977.

Bemonsteringsplaats	HCB	EOCI
Lek, km 975	0,05-0,31	8,2- 10
Beneden Merwede, km 955	0,06-0,28	1,1- 11
Boven Merwede, km 971	0,04-0,74	2,0- 27
Oude Maas, km 994	0,02-0,07	1,6- 3,7
Nieuwe Maas, km 997	<0,01-0,42	1,3- 5,2
Nieuwe Maas, km 1010	0,14-0,36	3,7- 14
Scheur, km 1021	0,06-0,08	4,9- 7,9
Maashaven	0,06-0,34	14 - 15
Waalhaven	0,03-0,14	9,0- 13
Mond Botlek	<0,01-0,12	3,0- 4,9
Botlek, Chemiehaven	0,05-1,3	10 -180
Europoort	<0,01-0,02	2,6- 13
Loswal-Noord (Noordzee)	< 0,01	<1,0

Overige onderzochte gechloreerde koolwaterstoffen werden niet aangetoond (<0,01 mg/kg).

TABEL III - Minimum en maximum concentraties (in mg/kg op basis van drogestof) aan gechloreerde koolwaterstoffen en EOCI in sediment uit 1e en 2e Petroleumhaven.

Stof	1e Petroleumhaven		2e Petroleumhaven
	1976	1977	1977
HCB	0,21 - 0,74	0,14 - 4,4	0,07 - 0,51
aldrin	< 0,01 - 5,3	0,31 - 60	< 0,01 - 0,11
dieldrin	0,14 - 5,2	0,14 - 5,0	0,01 - 0,20
endrin	< 0,01 - 2,6	< 0,01 - 3,6	< 0,01
isodrin	< 0,01 - 8,0	< 0,01 - 6,6	< 0,01 - 0,56
EOCI	13 - 770	11 - 1900	10 - 38

Overige onderzochte gechloreerde koolwaterstoffen werden niet aangetoond (<0,01 mg/kg).

TABEL IV - Mediaanwaarden (in $\mu\text{g/l}$) van de concentraties aan gechloreerde koolwaterstoffen en EOCI in water afkomstig uit de Boven Merwede (km 955).

Stof	1976	1977	1978	1979
HCB	0,06	0,04	0,02	0,04
α -HCH	0,04	0,02	0,01	0,01
γ -HCH	0,02	0,03	0,02	0,03
EOCI	14	8,6	5,0	6,2

Overige onderzochte gechloreerde koolwaterstoffen werden niet in het water aangetoond (< 0,01 $\mu\text{g/l}$).

in de 1e Petroleumhaven werden tot zeer hoge concentraties aangetroffen die niet verklaard konden worden door de bijdrage van de individueel bepaalde verbindingen, zodat nog een grote hoeveelheid aan niet nader gedefinieerde organische chloorverbindingen aanwezig moet zijn. In tabel IV zijn ter vergelijking de analyse-resultaten samengevat van de watermonsters genomen in de Boven Merwede (km 955) gedurende de periode 1976 - 1979.

3.2. Opgespoten land en de daarop verbouwde gewassen

Na het inklinken van het slib op het vasteland kunnen hierop in principe gewassen geteeld worden, die dan echter verontreinigd kunnen zijn met stoffen uit het opgebaggerde slib. Om hierover informatie te verkrijgen zijn door het Instituut voor Bodemvruchtbaarheid (IB) te Haren

TABEL V - Maximum concentraties en mediaanwaarden (in mg/kg op basis van drogestof) aan gechloreerde koolwaterstoffen en EOCl in opgespoten havensediment.

Stof	Broekpolder (vak 7) n=25		Polder Delfland n=19		Buiten Nieuwlandse polder (1) n=24	
	Max	Med	Max	Med	Max	Med
HCB	1,5	0,40	0,09	0,05	0,04	0,02
aldrin	15	6,8	0,51	0,04	0,77	0,05
dieldrin	40	18	3,9	1,0	2,8	0,74
endrin	23	12	1,2	0,21	0,17	0,05
isodrin	58	33	1,3	0,07	0,56	0,05
telodrin	3,5	1,7	0,41	0,17	0,83	0,19
C-601	1,8*	0,68*	0,03	0,01	n.b.	n.b.
C-773	11**	6,9*	0,29	0,10	n.b.	n.b.
EOCl	168**	106**	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

* = n=7

** = n=15

n.b. = niet bepaald

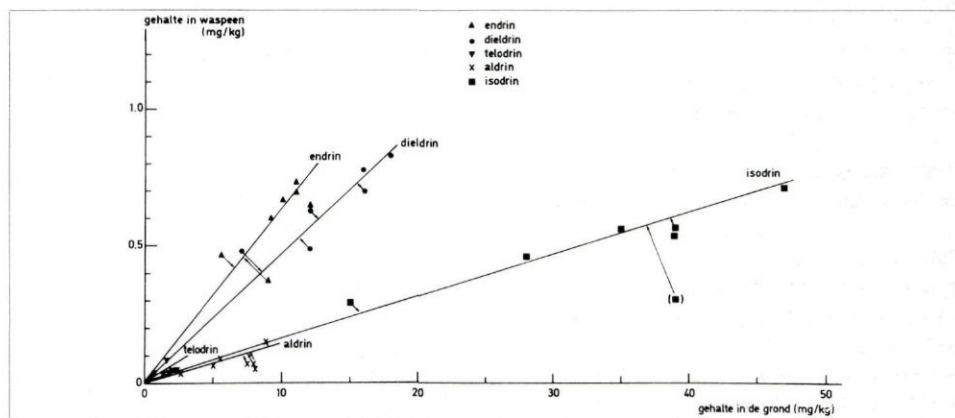
(Gr.) proeven opgezet, in opdracht van de Gemeente Rotterdam, waarbij gewassen onder gecontroleerde omstandigheden worden geteeld op speciaal geselecteerde grondmonsters en op monsters van referentiegronden. Naast dit onderzoek, waarover apart gepubliceerd zal worden, leek het gewenst monsters uit de praktijk te onderzoeken, omdat al op vele plaatsen teelt van consumptie- en veevoedergewassen plaatsvond. Daartoe werd eerst een screeningsonderzoek uitgevoerd met ca. 15 gebieden die met Rotterdams havensediment opgespoten waren. Als te onderzoeken gewassen werden geselecteerd: aardappel (diverse rassen), waspeen, ui, spruitkool, suikerbiet, voederbiet en snijmais. Steeds werd behalve het gewas ook de direct nabij gelegen grond bemonsterd. Het Instituut voor Bodemvruchtbaarheid heeft de monsters op metalen onderzocht; het RIV heeft de analyses m.b.t. gechloreerde koolwaterstoffen en EOCl uitgevoerd. De analyseresultaten van de grondmonsters van een drietal polders zijn samengevat in tabel V. Hierbij werden vooral polders uitgezocht die met baggerspecie uit de 1e Petroleumhaven waren opgespoten. De doelstelling was namelijk om sterk verontreinigde grondmonsters te verkrijgen zodat effecten zo goed mogelijk konden worden nagegaan. Een goede indicator voor de herkomst van het slib is de stof telodrin: de enige chemische fabriek die telodrin in het verleden heeft geproduceerd was gelegen aan de 1e Petroleumhaven.

Uit het onderzoek in de gewassen in 1976 bleek dat vooral waspeen aanzienlijke hoeveelheden gechloreerde koolwaterstoffen kan opnemen. Dit is geïllustreerd in afb. 2, waarin de concentraties aan aldrin, dieldrin, endrin, isodrin en telodrin in de waspeen zijn weergegeven als functie van de concentraties in de bijbehorende monsters. Er blijken duidelijke correlaties te bestaan, waarbij opvalt dat de polairdere geëpoxydeerde verbindingen endrin en dieldrin beter opgenomen worden dan de minder

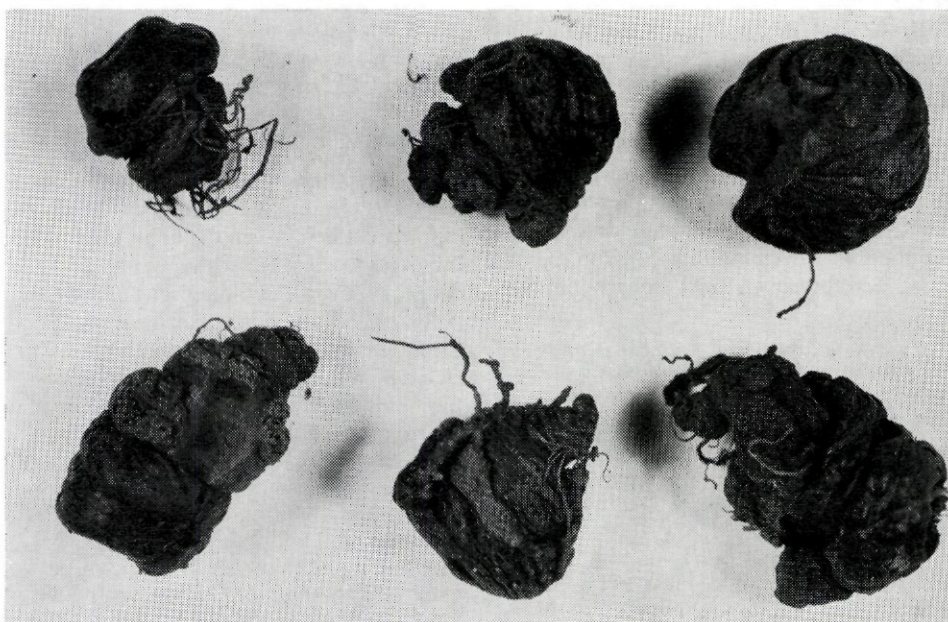
polaire verbindingen aldrin en isodrin; telodrin (dat een ethergroep bevat) bevindt zich tussen deze twee groepen van stoffen in. De concentraties aan met name endrin en dieldrin zijn dermate hoog, dat de waar in elk geval als 'ondeugdelijk' in de zin van de Warenwet moet worden beschouwd

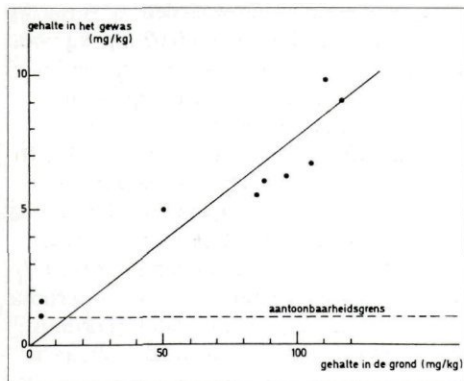
(toegestane maximumwaarden: 0,05 mg/kg voor aldrin en dieldrin en 0,02 mg/kg voor endrin). Voor isodrin en telodrin zijn in de Residubeschikking geen toegelaten maximumwaarden vermeld d.w.z. zij moeten 'niet aantoonbaar' zijn. Ook HCB bleek in enige gevallen in aantoonbare hoeveelheden aanwezig te zijn; hierbij moet opgemerkt worden dat de monsters waspeen afkomstig uit de Broekpolder (vak 7) sterk misvormd waren (zie foto), waardoor de aanhangende grond moeilijk reproduceerbaar verwijderd kon worden. In aardappel en ui werden met name concentraties aan dieldrin en endrin aangetroffen. Hoewel de residuen in het algemeen aanmerkelijk lager waren dan bij waspeen, werden toch herhaaldelijk concentraties boven de toegestane maximumwaarden aangetroffen. Het gehalte aan EOCl werd bepaald om een indruk te krijgen over het voorkomen van andere verbindingen dan bovengenoemde. Evenals bij het haven- en riviersediment

Afb. 2 - Gehalten aan gechloreerde koolwaterstofpesticiden in waspeen als functie van de gehalten in de bijbehorende grond.



Waspeen afkomstig uit de Broekpolder.





Afb. 3 - Gehalten aan extraheerbaar organisch gebonden chloor (EOCl) in waspeen als functie van de gehalten in de bijbehorende grond.

bleek ook hier dat de chloorbalans nog verre van sluitend is, m.a.w. dat nog vrij hoge concentraties aan onbekende chloorverbindingen in het opgespoten slib aanwezig zijn. Evenals bij de gechloteerde koolwaterstoffen bleek de waspeen de meeste accumulatie te zien te geven, zoals is geïllustreerd in afb. 3. Uit de hellingshoek van deze lijn kan door vergelijking met die geïllustreerd in afb. 2 geconcludeerd worden dat het totaal aan verbindingen die door de parameter EOCl beschreven worden, waarschijnlijk tamelijk polair van aard is, d.w.z. polairder dan dieldrin en endrin. C-601 en C-773 werden in de gewasmonsters nog niet bepaald.

3.3. Sloopwater

In de Broekpolder is naast het onderzoek van grond- en bijbehorende gewasmonsters ook een onderzoek uitgevoerd naar de concentraties aan gechloteerde koolwaterstoffen en EOCl in monsters sloopwater. De resultaten hiervan zijn samengevat in tabel VI.

In alle monsters sloopwater werden aldrin (0,01 - 0,05 µg/l), dieldrin (0,11 - 0,46 µg/l), isodrin (0,01 - 0,12 µg/l), telodrin (0,01 - 0,04 µg/l) en EOCl (3,1 - 8,5 µg/l) aangetoond. Uit de resultaten van onderzoeken van Nederlands oppervlaktewater, die binnen het RIV zijn uitgevoerd [lit. 4 en 5] blijkt dat aldrin, dieldrin, isodrin en telodrin de laatste jaren niet in het oppervlaktewater zijn aangetroffen, zodat hier gesproken moet worden van een

TABEL VI - Maximum concentraties en mediaanwaarden (in µg/l) aan gechloteerde koolwaterstoffen en EOCl in sloopwater afkomstig uit de Broekpolder. Datum bemonstering 31-01-1978.

Stof	Maximum	Mediaan
γ-hexachloorcyclohexaan	0,02	0,01
aldrin	0,05	0,01
isodrin	0,05	0,01
dieldrin	0,46	0,28
telodrin	0,04	0,01
EOCl	8,5	6,6

locale maar daarom niet minder ongewenste verontreiniging van het oppervlaktewater tengevolge van het storten van verontreinigd slib.

4. Conclusies

— Sedimenten afkomstig uit de 1e Petroleumhaven bleken vergeleken met andere sedimenten uit het Rotterdamse havengebied het sterkst gecontamineerd te zijn met gechloteerde koolwaterstoffen en EOCl.

— Met sedimenten, afkomstig uit de 1e Petroleumhaven, opgespoten land bleek jaren na het opspuiten nog gecontamineerd te zijn met gechloteerde koolwaterstoffen. Van de gewassen geteeld op deze grond bleek vooral waspeen aanzienlijke hoeveelheden gechloteerde koolwaterstoffen en EOCl op te kunnen nemen. De concentraties aan met name endrin en dieldrin waren dermate hoog, dat de waar als 'ondeugdelijk' in de zin van de Warenwet moest worden beschouwd. Het sloopwater in deze opgespoten gebieden bleek eveneens gecontamineerd te zijn. De Gemeente Rotterdam heeft op grond van de resultaten van het gewasonderzoek besloten de bestemming 'agrarisch gebruik' vooralsnog voor alle loswallen af te raden.

— Het is noodzakelijk alvorens tot storten van sedimenten in zee of op het land over te gaan over gegevens te beschikken omtrent de kwaliteit van baggerspecie. Een goede methode daarbij is het periodiek uitvoeren van monstercampagnes die het gehele haven- en rivierengebied omvatten. Het analyseren van elke partij opgebaggerd havenslib, alvorens tot storten op een loswal wordt overgegaan is op praktische gronden onmogelijk. Dat zou een gigantische analysecapaciteit vergen. De keuze van de plaats van berging zou men af moeten laten hangen van het toekomstig gebruik van de bergingsplaats.

— Het is wenselijk de vervuiling bij de bron aan te pakken. De kwaliteit van de baggerspecie zou aanzienlijk verbeterd kunnen worden indien de lozingen van de industrie worden beperkt. Bij gebruik van een biologische afvalwaterzuivering bestaat dan echter de mogelijkheid dat de gechloteerde koolwaterstoffen zich zullen hechten aan het zuiveringsslib. Indien dit zuiveringsslib in de landbouw gebruikt wordt, kan alsnog contaminatie van gewassen plaatsvinden.

Literatuur

1. *Voorlopig Milieu-Effect-Rapport Berging Baggerspecie*. Bureau Drukwerken van de provincie Zuid-Holland, Den Haag (1978).

2. Greve, P. A. *Toxische microverontreinigingen in de Rijn*. H₂O (13) 1980, blz. 360-365.

4. Wegman, R. C. C. and Greve, P. A. *The microcoulometric determination of extractable organic halogen in surface water; application to surface waters of The Netherlands*. The Sci. of the Total Environm. 7, 235-245 (1977).

4. Wegman, R. C. C. and Greve, P. A. *Organochlorines, Cholinesterase Inhibitors and Aromatic Amines in Dutch Water Samples (September 1969 - December 1975)*. Pestic. Monit. J., 12, 149-162 (1978).

5. Wegman, R. C. C. and Greve, P. A. *Halogenated hydrocarbons in Dutch water samples over the years 1969-1977, Hydrocarbons and halogenated hydrocarbons in the aquatic environment*. Plenum Press, 405-415 (1980).

PV-excursie Engeland

De jaarlijkse excursie van de Stichting Postakademiale Vorming Gezondheidstechniek gaat dit keer naar Engeland. Bezocht zullen worden:

— Rutland water reservoirs van de Anglian Water Authority nabij Oakham.

— Centraal afvalwaterlaboratorium in Stevenage en Centraal drinkwaterlaboratorium in Medmenham van het Water Research Centre.

— Waterwinnig river Lea, afvalwaterzuivering Beckton, afvalwaterzuivering Riverside, afvalwaterzuivering Ash Vale, the Queen Mother Reservoir bij Staines en de Ashford Common Works, allen van Thames Water in de omgeving van Londen.

De reis duurt van 27 september t/m 3 oktober 1981.

Inlichtingen bij het secretariaat van de Stichting Postakademiale Vorming Gezondheidstechniek, Stevinweg 1, 2628 CN Delft.