

RIVO

BIBLIOTHEEK
RIJKSINSTITUUT VOOR
VISSERIJONDERZOEK

CA-78-03

PCB en pesticiden gehalten in
haring, sprot en makreel uit
de Noordzee.

Mia Kerkhoff, Jacob de Boer,
René Pronk.

CA 78-03

RIJKSINSTITUUT VOOR VISSERIJONDERZOEK
RIJMUIDEN

RIJKSINSTITUUT VOOR VISSERIJONDERZOEK

Haringkade 1 - Postbus 68 - IJmuiden - Tel. (02550) 1 91 31

Afdeling: Chemisch Onderzoek.

Rapport:

CA-78-03

PCB en pesticiden gehalten in
haring, sprot en makreel uit
de Noordzee.

Mia Kerkhoff, Jacob de Boer,
René Pronk.

Auteur:

Project: 2-7121 - Organische micro-verontreinigingen.

Projectleider: Mw. Drs. M.A.T. Kerkhoff.

Datum van verschijnen: maart 1978.

Inhoud:	I	- Inleiding
	II	- Monsternamen
	III	- Analyse
	IV	- Resultaten
	IV a	- PCB's (Polychloorbifenylen)
	IV a 1	- Haring (<i>Clupea harengus</i> L. 1758)
	IV a 2	- Makreel (<i>Clupea scombrus</i> L. 1758)
	IV a 3	- Sprot (<i>Sprattus sprattus</i> (L. 1758))
	IV b	- Pesticiden
	V	- Samenvatting
	VI	- Literatuur

/ds

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

229 2941

I. Inleiding

In verband met het vaststellen van normen voor PCB's in vis werd een onderzoek verricht naar de PCB gehalten in vette zeevissoorten: haring, sprat en makreel. Naast de PCB's werden ook pesticiden bepaald. De directe aanleiding voor dit onderzoek vormde een voorstel van de Hoofdinspecteur van de Volksgezondheid om voor zeevis en zeevisproducten een grenswaarde van 1 mg PCB's per kg produkt vast te stellen. De LAC-Stuurgroep "Visverontreiniging" meende echter een afwijkende norm te moeten adviseren. Uitgaande van de ADI (Acceptable Daily Intake) en het gemiddelde consumptiepatroon adviseerde de Stuurgroep de volgende grenswaarden:

Vislever	25	mg PCB's/kg produkt
Aal (aal en paling)	5	"
Haring / Makreelachtigen	3	"
Overige zeevissoorten	1	"

II. Monsternamen

De haring werd op 3 maart en 30 juni 1977 bemonsterd in de zuidelijke Noordzee voor de kust van IJmuiden. Van de spratmonsters, die in maart genomen werden, was er één afkomstig van dezelfde positie als het haringmonster, terwijl het tweede uit de centrale Noordzee afkomstig was. Het makreelmonster van 31 mei 1977 was uit de zuidelijke Noordzee afkomstig. De nauwkeurige gegevens van de monsters staan vermeld in Tabel I.

III. Analyse

Per vangplaats en vissoort werden mengmonsters gemaakt, welke volgens een elders beschreven methode werden geanalyseerd (2).

TABEL I, II en III zie volgende bladzijden.

IV. Resultaten.

IVa - PCB's (Polychloorbifenylen).

IV a.1. Haring (Clupea harengus L. 1758).

De vetgehalten van haring zijn bijzonder variabel en seizoensafhankelijk. In de zomermaanden bereiken haringen de hoogste vetgehalten met maxima van 120 tot 150 g/kg. Het vetgehalte van de onderzochte haringen was in juni dan ook duidelijk hoger dan in maart. Opvallend was echter dat niet alleen de vetgehalten in juni hoger waren, maar ook de PCB gehalten op vetbasis. (juni: 16-18 mg/kg; maart: 3.8-5.5 mg/kg) (tabel II). Op produktbasis (tabel III) had dit tot gevolg dat de PCB gehalten van haring in juni (1.1-1.7 mg/kg) wel een factor 10 hoger waren dan in maart (0.15-0.06 mg/kg).

Het verschil in de PCB gehalten op vetbasis maakte het bijzonder lastig om deze te vergelijken met waarden uit de literatuur en dit moest dan ook met de nodige voorzichtigheid geschieden. De PCB gehalten van juni konden worden vergeleken met gehalten van 1-jarige haring uit de zuidelijke Noordzee van Lagere gehalten werden in 1971 en 1972 gevonden in haring uit de Waddenzee (3), de Duitse Bocht (5) en de centrale Noordzee (6). Deze waarden kwamen ongeveer overeen met de door ons in maart gevonden gehalten. De PCB gehalten van haring van de Noorse kust (7) en het noordelijk gedeelte van de Atlantische 1973 (3) en met gehalten van haring uit de Oostzee (1969-1970) (4).

TABEL I - Monstergegevens.

monster	vangplaats	datum	aantal exemplaren ¹⁾	aantal analyses	gem. gewicht (g)	gem. lengte (cm)	gem. leeftijd (jr)	gem. vetgehalte g/kg
1. Haring	52°28'N 4°03'E	03-03-'77	30	4	89	23	2,5	26
2. Haring	52°28'N 4°03'E	03-03-'77	15	2	45	18	1,5	15
3. Haring	52°35'N 4°05'E	30-06-'77	4	2	60	20	2,5	73
4. Haring ²⁾	52°35'N 4°05'E	30-06-'77	8	2	179	28	5,5	96
5. Makreel	53° N 3°30'E	31-05-'77	25	2	303	34	5	12
6. Makreel	53° N 3°30'E	31-05-'77	25	2	268	32	5	7
7. Sprot	52°28'N 4°03'E	03-03-'77	32	2	7,5	9		39
8. Sprot	54°31'N 5°25'E	02-03-'77	32	2	6,3	9		37

1) - Steeds werden mengmonsters gemaakt en geanalyseerd.

2) - Deze haringen waren zogenaamde voorjaarspaaiers.

TABEL II - PCB en pesticidengehalten, uitgedrukt in mg/kg op vetbasis.

vissoort	Haring				Makreel		Sprot	
	1	2	3	4	5	6	7	8
monster nr.								
vetgehalte g/kg)	26	15	73	96	12	7	39	37
HCB	0,20	0,22	0,63	0,51	0,49	0,27	0,37	0,15
α-HCH	0,14	0,09	0,13	0,10	0,21	0,17	0,19	0,18
β-HCH	-	-	-	-	0,07	0,05	-	-
γ-HCH	0,08	0,07	0,17	0,09	0,23	0,09	0,04	0,03
heptachloorepoxide	0,06	0,08	0,08	0,06	0,05	0,09	0,09	0,05
dieldrin	0,39	0,39	0,34	0,33	0,50	0,35	0,36	0,34
endrin	-	-	0,14	0,09	-	-	-	-
p,p'-DDE	0,26	0,45	0,28	0,46	1,0	1,0	0,56	0,41
p,p'-DDD	0,17	0,17	0,36	0,32	0,91	0,86	0,27	0,19
p,p'-DDT	0,22	0,34	0,19	0,26	0,77	0,82	0,17	0,20
Σ p,p'-DDT	0,64	0,96	0,82	1,0	2,7	2,7	1,0	0,80
PCB	5,5	3,8	15	18	40	21	31	5,9

TABEL III - PCB en pesticidengehalten, uitgedrukt in $\mu\text{g}/\text{kg}$ op produktbasis.

vissoort	Haring				Makreel			Sprot	
	monsterno.	1	2	3	4	5	6	7	8
vetgehalte (g/kg)	26	15	73	96	12	7	39	37	
HCB	0,0052	0,0033	0,046	0,049	0,0059	0,0019	0,014	0,0056	
α -HCH	0,0038	0,0014	0,0095	0,0096	0,0025	0,0012	0,0073	0,0057	
β -HCH	-	-	-	-	0,0008	0,0004	-	-	
γ -HCH	0,002	0,0011	0,012	0,0087	0,0028	0,0006	0,0015	0,0011	
heptachloorepoxide	0,0016	0,0012	0,0058	0,0058	0,0006	0,0006	0,0035	0,0019	
dieldrin	0,010	0,005	0,025	0,032	0,006	0,0025	0,014	0,013	
endrin	-	-	0,010	0,0037	-	-	-	-	
p,p'-DDE	0,0066	0,0059	0,020	0,044	0,012	0,007	0,022	0,015	
p,p'-DDD	0,0043	0,0026	0,026	0,030	0,011	0,006	0,010	0,0071	
p,p'-DDT	0,0057	0,0052	0,014	0,025	0,0092	0,0057	0,0066	0,0075	
Σ p,p'-DDT	0,017	0,015	0,060	0,096	0,032	0,019	0,039	0,036	
PCB	0,15	0,06	1,1	1,7	0,48	0,15	1,2	0,22	

Oceaan (5) lagen hier onder en bedroegen op vetbasis ongeveer 1 mg/kg.

Hoewel de PCB gehalten (op vetbasis) van haring in juni dus redelijk hoog waren, waren ze laag vergeleken met die van andere organismen uit de zuidelijke Noordzee: sprot: 31 mg/kg; makreel: 21,40 mg/kg; kabeljauwlever: 39,48 mg/kg (8); kabeljauwvlees: 37 mg/kg (9). PCB's worden door haring blijkbaar in mindere mate geaccumuleerd dan door de bovengenoemde vissoorten (10). Voor de haring als consumptieartikel is dit gunstig. Desalniettemin overschrijdt de in juni gevangen haring de door het Ministerie van Volksgezondheid en Milieuhygiëne voorgestelde norm van 1 mg/kg. De door de LAC-Stuurgroep "Visverontreiniging" voorgestelde norm van 3 mg/kg wordt niet overschreden.

IV a.2. Makreel (Scomber scombrus L. 1758).

Evenals bij haring is ook bij makreel het vetgehalte seizoensafhankelijk, zij het dat bij makreel maximale vetgehalten voorkomen in de wintermaanden en minimale concentraties in de zomermaanden. Hebben de haringmonsters dus informatie gegeven over het PCB gehalte op het voor de consument meest ongunstige moment, voor de makreel was dit bepaald niet het geval. De vetgehalten van twee mengmonsters, van één partij makreel, bedroegen slechts 12 en 7 g/kg. In de beide monsters werden nogal verschillende PCB gehalten op vetbasis waargenomen: 40 en 21 mg/kg. Bij het monster met de hoogste vetconcentratie werd ook de hoogste PCB concentratie op vetbasis aangetroffen. Het PCB gehalte op vetbasis was goed vergelijkbaar met dat van sprot, kabeljauwlever (8) en kabeljauwvlees (9) uit hetzelfde gebied. Makrelen van de Schlickbank, die in januari 1972 gevangen waren, hadden een hoger vetpercentage (96,2 g/kg), maar de door Huschenbeth aangetroffen PCB concentraties waren beduidend lager (5) (0,135 mg/kg produkt overeenkomend met 1,4 mg/kg op vetbasis).

Het PCB gehalte op produktbasis van de op het RIVO onderzochte makreel ligt beneden de 0,5 mg/kg en verschaft ons inziens door het lage vetgehalte een te optimistisch beeld.

Het suggereert dat makreel aan de norm van het Ministerie van Volksgezondheid en Milieuhygiëne (1 mg/kg) zal voldoen. Indien makrelen uit de zuidelijke Noordzee echter bij een onveranderd PCB gehalte op vetbasis van ongeveer 30 mg/kg vetgehalten van 100 tot 150 g/kg bereiken, dan kunnen zij zelfs de norm van de LAC-Stuurgroep nog wel eens overschrijden.

IV a.3. Sprot (Sprattus sprattus (L. 1758)).

Ook sprot heeft een seizoensafhankelijk vetgehalte. In de periode april-juni heeft sprot een vetgehalte van ongeveer 50 g/kg. In de periode juli-oktober kan dit gehalte tot zo'n 150 g/kg toenemen, blijft vervolgens enige tijd constant, en neemt tegen de paaitijd weer af.

De door ons onderzochte sprot van maart had een laag vetgehalte (Tabel I). Op vetbasis werd in de zuidelijke Noordzee een PCB gehalte van 31 mg/kg aangetroffen, een gehalte, dat redelijk overeenkwam met dat van makreel en kabeljauwlever en vlees uit hetzelfde gebied, doch dat beslist veel hoger was als dat van in november 1972 gevangen sprot uit de Duitse Bocht. (5). Het PCB gehalte van sprot was in de centrale Noordzee (5,9 mg/kg) duidelijk lager dan in de zuidelijke Noordzee (31 mg/kg). Dit verschil in de PCB gehalten van de beide sprotmonsters deed vermoeden, dat er een afname van de PCB vervuiling optrad in de Noordzee, gaande van zuid naar noord. Eerder werd zo'n afname al gevonden bij kabeljauwlever (8,9). De verschillen in PCB gehalten bij haring en

makreel toonden echter aan dat het vergelijken van PCB gehalten op vetbasis van verschillende organismen of van exemplaren van dezelfde soort met de nodige voorzichtigheid dient te geschieden. Alhoewel een vergelijking van gehalten op vetbasis beter is dan een vergelijking van gehalten op produktbasis, mag bij het waarnemen van verschillen in gehalten op vetbasis niet te snel een toe- of afname worden aangenomen. De beide sprotmonsters verschillen een factor 5 in PCB gehalte, zodat de conclusie, dat er een afname in de PCB belasting in de Noordzee optreedt gaande van zuid naar noord, hier wel gerechtvaardigd is. Een ondersteuning van deze conclusie vormden de in 1975 aan de Noorse zuid- en westkust in sprot vastgestelde PCB gehalten, op vetbasis variërend van 0,7 tot 3,8 mg/kg (11). Op produktbasis overschrijdt het PCB gehalte van sprot uit de zuidelijke Noordzee (1,2 mg/kg) zelfs bij dit voor sprot lage vetgehalte al de norm van 1 mg/kg. De voorgestelde norm van de LAC-Stuurgroep "Visverontreiniging" wordt niet overschreden. Voorspellen of PCB gehalten van haring, makreel en sprot beneden scherp bepaalde grenswaarden zullen liggen is op grond van de hier verkregen analyse resultaten bepaald geen eenvoudige zaak. Haring werd onderzocht op een moment van het jaar, waarop deze vis het vetste was en dus theoretisch op produktbasis de hoogste PCB concentraties zou hebben. Voor makreel en sprot was dit niet het geval en werd in feite relatief magere vis geanalyseerd. In ieder geval staat vast dat de door het Ministerie van Volksgezondheid en Milieuhygiëne voorgestelde norm van 1 mg PCB's/kg produkt door zowel haring als sprot werd overschreden. Wel liggen alle gehalten beneden de door de LAC-Stuurgroep voorgestelde grenswaarde van 3 mg/kg. Alle waarden liggen zelfs beneden de 2 mg/kg. De kans bestaat, dat het PCB gehalte van haring (op produktbasis) steeds beneden de 2 mg/kg zal liggen, aangezien PCB's door haring in geringere mate geaccumuleerd worden dan door andere vissoorten. Voor wat betreft makreel en sprot geldt deze geringere accumulatie niet en met behulp van de gevonden PCB gehalten op vetbasis (ongeveer 30 mg/kg) en de voorkomende vetgehalten met maxima van 100 tot 150 g/kg kan worden berekend, dat de gehalten op produktbasis zelfs nog wel eens boven de door de LAC-Stuurgroep "Visverontreiniging" voorgestelde waarde van 3 mg/kg uit kunnen komen.

IV b. Pesticiden

Na de PCB's kwamen p,p'-DDT en zijn metabolieten in de grootste concentraties voor. Bij de haring was het totaal -p,p'-DDT gehalte op vetbasis afhankelijk van de vetconcentratie (0.64-1.0 mg/kg). Dit gehalte was belangrijk lager dan in 1969 en 1970 in haring uit de Oostzee werd aangetroffen (4): 2.1 - 40 mg/kg (vetbasis); gemiddeld ongeveer 10 mg/kg. De totaal-DDT concentratie was ook lager dan in haring van 1972 uit de Duitse Bocht, de Atlantische Oceaan (5), de zuidelijke Noordzee en de Waddenzee (3). In sprot uit zowel de zuidelijke als de centrale Noordzee waren de totaal-DDT gehalten gelijk aan die van haring uit de zuidelijke Noordzee. Opvallend hoger waren de gehalten in makreel, doch ook in kabeljauwlever (1.9-2.6 mg/kg) en vlees (3.25 mg/kg) (9) werden eerder op vetbasis hogere totaal-DDT gehalten vastgesteld.

Het dieldrin gehalte op vetbasis was voor haring, sprot en makreel gelijk (tabel 2). Het lag beneden de gehalten in kabeljauwlever (0,79 mg/kg) en vlees (1,07 mg/kg) (9). Ook was het gehalte lager dan van in 1972 gevangen haring uit de zuidelijke Noordzee (3). Het dieldrin gehalte was echter hoger dan in haring van de Duitse Bocht (1972) (5).

Bij een nadere bestudering van de HCB gehalten kwam een zekere mate van overeenkomst met de PCB gehalten naar voren. Ook bij de haringen werd in juni op vetbasis meer HCB gevonden dan in maart. Tussen de makreelmonsters werd eveneens een flink verschil in het HCB gehalte gevonden en in de sprot van de zuidelijke Noordzee zat op vetbasis meer dan 2 x zoveel HCB dan in sprot van de centrale Noordzee. Kortom een beeld dat in verspreiding en toenemende afname analogie met de PCB's vertoonde. In juni was het HCB gehalte van haring op vetbasis vergelijkbaar met dat van kabeljauwlever uit de zuidelijke Noordzee (0,65-0,72 mg/kg) (9), maar kabeljauwvlees bevatte op vetbasis meer HCB (0,9 mg/kg) (9).

Op produktbasis blijven alle pesticiden gehalten beneden de 0,1 mg/kg. Hieruit blijkt nog eens duidelijk dat de organohalogenen verontreiniging van vis uit de zuidelijke Noordzee vooral wordt veroorzaakt door de polychloorbifenylen.

V. Samenvatting.

Haring, sprot en makreel afkomstig uit de zuidelijke en centrale Noordzee werden onderzocht op PCB en pesticiden gehalten. De PCB verontreiniging was belangrijk hoger dan de pesticiden verontreiniging. Haring bevatte op vetbasis minder PCB's dan verwacht werd. Dit gehalte bleek op vetbasis afhankelijk te zijn van het vetgehalte, dat weer afhangt van het moment van monsternamen. In juni werd in haring op vetbasis 16-18 mg/kg PCB gevonden. Op produktbasis betekende dit een gehalte van 1,1 - 1,7 mg/kg.

De ontwerpnorm van 1 mg/kg voorgesteld door het Ministerie van Volksgezondheid en Milieuhygiëne wordt niet alleen door haring, maar ook door sprot uit de zuidelijke Noordzee (1,2 mg/kg) overschreden. Het gehalte in makreel ligt beneden de ontwerpnorm, maar geeft door het lage vetgehalte in het onderzochte monster ten onrechte een optimistisch beeld.

Alle vissen voldoen aan de ontwerpnorm van 3 mg/kg van de LAC-Stuurgroep "Visverontreiniging".

VI. Literatuur.

- (1) - LAC document nr. 77.48 d.d. 29 maart 1977.
- (2) - M. Kerkhoff, J. de Boer.
Organochlorine residues in a harbour porpoise (*Phocoena phocoena*) found dead in the Dutch Wadden Sea in 1971.
ICES paper C.M. 1977/N:2.
- (3) - W.F. ten Berge, M. Hillebrand.
Organochlorine compounds in several marine organisms from the North Sea and the Dutch Wadden Sea.
Netherlands Journ. of Sea Research 8(4), 361-8(1974).

- (4) - S. Jensen, A.G. Johnels, M. Olsson, G. Otterlind.
DDT and PCB in herring and cod from the Baltic,
the Kattegat and the Skagerrak.
Ambio Special Report 1, 71-85 (1972).
- (5) - E. Huschenbeth.
Zur Speicherung von chlorierten Kohlenwasserstoffen
im Fisch.
Arch Fisch. Wiss 24, 105-116 (1973).
- (6) - R.G. Schreiner, W. Ernst, H. Goerke, G. Eder.
Residues of chlorinated hydrocarbons in North Sea
animals in relation to biological parameters.
Ber. dt. wiss. Kommn. Meeresforsch. 24, 225-233 (1976).
- (7) - J.E. Bjerk.
Rester av DDT og PCB i norsk brisling (*Clupea
sprattus*) og sild (*Clupea harengus*).
Nordisk Veterinär Medicin 24(9), 451-7 (1972).
- (8) - M. Kerkhoff, J. de Boer, R. Pronk.
Polychloorbifenyl gehalten in levers van kabeljauw
en heek afkomstig uit de Noordzee, de Golf van Biscaya
en de Atlantische Oceaen.
Visserij 30 (8), 488-494 (1977).
- (9) - M. Kerkhoff, J. de Boer.
Organochlorine compounds in cod from the northern,
central and southern part of the North Sea and in
hake of the Bay of Biscay in 1974-1975. Report
Working Group on Pollution Baseline and Monitoring
Studies in the Oslo Commission and ICNAF Areas.
- (10) - Extension of the North Sea Fish and Shellfish Base-
line Survey to the remainder of the NEAFC and parts
of the ICNAF Areas.
ICES: Poll/May 1976/No. 9.
- (11) - G. Lunde, E. Bauman, Ofstad.
Determination of Fat-Soluble Chlorinated Compounds
in Fish.
Z. Anal. Chem. 282, 395-99 (1976).