

RIVO <sup>B</sup>

BIBLIOTHEEK  
RIJKSINSTITUUT VOOR  
VISSERIJONDERZOEK

MO 88 - 01

Onderzoek naar HCH's en andere organochloor  
verbindingen in aal en voorn uit het Twentekanaal.

Jacob de Boer

MO 88-01

RIJKSINSTITUUT VOOR VISSERIJONDERZOEK  
IJMUIDEN

# RIJKSINSTITUUT VOOR VISSERIJONDERZOEK

Haringkade 1 - Postbus 68 - 1970 AB IJmuiden - Tel.: +31 2550 64646

**Afdeling:** Milieu Onderzoek

**Rapport:** MO 88 - 01  
Onderzoek naar HCH's en andere organochloor  
verbindingen in aal en voorn uit het Twentekanaal.

**Auteur:** Jacob de Boer

**Project:** 20.017 PCB en pesticidenonderzoek  
**Projectleider:** Drs. F. van der Valk  
**Datum van verschijnen:** april 1988

## Inhoud:

Samenvatting.....	2
1 Inleiding.....	3
2 Monstername .....	3
3 Analysemethode.....	3
4 Resultaten en discussie .....	4
4.1 HCH's .....	4
4.2 Overige organochloorverbindingen.....	5
Referenties.....	6
Tabellen.....	7
Figuren.....	10

288/81

## SAMENVATTING

Gehalten van HCH's en andere organochloorverbindingen werden gemeten in aal en voorn uit het Twentekanaal. Met name in de tak van het Twentekanaal bij Hengelo, rond het industrieterrein waar tussen 1955 en 1975 grote hoeveelheden HCH lagen opgeslagen, werden duidelijk verhoogde HCH gehalten aangetroffen ( $\alpha+\beta+\gamma$  -HCH tot 940  $\mu\text{g}/\text{kg}$  in aal en 30  $\mu\text{g}/\text{kg}$  in blankvoorn).

Hoewel deze gehalten 15-25 maal lager waren dan de HCH-gehalten die in enkele vissen ten tijde van de HCH opslag werden gemeten, worden door de nu gemeten HCH-gehalten in aal bijvoorbeeld de Duitse HCH-normen in vis ruimschoots overschreden.

Gezien de intensieve sportvisserij in dit gebied, vraagt deze situatie duidelijk nadere aandacht.

De gehalten aan individuele chloorbiphenylen blijven ruimschoots onder de Nederlandse toleranties. Gehalten van andere organochloorverbindingen liggen ruimschoots onder de voor deze stoffen gehanteerde (buitenlandse) normen.

## 1 INLEIDING

In 1947 werd door de firma Stork te Hengelo gestart met de productie van hexachloorcyclohexaan (HCH). In een vrij eenvoudig productieproces werd onder invloed van ultraviolet licht benzeen gechlореerd. Daarbij ontstond een mengsel van in hoofdzaak vier HCH-isomeren (fig. 1) waarvan circa 25% als het werkzame bestanddeel  $\gamma$ -HCH aanwezig was. Aanvankelijk werd het gehele mengsel als insecticide op de markt gebracht. Vanaf 1955 werd door een selectieve kristallisatie het  $\gamma$ -HCH gehalte in het mengsel verhoogd tot circa 33%. Dit  $\gamma$ -HCH werd nu onder de naam linaan verkocht. De overige isomeren werden als afvalproduct op het terrein opgeslagen (1).

In 1974 werd door een vissterfte in het Twentekanaal de aandacht gevestigd op deze "HCH-berg". Hoewel tussen de vissterfte en de HCH-berg geen oorzakelijk verband kon worden gelegd, werd toch besloten deze HCH-berg van in totaal 4500 ton af te voeren en te deponeren in oude Duitse kalimijnen.

In de loop van 1977 werd aangetoond dat  $\alpha$ -HCH gehalten in het water van het Twentekanaal, waaruit vanaf 1954 door Enschede drinkwater werd betrokken, regelmatig boven de 1 mg/m<sup>3</sup> lagen, soms zelfs boven de 10 mg/m<sup>3</sup> (2).

Tevens werd bekend dat naast de verontreiniging van de HCH-opslag op het industrieterrein, ook door schoorsteenverliezen tijdens de productie periode circa 65 ton HCH per jaar in de omgeving van Hengelo moet zijn neergekomen (1).

In het najaar van 1979 werd het Twentekanaal bij Hengelo uitgebaggerd. Ook daarna werden echter nog regelmatig pieken in HCH-concentraties in het water van het Twentekanaal bij Hengelo waargenomen, met name na periodes van overvloedige regenval. Nadat in 1981 een nieuwe kade langs het fabrieksterrein werd aangebracht, werden deze HCH-pieken niet meer waargenomen (1,2).

Tijdens het verloop van deze gebeurtenissen werden door de Keuringsdienst van Waren te Enschede ook enkele vismonsters onderzocht op het HCH-gehalte. Mede op grond van desbetreffende verzoeken van de zijde van de Directie Visserijen en gezien de intensieve sportvisserij in het Twentekanaal (3) werd door het RIVO besloten een nader onderzoek uit te voeren naar de huidige HCH-gehalten in vis uit het Twentekanaal. Naast HCH's werden eveneens gehalten van PCB's en andere organochloor pesticiden bepaald.

## 2 MONSTERNAME

In juni 1986 werd aal bemonsterd in het Twentekanaal bij Hengelo (west) (fig. 2). De aalmonsters van 1987 werden bemonsterd in mei en juni, terwijl de blankvoorn en het ruisvoornmonster van juni - oktober 1987 werden bemonsterd.

Van alle vismonsters werden mengmonsters gemaakt door gelijke hoeveelheden van 20-25 exemplaren te fileren en bij elkaar te voegen. Deze mengmonsters werden bij -15°C bewaard tot aan de analyse. Alle monstergegevens staan vermeld in tabel 1.

## 3 ANALYSEMETHODE

Van de mengmonsters werd na ontdooien en homogeniseren een hoeveelheid afgewogen (aal circa 8 g, voorn circa 30 g) en gewreven met natriumsulfaat tot een droog poeder. Dit poeder werd gesoxhlet met n-pentaaan/dichloormethaan: de aalmonsters gedurende 6 uur, de voornmonsters gedurende 12 uur. Na verwijdering van de dichloormethaan aan de rotavapor, werden de extracten aangevuld met pentaan tot 100 ml. Een hoeveelheid van dit extract, bevattende 250 mg vet, werd over een 15 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.6% H<sub>2</sub>O kolom geleid zodat de vetten uit het extract werden verwijderd. Na indampen tot 2 ml werd vervolgens een fractionering uitgevoerd over een 1,6 g SiO<sub>2</sub>.3% H<sub>2</sub>O kolom. In de eerste fractie, 10 ml iso-octaan, werden opgevangen de PCB's, hexachloorbutadiëen (HCB), pentachloorbenzeen (QCB), hexachloorbenzeen (HCB), octachloorstyreen (OCS) en p,p'-DDE.

In de tweede fractie, 10 ml 15% diëthylether/iso-octaan, werden opgevangen de HCH's, dieldrin, endrin, p,p'-DDD en p,p'-DDT.  $\delta$ -HCH werd bij deze clean-up in te lage recoveries teruggevonden en kon daardoor niet betrouwbaar worden gemeten.

De gaschromatografische analyse geschiedde onder de volgende condities:

kolom:	WCOT CP-Sil 8CB
lengte:	50 m
i.d. :	0,22 mm
filmdikte:	0,26 $\mu$ m
draaggas:	helium, 25 cm/s (0,8 ml/min)
detector:	Ni63 ECD, 370 MBq
detector purge:	stikstof, 60 ml/min
septum purge:	helium, 2 ml/min.
temperaturen:	detector: 360 °C injector: 270 °C oven: 3 min 90 °C, 30 °C/min-215 °C, 30 min 215 °C, 5 °C/min - 255 °C, 35 min 255 °C
injectie:	2 $\mu$ l splitless
injectietijd:	15 sec.
splitter open:	na 2 min.
splitverhouding:	1:15

Als interne standaard werd octachloornaftaleen gebruikt. Alle analyses werden in duplo uitgevoerd. Alle gebruikte chemicaliën werden vooraf getest op ECD-zuiverheid.

#### 4 RESULTATEN EN DISCUSSIE

De gevonden HCH-gehalten staan weergegeven in tabel 2 en 3, de PCB-gehalten in tabel 4 en de overige pesticiden gehalten in tabel 5.

##### 4.1 HCH's

Zowel uit de tabellen 2 en 3 als uit figuur 3 blijkt duidelijk dat de effecten van de opslag van HCH's op het fabrieksterrein van Stork nog steeds, 12 jaar na het verwijderen van de HCH-berg merkbaar zijn in vis. De  $\alpha$ -HCH en  $\beta$ -HCH gehalten zijn in de tak bij Hengelo zowel in aal als in blankvoorn hoger dan de  $\gamma$ -HCH gehalten hetgeen overeenstemt met de samenstelling van de HCH-berg op het fabrieksterrein die voornamelijk bestond uit  $\alpha$  en  $\beta$ -HCH.

In de monsters uit Almelo en Lochem was steeds de  $\gamma$ -isomeer in de hoogste gehalten aanwezig, een beeld zoals dat in veel Nederlandse binnenwateren wordt gevonden. (4).  $\gamma$ -HCH kan in het milieu weliswaar worden omgezet in  $\alpha$ -HCH (5,6), doch in Nederlandse aal blijkt het  $\alpha$ -HCH gehalte echter zelden meer te bedragen dan 50% van het  $\gamma$ -HCH gehalte(4).

Het niveau van de som van  $\alpha + \beta + \gamma$ -HCH gehalten was in de monsters uit Almelo en Lochem ook beduidend lager: een factor 3 in aal en blankvoorn uit Almelo, een factor 4 in aal uit Lochem en een factor 8 in blankvoorn uit Lochem voor  $\alpha + \beta + \gamma$ -HCH tezamen (tabel 3).

Het  $\alpha$ -HCH gehalte in aal uit het stroomgebied van de Rijn en de Maas bedroeg in 1985 gemiddeld 16  $\mu$ g/kg op produktbasis (4). Een vergelijking met dit gehalte laat zien dat in de tak bij Almelo nog wel van een sterke HCH-verontreiniging gesproken kan worden ( $\alpha$ -HCH gehalte in aal: 60  $\mu$ g/kg), maar dat bij Lochem ( $\alpha$ -HCH gehalte in aal: 7,5  $\mu$ g/kg) voor Nederland min of meer "normale" gehalten worden aangetroffen. Bij dit alles moet wel in het oog gehouden worden dat  $\delta$ -HCH niet is gemeten. Het totaal HCH-gehalte, inclusief  $\delta$ -HCH zal hierdoor nog iets hoger zijn. Uit de tijd van de opslag van de HCH's op het fabrieksterrein zijn slechts 3 metingen van HCH in

vis bekend (7). Door de keuringsdienst van Waren te Enschede werd in 1973  $\alpha$  - HCH gemeten in 2 voorns en een blei uit het Twentekanaal. De gehalten waren de volgende:

voorn 1:	15 mg/kg op vetbasis (585 $\mu$ g/kg op produktbasis),
voorn 2:	9 mg/kg op vetbasis (549 $\mu$ g/kg op produktbasis),
blei:	10 mg/kg op vetbasis (480 $\mu$ g/kg op produktbasis).

Deze gehalten zijn een faktor 15-25 hoger dan de in 1987 door ons gevonden gehalten. Uitgaande van de verhoudingen zoals die uit tabel 2 en 3 naar voren komen, zal het totaal HCH gehalte in aal in 1973 zo'n 30 mg/kg op produktbasis kunnen hebben bedragen!

Voor HCH-gehalten in vis en visserijprodukten zijn in Nederland nog geen wettelijke normen van kracht. In de stuurgroep "Visverontreiniging" van de Landbouw Advies Commissie werd in 1985 als uitgangspunt een ontwerpnorm van 0,05 mg/kg op produktbasis voor zowel  $\alpha$ ,  $\beta$  als  $\gamma$  - HCH voorgesteld.

Een dergelijke ontwerpnorm wordt door alle geanalyseerde aalmonsters overschreden. In West-Duitsland gelden wel normen voor HCH-gehalten in vis (8). De norm voor  $\gamma$  - HCH is 2,0 mg/kg op vetbasis en 0,2 mg/kg op produktbasis. De norm voor de overige HCH's tezamen zonder  $\gamma$  - HCH is 0,5 mg/kg op vetbasis en 0,05 mg/kg op produktbasis. Gehalten worden eerst getoetst aan de norm op vetbasis, daarna aan de norm op produktbasis. Een overschrijding wordt pas als zodanig aangemerkt als beide normen worden overschreden.

De beide aalmonsters uit Hengelo en het aalmonster uit Almelo voldoen niet aan de Duitse norm zowel op vetbasis als op produktbasis. De blankvoornmonsters uit Hengelo overschrijden wel de Duitse norm op vetbasis voor  $\alpha + \beta$  - HCH, maar voldoen aan de norm voor  $\alpha + \beta$  - HCH op produktbasis van 0,05 mg/kg.

Uit het overzicht van Steinmetz (3) blijkt dat juist in de tak bij Hengelo de sportvisserij het meest intensief wordt beoefend. In de periode 1980-1985 werden aan het Twentekanaal circa 80.000 visbezoeken per jaar gebracht, waarvan ongeveer de helft aan de Hengelose tak. De sportvisserij is het meest intensief op voorn, gevolgd door brasem en karper. Hoewel deze soorten in Nederland niet veel geconsumeerd zullen worden, lijkt het, gezien de intensiteit van de bevissing en mogelijke, wel voor consumptie gebruikte aalvangst, toch wenselijk de situatie ten aanzien van de HCH verontreiniging in vis uit het Twentekanaal nadrukkelijk in het oog te houden. Zonder nadere maatregelen zal hij het huidige tempo een verdere daling van de HCH-gehalten tot meer acceptabele niveaus nog jaren vergen.

#### 4.2 Overige organochloorverbindingen

De gehalten van de 7 chloorbiphenylen, waarvoor in Nederland toleranties van kracht zijn voor vis en visserijprodukten (9), staan vermeld in tabel 4. Zowel de gehalten in aal als in voorn uit het Twentekanaal blijven ruim beneden de toleranties. Er is geen significant verschil in PCB-gehalten tussen de verschillende locaties.

In tabel 5 worden tenslotte gehalten van enkele andere organochloorverbindingen weergegeven. HCB, QCB, HCB and OCS kunnen gezien worden als indicatoren van industriële verontreiniging. Hiervan is alleen HCB in de monsters uit Hengelo duidelijk hoger dan in de andere monsters (21-44  $\mu$ g/kg op produktbasis in aal, 1,9-4,2  $\mu$ g/kg in blankvoorn). Vermoedelijk is hier sprake van een neven-verontreiniging van de HCH-produktie. Het OCS-gehalte in voorn uit Hengelo is met 0,56  $\mu$ g/kg op produktbasis hoger dan in de andere voornmonsters. Dit is echter niet het geval in de aalmonsters.

Het dieldrin-gehalte in aal en blankvoorn uit Almelo is hoger dan in de overige monsters. Het gehalte in aal komt overeen met het gemiddelde dieldrin-gehalte (65  $\mu$ g/kg op produktbasis) in aal uit de Maas en de Rijn (4).

Alle naast HCH aangetroffen organochloor verbindingen liggen ruimschoots onder de voor deze stoffen wel gehanteerde (buitenlandse) toleranties.

## REFERENTIES

1. Nota Werkgroep Zorg Twentekanaal, Waterschap Regge en Dinkel, 3 juni 1982.
2. Jaaroverzichten Nutsbedrijf IJsselmij, Enschede.
3. Steinmetz, B. (1987). Het beheer van de Twentekanalen. *Visserij* **40**, (2), 113-123.
4. Kerkhoff, M.A.T., J. de Boer, A. de Vries, P. Otte (1986). Negen jaren van organochloor pesticiden onderzoek in rode aal. RIVO-rapport MO 86-02.
5. Benezet, H.J., F. Matsumura (1973). Isomerization of  $\gamma$  - BHC to  $\alpha$  - BHC in the environment. *Nature* **243**, 480-481.
6. Vonk, J.W., J.K. Quirijns (1979). Anaerobic formation of  $\alpha$ -Hexachlorocyclohexane from  $\gamma$  - Hexachlorocyclohexane in soil and by *Escherichia coli*. *Pesticide Biochem. and Physiol.* **12**, 68-74.
7. Bremmer, Keuringsdienst van Waren, Enschedé. Mondelinge mededeling, 1988.
8. Bundesgesetzblatt, Teil I, 7 september 1978, Bonn. Erste Verordnung zur Änderung der Höchstmengenverordnung, tierische Lebensmittel. **53**, 1525 - 1530.
9. Nederlandse Staatscourant, 6 december 1984, **239**.

TABEL I - MONSTERGEGEVENS

vissoort	vangstplaats	datum	aantal	gewicht (g)		lengte (cm)		totaal vetgehalte (g/kg)
				min	max gem	min	max gem	
aal	Hengelo (west)	19-06-86	25	53	131 100	31	40 36	179
aal	Hengelo (west)	14-05-87	25	63	154 104	32	41 37	169
aal	Almelo	17-06-87	25	50	182 81	30	45 36	192
aal	Lochem	17-06-87	25	40	141 81	32	46 37	138
blankvoorn	Hengelo (west)	..-08-87	25	57	125 90	16	21 19	22
blankvoorn	Hengelo (oost)	..-10-87	9	20	70 40	11	16 14	19
blankvoorn	Almelo	17-06-87	14	40	149 90	15	30 19	12
blankvoorn	Lochem	..-07-87	23	28	267 94	12	25 16	23
ruisvoorn	Almelo	..-06-87	18	60	386 180	17	29 22	8.5



TABEL 2 - HCH GEHALTEN ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  op produktbasis).

vissoort	vangstplaats	jaar	gehalten			
			$\alpha$ -HCH	$\beta$ -HCH	$\gamma$ -HCH	$\alpha + \beta + \gamma$ HCH
aal	Hengelo (west)	1986	380	310	250	940
aal	Hengelo (west)	1987	250	210	210	670
aal	Almelo	1987	60	68	120	250
aal	Lochem	1987	7.5	11	110	130
blankvoorn	Hengelo (west)	1987	12	13	4.4	30
blankvoorn	Hengelo (oost)	1987	12	8.9	3.8	25
blankvoorn	Almelo	1987	1.5	2.1	2.9	6.5
blankvoorn	Lochem	1987	0.64	0.89	1.8	3.3
ruisvoorn	Almelo	1987	0.75	1.2	1.6	3.6

TABEL 3 - HCH GEHALTEN ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  op vetbasis)

vissoort	vangstplaats	jaar	gehalten			
			$\alpha$ -HCH	$\beta$ -HCH	$\gamma$ -HCH	$\alpha + \beta + \gamma$ -HCH
aal	Hengelo (west)	1986	2100	1700	1400	5200
aal	Hengelo (west)	1987	1500	1200	1200	3900
aal	Almelo	1987	310	350	630	1300
aal	Lochem	1987	54	80	800	930
blankvoorn	Hengelo (west)	1987	550	590	200	1300
blankvoorn	Hengelo (oost)	1987	630	470	200	1300
blankvoorn	Almelo	1987	130	180	240	550
blankvoorn	Lochem	1987	28	39	78	150
ruisvoorn	Almelo	1987	88	140	190	420

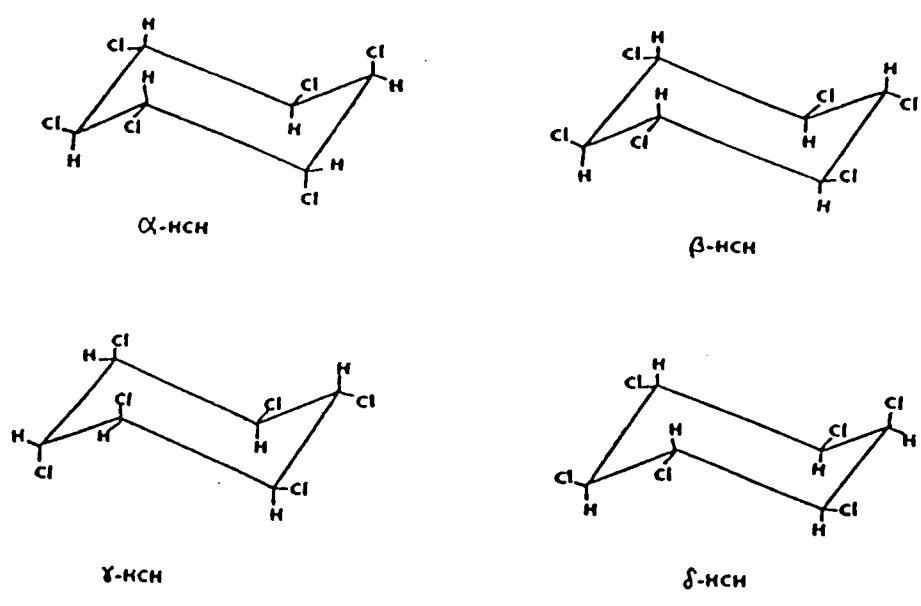
**TABEL 4 - PCB-GEHALTEN ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  op produktbasis).**

vissoort	vangstplaats	jaar	PCB-gehalten						
			28	52	101	118	153	138	180
aal	Hengelo (west)	1986	4.7	33	35	34	63	66	23
aal	Hengelo (west)	1987	4.5	56	63	57	120	110	37
aal	Almelo	1987	<10	34	34	63	120	110	40
aal	Lochem	1987	4.2	52	29	46	95	91	32
toleranties voor aal			500	200	400	400	500	500	600
blankvoorn	Hengelo (west)	1987	1.8	9.3	5.8	7.2	15	13	4.3
blankvoorn	Hengelo (oost)	1987	1.8	8.2	9.5	4.9	11	10	2.7
blankvoorn	Almelo	1987	0.42	1.7	3.7	2.3	5.5	4.7	1.9
blankvoorn	Lochem	1987	1.2	4.5	4.5	3.2	7.5	5.8	2.4
ruisvoorn	Almelo	1987	0.39	1.2	1.9	1.4	3.1	2.6	1.0
toleranties voor voorn			100	40	80	80	100	100	120

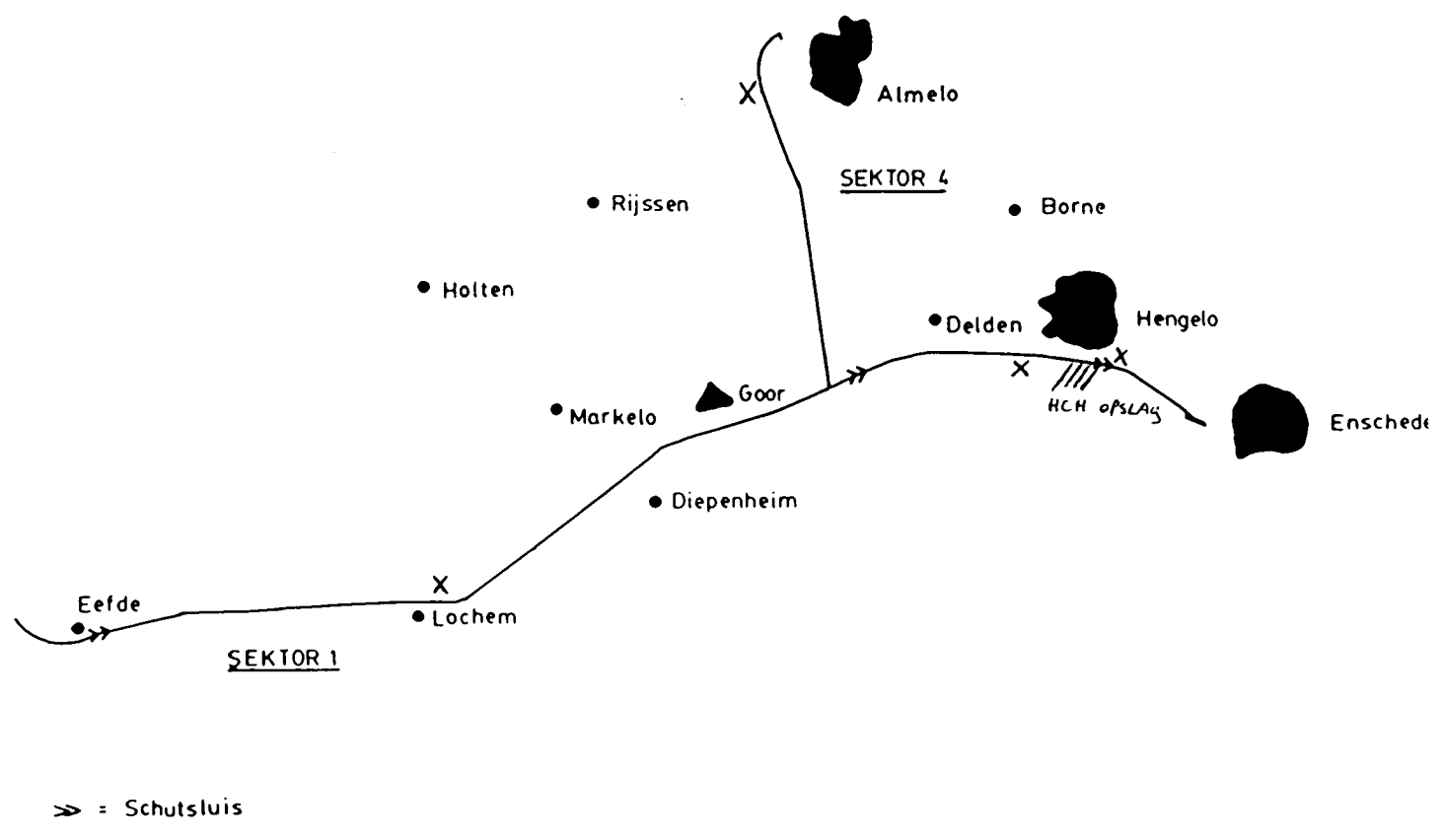
**TABEL 5 - GEHALTEN VAN OVERIGE PESTICIDEN ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  op produktbasis).**

vissoort	vangstplaats	jaar	gehalten					dielddrin	$\Sigma$ p,p'-DDT
			HCBD	QCB	HCB	OCS			
aal	Hengelo (west)	1986	0.77	2.3	44	<2.0	9.5	140	
aal	Hengelo (west)	1987	n.b.	n.b.	21	<2.0	37	120	
aal	Almelo	1987	0.88	13	16	4.4	58	110	
aal	Lochem	1987	0.59	10	13	1.8	21	150	
blankvoorn	Hengelo (west)	1987	0.49	1.3	4.2	0.56	<1.0	13	
blankvoorn	Hengelo (oost)	1987	0.03	0.54	1.9	0.28	<1.0	8.5	
blankvoorn	Almelo	1987	0.12	0.36	0.46	0.05	1.2	3.8	
blankvoorn	Lochem	1987	0.07	0.30	n.b.	0.18	0.74	7.6	
ruisvoorn	Almelo	1987	<0.01	0.23	0.26	0.04	0.58	1.9	

n.b.= niet bepaald



Figuur 1: Structuur van  $\alpha, \beta, \gamma$  en  $\delta$ -HCH.



Figuur 2: Het Twentekanaal met daarin aangegeven de monsterpunten (x).

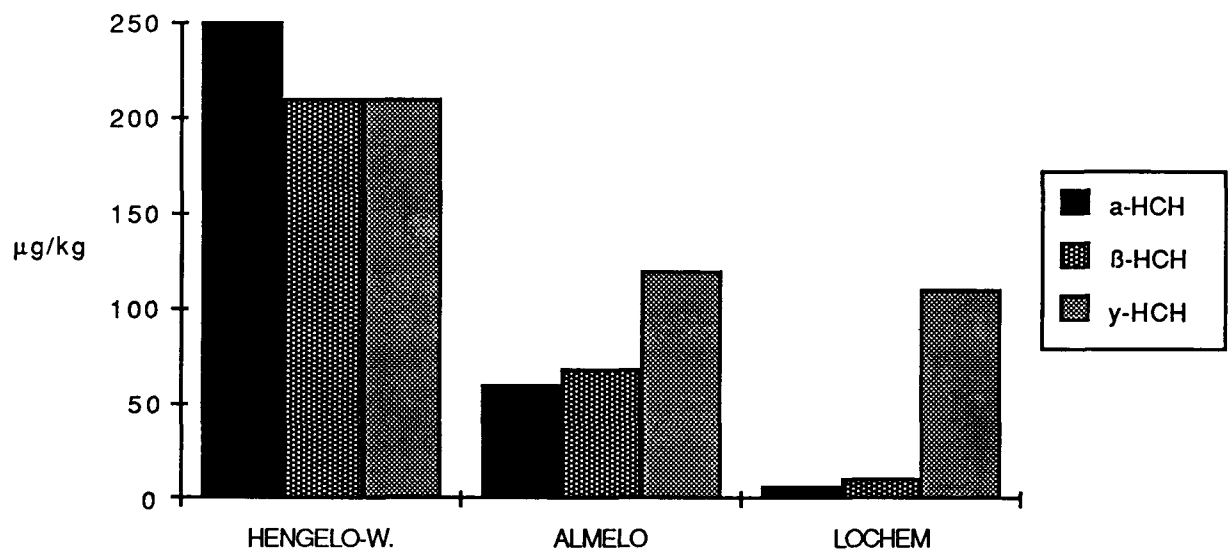


Fig.3: HCH-gehalten in aal uit het Twentekanaal in 1987