

RIVO

RIJKSINSTITUUT VOOR
VISSERIJONDERZOEK

CA 85-05
Verhoogde kwikgehalten in zoetwatervis
afkomstig uit het Oosterhornkanaal te
Delfzijl.

H. Pieters en J. Speur

CA85-05

RIJKSINSTITUUT VOOR VISSERIJONDERZOEK
RIJMUUIDEN

RIJKSINSTITUUT VOOR VISSERIJONDERZOEK

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

Afdeling: Milieu Onderzoek

Rapport: CA 85-05
Verhoogde kwikgehalten in zoetwatervis
afkomstig uit het Oosterhornkanaal te
Delfzijl.

Auteur: H. Pieters en J. Speur

Project: 2-7142

Projectleider: Drs. H. Pieters

Datum van verschijnen: november 1985

Inhoud: zie inhoudsopgave bladzijde 1.

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

2291841

Inhoudsopgave:

- I Samenvatting
- II Inleiding
- III Monstervoorbewerking en analysemethode
- IV Resultaten
- V Discussie
 - V-1 Zware metalen in het sediment
 - V-2 Kwikgehalten in vis
 - V-3 Mobilisering van kwik vanuit het bodemsediment
- VI Conclusies
- VII Referenties

I Samenvatting

Ten behoeve van de Provinciale Waterstaat Groningen, bureau oppervlaktewater zijn in een aantal vismonsters afkomstig uit het Oosterhornkanaal te Delfzijl kwikanalyses uitgevoerd.

Dit onderzoek werd noodzakelijk geacht om de invloed vast te kunnen stellen van het bodemsediment, dat ter plaatse aanzienlijk met kwik is vervuild, op de kwikaccumulatie in de aanwezige zoetwatervis.

Voor aal (n = 7) bedroeg het gemiddelde kwikgehalte 0,63 mg/kg, voor blankvoorn (n = 12) 0,41 mg/kg, voor brasem (n = 24) 0,25 mg/kg en voor snoekbaars (n = 10) 0,52 mg/kg.

In vergelijking met "schone" oppervlaktewateren liggen deze gehalten ruim een faktor 5 hoger.

De lengte-gehalte relatie voor snoekbaars is nader onderzocht, waaruit een kwikgehalte-toename werd verkregen, dat in dezelfde grootteorde lag als voor andere ook met kwik vervuild oppervlaktewater in Nederland.

II Inleiding

De Provinciale Waterstaat, bureau oppervlaktewater, heeft in 1982 en 1983 sedimentanalyses laten uitvoeren in monsters afkomstig uit de Oosterhornhaven en Eemskanaal te Delfzijl. Uit de onderzoeksresultaten (1) bleek naast de aanwezigheid van organische microverontreinigingen(HCB) het bodemsediment sterk met kwik verontreinigd te zijn tot een gemiddeld (n=10) gehalte van 12,6 mg/kg kwik op basis van droge stof. Deze sterk verhoogde kwikconcentraties in het sediment gaven aanleiding tot het instellen van nader onderzoek naar eventuele gevolgen voor de kwaliteit van de zoetwatervis, die in dit gebied voorkomt. Daartoe verkreeg het RIVO via de visserijkundig ambtenaar in Groningen het verzoek om in een aantal vismonsters kwikbepalingen uit te voeren.

III Monstervoorbewerking en analysemethode.

De door het RIVO verkregen zoetwatervis (aal 7 stuks; blankvoorn 10 stuks; brasem 24 stuks en snoekbaars 10 stuks) zijn diepgevroren bewaard tot aan verwerking. Van de aal, blankvoorn en brasem zijn mengmonsters van het visvlees verkregen door 15 g filet van elke vis tot een totaal homogenaat te verwerken. De snoekbaarzen zijn elk apart verwerkt om het verband tussen het kwikgehalte en de biologische parameters te kunnen bepalen. Van de snoekbaars zijn enkele schubben genomen voor de leeftijdsbepaling, uitgevoerd door de afdeling Binnenvisserij van het RIVO.

Het kwikgehalte werd bepaald volgens de methode beschreven in RIVO-rapport CA 81 - 03 (2) met behulp van vlamloze atoomabsorptie volgens Hatch en Ott (3). Destrukctie van het vismonster vond plaats in zogenaamde "digestion bombs" onder hoge druk en temperatuur. De kwikanalyse werd in duplo uitgevoerd.

IV Resultaten.

In Tabel I zijn de lengte en het gewicht van alle vissen vermeld. De lengte respectievelijk het gewicht van aal varieerde van 37,5 cm tot 55,2 cm en van 95,7 g tot 365 g; voor blankvoorn van 18,9 cm tot 30,9 cm en van 93 g tot 484 g; voor brasem van 16,9 cm tot 46 cm en van 44 g tot 1657 g en voor snoekbaars van 30,8 cm tot 65 cm en van 220 g tot 2660 g. De gemiddelde waarden en de mediaanwaarden staan eveneens in deze tabel vermeld.

Tabel II geeft de kwikgehalten. Voor aal, blankvoorn en brasem zijn gemiddelde waarden gegeven. Voor snoekbaars is het gehalte voor elke vis apart bepaald en is naast het gemiddelde gehalte ook een mediaanwaarde opgegeven. Als referentiewaarden zijn kwikgehalten gegeven in vis afkomstig uit niet vervuild oppervlaktewater(4).

Het verband tussen de lengte en het kwikgehalte voor snoekbaars laat figuur 1 zien. De helling van de curve geeft de accumulatiesnelheid in vis aan ten opzichte van de lengtegroei. Voor het Oosterhornkanaal nam het kwikgehalte in snoekbaars over de periode 1979 tot 1984 toe met gemiddeld 0.13 mg/kg per 10 cm lengtegroei. Ter vergelijking is tevens de toename van het kwikgehalte per lengte-eenheid voor snoekbaars uit het IJsselmeer ingetekend (metingen in 1981: 0,28 mg/kg per 10 cm lengtegroei) In figuur 2 zijn soortgelijke curven gegeven voor het verband tussen het kwikgehalte en de leeftijd van de snoekbaars.

V Discussie.

V-1 Zware metalen in het sediment

In Tabel III zijn de zware metaalgehalten in een aantal sterk verontreinigde bodemsedimenten en Noordzeeslib(5,6,7) vergeleken met de metaalgehalten zoals die in het sediment van de Oosterhornhaven te Delfzijl zijn gevonden (1). Onder aan de tabel staan de voor deze zware metalen voorgestelde referentiewaarden(8) in bodemsediment vermeld. Deze waarden benaderen zo goed mogelijk de "natuurlijke concentraties" in het brakwater en mariene milieu (saliniteit > 15 g/kg).

Voor de meeste zware metalen blijkt het gehalte in het sediment van de Oosterhornhaven ver onder de gehalten van Nieuwe waterweg en Noordzeekanaal te liggen en benaderen of zijn ze zelfs gelijk aan de referentiewaarden voor mariene sediment. Alleen het kwikgehalte is aanzienlijk hoger dan de referentiewaarde.

Opvallend is dus dat naast kwik geen enkel ander zwaar metaal het bodemslib heeft gecontamineerd. In het recente verleden zal dus sprake geweest zijn van een specifieke industriële kwiklozing in dit oppervlaktewater en/of een intensief gebruik respectievelijk productie van kwikbevattende bestrijdingsmiddelen in de landbouw.

Met een gehalte van 12,6 mg/kg op droge stof basis is de Oosterhornhaven sterker verontreinigd met kwik dan het meest verontreinigde Rotterdamse havenslib, gerangschikt in het

zogenaamde categorie III baggerspecie, waarvoor dumping in zee niet is toegestaan.

Naast dumping in zee zal ook opslag op land de nodige weerstand oproepen, daar niet alleen het zeer hoge kwikgehalte hier tegen pleit, doch tevens de aanwezige contaminatie met organische microverontreinigingen.

Ten einde de betekenis van de aanwezige organische microverontreinigingen te kunnen schatten wordt nader onderzoek naar andere organochloorverbindingen dan het reeds aangetoonde HCB wenselijk geacht, bv bepaling van PCB's en pentachloorfenol.

V-2 Kwikgehalten in vis.

Op grond van bovenstaande gegevens kon een sterke contaminatie van aquatische organismen met kwik wel verwacht worden, hetgeen in tabel III duidelijk wordt bevestigd.

In vergelijking met "schone" gebieden liggen de kwikgehalten in vis afkomstig van de Oosterhornhaven en het Oosterhornkanaal ruim een faktor 5 hoger. Vooral aal blijkt een relatief hoog kwikgehalte te hebben.

Het gemiddelde gehalte van 0,63 mg/kg kwik bij een gemiddelde lengte van 44 cm doet vermoeden dat aal met een lengte van meer dan 50 cm een kwikgehalte boven de norm van 1 mg/kg zal hebben. Gegevens hierover zijn niet verzameld.

Aal uit het IJsselmeer met een gemiddelde lengte van 33 cm had een kwikgehalte van 0,28 mg/kg (in 1981 bepaald).

Het hoogste kwikgehalte werd in 1981 gemeten in aal afkomstig uit de Boven Merwede met 0,48 mg/kg kwik bij een gemiddelde lengte van 30 cm(2).

Daar het kwikgehalte toeneemt met de lengte en het gewicht van de vis zijn de laatstgenoemde gehalten in aal niet direkt vergelijkbaar met het gehalte in aal uit het Oosterhornkanaal. Het geeft echter wel een indicatie over de hoogte van de verontreinigingsgraad.

Voor snoekbaars is de lengte-gehalte relatie wel onderzocht (fig. 1). Een toename van 0,13 mg/kg per 10 cm lengtegroei kon berekend worden. Vergeleken met het IJsselmeer, 0,28 mg/kg toename, Oude Veer, 0,24 mg/kg toename en Zuidlaardermeer, 0,14 mg/kg kwiktoename is er sprake van een belangrijke kwikverontreiniging in snoekbaars (4). Snoekbaars met een lengte groter dan 70 cm zal de norm van 1 mg/kg kwik zeker kunnen overschrijden.

Ter vergelijking de Fluessen als relatief schoon oppervlaktewater, alwaar snoekbaars met een lengte groter dan 70 cm een kwikgehalte heeft van groter of gelijk aan 0,2 mg/kg kwik.

Ook de leeftijd-gehalte relatie(fig. 2) geeft aan, dat er van een aanzienlijke kwikverontreiniging sprake is, vergelijkbaar met het IJsselmeer en het Twentekanaal.

Voor het consumeren van snoekbaars valt het volgende op te merken: de Wereld Gezondheids Organisatie (WHO) hanteert als norm voor de kwikinname door de mens een maximale hoeveelheid van 0,20 mg methykwik per week voor een persoon van 60 kg

lichaamsgewicht.

Aangenomen mag worden dat in zoetwatersvis alle kwik in de vorm van methyلكwik aanwezig is.

Voor snoekbaars met een gemiddeld kwikgehalte van 0,5 mg/kg, zoals afkomstig uit het Oosterhornkanaal, betekent het, dat het consumeren van 400 g vis per week de norm voor kwik reeds "opvult".

Hetzelfde kan gezegd worden met betrekking tot aal uit het Oosterhornkanaal, waarbij aal door zijn grotere vetgehalte ook meer organochloorverbindingen zal accumuleren. Aal uit het Zeehavenkanaal nabij Delfzijl bevatte 0,27 mg/kg HCB op produktbasis(9).

V-3 Mobilisering van kwik vanuit het bodemsediment.

In het schema van figuur 3 is een overzicht gegeven van het transport en de omzettingen van kwik in het milieu. Het door erosie en menselijke activiteiten als Hg^{2+} in het milieu terecht gekomen kwik wordt snel aan zwevend materiaal geadsorbeerd en verdwijnt na sedimentatie in het bodemslib(10). Het kwik-ion is beschikbaar voor veel omzettingen in andere kwikverbindingen.

Het overgrote deel zal onder gedeeltelijk anaerobe omstandigheden worden omgezet in kwiksulfide (HgS).

Door omwoeling van het bodemsediment door in de bodem levende organismen (bioturbatie) kunnen in diepere lagen opgeslagen kwikverbindingen weer aan de oppervlakte worden gebracht. Het aanwezige tweewaardige kwik kan door bacteriele werking in andere stoffen worden omgezet, waarvan de vorming tot de organische kwikverbindingen, methyl- en dimethyلكwik de belangrijkste zijn(11). Deze verbindingen komen vrij snel in het bovenstaande oppervlaktewater terecht. Het vluchtige dimethyلكwik zal naar de lucht kunnen ontwijken, terwijl methyلكwik, of via de voedselketen of direkt via de kieuwen door vissen kan worden opgenomen. Overigens bevindt verreweg de meeste kwik zich in het sediment in de anorganische vorm.

Ook kan kwik gemobiliseerd worden door interacties met humuszuren, waardoor metallisch kwik ontstaat, dat eenmaal in het water gekomen door vissen opgenomen kan worden(12).

De mate waarin kwik zich ophoopt in vis is naast de vervuilingsgraad afhankelijk van veel andere milieuparameters. Hakanson (13) heeft een model beschreven waarin het kwikgehalte in vis gerelateerd wordt aan de pH van het water en de primaire produktie van het betreffende gebied. De pH van sediment en water bepaalt de verhouding, waarin methyلكwik en dimethyلكwik worden gevormd. Hogere pH waarden (> 7.5) bevorderen de vorming van dimethyلكwik, dat nauwelijks door de vis wordt geaccumuleerd en naar de lucht ontwijkt(14,15).

Ook speelt sulfide een belangrijke rol bij de mobilisering van kwik vanuit het bodemslib(16). Onder invloed van licht, dus in de bovenste aerobe lagen van het sediment, wordt methyلكwik via organo-Hg-sulfide intermediairen omgezet in het vluchtige

dimethylkwik. Hogere pH en hogere sulfideconcentraties in de bovenlaag dragen zodoende bij in de verwijdering van kwikverbindingen uit het bodemsediment. Verzuring van het milieu zal echter de vorming van methylkwik begunstigen, zodat de kwikaccumulatie in vis dan kan toenemen.

VI Conclusies:

1. Zoetwatervis afkomstig uit het Oosterhornkanaal te Delfzijl bleek hoge gehalten aan kwik te bevatten. Voor aal, blankvoorn, brasem en snoekbaars bedroegen de gemiddelde concentraties respectievelijk 0,63, 0,41, 0,25 en 0,52 mg/kg kwik op produktbasis. Daarmee behoort dit oppervlaktewater tot de meest met kwik verontreinigde gebieden in Nederland.
2. De in het bodemsediment van de Oosterhornhaven aangetroffen kwikgehalten waren hoger dan de gehalten in Rotterdams havenslib, gerangschikt onder de categorie III specie. Voor deze categorie baggerspecie is dumping in zee niet toegestaan, terwijl aan opslag op land speciale eisen worden gesteld.

VII Referenties:

1. Onderzoekgegevens van Provinciale Waterstaat, Groningen, vermeld in brief dd. 21 - 3 - 84, A. Stol.
2. H. Pieters, N. Wassenaar en J. Geerdes, Totaal kwikbepaling en een kwikonderzoek in rode aal uit Nederlandse oppervlaktewateren.
RIVO - rapport CA 81-03, 1983
3. Hatch, W.R. and W.L. Ott, Anal Chem. 40(1968)2085
4. H. Pieters, J. Speur and N Wassenaar, Total mercury content in fish from Dutch waters in relation to biological parameters and pollution level. ICES report C.M. 1983/E:19.
5. Verslagen Rijkswaterstaat, 1980 - 1984.
6. Rapport effecten baggerspecie Hoogovens, Heidemij adviesbureau Arnhem.
7. "Verslagen van onderzoek", W. van Driel, IB, projektnr. 244.
8. van Eck, G.Th.M., van 't Sant, H. en E. Turkstra, Voorstel referentie- waarden fysisch-chemische waterkwaliteitsparameters Nederlandse zoute wateren. Ministerie van VROM, Directie Bodem, Water en Stoffen, Leidschendam.
9. RIVO Jaarverslag, rapport AA - 01 (1984), blz. 31.
10. H. Pieters en N. Wassenaar, Kwikgehalten in snoek en snoekbaars afkomstig uit het Oude Veer nabij Anna Paulowna(Noord-Holland) RIVO - rapport CA 81-06, 1981.
11. Ridley, W.P., Dizikes, L.J. and J.M. Wood, Biomethylation of Toxic Elements in the Environment, Science 197(1977)329.
12. Miller, R.W., Mobilisation of mercury from freshwater sediments by humic acid. Mineral Cycling in Southeastern Ecosystems.
ERDA Symposium, Howell F.G. ed. 1975, CONF 740513.
13. Hakanson, L., The quantitative impact of pH, bioproduction and Hg-contamination on the Hg-content of fish.
Environmental Pollution(Series B) I (1980) 285.
14. Fagerstrom, T. and N.A. Jernelev, Water Research 6(1972)95
15. Beyer, K. and N.A. Jernelev, Methylation of mercury in aquatic environments. In: "The Biogeochemistry of mercury in the environment" ed. J.O. Nriagu (1979), Elsevier/North-Holland.
16. Craig, P.J. and P.A. Moreton, The Role of Sulphide in the Formation of Dimethyl Mercury in River and Estuary Sediments, Marine Pollution Bulletin 15(1984)406

Tabel I: Lengte en gewicht van zoetwatervis afkomstig uit het Oosterhornkanaal te Delfzijl. Bemonstering 1984.

AAL	lengte(cm)	gewicht(g)	BLANKVOORN	lengte(cm)	gewicht(g)
1	55.2	365	1	30.9	404
2	51.5	253	2	30.0	484
3	40.0	132	3	29.0	414
4	37.5	96	4	19.3	97
5	42.5	117	5	20.0	97
6	41.7	113	6	21.6	137
7	41.3	126	7	19.5	93
			8	20.1	112
			9	20.5	112
			10	18.9	98
			11	19.2	99
			12	19.5	106
Gemiddelde:	44.2	171		22.4	187
Mediaan:	43.1	200		21.2	266

BRASEM	lengte(cm)	gewicht(g)		lengte(cm)	gewicht(g)
1	41.5	1015	13	19.2	81
2	46.0	1657	14	18.9	65
3	32.6	418	15	21.7	118
4	29.0	292	16	23.0	121
5	32.8	405	17	20.5	97
6	32.4	403	18	20.8	92
7	27.7	235	19	19.0	71
8	29.7	287	20	17.8	53
9	22.9	121	21	20.5	80
10	32.0	119	22	17.7	57
11	19.9	76	23	16.9	44
12	20.7	95	24	17.2	54
Gemiddelde:				24.6	252.6
Mediaan:				22.5	252.3

SNOEKBAARS	lengte(cm)	gewicht(g)		lengte(cm)	gewicht(g)
1	65.0	2660	6	35.0	310
2	65.0	2500	7	39.8	530
3	30.8	220	8	31.8	230
4	33.7	290	9	41.3	540
5	36.3	380	10	33.2	260
Gemiddelde:				41.2	792
Mediaan:				36.6	333

Tabel II: Kwikgehalten in zoetwatervis afkomstig uit het Oosterhornkanaal te Delfzijl.

Vissoort:	kwikgehalte (mg/kg)	referentie waarden(4)	leeftijd (jaren):	lengte (cm):	aantal:
AAL	0.63	0.06	--	44.2	7
BLANKVOORN	0.41	----	--	22.4	12
BRASEM	0.25	----	--	24.6	24
SNOEKBAARS	1.03	0.10	5	65.0	1
	0.85	leeftijd gemid-	9	65.0	2
	0.37	deld: 5 jaar.	2	30.8	3
	0.39		2	33.7	4
	0.36		2	36.3	5
	0.31		2	35.0	6
	0.56		3	39.8	7
	0.35		2	31.8	8
	0.50		3	41.3	9
	0.47		2	33.2	10
Gemiddelde:	0.52				
Mediaan:	0.45				

Tabel III: Zware metaalgehalten in enige bodemsedimenten,
 gegeven in mg/kg op droge stofbasis.
 De referentiewaarden zijn de totaalgehalten voor de
 sedimentfractie < 63 um

Herkomst van de sedimentmonsters:	ZWARE METALEN:						
	Cd	Ni	Hg	As	Pb	Zn	Cr
1 Oosterhornhaven Delfzijl (1)	0.6	25	12.6	5.8	50	187	75
2 Botlek havens, Rotterdam bemonstering 80/81 (5)	4.4	31	1.1	18	106	300	86
3 Botlek gebied, 3e petr. haven, 1984 (5)	5.9	32	1.6	--	114	520	96
4 Buitenhaven Hoogovens bemonstering 1984 (5,6)	1 - 2	20	1 - 4	--	100	30- 500	10- 70
5 Rotterdams havenslib Oostelijk deel, cat III (6)	15	--	4 - 9	55	275	1100	435
6 Noordzeeslib (7)	0.3	--	0.3	12	30	100	90
7 Referentiewaarden (8)	0.2- 0.4	30- 75	0.1- 0.2	5- 10	20- 40	50- 100	60- 90

De referentiewaarden zijn gegeven voor de fractie < 63 um en zullen
 op basis van totaal droge stof lager liggen.

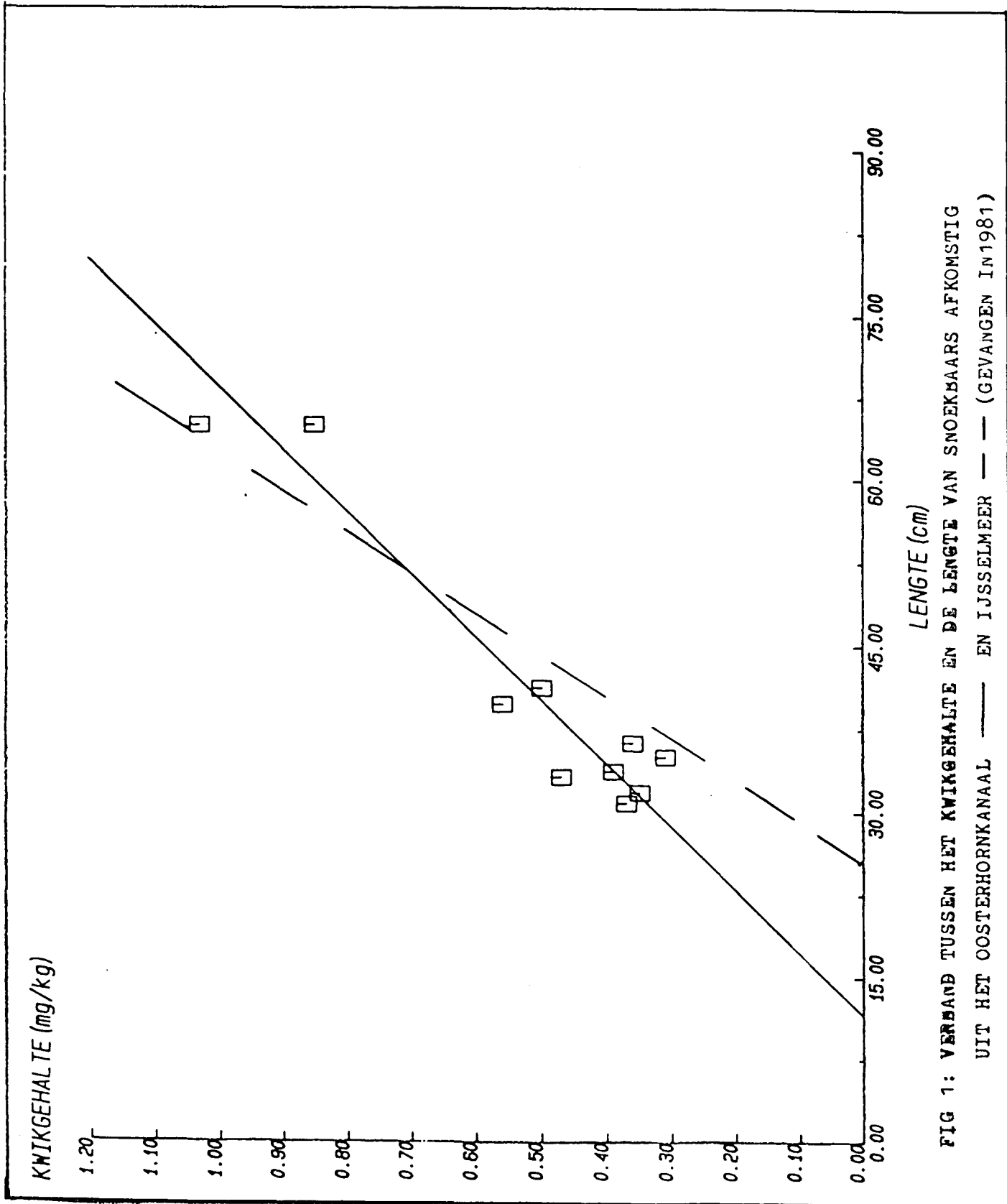


FIG 1: VERAND TUSSEN HET KWIJKGEHALTE EN DE LENGTE VAN SNOEKBAARS AFKOMSTIG
UIT HET OOSTERHORNKANAAL — EN IJSELMEER - - (GEVANGEN IN 1981)

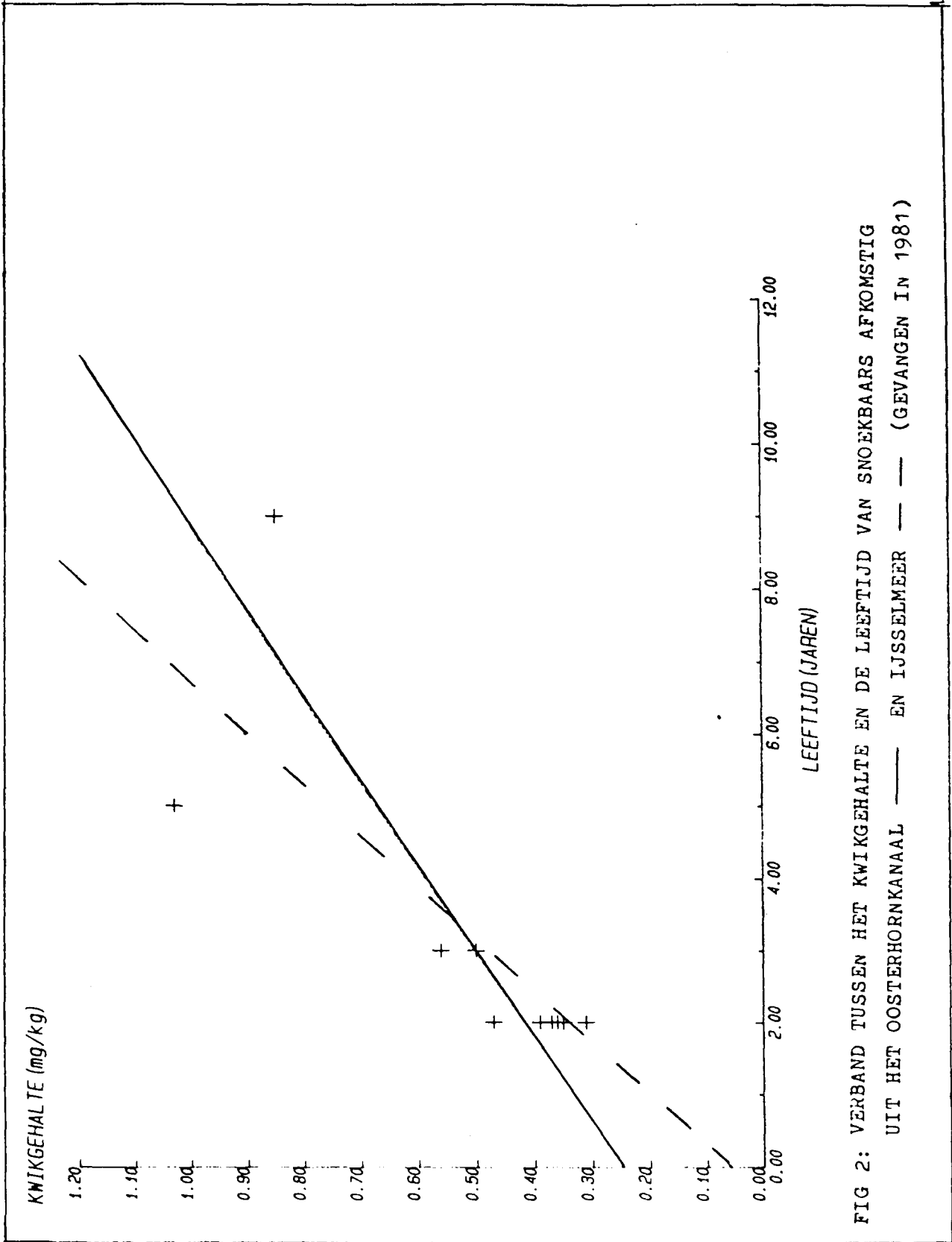


FIG 2: VERBAND TUSSEN HET KWIKGEHALTE EN DE LEEFTIJD VAN SNOEKBAARS AFKOMSTIG
 UIT HET OOSTERHORNKANAAL — EN IJSSELMEER - - - (GEVANGEN IN 1981)

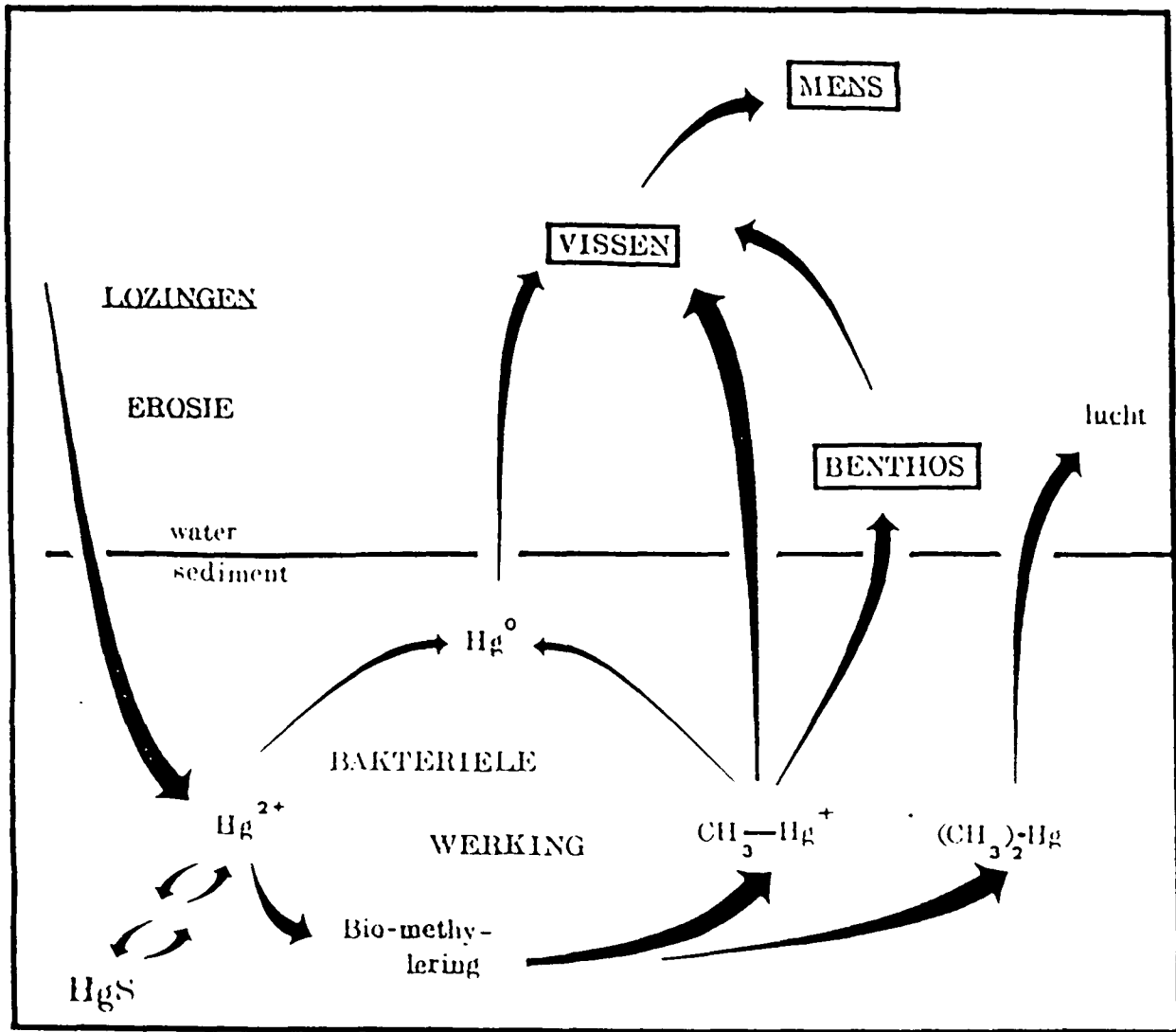


FIG. 3: TRANSPORT EN OMZETTINGEN VAN KWIK TUSSEN DIVERSE MILIEUCOMPARTIMENTEN.