

RIJKSINSTITUUT VOOR VISSERIJONDERZOEK

Haringkade 1 — Postbus 68 — IJmuiden — Tel. (02550) 3 16 14

Afdeling: MILIEU-ONDERZOEK

Rapport:

MO 86-01

De PCB verontreiniging van rode aal:
trends in chloorbifenyyl gehalten
(1977-1985)

Auteur:

Mia Kerkhoff, Jacob de Boer, Arie de Vries
Piet Otte, Dorenda Warnaar en Petra Masereeuw.

Project:

2-7133 - PCB's en pesticiden onderzoek.

Projectleider:

Mw. drs. M.A.T. Kerkhoff

Datum van verschijnen:

januari 1986

Inhoud:

	<u>BLZ</u>
SAMENVATTING	1
1 INLEIDING	2
2 BEMONSTERING EN MONSTERVERWERKING	2
3 ANALYSE METHODE	3
4 RESULTATEN	6
5 DISCUSSIE	7
6 LITERATUUR	12
TABELLEN EN FIGUREN	

**DIT RAPPORT MAG NIET GECITEERD WORDEN ZONDER TOESTEMMING VAN DE
DIRECTEUR VAN HET R.I.V.O.**

DE PCB-VERONTREINIGING VAN RODE AAL: TRENDS IN CHLOORBIFENYL GEHALTEN (1977-1985)

Mia Kerkhoff, Jacob de Boer, Arie de Vries, Piet Otte, Dorenda
Warnaar en Petra Masereeuw

SAMENVATTING

Na negen jaren van onderzoek in rode aal kan worden vastgesteld, dat deze vis uitstekend gebruikt kan worden als bio-indicator voor het aangeven van de verspreiding en het verloop van het verontreinigingsniveau in de tijd van stoffen zoals PCB's. Wel dient bij de interpretatie van de resultaten met een aantal randvoorwaarden, die het gevolg zijn van biologische variabelen, rekening gehouden te worden.

In Haringvliet, Hollands Diep en Boven Merwede zijn aan het eind van de zeventiger jaren en het begin van de tachtiger jaren extreem hoge PCB verontreinigingsniveau's aanwezig geweest. Na de sanering van verontreinigingsbronnen in dit gebied zijn de gehalten, mede dank zij het watertransport en de grote sedimentatiesnelheid, gedaald tot het niveau van de gehalten in de rivieren Rijn en Maas.

Het verloop van de chloorbifenylniveaus in het Ketelmeer en de Maas bij Heusden toont, dat de overall-PCB belasting van de Rijn en Maas sinds 1978/9 ongewijzigd gebleven is. De sterke schommelingen in de gehalten bij Eijsden en de wat geringere fluctuaties bij Lobith en Tiel suggereren de aanwezigheid van puntlozingen stroomopwaarts op die rivieren. Sanering van deze bronnen door onze Ooster- en Zuiderburen is dringend gewenst, zodat de aal uit het stroomgebied van de Rijn en de Maas op den duur weer aan de chloorbifenylniveaus kan voldoen.

De Worm transporteert laaggechlororeerde bifenylen (voornamelijk tri- en tetra-chloorbifenylen) naar de Roer, maar gezien de gevonden gehalten lijkt het onvoorstelbaar, dat dit water de enige toeleveringsbron van PCB's voor de Roer is.

1. INLEIDING

De afgelopen jaren hebben PCB's ruimschoots in de belangstelling gestaan. In 1981 werd een totaal-PCB tolerantie voor aal vastgesteld (Directoraat-Generaal van de Volksgezondheid, 1981), welke in december 1984 veranderde in toleranties van individuele chloorbifenylen. Tevens werden toen toleranties van individuele chloorbifenylen in andere visserijprodukten een feit (Directoraat-Generaal van de Volksgezondheid, 1984). De in het Rijn-Maas stroomgebied optredende overschrijdingen van de chloorbifenyl normen bij aal veroorzaakten de nodige publiciteit, maar de aanwezigheid van PCB's in moedermelk vormde de aanleiding voor een grotere algehele onrust. Inmiddels zijn in Nederland de eerste saneringsmaatregelen getroffen. Zo werd in het begin van de jaren tachtig een einde gemaakt aan de bedrijfsvoering van o.a. Uniser, de EMK en Boy Clean. Door het Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer werd een verminderd PCB gebruik gefinitieerd en zijn o.a. subsidies verleend om tot een versnelde vervangingsprocedure van PCB houdende transformatoren te komen. Ook internationaal was de aandacht op de PCB problematiek gericht. In 1978 vond in Scheveningen een PCB seminar plaats onder auspiciën van de OECD (M. de Barros e.a., 1984). Bayer stopte eind 1983 met de PCB productie en Duits-Nederlands en Belgisch-Nederlands grenswateroverleg hebben geresulteerd in beginnend onderzoek naar mogelijke bronnen van PCB verontreiniging.

PCB bepalingen in rode aal worden op het RIVO sinds 1977 verricht. Vanaf 1980 werden die bepalingen routinematig met behulp van capillaire gas chromatografie uitgevoerd, waarbij de gehalten van individuele chloorbifenylen bepaald werden. Na het afronden van de onderzoeken van 1985 waren over een periode van 6 jaar gegevens van individuele chloorbifenylen bekend. Hoewel dit nog een relatief korte periode is, biedt de serie van gegevens toch de mogelijkheid om in een aantal wateren trends in de tijd nader te bekijken. Daar waar dit omwille van de interpretatie bovendien gewenst was, zijn enkele nog aanwezige monsters van 1977, 1978 en 1979 met behulp van capillaire gas chromatografie onderzocht, zodat voor sommige gebieden zelfs series van 9 jaar beschikbaar zijn.

In dit rapport zullen alle gegevens van 1977 tot en met 1985, welke nog niet eerder gepubliceerd zijn, gepresenteerd worden in samenhang van met de eerder gepubliceerde chloorbifenyl gehalten van rode aal uit 1980, 1981 en 1982 (M. Kerkhoff e.a., 1983). Door zorgvuldige evaluatie zal worden nagegaan of de genomen saneringsmaatregelen al geresulteerd hebben in enige verbetering in de verontreinigingssituatie.

2. BEMONSTERING EN MONSTERVERWERKING

Aal overwintert in de modder en begint vanaf juli te trekken. Omdat aal in het voorjaar dus redelijk plaatstrouw is, geschiedde de RIVO monsternamen bij voorkeur in mei. Helaas veroorzaakten hoge waterstanden of lage temperaturen soms een zekere vertraging. Om goed vergelijkbare monsters te verkrijgen

werd steeds gestreefd naar 25 alen in lengte variërend van 30 tot 40 cm. De meeste monsters voldeden aan deze wensen, alhoewel soms met minder vissen of een afwijkende lengte klasse genoeg genomen moest worden. In de Worm bleek zelfs helemaal geen aal aanwezig te zijn. Gezien de slechte waterkwaliteit van deze Zuid-Limburgse grensrivier, die bij Kempen (West-Duitsland) in de sterk met PCB's verontreinigde Roer uitmondt, was de vangst van 5 baarsen zo bijzonder, dat ze bij het onderzoek werden betrokken om zodoende iets meer te weten te komen over die Roer verontreiniging.

De Operationele Groep van de Directie Visserijen verzorgde de meeste monsters. De alen uit de Binnenliede, de Buitenliede, De Ringvaart en het Noordzeekanaal nabij de Hembrug werden via een beroepsvisser verkregen. De gezonde en geïnfecteerde alen uit het zeehavenkanaal te Delfzijl werden tijdens baggerwerkzaamheden in het najaar van 1983 verkregen en via de DGW-RWS (voorheen RIZA) beschikbaar gesteld. De Visserijkundig Ambtenaar van de provincie Groningen verzorgde in september 1984 het monster uit de buitenhaven van Delfzijl. Deze drie Delfzijl-monsters zijn onderzocht in verband met een hoge HCB belasting en waren slechts zijdelings van belang voor het PCB onderzoek. Van alle vissen werden zowel de lengte als het gewicht bepaald. De minimale, maximale en gemiddelde waarden van deze parameters staan samen met de monsterlocaties, het aantal vissen, de monsternamen data en de totaal-vetgehalten volgens Bligh en Dyer (1959) vermeld in de tabellen 1.1. (1983) 1.2. (1984) en 1.3. (1985).

De vissen werden gefileerd en per vangplaats werd een mengmonster bereid door van ieder exemplaar een gelijke hoeveelheid visvlees te nemen en het vlees van alle vissen te zamen te homogeniseren. De homogenaten werden in glazen potten diepgevroren (-20°C) bewaard totdat met de analyse werd begonnen. Omdat het voor de interpretatie van het lange termijn verloop van het verontreinigingsniveau gewenst was, werden de volgende nog in de diepvries aanwezige aalhomogenaten opnieuw met capillaire gas chromatografie geanalyseerd: Haringvliet (1977, 1978, 1979), Hollands Diep (1979), Ketelmeer (1977, 1978) en Waal bij Tiel (1978, 1979).

3. ANALYSE METHODEN

Voor de extractie en cleanup werden dezelfde methoden toegepast als bij vorige aal onderzoeken (M. Kerkhoff e.a., 1981, 1983). Een bepaalde hoeveelheid aalhomogenaat werd met Na_2SO_4 gewreven tot een droog poeder ontstond. Na één nacht drogen werd dit gedurende 6 1/2 uur gesoxhlet met n-pentaaan (in 1983) of n-pentaaan/dichloormethaan (1:1) (in 1984 en 1985).

Na toevoegen van 5 ml iso-octaan werd het extract aan een rotavapor ingedampt totdat er geen vloeistof meer overkwam. Vervolgens werd de overgebleven iso-octaan oplossing met pentaan kwantitatief overgebracht in een maatkolf van 100 ml.

In 10 ml hieruit werd het vetgehalte door droogdampen bepaald. De vetverwijdering geschiedde met aluminiumoxide kolommen (15 g $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ met een klein laagje Na_2SO_4), waarop een hoeveelheid

vetextract werd gebracht, die overeenkwam met maximaal 250 mg vet. PCB's en pesticiden werden met 250 ml pentaan van de kolom geëluëerd. Het eluaat werd tot 2 ml geconcentreerd en op 1,8 g SiO₂ . 0% H₂O kolommen gebracht (LiChroprep SI 60 in 1983 en 1984 en Kieselgel 60 Merck no 7754 in 1985; 16 uur verhit in een stoof bij 210° C). De elutie geschiedde met 13 ml iso-octaan (1e fractie) gevolgd door elutie met 10 ml 15% diëthylether/iso-octaan (2e fractie). De eerste fractie bevatte de chloorbifenylen, HCB, QCB, OCS en het grootste gedeelte van de p,p'-DDE. De tweede fractie bevatte p,p'-DDT, p,p'-DDD, dieldrin, endrin, α- en γ-HCH en een restje p,p'-DDE. Na vaststellen van de juiste verdunning of concentratie met behulp van een proefinjectie werd Mirex als interne standaard toegevoegd en de fractie op het juiste volume gebracht.

De gas chromatografische analyse vond onder de volgende omstandigheden plaats:

In 1983 en 1984:

Apparatuur : Packard Becker gas chromatograaf, model 419 met 63 Ni-ECD uitgerust met een Varian 8000 autosampler en een integrator (Spectra Physics Autolab System I).

Kolom : fused silica WCOT CP-Sil 8 CB; lengte 25 m; i.d. 0,23 mm; filmdikte 0,45 µm.

Dragergas : He, gassnelheid: ± 1,0 ml/min, druk gecontroleerd 1,2 at ≈ 118 kPa.

Bypass : (make up gas + detector purge) N₂, 25 ml/min.

Temperatuur oven : begin temp. 87° C (6 min.); programmering met 32° C/min tot 215° C (4 min); eind temp. 215° C (± 95 min).

Temperatuur injector : 240° C.

Temperatuur detector : 305° C.

Injectie procedure : volgens Grob; splitter open 5 min, splitverhouding 1:25.

Injectie volume : 2 µl.

In 1985:

Apparatuur : Perkin Elmer gas chromatograaf-integrator, model 8320 met 63 Ni-ECD, uitgerust met een Perkin Elmer AS 8300 autosampler.

Kolom : fused silica WCOT CP-Sil 8 CB; lengte 25 m; i.d. 0,23 mm; filmdikte 0,45 µm.

Dragergas : He, gassnelheid: ± 0,8 ml/min (25 cm/s) druk gecontroleerd 0,75 at ≈ 73,5 kPa.

Bypass : N₂, 60 ml/min.

Septumpurge : 2 ml/min.

Temperatuur oven : begin temp 90° C (3 min); programmering met 30° C tot 215° C (± 4 min); 215° C (30 min); programmering met 5° C tot 255° C (8 min); eind temp. 255° C

(15 min)
Temperatuur injector : 270° C.
Temperatuur detector : 360° C
Injectie procedure : volgens Grob; splitteropen na 2 min.
splitverhouding 1:20.
Injectie volume : 2 µl.

In 1983 werd voor de kwantificering de oude standaard van 25 chloorbifenylen (M. Kerkhoff, e.a., 1983) gebruikt, terwijl in 1984 een nieuwe standaard met de volgende samenstelling in gebruik genomen werd:

component	structuur	concentratie (µg/ml)
31	2,5-4'	0,16
28	2,4-4'	0,16
52	2,5-2',5'	0,16
49	2,4-2',5'	0,16
47	2,4-2',4'	0,16
44	2,3-2',5'	0,16
70	2,5-3',4'	0,16
66	2,4-3',4'	0,16
101	2,4,5-2',5'	0,32
97	2,4,5-2',3'	0,16
87	2,3,4-2',5'	0,16
151	2,3,5,6-2',5'	0,16
149	2,3,6-2',4',5'	0,32
118	2,4,5-3',4'	0,32
153	2,4,5-2',4',5'	0,32
141	2,3,4,5-2',5'	0,16
138	2,3,4-2',4',5'	0,32
187	2,3,5,6-2',4',5'	0,32
128	2,3,4-2',3',4'	0,16
180	2,3,4,5-2',4',5'	0,32
170	2,3,4,5-2',3',4'	0,16
194	2,3,4,5-2',3',4',5'	0,16 oplosmiddel: iso-octaan

Voor injectie werd deze standaard 1:10 verdund. Omdat van de chloorbifenylen 110 en 201 onvoldoende standaardmateriaal beschikbaar was, waren ze niet in deze bij de analyse meegenomen standaardoplossing aanwezig. Om de gehalten van deze verbindingen toch te kunnen vaststellen werd voor de identificatie gebruik gemaakt van de retentietijden. Via een gas chromatografische voorstudie van standaardoplossingen werden de verhoudingen van de piek oppervlakken van deze chloorbifenylen ten opzichte van de naastliggende chloorbifenylen 101 en 170 bepaald. Bij de berekening van de gehalten in de monsters werd voor 110 (conc 0,032 µg/ml) in de standaard een fictieve piek aangenomen met een oppervlak dat 1,3 x het oppervlak van de piek van component 101 (0,032 µg/ml) bedroeg. Volstrekt analoog werd het piekoppervlak van de fictieve piek van 201 (0,016 µg/ml) gelijk gesteld aan 0,75 x het oppervlak van 170 (0,016 µg/ml). Alle monsters werden in duplo geanalyseerd te zamen met blanco's en standaarden. De gehalten werden gecorrigeerd voor de recovery, welke meestal meer dan 90% bedroeg.

4. RESULTATEN

Alle nog niet eerder gerapporteerde chloorbifenylniveaus in rode aal worden gegeven in de tabellen 2.1 (1983), 2.2 (1984), 2.3 (1985) en 2.4 (1977-1979). De op 6 december 1984 van kracht geworden toleranties van individuele chloorbifenylen in aal worden in iedere tabel in een extra kolom gegeven en gehalten boven die toleranties zijn onderstreept. Bij overschrijding van één van de toleranties is de aal ongeschikt voor menselijke consumptie (Directoraat-Generaal van de Volksgezondheid, 1984). Van de 44 onderzochte aalmonsters uit de periode 1983-1985, die voornamelijk uit sterk verontreinigde wateren afkomstig waren, blijken er 30 ongeschikt te zijn voor consumptie. Bij 7 monsters overschrijdt slechts één chloorbifenylniveau de tolerantie en bij 7 monsters liggen de gehalten van 5 van de 7 chloorbifenylen boven de tolerantie. De meeste tolerantie overschrijdingen worden gevonden voor nr 52 (25 stuks), direct gevolgd door nr 153 (22 stuks) en nr 138 (21 stuks). Van nr 28 worden geen overschrijdingen waargenomen en van nr 180 overschrijden alleen de in 1983 en 1984 bij Eijsden (Maas) gevangen aal de tolerantie. Leek het aanvankelijk zo, dat de verontreinigingssituatie in Haringvliet en Hollands Diep in 1984 zover verbeterd was, dat nog nauwelijks tolerantie overschrijdingen voorkwamen, in 1985 liggen de chloorbifenylniveaus in aal uit beide wateren weer ruimschoots boven de normen. Bij een onveranderde aanvoer van PCB's lijkt een verontreinigingsniveau, zoals dat van de Rijn en Maas ook meer waarschijnlijk voor deze wateren. Drie tot viervoudige tolerantie-overschrijdingen, zoals die zich 1978-1980 in deze gebieden voordeden, lijken echter geheel en al tot het verleden te behoren (tabel 2.4 en M.Kerkhoff e.a., 1983). Het totale beeld van de PCB verspreiding verschilt niet wezenlijk van hetgeen al bekend geworden is uit vorig onderzoek. De geringe belasting van de diverse binnenwateren blijkt uit de gehalten van aal uit de Ringvaart, de Binnenliede, de Buitenliede, het IJmeer, en de Oostvaardersplassen, die vergelijkbaar zijn met die van aal uit de Zaan, het Alkmaardermeer, Akkersdijk en het Noordzeekanaal (Nauwerna). Zelfs in de aal uit het Noordzeekanaal bij de Hembrug, waar de invloed van Dupharlozingen op de dibenzofuranen en dibenzodioxinengehalten gevreesd werd, zijn relatief lage waarden vastgesteld. Alhoewel op deze locatie ten opzichte van Nauwerna wel iets meer tetrachloorbifenylen aanwezig zijn (tabel 2.2). Nog geringer is de PCB belasting in het mariene milieu. In de Westerschelde (Terneuzen) en in de buurt van de haven van Delfzijl was het PCB niveau vergelijkbaar met dat in het Grevelingenmeer en het Lauwersmeer, terwijl tot nu toe in aal uit het Veerse Meer de laagste waarden gemeten zijn. Opvallend is, dat de chloorbifenylniveaus in geïnfecteerde en gezonde aal uit het zeehavenkanaal te Delfzijl niet van elkaar verschillen en zelfs vergelijkbaar zijn met die in de buitenhaven van Delfzijl (tabel 2.2.) Ten opzichte van de relatief schone binnenwateren wordt in de rivieren Rijn en Maas en hun stroomgebieden een 5 tot 10-voudig

hogere PCB verontreiniging aangetroffen. Naast de onveranderd hoge vervuiling van de Roer is de verhoudingsgewijs geringe vervuiling van de Niers een prettige ontdekking. De PCB belasting van de Maas komt voor zover het de laag gechloroerde bifenylen betreft voor rekening van de Roer en is voor zover het de hoog gechloroerde bifenylen betreft van grensoverschrijdende Belgische origine. Onderzoek van driehoeksmosselen, die op verschillende plaatsen in de Maas waren uitgezet leverde soortgelijke informatie op, en gaf bovendien aan dat de Sambre voor de Maas de belangrijkste bron van hooggechloroerde bifenylen is (J. Marquenie e.a., 1985, Werkgroep PCB's, 1984). Feitelijk vormt momenteel de PCB verontreiniging van de Maas, die zich uit in onveranderd hoge gehalten van de zeer persistente hexa- en heptachloorbifenylen in aal gevangen bij Heusden (gemiddelde waarden over de afgelopen 6 jaar: nr 153 : 1 mg/kg, nr 138: 0,9 mg/kg, nr 187: 0,6 mg/kg, nr 180: 0,5 mg/kg) en in vreemd hoge waarden van diezelfde verbindingen in 1984 bij Eijsden (tabel 2.2), een duidelijke bron van zorg. Gelukkig wordt de PCB problematiek nu niet alleen bij het Duitse, maar ook bij het Belgische grenswateroverleg aan de orde gesteld. Het verdient aanbeveling om bij onze Ooster- en Zuiderburen aan te dringen op opsporing en sanering van PCB bronnen, aangezien verbetering van de Nederlandse verontreinigingssituatie grotendeels afhankelijk is van buitenlandse saneringen. De meest opmerkelijke waarden in het Rijnstroomgebied zijn die van de tetrachloorbifenylen in de Waal bij Tiel. In 1982, 1983 en 1985 waren de gehalten van deze verbindingen daar ongeveer twee keer zo hoog als bij Nijmegen en Lobith, terwijl dit in 1981 en 1984 niet het geval was. Deze drie jaren met onverklaarbare uitschieters doen denken aan de vreemd hoge tetrachloorbifenylen belasting in de Boven Merwede van 1980, waarvoor nimmer een sluitende verklaring gevonden is. De PCB samenstelling van het baarsmonster uit de Worm is voor vis in Nederland uniek te noemen en vertoont een sterke gelijkenis met Aroclor 1242 (figuur 1). Tot nu toe is nergens in Nederland ooit een vismonster geanalyseerd met een dominant gehalte van de trichloorbifenylen nr 28. Aal gevangen nabij de voormalige brandplaats aan de Diemerzeedijk bevatte weliswaar verhoudingsgewijs veel nr 28, maar het gehalte was even hoog als dat van de hexachloorbifenylen nr 153 en 138 (M. Kerkhoff e.a. 1985). Uit het chromatogram van de eerste fractie van het baarsextract blijkt, dat naast de piek voor nr 28 nog pieken van andere tri- en tetrachloorbifenylen aanwezig zijn, maar de gehalten van deze stoffen konden niet bepaald worden in verband met het ontbreken van de benodigde standaarden. Wel zijn de gehalten van de bekende serie chloorbifenylen bepaald, welke in tabel 2.1 worden gegeven.

5. DISCUSSIE

De PCB resultaten van het aalonderzoek van het RIVO, het RIVM en de Keuringsdiensten van Waren in de afgelopen jaren hebben een steeds duidelijker beeld gegeven van de PCB probleemwateren van Nederland (P. Greve e.a., 1983; Y. Renema e.a., 1984). Een

vergelijking met literatuurgegevens leert zelfs dat de Nederlandse stroomgebieden van Rijn, Maas en Roer behoren tot de meest PCB rijke wateren van West-Europa (M. Kerkhoff e.a., 1983; R. Kruse e.a., 1983). Aal blijkt een uitstekend bruikbaar organisme te zijn om de verspreiding van lipofiele stoffen zoals PCB's aan te geven, maar is deze bio-indicator ook bruikbaar om veranderingen in de tijd aan te geven? Uit de literatuur is bekend dat vis heel goed voor dit doel gebruikt kan worden mits rekening gehouden wordt met een aantal randvoorwaarden (M. Gordon e.a., 1980; J. Skåre e.a., 1980; J. Sullivan e.a., 1983; R. Sloan e.a., 1983).

Tengevolge van de bioaccumulatie komen verhoudingsgewijs hoge PCB gehalten voor in aal en voor deze lastig te analyseren verbindingen heeft dit voordelen in verband met de niet noodzakelijke lage detectiegrenzen. De problematiek bij de analyse van PCB's in een vismatrix is in internationaal verband uitvoerig bestudeerd (L. Tuinstra e.a., 1985), zodat voldoende bekend is omtrent de nauwkeurigheden van chloorbifenyln bepalingen en van deze kennis gebruik gemaakt kan worden bij de evaluatie van de resultaten.

Via de celwanden van kieuwen en huid kunnen vissen stoffen rechtstreeks uit het water opnemen en afgeven, waardoor een bio-concentratie-eliminatie evenwicht met de waterfase ontstaat. Voor vis blijkt naast de waterfase ook het voedsel een bron van PCB's te zijn. Feitelijk weerspiegelt de vis (aal) het complexe verdelingsproces van PCB's in het gehele aquatische systeem, inclusief de onderwaterbodem (W. Bruggeman e.a., 1985). Hoewel J. Fisher e.a. (1983) aangeven dat vanuit een ongestoord sediment nauwelijks desorptie van chloorbifenylen naar de waterfase plaatsvindt, is dit bij ecosysteem onderzoek wel degelijk gemeten (P. Larsson, 1985; A. Södergren e.a., 1982). Het adsorptie-desorptie evenwicht van PCB's tussen sediment en water wordt namelijk sterk beïnvloed door de hersuspensie van deeltjes o.a. als gevolg van de waterbeweging, het biotisch transport of de anaerobe gas ontwikkeling. Ook andere verandering van de fysische of de chemische condities van het sediment of het water kunnen van invloed zijn op het sediment-water evenwicht.

Aal (*Anguilla anguilla*) en spot (*Leiostomus xanthurus*), die tijdens aquarium experimenten in water boven met PCB's vervuild sediment gebracht werden, vertoonden een duidelijke PCB opname. Toen de aal niet in direct contact kon komen met het sediment (1 mg/kg A50 op vetbasis) en hieruit dus niet kon fourageren kreeg deze een gemiddeld Clophen A 50 gehalte van 277,5 mg/kg (op vetbasis), terwijl bij een direct contact met het sediment het gehalte na 77 dagen van expositie was opgelopen tot 471,6 mg/kg (op vetbasis) (P. Larsson, 1984). N. Rubinstein e.a. (1984) vonden dat spot bij soortelijke experimenten 53% van de PCB's via het voedsel opnam en het overige gedeelte uit de waterfase. Hun bevindingen kunnen als volgt verklaard worden. Door bioturbatie van bentische macro invertebraten worden sedimentdeeltjes gesuspendeerd. Dit resulteert in het oplossen

van PCB's in de waterfase en via het water-vet verdelingsproces en door rechtstreekse opname van die deeltjes komen de PCB's uiteindelijk in de vis terecht. Het PCB gehalte in de vis kan verder toenemen door direct contact met het sediment en opname van bentische organismen, die de PCB's uit het sediment geaccumuleerd hebben.

Onder natuurlijke omstandigheden zal aal op analoge wijze PCB's opnemen, terwijl eliminatie van de meeste chloorbifenylen niet of nauwelijks zal optreden, zoals uit de aal-verwaterexperimenten te Milligensteeg gebleken is (RIVO, 1984). De in de natuur aanwezige gehalten zijn dan als het ware een soort sommatie van de verontreinigingssituatie, waaraan de aal gedurende zijn leven is blootgesteld, beïnvloed door diverse factoren zoals groeisnelheid, geslacht, vetgehalte, fourageer- en migratie gedrag. Omdat de aal bij de monsternamen 3 tot 4 jaar oud is, weerspiegelt het PCB gehalte dus de blootstelling aan de verontreiniging over die periode. Het gebruik van aal als bio-indicator heeft als voordeel dat korte termijn fluctuaties worden uitgemiddeld. Snelle veranderingen kunnen daarentegen niet waargenomen worden. In de Nederlandse situatie met gebieden met vervuilde sedimenten lijken snelle veranderingen in het totaal beeld eigenlijk minder waarschijnlijk, gezien de naleving van PCB's door het sediment.

Met behulp van de chloorbifenylen gehalten in aal moet het dus mogelijk zijn om trends over een aantal jaren aan te geven. Het is echter wel zaak het aantal factoren, dat de gehalten beïnvloedt tot een minimum te beperken. Om variaties tengevolge van het migratie gedrag van de vis zoveel mogelijk uit te sluiten is steeds in het voorjaar bemonsterd, als de alen uit de modder komen, waarin ze hebben overwinterd.

Uit het onderzoek van P. Coenradi (1983) is gebleken, dat de chloorbifenylen gehalten sterk afhankelijk zijn van de lengte en het vetgehalte van de aal. Door bij de monsternamen een bepaalde lengte klasse (30 - 40 cm) te kiezen wordt de invloed van de lengte-variabiliteit zoveel mogelijk gereduceerd. Omdat vrouwelijke alen van 30 - 40 cm veel minder vet zijn dan hun mannelijke soortgenoten van die lengte, zijn de variabelen vetgehalte en geslachtelijke samenstelling van de monstergroep van 25 exemplaren sterk aan elkaar gerelateerd. Indien het onderzoek alleen gericht zou zijn geweest op mannelijke aal zou de invloed van het vetgehalte kleiner zijn geweest dan bij de hier gebruikte gemengd samengestelde monsters. Dit is echter niet gebeurd, omdat niet in alle wateren mannelijke alen voorkomen en een geslachtelijke voorselectie bovendien niet zo eenvoudig is (W. Heermans e.a., 1980, 1981, M. Kerkhoff e.a., 1985). Door de gehalten op vetbasis uit te drukken is zoveel mogelijk voor deze variabele gecorrigeerd.

Een monstergrootte van 25 stuks is gekozen om de natuurlijke variabiliteit binnen de aalpopulatie, tengevolge van verschillen in groeisnelheid en gedrag van individuele vissen uit te middelen.

Helaas maakte de realiteit van de gecompliceerde en langdurige analyse het noodzakelijk om mengmonsters te analyseren. Het

volgen van deze werkwijze betekent, dat alleen gemiddelde waarden aanwezig zijn zonder dat tegelijkertijd informatie over de spreiding rond die gemiddelden bekend is. Voor een goede statistische benadering voor het aangeven van trends in de tijd zijn dan ook onvoldoende gegevens beschikbaar (M. Gordon e.a., 1980). Om aan deze lacune enigszins tegemoet te komen is bij de interpretatie van de resultaten gebruik gemaakt van de kennis welke verkregen is bij een onderzoek naar zes chloorbifenylen in afzonderlijke alen uit vier verschillende Nederlandse wateren (P. Coenradi, 1983). De variatie coëfficiënten van de chloorbifenylen gehalten lagen bij dat onderzoek, tussen de 22 en 60%, waarmee het 95% betrouwbaarheidsinterval ($= \frac{1.96 s_x}{\sqrt{n}}$)

van 8 tot 24% varieerde. Uitgaande van een gelijke variantie voor alle hier gebruikte aalmonsters, waarvoor omwille van de betrouwbaarheid het minst gunstige interval genomen moet worden, betekent dit dat veranderingen in de tijd pas kunnen worden vastgesteld indien de gehalten meer dan 25% van elkaar verschillen. Voor de interpretatie van de reeksen van chloorbifenylen gehalten op vetbasis (tabel 3.1) en op produktbasis (tabel 3.2) is bij op het oog aanwezige verschillen steeds nagegaan of deze voldoende groot waren om tot een verantwoorde uitspraak over veranderingen te kunnen komen.

In Haringvliet en Hollands Diep (figuur 1), waar de maximale waarden per chloorbifenylen 3- tot 5-voudig hoger zijn dan de minimale, zijn de verschillen zo groot, dat twijfel over de interpretatie uitgesloten is. Vanaf 1982 liggen de gehalten in de beide wateren op het niveau van de Rijn en het niveau in 1977 was hiermee vergelijkbaar. In de tussenliggende jaren is de PCB verontreiniging verhoogd geweest, waaraan vreemdsoortige praktijken van firma's als Uniser, Boy Clean en andere wel debet geweest zullen zijn. Gezien het feit dat de beide wateren sedimentatiegebieden zijn lijkt het zeer waarschijnlijk, dat de geloosde PCB's nog in het sediment aanwezig zijn. De teruggang in gehalten is dan alleen verklaarbaar door aan te nemen, dat de sedimentatie snelheid in deze gebieden zo groot is, dat het verontreinigde sediment door middel van een nieuwe dikke laag sediment afgesloten is van het bovenliggend aquatische milieu. Ook voor de Boven Merwede is een conclusie over de afname van de gehalten van de laaggechlororeerde bifenylen correct. De verhoogde verontreinigingssituatie in dit gedeelte van de Rijn/Maas delta in de periode '78-'81 wordt bovendien onderschreven door diverse andere PCB waarnemingen in aal van 1980 in dit gebied (M. Kerkhoff e.a., 1981) en door de bevindingen van W. de Kock e.a. (1983), die uitschieters in chloorbifenylen gehalten hebben aangetroffen in mosselen, die op 3 januari 1980 verzameld waren van de boei "Indusband", nabij Loswal Noord, een stortplaats voor baggerspecie uit het Rotterdamse havengebied. Helaas hebben zij geen andere waarnemingen uit de periode '78-'81, zodat niets naders bekend is over het verloop van de gehalten op die locatie.

In de andere sedimentatiegebieden van de Rijn, het Ketelmeer en het IJsselmeer hebben de chloorbifenylen gehalten in die tijd een opvallend stabiel verloop (figuur 2 en tabel 3). De waarden

verschillen nooit meer dan 25% van elkaar met uitzondering van het Ketelmeer van 1977, dat afwijkend hoger is. Uit kwik-onderzoek in snoekbaars uit het IJsselmeer (H. Pieters e.a., 1983) en HCB onderzoek in aal uit de beide wateren (M. Kerkhoff e.a., 1986) is gebleken, dat verbetering in de verontreinigingssituatie van de Rijn kan resulteren in een verlaging van de gehalten in vis uit het IJsselmeer en het Ketelmeer en ten aanzien van de chloorbifenylen mag feitelijk hetzelfde verwacht worden. Indirect doet de stabiliteit van deze met Rijnwater gevoede gebieden dan ook vermoeden, dat veranderingen in de PCB verontreiniging van de Rijn zelf evenmin zijn opgetreden. Figuur 3 geeft het grillige verloop van de chloorbifenyl gehalten in aal uit de Rijn bij Lobith en de Waal bij Tiel weer. Bij Tiel is een verlaging in de gehalten van de penta- en hoger gechloroerde bifenylen te zien. Door de waarnemingen bij Lobith wordt dit echter onvoldoende onderschreven en het totaal beeld overziend lijkt de conclusie, dat de Rijn een stabiele sterk wisselende PCB belasting heeft gehad in de periode '78-'85 een meer gerechtvaardigde. Over de veranderingen in de tetrachloorbifenyl gehalten, valt hetzelfde te concluderen alleen moet voor deze verbindingen worden opgemerkt, dat bij Tiel ten opzichte van Lobith diverse keren verhoudingsgewijs hoge gehalten aanwezig waren, waarvan de herkomst onduidelijk is.

Moeilijk interpreteerbaar zijn de waarnemingen bij Eijsden. De tetrachloorbifenyl verontreiniging is stabiel, maar voor de hexa- en heptachloorbifenylen wordt in fig. 4 een sterk wisselende vervuiling getoond met maxima (1984) die circa 3 x zo hoog zijn als de minima (1982). De sterke schommelingen in de gehalten van met name de hooggechloroerde bifenylen lijken een indicatie te zijn voor de aanwezigheid van een lozingspunt in de Maas stroomopwaarts ten opzichte van Eijsden. Ondanks die extra vervuiling in 1983 en 1984 lijkt de overall belasting in de gehele periode 1979-1985 niet wezenlijk gewijzigd te zijn. De constante gehalten bij Heusden, die goed vergelijkbaar zijn met die in het Haringvliet en Hollands Diep van de laatste 5 jaar, geven aanleiding deze conclusie over de constantheid van de PCB belasting van de Maas te trekken, want op basis van de Eijsden resultaten kan uiteraard uitsluitend iets opgemerkt worden over de enorme variabiliteit in de gehalten.

In de vervuilingssituatie van de Roer is ondanks het grenswateroverleg evenmin enige verandering gekomen. Wel heeft het baarsonderzoek wat extra informatie over een mogelijke herkomst van de PCB's opgeleverd. Om de baars- en aalresultaten beter te kunnen vergelijken zijn deze omgerekend op vetbasis (tabel 4). Over het algemeen zijn de gehalten van de aal 2 tot 10 x zo hoog als die van de baars. Alleen het gehalte van de trichloorbifenyl nr 28 is in de baars 2x hoger als in de aal. Het is duidelijk dat de Worm bijdraagt aan de vervuiling van de Roer, maar gezien de aangetroffen gehalten in de vis uit dit water lijkt het onwaarschijnlijk dat de Worm de enige toeleveringsbron van laaggechloroerde bifenylen voor de Roer is.

Samenvattend kan tot slot geconcludeerd worden, dat na de saneringen in het benedenrivierengebied, begin tachtiger jaren, de rode aal uit het gehele Nederlandse rivierengebied een

stabiel hoge PCB verontreiniging heeft met meer of minder fluctuerende chloorbifenyyl gehalten rond constante gemiddelden. Alhoewel het onderzoek de laatste 3 jaar nauwelijks nieuwe informatie heeft opgeleverd blijft het ook in de toekomst nodig om het verloop van de chloorbifenyyl gehalten in aal te volgen in verband met de huidige normoverschrijdingen. Voor dit doel kan een beperkt monsterprogramma - Rijn (Lobith), Ketelmeer, Maas (Eijsden), Maas (Heusden), Roer (Vlodrop) en Haringvliet - gebruikt worden, waarbij het aantal variabelen, dat de gehalten beïnvloedt, kan worden teruggedrongen door uitsluitend mannelijke aal van een bepaalde lengteklasse bij het onderzoek te betrekken.

6. LITERATUUR

- Barros, M.C., H. Könemann en R. Visser (1984). Proceedings PCB-seminar Scheveningen, The Hague, The Netherlands, September 28-30, 1983, VROM 84060/6-84, 3247/71.
- Bligh, E.G. en W.J. Dyer (1959). A rapid method of total lipid extraction and purification. *Can. J. Biochem. Physiol.* 37, 911-917.
- Brüggeman, W.A., M.A.T. Kerkhoff en R.C.C. Wegman (1985). *Organische microverontreinigingen in onderwaterbodems: verspreiding en bio-accumulatie. Uit Proceedings symposium 28/29 mei 1985, Onderwater bodems, rol en lot, Rotterdam ed. V.W.J van den Bergen - KNCV Sectie Milieuchemie.
- Coenradi, P.(1983). Onderzoek naar relaties tussen PCB gehalten en enkele visparameters van aal uit 4 Nederlandse wateren. Verslag juli 1983.
- Directoraat-Generaal van de Volksgezondheid (1981). Maximaal toelaatbaar gehalte polychloorbifenylen in aal en paling. Staatscourant, 10 juni 1981.
- Directoraat-Generaal van de Volksgezondheid (1984). Regeling normen PCB's (Warenwet). Staatscourant (239), 6 december 1984.
- Fisher, J.B., R.L. Petty en W. Lick (1983). Release of polychlorinated biphenyls from contaminated lake sediments: flux and apparent diffusivities of four individual PCB's. *Envir. Poll. Science (series B)*, 5, 121-132.
- Gordon, M., G.A. Knauer en J.H. Martin (1980). *Mytilus californianus* as a bioindicator of trace metal pollution: variability and statistical considerations. *Mar. Poll. Bull.* 11, 195-198.
- Greve, P.A. en G.E. Janssen (1983). Residuen van organochloorbestrijdingsmiddelen en polychloorbifenylen (PCB's) in

- Nederlandse paling (II) (jaar van bemonstering: 1981), RIV rapport 637807004.
- Kerkhoff, M., J. de Boer en A. de Vries (1981). 4 jaar PCB onderzoek in aal uit Nederlandse binnenwateren (1977-1980). RIVO-rapport CA 81-01, IJmuiden.
- Kerkhoff, M., A. de Vries, P. Otte en J. de Boer (1983). PCB onderzoek in rode aal uit Nederlandse wateren (1981, 1982). RIVO-rapport CA 83-07, IJmuiden.
- Kerkhoff, M.A.T. (1985). Kunnen schieralen dezelfde vetgehalten bereiken ongeacht hun geslacht? RIVO-rapport CA 85-07, IJmuiden.
- Kerkhoff, M., J. de Boer, A. de Vries en P. Otte (1985). De invloed van de voormalige brandplaats aan de Diemerzeedijk op de gehalten van organochloorverbindingen in biota uit het nabij gelegen IJmeer. RIVO-rapport CA 85-203, IJmuiden.
- Kerkhoff, M., J. de Boer, A. de Vries (1986). Negen jaar onderzoek van organochloor pesticiden in rode aal. RIVO-rapport MO 86-02.
- Kock, W.C. de, H. Compaan, A. Bruins-van Tongeren, P. de Bruin (1983). Gehalten van een aantal PCB-isomeren in de mossel, *Mytilus edulis*; retrospectieve trend-metingen 1971-1982. TNO-rapport R 83/32, Delft.
- Kruse, R., K. Boek, M. Wolf (1983). Der gehalt an Organochlor-Pestiziden und polychlorierten Biphenylen in Elbaalen. Arch. Lebensmittelhyg. 34, 81-108.
- Larsson, P. (1984). Uptake of sediment released PCBs by the eel *Anguilla anguilla* in static model systems. Ecological Bulletins, 36, 62-67, 1985.
- Larsson, P. (1985). Contaminated sediments of lakes and oceans act as sources of chlorinated hydrocarbons for release to water and atmosphere. Nature 317, 347-349.
- Marquenie, J.M., G. Hoornsman en P. Roele (1985). Een actief biologisch meetnet in de Maas. Bijdrage aan het KWALiteits PROfiel van de Maas. TNO-rapport RT 85/155, Delft.
- Renema, Y., R. Meesters en J. Zeilstra (1984). Polychloor bifenylen in paling uit het IJsselmeer 1983. Rapport zie blz. 14 Keuringsdienst van Waren, Friesland, september 1984, Leeuwarden.
- RIVO Jaarverslag 1983 (1984). RIVO rapport AA 84-01, 30-36.
- Rubinstein, N.I., W.T. Gillian en N.R. Gregory (1984). Dietary accumulation of PCBs from a contaminated sediment source by

- a demersal fish (*Leiostomus xanthurus*). *Aquatic Toxicol.* 5, 331-342.
- Pieters, H., J. Speur, N. Wassenaar (1983). Total mercury content in fish from Dutch waters in relation to biological parameters and pollution level. ICES, CM E:19, 1983.
- Skåre, J.U., J. Stenersen, N. Kveseth en A. Polder (1985). Time trends of organochlorine chemical residues in seven sedentary marine fish species from a Norwegian fjord during the period 1972-1982. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 14, 33-41.
- Sloan, R.J., K.W. Simpson, R.A. Schroeder and C.R. Barnes (1983). Temporal trends toward stability of Hudson River PCB contamination. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 31, 377-385.
- Södergren A. en P. Larsson (1982). Transport of PCBs in aquatic laboratory model ecosystems from sediment to the atmosphere via the surface microlayer, *Ambio* 11, 41-45.
- Sullivan, J.R., J.J. Delfino, C.R. Buelow en T.B. Sheffy (1983). Polychlorinated biphenyls in the fish and sediment of the lower Fox River, Wisconsin. *Bull. Environm. Contam. Toxicol.* 30, 58-64.
- Tuinstra, L.G.M.T., A.H. Roos, B. Griepink en D.E. Wells (1985). Interlaboratory studies of the determination of selected chlorobiphenyl congeners with capillary gas chromatography using splitless and on-column injection techniques. *J. of High Res. Chrom. and Chrom. Comm.* 8, 475-480.
- Werkgroep PCB's in het Nederlands aquatisch milieu (1984). Interimverslag, mei 1984. RIZA, Lelystad.

MAK/vdW
21-1-1986.

Tabel 1.1. Gegevens rode aal en baars (Worm); bemonstering 1983

Plaats	gewicht (g) min-max-gem	lengte (cm) min-max-gem	aantal vissen	vet geh. g/kg (B en D)	datum
Ketelmeer	34 68 45	28 35 30	25	256	27-06-83
IJssel (Deventer)	48 98 71	29 36 33	25	219	21-06-83
Rijn (Lobith)	56 165 96	32 49 38	25	197	04-07-83
Waal (Nijmegen)	49 228 77	29 50 34	25	250	02-06-83
Waal (Tiel)	57 342 98	30 53 36	25	215	22-06-83
Boven Merwede (Gorinchem)	42 162 68	27 46 33	25	248	05-07-83
Hollandse IJssel (Gouderak)	32 464 75	26 62 33	25	151	03-05-83
Maas (Eijsden)	25 960 141	23 68 35	26	120	24-05-83
Roer (Vlodrop)	26 457 192	25 58 42	20	254	15-06-83
Maas (Heusden)	39 183 58	28 46 31	25	238	05-07-83
Hollands Diep	53 358 146	31 58 41	25	186	23-06-83
Haringvliet	48 132 76	30 44 35	25	221	30-06-83
Binnenliede	49 264 94	30 56 38	25	174	23-05-83
Buitenliede	39 116 79	28 42 36	14	168	23-05-83
Ringvaart	29 679 80	26 77 33	25	165	23-06-83
Westerschelde (Terneuzen)	27 60 47	27 36 33	25	58	04-05-83
Worm (baars)	59 86 73	17 19 19	5	9	16-06-83

Tabel 1.2. Gegevens rode aal; bemonstering 1984

Plaats	gewicht (g) min-max-gem	lengte (cm) min-max-gem	aantal vissen	vet geh. g/kg (B en D)	datum
Ketelmeer	34 106 51	27 36 30	25	276	19-06-84
IJsselmeer	36 82 51	28 36 31	25	219	22-05-84
Rijn (Lobith)	47 363 102	30 59 45	25	199	20-03-84
Waal (Nijmegen)	49 990 121	31 78 37	25	234	21-05-84
Waal (Tiel)	45 460 86	30 59 36	25	222	20-03-84
Hollandse IJssel	47 102 63	28 37 32	25	201	25-06-84
Maas (Eijsden)	59 474 193	34 59 46	17	161	22-05-84
Roer (Vlodrop)	64 648 293	32 64 50	19	222	09-05-84
Niers	39 174 72	29 45 34	25	227	30-05-84
Bergse Maas (Drongelen)	39 280 71	29 56 33	25	244	07-06-84
Hollands Diep	38 89 51	29 37 31	25	149	05-06-84
Haringvliet	32 72 47	29 35 31	25	173	04-06-84
Noordzeekanaal (Hembrug)	42 143 83	29 49 37	25	111	28/29-05-84
Delfzijl (zeehavenkanaal) gezond	54 354 119	31 54 40	23	157	najaar '83
Delfzijl (zeehavenkanaal) ziek	75 384 165	37 60 46	25	125	najaar '83
Delfzijl (buitenhaven)	44 430 125	31 58 39	25	133	26-09-84

Tabel 1.3. Gegevens rode aal; bemonstering 1985

Plaats	gewicht (g) min-max-gem	lengte (cm) min-max-gem	aantal vissen	vet geh. g/kg (B en D)	Datum
Ketelmeer	39 77 57	28 33 30	25	276	17-06-85
Rijn (Lobith)	51 176 91	29 46 35	25	137	17-06-85
Waal (Nijmegen)	49 127 80	27 40 33	25	195	23-05-85
Waal (Tiel)	47 121 72	27 37 32	25	238	23-05-85
Maas (Eijsden)	26 224 91	26 48 35	25	120	28-05-85
Roer (Vlodrop)	67 458 307	33 56 49	10	271	02-05-85
Maas (Heusden)	44 131 65	28 42 31	25	219	18-06-85
Hollands Diep	34 126 63	26 46 32	25	172	12-06-85
Haringvliet	41 85 58	27 38 31	25	223	13-06-85
Callandkanaal (Europoort)	64 171 107	34 47 41	25	102	26-06-85
IJmeer	23 103 38	24 40 28	25	192	26-06-85
Oostvaardersplassen (schieraal)	430 1230 922	62 85 78	25	248	01-85

Tabel 2.1. Chloorbifenylny gehalten in rode aal en baars uit Nederlandse binnenwateren in 1983, uitgedrukt in µg/kg op produktbasis.

nr. *	Ketelmeer	IJssel (Deventer)	Rijn (Lobith)	Waal (Nijmegen)	Waal (Tiel)	Boven Merwede (Gorinchem)	Hollandse IJssel (Gouderak)	Maas (Eijsden)	Roer (Vlodrop)	Maas (Heusden)	Hollands Diep	Haringvliet	Binnenliede	Buitenliede	Ringvaart	Westerschelde (Ternuzen)	Baars (Worm)	Toleranties
28	28	46	82	53	54	26	65	<	450	26	38	43	7	10	8	<	40	500
52	300	260	370	330	710	240	300	170	4200	280	330	180	30	29	18	6	11	200
49	140	130	180	160	380	120	140	67	1730	82	180	64	6	7	7	<	10	
44	190	170	280	240	530	250	190	55	2770	120	230	96	9	7	8	3	11	
95 + 66 †	410	380	540	540	960	350	370	200	2940	320	500	380	36	34	26	15	23	400
101	420	230	440	560	580	350	350	440	1650	440	400	290	52	44	36	20	9,2	
97	94	67	120	140	170	82	69	44	540	62	90	50	6	6	7	3	2,1	
87	80	60	120	150	200	84	74	61	560	74	90	44	16	12	13	4	3,1	
151	88	82	110	160	180	82	66	90	370	110	92	74	10	7	7	5	3,5	
149	320	350	450	730	700	360	250	570	640	550	370	380	48	34	27	28	8,6	
118	330	200	460	530	460	340	370	290	1200	350	380	390	72	43	38	32	6,0	400
153	480	250	660	760	540	460	420	870	650	810	580	830	130	89	78	78	10	500
141	57	37	84	120	84	65	47	120	110	110	70	43	18	10	13	6	2,2	500
138	430	310	660	880	630	490	390	820	700	780	520	630	120	82	82	66	10	500
187	130	200	240	330	340	170	110	540	150	410	160	170	26	18	18	20	2,4	
128	72	44	120	150	88	86	67	110	130	110	88	92	21	14	14	10	1,5	
180	210	110	310	350	230	210	170	680	220	560	250	310	46	32	30	32	5,1	
170	97	54	140	170	100	92	73	250	90	190	110	120	20	14	14	12	2,1	
201	28	22	34	44	46	25	22	120	<	96	33	29	<	<	5	<	<	
194	28	<	32	32	<	15	16	82	<	42	<	17	5	5	5	<	<	

* IUPAC nummer (K. Ballschmiter, 1980)

† nr 95 valt samen met nr 66. Totale piek gekwantificeerd met nr 95 als standaard tolerantie overschrijdingen zijn onderstreept.

Tabel 2.2. Chloorbifenylniveaus in rode aal uit Nederlandse binnenwateren in 1984, uitgedrukt in µg/kg op produktbasis

1984 Nr *	Ketelmeer	IJsselmeer	Rijn (Lobith)	Waal (Nijmegen)	Waal (Tiel)	Hollandse IJssel (Gouderak)	Maas (Eijsden)	Roer (Vlodrop)	Niers	Bergse Maas (Drongelen)	Hollands Diep	Haringvliet	Noordzee-kanaal	Delzijl (zeehaven kanaal) gezond '83	Delzijl (zeehaven kanaal) ziek '83	Delzijl (buiten-haven '84) +	Toleranties
31	17	<	<	<	20	18	<	400	15	20	<	<	14	1,5	1,6	<	10
28	36	20	32	40	41	48	<	510	29	42	26	16	30	4,4	4,0	<	10
52	320	55	260	300	370	210	160	2950	150	370	180	160	86	9,0	11	14	200
49	160	24	120	180	200	89	70	1500	50	86	94	96	59	1,9	1,8	10	
47	190	54	170	230	240	150	210	870	60	240	150	190	69	4,2	4,6	8,5	
44	200	56	150	200	190	93	45	1740	61	100	78	83	67	3,9	4,2	10	
66 + 95 †	260	120	270	250	330	170	140	1490	100	200	180	140	72	12	16	13	400
101	380	170	380	310	350	250	470	1150	130	480	240	230	68	23	23	25	
97	67	23	100	84	110	43	53	280	21	63	48	46	19	3,8	3,8	10	
87	97	37	96	110	110	55	87	630	64	85	57	50	54	5,9	7,0	nb	
110	290	76	290	280	250	200	330	950	130	340	170	160	75	20	21	25	
151	93	42	110	84	82	43	120	180	45	100	67	66	13	4,7	5,7	10	
149	330	98	560	360	360	260	860	540	260	610	290	270	48	30	34	36	400
118	280	150	410	310	330	220	410	710	90	320	260	210	81	29	28	37	500
153	590	160	690	460	390	360	1600	490	290	1050	540	460	120	71	74	110	
141	50	33	100	64	67	27	290	95	36	150	44	42	11	3,9	3,0	20	
138	470	130	750	460	440	330	1380	620	270	760	400	340	94	67	71	86	500
187	150	95	360	260	240	140	1040	160	170	520	250	160	32	25	27	25	
128	50	53	110	68	67	59	150	87	41	110	97	77	18	8,9	12	20	
180	180	110	280	170	160	120	1150	180	95	430	210	180	37	14	17	25	
170	130	52	150	88	79	56	580	87	65	180	150	120	26	8,3	8,3	20	600
201 +	< 100	21	< 100	< 50	< 50	< 30	< 300	< 50	24	120	< 50	< 50	< 5,9	< 5	< 5	< 30	
194 +	< 100	< 30	< 100	< 50	< 50	< 30	< 200	< 50	30	85	< 50	< 50	< 5	< 5	< 5	< 30	

* IUPAC nummer (K. Ballschmiter, 1980)

† nr 66 valt samen met nr 95. Totale piek gekwantificeerd met nr 66 als standaard.

0 tolerantie overschrijdingen zijn onderstreept.

x nr 47 valt samen met PCFA, waardoor de gehalten in bepaalde gebieden te hoog kunnen zijn.

+ in verband met de geringe gevoeligheid van de oude ECD worden relatief hoge detectiegrenzen gevonden.

Tabel 2.3. Chloorbifenylniveaus in rode aal uit Nederlandse wateren in 1985, uitgedrukt in µg/kg op produktbasis.

nr *	Ketelmeer	Rijn (Lobith)	Waal (Nijmegen)	Waal (Tiel)	Maas (Eijsden)	Roer (Vlodrop)	Maas (Hensden)	Hollands Diep	Haringvliet	Callandkanaal (Europoort)	IJmeer	Oostvaarders- plassen	tolerantie 1984 °
31	< 15	< 40	< 5	22	< 7	280	< 7	< 40	< 10	< 5	1,3	< 1	500
28	25	30	11	54	13	390	32	30	33	9,9	4,3	1,8	200
52	420	330	210	650	130	4400	300	320	250	78	21	11	
49	170	110	83	310	61	1800	110	130	100	9,1	6,4	0,9	
47	260	190	160	380	170	1200	240	220	230	40	12	11	
44	200	130	110	540	41	2500	150	200	140	21	13	2,2	
95 + 66 †	320	250	210	450	84	2500	240	230	270	52	21	11	
101	580	250	370	680	250	2200	440	370	480	81	27	20	400
97	96	70	63	210	19	510	63	76	68	8,9	5,4	2,7	
87	110	93	87	230	36	n.b.	80	82	91	15	3,8	n.b.	
110	460	470	300	550	260	2100	580	480	380	83	29	23	
151	37	74	45	190	66	270	110	70	89	11	5,9	5	
149	430	330	370	920	450	470	650	250	440	80	20	26	
118	320	350	240	580	150	1110	320	390	350	80	21	23	400
153	720	780	590	1020	660	850	1100	980	880	200	49	83	500
141	83	29	61	180	74	35	180	32	74	14	8,7	10	
138	610	670	550	990	700	690	1100	800	780	160	50	84	500
187	200	200	57	540	580	190	680	210	230	40	9,8	25	
128	84	34	n.b.	140	71	98	140	30	73	29	5,2	8	
180	220	160	220	390	300	180	460	240	270	33	13	26	600
170	130	130	130	230	160	76	260	140	140	10	8,7	15	
201	46	41	28	85	100	40	130	60	50	4,4	3,9	4,5	
194	31	25	21	48	48	30	75	40	29	3,3	1,9	3,1	

* IUPAC nummer (K. Ballschmiter, 1980)

† nr 66. Totale piek gekwantificeerd met nr 66 als standaard

o tolerantie overschrijdingen zijn onderstreept

n.b. niet bepaald

Tabel 2.4. Chloorbifenyyl gehalten in rode aal uit Haringvliet (1977-1979), Hollands Diep (1979), Ketelmeer (1977, 1978) en Waal (Tiel) (1978, 1979) uitgedrukt in µg/kg op produktbasis.

Jaar van monstername nr *	Haringvliet			Hollands Diep	Ketelmeer		Waal (Tiel)		Tolerantie ^o 1984
	1977	1978	1979	1979	1977	1978	1978	1979	
28	49	41	92	150	210	80	130	200	500
52	<u>240</u>	<u>230</u>	<u>400</u>	<u>430</u>	<u>520</u>	<u>280</u>	<u>520</u>	<u>470</u>	200
49	120	130	230	230	390	120	250	220	
44	200	180	320	300	580	230	410	360	
95 + 66 +	430	510	760	870	860	420	790	780	
101	<u>470</u>	<u>670</u>	<u>1080</u>	<u>830</u>	<u>730</u>	360	<u>770</u>	<u>650</u>	400
97	88	120	210	170	180	75	160	170	
87	130	110	330	170	180	78	170	160	
151	110	130	210	160	190	82	240	140	
149	500	730	1140	930	660	320	810	650	
118	<u>410</u>	<u>730</u>	<u>1100</u>	<u>890</u>	<u>540</u>	330	n.b.	n.b.	400
153	<u>750</u>	<u>1420</u>	<u>2040</u>	<u>1630</u>	<u>810</u>	<u>500</u>	<u>1090</u>	<u>810</u>	500
141	110	150	230	150	130	71	200	140	
138	<u>690</u>	<u>1200</u>	<u>1720</u>	<u>1330</u>	<u>870</u>	480	<u>1120</u>	<u>900</u>	500
187	200	370	540	360	320	150	620	320	
128	100	190	270	200	150	81	120	110	
180	320	<u>680</u>	<u>1080</u>	<u>630</u>	390	210	<u>650</u>	400	600
170	160	270	390	280	200	100	290	190	
201	40	92	110	< 100	52	28	100	52	
194	68	68	61	< 100	37	19	n.b.	n.b.	

* IUPAC nummer (K. Ballschmiter, 1980)

+ nr 95 valt samen met nr 66. Totale piek gekwantificeerd met nr 95 als standaard

o tolerantie overschrijdingen zijn onderstreept.

Tabel 3.1.

TRENDS IN PCB-GEHALTEN IN RODE AAL (mg/kg op vetbasis)

JAAR	49	52	101	118	153	138	180	187
IJSSELMEER								
79	.	.	0.37	.	1.00	0.96	0.50	0.33
80	0.07	0.37	0.48	.	1.04	0.93	0.48	0.28
81	0.07	0.38	0.51	.	0.82	0.79	0.38	0.34
82	0.05	0.22	0.47	0.41	0.82	0.76	0.41	0.35
84	0.11	0.25	0.78	0.69	0.74	0.60	0.48	0.43
KETELMEER								
77	1.56	2.08	2.92	2.16	3.24	3.48	1.56	1.28
78	0.50	1.16	1.49	1.36	2.07	1.98	0.87	0.62
79	.	.	1.92	.	3.08	2.99	1.20	0.90
80	0.66	1.40	1.77	1.36	2.10	1.89	0.82	0.49
81	0.79	1.59	2.13	1.63	2.34	2.26	1.30	0.84
82	0.61	1.32	1.70	1.29	1.77	1.58	0.68	0.71
83	0.55	1.16	1.66	1.30	1.88	1.70	0.83	0.51
84	0.57	1.17	1.38	1.00	2.13	1.69	0.63	0.55
85	0.62	1.52	2.10	1.16	2.61	2.21	0.80	0.72
RIJN (Lobith)								
80	2.10	3.23	3.44	.	3.49	3.95	1.64	1.28
81	1.33	2.04	2.61	.	3.05	3.58	1.59	1.77
82	0.64	1.70	2.79	3.27	4.56	4.97	2.38	2.38
83	0.92	1.90	2.23	2.35	3.35	3.37	1.59	1.21
84	0.60	1.29	1.90	2.05	3.47	3.75	1.41	1.78
85	0.80	2.41	1.82	2.55	5.69	4.89	1.17	1.46
WAAL (Tiel)								
78	1.34	2.80	4.14	.	5.91	5.91	3.49	3.33
79	1.43	3.05	4.22	.	5.26	5.84	2.60	2.08
81	0.79	1.48	2.12	.	2.80	3.33	1.48	2.01
82	2.04	3.58	3.03	2.29	3.33	3.83	1.64	2.09
83	1.73	3.32	2.70	2.15	2.49	2.93	1.05	1.58
84	0.90	1.67	1.57	1.47	1.74	1.99	0.74	1.07
85	1.30	2.73	2.86	2.44	4.29	4.16	1.64	2.27
BOVEN MERWEDE								
80	2.36	3.78	3.38	.	2.40	3.02	1.02	0.98
81	1.27	2.24	2.78	.	2.74	3.25	1.31	1.60
82	1.29	2.47	3.08	3.23	3.00	3.42	1.25	1.52
83	0.48	0.96	1.40	1.35	1.84	1.98	0.86	0.68
MAAS (Eijsden)								
79	.	.	2.32	.	5.59	5.99	5.65	4.35
80	0.45	1.13	2.26	.	5.85	5.66	5.47	3.96
81	0.45	1.00	2.07	.	4.07	4.07	3.36	3.71
82	0.22	0.66	1.28	0.83	2.93	2.93	2.18	3.68
83	0.56	1.40	3.65	2.40	7.25	6.84	5.68	4.50
84	0.43	1.01	2.94	2.53	9.96	8.55	7.14	6.44
85	0.51	1.08	2.08	1.25	5.50	5.83	2.50	4.83
MAAS (Heusden)								
80	0.34	1.20	1.82	.	4.07	4.03	2.79	2.02
81	0.45	1.60	2.22	.	4.10	4.17	2.67	3.13
82	0.32	1.17	1.39	1.28	3.01	2.97	1.69	2.63
83	0.34	1.17	1.84	1.45	3.40	3.28	1.92	1.70
84	0.35	1.53	1.96	1.33	4.32	3.13	1.80	2.12
85	0.50	1.37	2.01	1.46	5.02	5.02	2.10	3.11
ROER (Vlodrop)								
82	9.77	19.07	9.30	6.51	2.56	3.07	1.02	0.84
83	6.80	16.54	6.49	4.72	2.54	2.77	0.87	0.59
84	6.76	13.29	5.18	3.20	2.21	2.78	0.81	0.70
85	6.64	16.24	8.12	4.08	3.14	2.55	0.66	0.70
HOLLANDS DIEP								
79	0.99	1.85	3.56	3.82	7.00	5.71	2.70	1.55
80	1.74	3.38	5.12	.	7.31	6.47	3.48	2.14
81	1.59	2.80	4.51	.	8.78	7.07	3.54	3.11
82	0.29	0.85	1.41	1.69	3.67	3.22	2.03	1.53
83	0.98	1.77	2.15	2.03	3.11	2.78	1.32	0.88
84	0.63	1.23	1.58	1.72	3.61	2.68	1.42	1.65
85	0.76	1.86	2.15	2.27	5.70	4.65	1.40	1.22
HARINGVLIET								
77	0.77	1.55	3.03	2.65	4.84	4.45	2.06	1.29
78	0.80	1.42	4.14	4.51	8.77	7.41	4.20	2.28
79	1.49	2.60	7.14	7.14	13.25	11.17	7.01	3.51
80	1.14	2.81	4.34	.	7.59	6.49	3.29	1.97
81	0.71	1.17	2.13	.	3.88	3.42	1.88	1.46
82	0.50	1.16	2.07	2.86	4.56	3.86	2.20	1.70
83	0.29	0.81	1.29	1.78	3.77	2.87	1.39	0.75
84	0.55	0.93	1.35	1.23	2.66	1.95	1.05	0.95
85	0.45	1.12	2.15	1.57	3.95	3.50	1.21	1.03

. = niet bepaald

Tabel 3.2

TRENDS IN PCB-GEHALTEN IN RODE AAL (ug/kg op produktbasis)

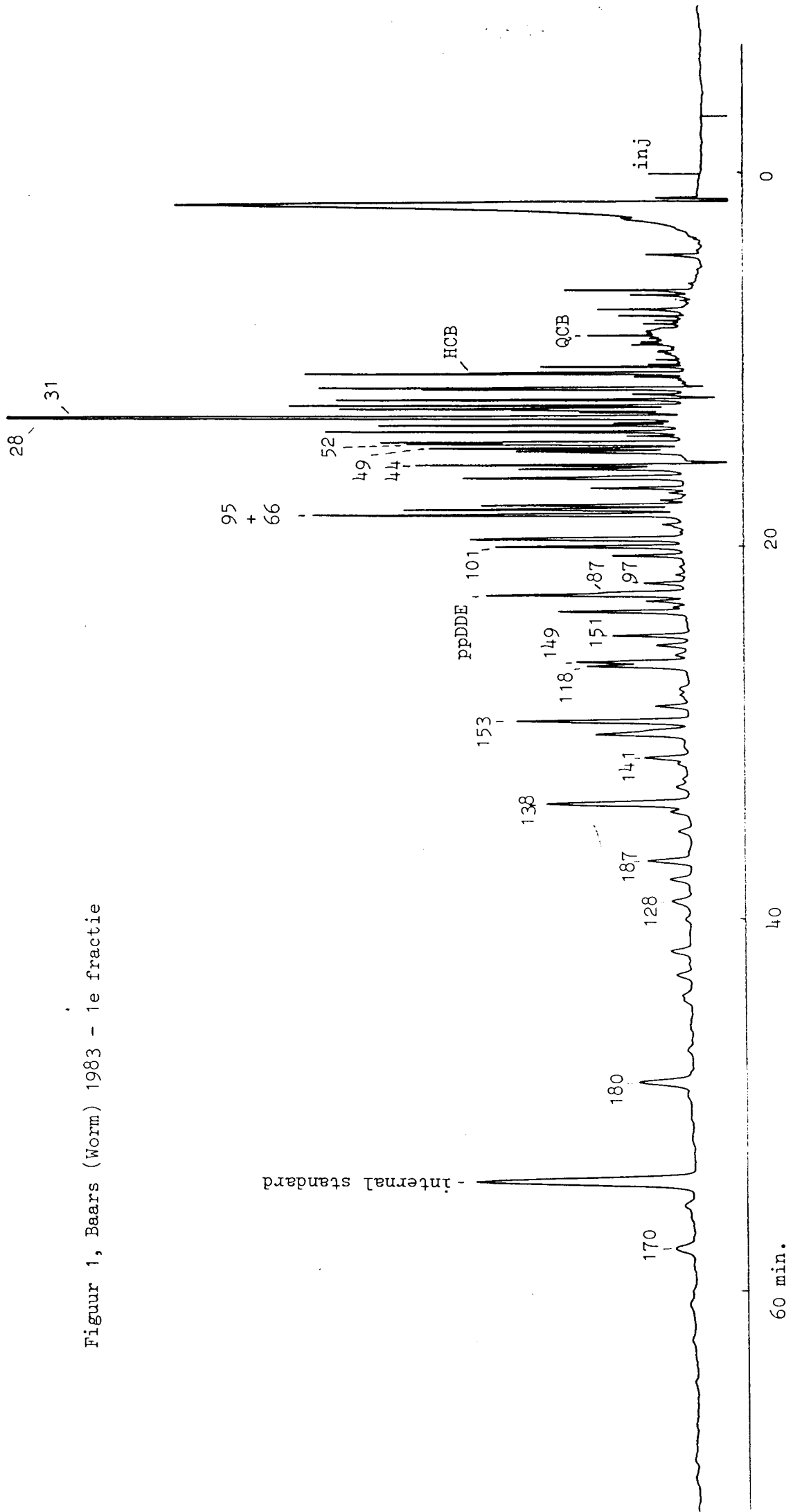
JAAR	49	52	101	118	153	138	180	187
IJSSELMEER								
79	.	.	110	.	300	290	150	100
80	18	100	130	.	280	250	130	75
81	19	110	150	.	240	230	110	100
82	15	69	150	130	260	240	130	110
84	24	55	170	150	160	130	110	95
KETELMEER								
77	390	520	730	540	810	870	390	320
78	120	280	360	330	500	480	210	150
79	.	.	450	.	720	700	280	210
80	160	340	430	330	510	460	200	120
81	190	380	510	390	560	540	310	200
82	190	410	530	400	550	490	210	220
83	140	300	420	330	480	430	210	130
84	160	320	380	280	590	470	180	150
85	170	420	580	320	720	610	220	200
RIJN (Lobith)								
80	410	630	670	.	680	770	320	250
81	300	460	590	.	690	810	360	400
82	94	250	410	480	670	730	350	350
83	180	370	440	460	660	660	310	240
84	120	260	380	410	690	750	280	360
85	110	330	250	350	780	670	160	200
WAAL (Tiel)								
78	250	520	770	.	1100	1100	650	620
79	220	470	650	.	810	900	400	320
81	150	280	400	.	530	630	280	380
82	410	720	610	460	670	770	330	420
83	370	710	580	460	540	630	230	340
84	200	370	350	330	390	440	160	240
85	310	650	680	580	1020	990	390	540
BOVEN MERWEDE								
80	650	1040	930	.	660	830	280	270
81	300	530	660	.	650	770	310	380
82	340	650	810	850	790	900	330	400
83	120	240	350	340	460	490	210	170
MAAS (Eijsden)								
79	.	.	410	.	990	1060	1000	770
80	24	60	120	.	310	300	290	210
81	63	140	290	.	570	570	470	520
82	29	88	170	110	390	390	290	490
83	67	170	440	290	870	820	680	540
84	70	160	470	410	1600	1380	1150	1040
85	61	130	250	150	660	700	300	580
MAAS (Heusden)								
80	87	310	470	.	1050	1040	720	520
81	130	460	640	.	1180	1200	770	900
82	86	310	370	340	800	790	450	700
83	82	280	440	350	810	780	460	410
84	86	370	480	320	1050	760	430	520
85	110	300	440	320	1100	1100	460	680
ROER (Vlodrop)								
82	2100	4100	2000	1400	550	660	220	180
83	1730	4200	1650	1200	650	700	220	150
84	1500	2950	1150	710	490	620	180	160
85	1800	4400	2200	1110	850	690	180	190
HOLLANDS DIEP								
79	230	430	830	890	1630	1330	630	360
80	350	680	1030	.	1470	1300	700	430
81	260	460	740	.	1440	1160	580	510
82	52	150	250	300	650	570	360	270
83	180	330	400	380	580	520	250	160
84	94	180	240	260	540	400	210	250
85	130	320	370	390	980	800	240	210
HARINGVLIET								
77	120	240	470	410	750	690	320	200
78	130	230	670	730	1420	1200	680	370
79	230	400	1100	1100	2040	1720	1080	540
80	260	640	990	.	1730	1480	750	450
81	170	280	510	.	930	820	450	350
82	120	280	500	690	1100	930	530	410
83	64	180	290	390	830	630	310	170
84	96	160	230	210	460	340	180	160
85	100	250	480	350	880	780	270	230

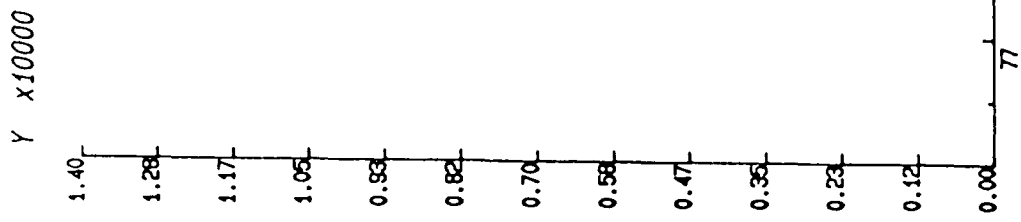
. = niet bepaald

Tabel 4. Chloorbifenyyl gehalten in aal uit de Roer en baars uit de Worm; uitgedrukt in mg/kg op vetbasis.

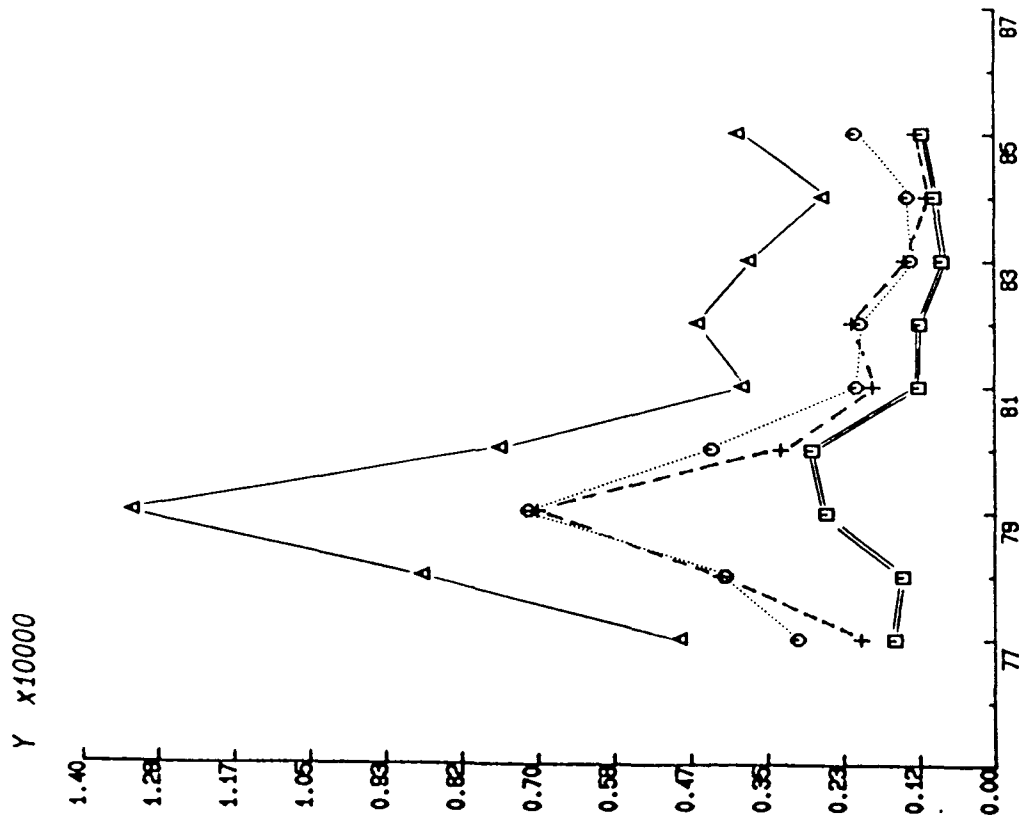
	Baars (Worm) 1983	Aal (Roer) 1983	Aal (Roer) gem. 1982-1985
28	4,4	1,8	2,1
52	1,2	16,5	16,3
49	1,1	6,8	7,5
44	1,2	10,9	10,7
101	1,0	6,5	7,3
97	0,23	2,1	1,9
87	0,34	2,2	2,7
151	0,39	1,5	1,2
149	0,96	2,5	2,2
118	0,67	4,7	4,6
153	1,1	2,6	2,6
141	0,24	0,43	0,39
138	1,1	2,8	2,8
187	0,27	0,59	0,71
128	0,17	0,51	0,46
180	0,57	0,87	0,84
170	0,23	0,35	0,36

Figuur 1, Baars (Worm) 1983 - 1e fractie





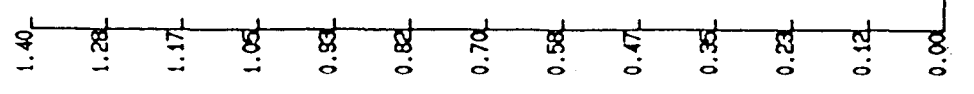
Figuur 3
TRENDS IN PCB-GEHALTEN IN RODE AAL ($\mu\text{g}/\text{kg}$ op vetbasis)
HOLLANDS DIEP



Figuur 2
TRENDS IN PCB-GEHALTEN IN RODE AAL ($\mu\text{g}/\text{kg}$ op vetbasis)
HARINGVLIET

□ □ □ □ □ Y = C52
 ○ ○ ○ ○ ○ Y = C101
 △ △ △ △ △ Y = C153
 + + + + + Y = C180

Y x10000

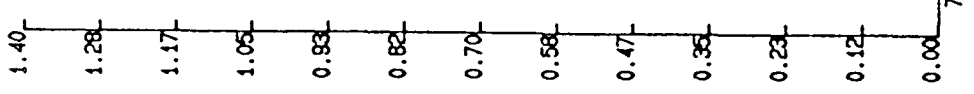


Figuur 4

TRENDS IN PCB-GEHALTEN IN RODE AAL ($\mu\text{g}/\text{kg}$ op vetbasis)

KETELMEER

Y x10000

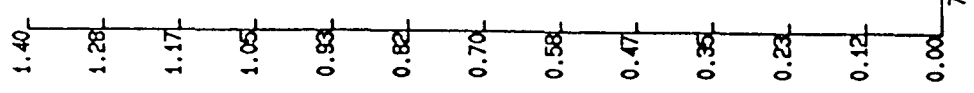


Figuur 5

TRENDS IN PCB-GEHALTEN IN RODE AAL ($\mu\text{g}/\text{kg}$ op vetbasis)

RIJN (Lobith)

Y x10000



Figuur 6

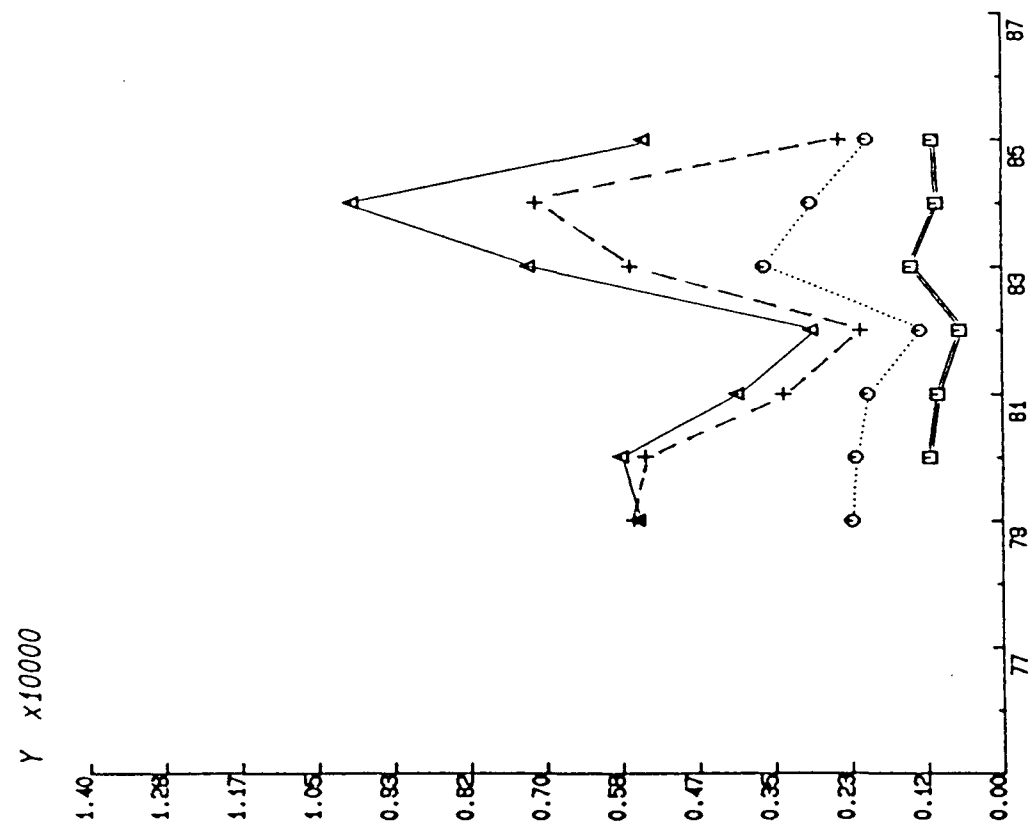
TRENDS IN PCB-GEHALTEN IN RODE AAL ($\mu\text{g}/\text{kg}$ op vetbasis)

WAAL (Tiel)

- □ □ □ □ Y= C52
- ○ ○ ○ ○ Y= C101
- △ △ △ △ △ Y= C153
- + + + + + Y= C180



Figuur 8
TRENDS IN PCB-GEHALTEN IN RODE AAL (µg/kg op vetbasis)
MAAS (Heusden)



Figuur 7
TRENDS IN PCB-GEHALTEN IN RODE AAL (µg/kg op vetbasis)
MAAS (Eijsden)