

Rijksinstituut voor Visserijonderzoek,  
Rapport RIVO nr. CA-77-4.

PCB EN PESTICIDEN GEHALTEN IN AAL AFKOMSTIG  
UIT DIVERSE NEDERLANDSE BINNENWATEREN.  
=====

Mia Kerkhoff, Jacob de Boer, René Pronk.

CA 77-4

POLYCHLOORBIFENYLEN EN PESTICIDEN GEHALTEN IN AAL AFKOMSTIG UIT  
DIVERSE NEDERLANDSE BINNENWATEREN.

=====

Mia Kerkhoff, Jacob de Boer, René Pronk.

Om inzicht te krijgen in het voorkomen van polychloorbifenylen en pesticiden in het Nederlandse binnenwater is in de zomer van 1977 een onderzoek verricht naar de gehalten van deze organochloorverbindingen in rode aal. Het hoge vetgehalte van aal en de daardoor veelal hoge organochloorgehalten maken deze vis bijzonder geschikt voor dit soort onderzoek. De belangstelling ging enerzijds uit naar de PCB gehalten op produktbasis en anderzijds naar het verspreidingspatroon en de oorsprong van polychloorbifenylen en pesticiden in het Nederlandse binnenwater.

De informatie over de PCB gehalten op produktbasis was waardevol in verband met momenteel gevoerde besprekingen over het vaststellen van de maximaal toelaatbare PCB gehalten voor vis. Door de Hoofdinspecteur van de Volksgezondheid werd in februari voorgesteld om de grenswaarden voor PCB's voor zeevis en zeevisprodukten te stellen op 1 mg per kg produkt. Normen voor zoetwatervis werden weliswaar nog niet genoemd, doch uit de toelichting bleek, dat deze wel te verwachten waren. Naar aanleiding van dit voorstel heeft de LAC-Stuurgroep "Visverontreiniging" op basis van het consumptie patroon voor visserijprodukten en de aangetroffen gehalten de volgende grenswaarden voorgesteld (1):

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

In de Verenigde Staten is jarenlang voor alle vissoorten een norm van 5 mg PCB's/kg produkt gehanteerd. Toxiciteitsexperimenten met rhesusapen, die veel gevoeliger zijn voor PCB's dan de veelal gebruikte ratten (2, 3, 4) hebben de inzichten echter gewijzigd, zodat men op korte termijn de norm van 5 tot 2 mg PCB's/kg (ppm)

produkt zal verlagen. Voor de Nederlandse aalvisserij was het gezien de voorgenomen normstelling dan ook van belang te weten hoe groot de PCB belasting in de diverse gebieden was, aangezien bij het bereiken van te hoge gehalten deze commerciëel belangrijke vis wel eens ongeschikt voor consumptie zou kunnen worden.

Voorts sluit het aalonderzoek aan bij een jaarlijks uitgevoerd onderzoek van organochloorverbindingen in levers van kabeljauw en heek afkomstig uit diverse gebieden in de Noordzee en de Golf van Biscaye. Het leveronderzoek verschaft hierbij informatie over de verspreiding van PCB's en pesticiden in de Noordzee en geeft bovendien een indruk over de veranderingen in de tijd. Voor het aalonderzoek wordt hetzelfde doel beoogd als voor het leveronderzoek, maar dan voor het Nederlandse binnenwater. Bovendien wordt een indruk verkregen over de oorsprong van de vervuiling van deze stoffen. Ter oriëntatie werd aal van 10 monsterplaatsen geanalyseerd. Na evaluatie van de resultaten zal een definitief monitorprogramma worden opgesteld.

#### Monstername.

De aal werd in mei en juni van 10 verschillende monsterplaatsen verkregen (tabel I). Vroegere experimenten met rode aal leerden ons dat er geen correlatie bestaat tussen leeftijd en gehalte aan organochloorverbindingen. Bij de monstername werd dan ook geen rekening gehouden met de leeftijd. De onderzochte vissen hadden een lengte variërend van 30 tot 40 cm. Nadere gegevens staan vermeld in tabel II. Per exemplaar werd 10 g vlees genomen. Het vlees van 15 vissen werd gezamenlijk gehomogeniseerd en van het aldus verkregen mengmonster werd 10 g in bewerking genomen.

#### Analyse methoden.

De extractie geschiedde met pentaan. Aluminiumoxide werd gebruikt om het vet te verwijderen en silicagel kolomchromatografie diende om pesticiden en PCB's van elkaar te scheiden. Daarna volgde een gaschromatografische scheiding met detectie op een Electron Capture Detector (5). Alle analyses werden in duplo uitgevoerd.

## Resultaten.

### Polychloorbifenylen.

PCB's, die in 1969 voor het eerst door Koeman e.a. (6) in de Rijn en het Nederlandse kustwater werden aangetoond, zijn sinds die tijd in vrijwel ieder Nederlands visserijprodukt aangetroffen. De PCB vervuiling van organismen uit het Nederlandse kustwater en het IJsselmeer is op vetbasis in de orde van grootte van 20 ppm. Uit het monitorprogramma van de LAC-Stuurgroep "Visverontreiniging" blijkt dat gedurende de periode 1972 - 1976 het PCB niveau in dit gebied constant gebleven is (7).

Bij het hier beschreven aalonderzoek is gebleken dat de PCB gehalten in de Nederlandse binnenwateren plaats afhankelijk zijn en dat het Rijnwater duidelijk van invloed is op de mate van vervuiling. In rode aal uit de Biesbosch, het Hollands Diep en het Haringvliet werden verontrustend hoge PCB gehalten (ca. 80 ppm op vetbasis) aangetroffen (tabel III, figuur 1). De gehalten in het Ketelmeer waren weliswaar de helft lager, maar toch nog bijzonder hoog (31,9 ppm). Experimenten van maart 1977 leverden voor rode aal uit het Ketelmeer en de IJssel bij Kampen PCB gehalten van 44 ppm op. De door ons gevonden waarden kwamen overeen met door Greve vastgestelde PCB gehalten in Ketelmeer aal van 1971 en 1972 (8). De gehalten in de Grevelingen sloten aan bij die van het Nederlandse kustwater (7). Ons monitoronderzoek van rode aal uit de Grevelingen heeft uitgewezen dat de PCB belasting daar gedurende de laatste drie jaar constant gebleven is: 20 ppm (1975); 18 ppm (1976) en 22 ppm (1977). De invloed van het Rijnwater is tot op het IJsselmeer merkbaar. De hier gevonden 13,6 ppm PCB lag tussen de LAC waarden uit de periode 1972 - 1976 in, die variëerden van 7,7 tot 30 ppm, met een mediaanwaarde van 16 ppm (7). Elders in Nederland waren de PCB gehalten lager met waarden beneden de 10 ppm.

Uitgaande van de gehalten op vetbasis kan men de gehalten op produktbasis berekenen. Zo zal aal die op vetbasis een PCB gehalte van 30 ppm heeft bij een normaal vetgehalte tussen 15 en 20 % op produktbasis ongeveer 5 ppm PCB's bevatten.

In de Biesbosch, het Hollands Diep, het Haringvliet en het Ketelmeer lagen de voor normering zo belangrijke gehalten op produktbasis ruimschoots boven de 5 ppm (tabel III). Indien de voorgestelde norm van 5 ppm PCB's officiëel wordt, zal aal uit deze gebieden dan ook zeker worden afgekeurd. Wordt in plaats van 5 een norm van 2 ppm ingesteld dan komen er bovendien problemen voor aal uit het IJsselmeer, terwijl bij een grenswaarde van 1 ppm zeer vele gebieden ongeschikt zullen worden voor het verschaffen van consumptie-aal.

Voor schieraal, die in het algemeen een hoger vetgehalte (ca 30 %) heeft mag men ook een hoger PCB gehalte verwachten dan voor rode aal, zodat voor deze vis de problemen zo mogelijk nog ernstiger zullen zijn.

Nederland is niet het enige land met het probleem van de te hoge PCB concentraties in aal. Ook Canada, waar een norm van 2 ppm voor alle vissoorten geldt heeft problemen met de aalvisserij in het Ontariomeer (gemiddeld ca 17 ppm PCB op produktbasis) en in de St. Lawrence rivier (ca 8 ppm) (9). De Canadezen verwachten geen snelle verbetering van de situatie en zien als enige oplossing het sluiten van bepaalde gebieden voor de aalvisserij.

Om in Nederland een beleid mogelijk te maken gericht op het terugdringen van de PCB vervuiling is het allereerst van belang na te gaan waar de PCB vervuiling vandaan komt. Daarom is er een programma vastgesteld voor een onderzoek van aal uit de grote rivieren, Rijn, Waal, en Maas. Voorts is het bijzonder waardevol om te onderzoeken of PCB's in aal in redelijke mate zijn te verwijderen en zo ja, hoe lang het zal duren voor het PCB gehalte van sterk vervuilde aal, die in een PCB arm milieu gebracht wordt, tot een aanvaardbaar niveau is teruggebracht.

#### Hexachloorbenzeen.

Een pesticide dat op bepaalde plaatsen in Nederland in zeer opmerkelijke concentraties voorkwam was hexachloorbenzeen. De hoogste concentraties werden in het Ketelmeer en het Hollands Diep gevonden (figuur 2).

In het Haringvliet was de concentratie de helft lager en in de Biesbosch bedroeg ze slechts één derde van het in het Hollands Diep gevonden gehalte. Elders in Nederland werden concentraties gemeten, die maximaal nog maar  $1/30$  van de Ketelmeer concentratie waren. Een ander opmerkelijk verschijnsel waren de fluctuaties in de HCB concentraties in Ketelmeer aal. In 1971 werd 9 - 12 ppm HCB gemeten en in 1972 1 - 6 ppm (8). Aal van maart 1977 bevatte 36,5 ppm HCB en in die van juni zat weer evenveel HCB als in 1971 (ca 10 ppm). De duidelijk plaatsafhankelijke concentratie en de zo extreme verschillen in gehalten doen vermoeden dat het zowel in het Hollands Diep als in het Ketelmeer een uit de omgeving afkomstige vervuiling betreft naar alle waarschijnlijkheid van industriële aard (10). Het onderzoek in de Rijn, Waal, Maas en IJssel zal ook hierover extra informatie kunnen verschaffen.

Op produktbasis bedroeg de HCB concentratie in aal uit het Ketelmeer 2,5 ppm en in aal uit het Hollands Diep 1,9 ppm. Door het Ministerie van Volksgezondheid en Milieuhygiëne wordt voor HCB een ontwerp norm van 0,3 ppm produkt voor vis/schaal en schelpdieren genoemd. Aal uit het Ketelmeer, de Biesbosch, het Hollands Diep en het Haringvliet bevat meer dan 0,3 ppm. Dus niet alleen het PCB gehalte, maar ook het HCB gehalte dient hier als zorgwekkend aangemerkt te worden. Doordat de HCB gehalten elders in Nederland zo veel lager zijn spitst het probleem zich in bovengenoemde gebieden toe.

#### Overige pesticiden.

Van de overige pesticiden werden in de Biesbosch, het Hollands Diep en het Haringvliet (op vetbasis) de hoogste concentraties gevonden (figuur 3, tabel IV). De concentraties waren daar over het algemeen 2 x zo hoog als in de randmeren en de Grevelingen. Een uitzondering vormen  $\alpha$ -HCH, dat in het Ketelmeer in de hoogste concentratie werd aangetroffen en dieldrin dat in de Biesbosch, het Hollands Diep, het Haringvliet en de Grevelingen in vijfmaal zo grote concentratie voorkwam als in het Ketelmeer. Bij dieldrin lijkt de vervuiling in de eerstgenoemde gebieden trouwens niet zo zeer van de grote rivieren afkomstig te zijn, maar meer vanuit het gebied zelf. In deze omgeving werd reeds eerder door Koeman een lozing vanuit een bestrijdingsmiddelen fabriek beschreven (11).

De gehalten op produktbasis (tabel V) geven voor deze pesticiden geen problemen, zij het dat voor dieldrin een zekere voorzichtigheid geboden is. De gevonden waarden in de Biesbosch, het Hollands Diep, het Haringvliet en de Grevelingen zijn vrijwel gelijk aan de ontwerpnorm van 0,1 ppm dieldrin (produktbasis).

Tot slot dient nog te worden opgemerkt, dat in de chromatogrammen van de aalmonsters uit het Hollands Diep, het Haringvliet, de Biesbosch en het Ketelmeer nog vele pieken zaten van ons onbekende verbindingen. Bij het onderzoek is selectief gekeken naar een beperkte groep van bekende verbindingen. Wel is bij een andere analyse de aanwezigheid van Kepone, een op Mirex gelijkend bestrijdingsmiddel vastgesteld (12). Deze organochloorverbinding werd ook door Ernst e.a. in IJsselmeerpaling aangetroffen (13). Een nader onderzoek naar de verspreiding van deze stof is in voorbereiding.

#### Samenvatting.

In mei en juni 1977 werd op 10 verschillende plaatsen in Nederlandse binnenwateren rode aal bemonsterd. De PCB en pesticiden gehalten, die op de diverse plaatsen gemeten werden tonen duidelijk aan dat het Rijnwater de gehalten belangrijk beïnvloedt. De hoogste concentraties werden gevonden in wateren, die onder directe invloed van het Rijnwater staan, het Haringvliet, het Hollands Diep, de Biesbosch en het Ketelmeer.

Van de PCB's werden hier op vetbasis respectievelijk 78,8, 83,3, 84,3 en 31,9 ppm aangetroffen. Op produktbasis lagen de PCB gehalten in bovengenoemde gebieden ver boven de ontwerpnorm van 5 ppm (produktbasis). Ook de HCB gehalten in dezelfde gebieden lagen op produktbasis boven de ontwerpnorm van 0,3 ppm HCB (produktbasis). De HCB gehalten waren in het Ketelmeer en het Hollands Diep zo extreem veel hoger dan elders in Nederland dat aan een uit de omgeving afkomstige vervuiling wordt gedacht.

Literatuur.

- ( 1 ). LAC document nr. 77.48 d.d. 29 maart 1977.
- ( 2 ). Federation Proceedings 34(8), 1675-9 (1975).  
Response of the nonhuman primate to polychlorinated biphenyl exposure.  
J.R. Allen.
- ( 3 ). Federal Register 42(22), 6531 - 6555 (Febr. 1977).  
Part VI. Polychlorinated Biphenyls (PCB's)  
Environmental Protection Agency.
- ( 4 ). EPA-560/6-75-004, "National Conference on Polychlorinated Biphenyls (November 19-21, 1975, Chicago, Illinois)"  
Conference Proceedings, 1976 pp. 443-450.  
PCB's in food: a look at Federal Government Responsibilities.  
J. Highland.
- ( 5 ). ICES paper C.M. 1977/N : 2.  
Organochlorine residues in a harbour porpoise (*Phocoena phocoena*) found dead in the Dutch Wadden Sea in 1971.  
M. Kerkhoff, J. de Boer.
- ( 6 ). Nature 221(5186), 1126-28 (1969).  
Chlorinated Biphenyls in Fish, Mussels and Birds from the River Rhine and the Netherlands Coastal Area.  
J.H. Koeman, M.C. ten Noever de Brauw, R.H. de Vos.
- ( 7 ). Bull. Env. Cont. Tox (1978) in press.  
Trends in PCB contamination in Dutch Coastal and Inland Fisheryproducts: 1972-1976.  
P. Hagel, L.G.M.Th. Tuinstra.
- ( 8 ). RIV Rapport nr. 153/75 Tox-RoB.  
Organochloor verbindingen en polychloor bifenylen in Nederlandse paling monsters.  
C. Verschraagen, P.A. Greve.



- (9). EPA-560/6-75-004, "National Conference on Polychlorinated Biphenyls (November 19-21, 1975, Chicago, Illinois)", Conference Proceedings, 1976 pp. 155-160  
Levels of PCB's in Canadian commercial fish species.  
J.M. Graham.
- (10). Visserij 29(4) 207-211 (1976).  
Hexachloorbenzeen, een industriële vervuiling in de Westerschelde.  
M. Kerkhoff, J. de Boer.
- (11). Dissertatie april 1971.  
Het voorkomen en de toxicologische betekenis van enkele chloorkoolwaterstoffen aan de Nederlandse kust in de periode van 1965 tot 1970.  
J.H. Koeman.
- (12). Science 193(4248) 94-6 (1976).  
Kepone Chronology.  
R.J. Jaeger.
- (13). Rapport Keuringsdienst van Waren voor het gebied Utrecht.  
IR 48/02/77/R14 september 1977.  
Het voorkomen van chloordecone (kepone) en andere organochloor verbindingen in palingen.  
G.F. Ernst, A. Meijs, E.M. Mattern.

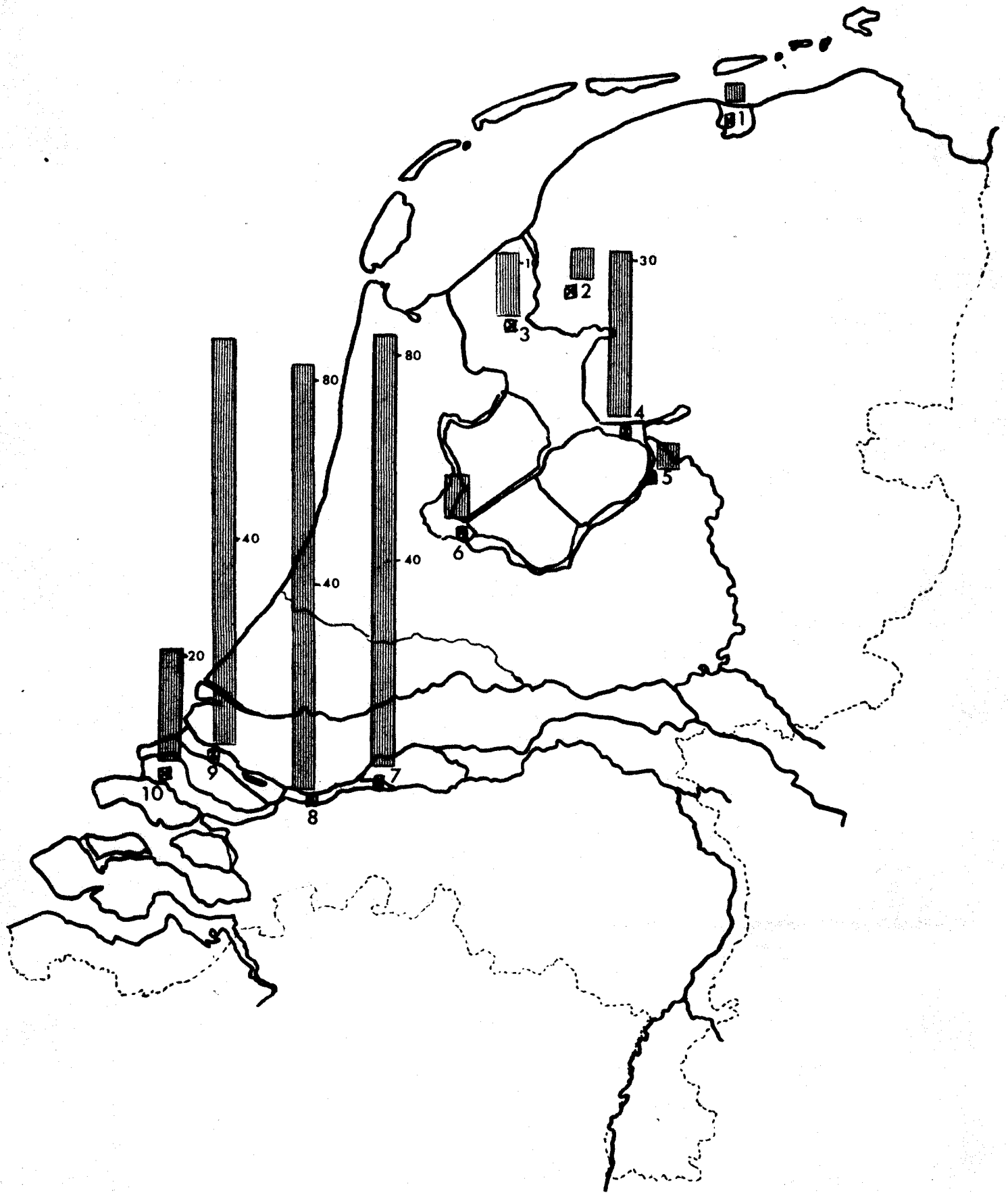


Fig.1 PCB gehalten in aal, op vetbasis uitgedrukt in mg/kg (ppm), mei-juni 1977.

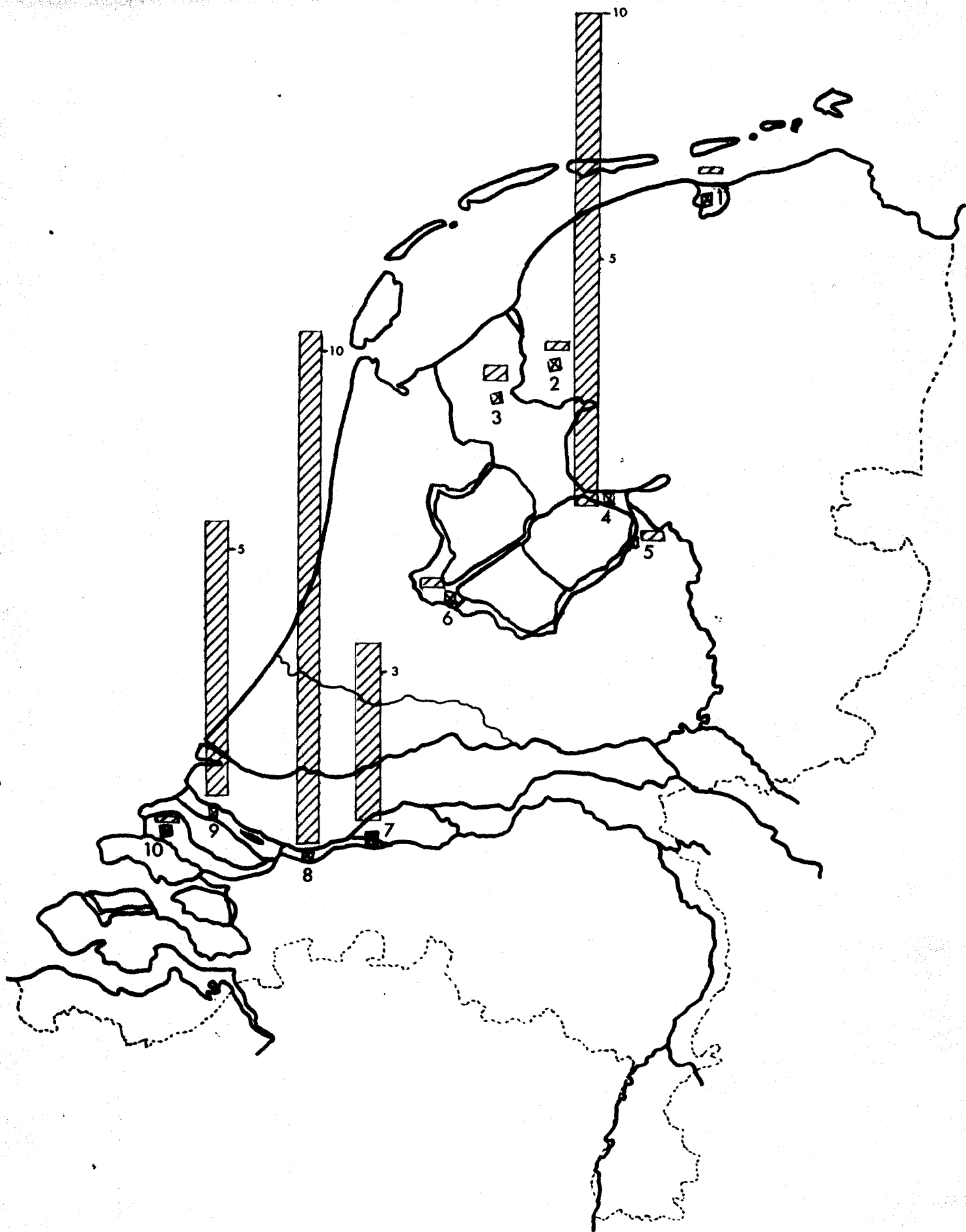


Fig.2 HCB gehalten in aal, op vetbasis uitgedrukt in mg/kg (ppm), mei-juni 1977.

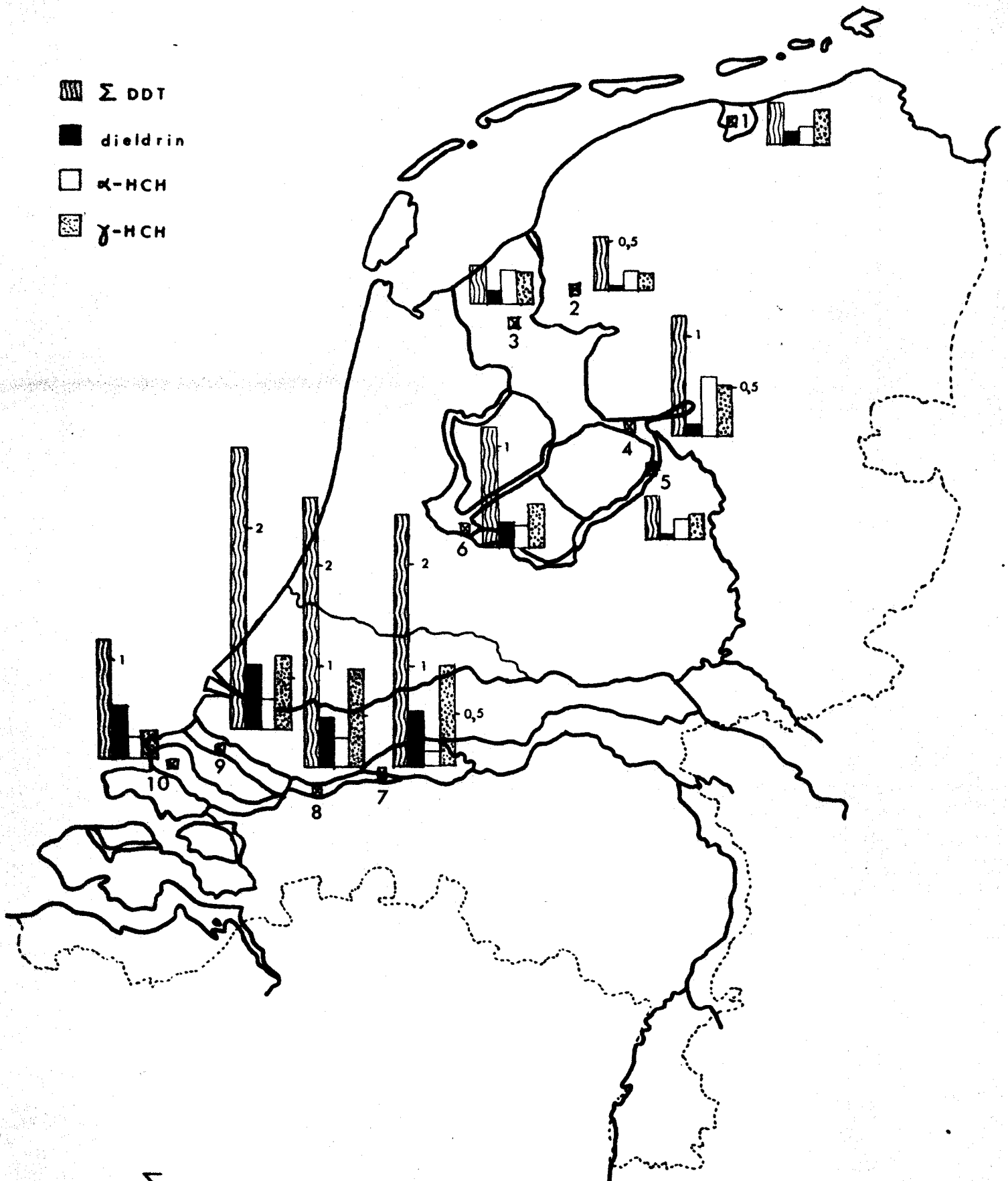


Fig.3  $\Sigma$  DDT, dieldrin,  $\alpha$ -HCH en  $\gamma$ -HCH gehalten in aal, op vetbasis uitgedrukt in mg/kg (ppm), mei-juni 1977.

TABEL I - De monsterplaatsen en de data van de monsternamen van  
rode aal uit Nederlandse binnenwateren, mei en juni 1977.

	<u>Plaats:</u>	<u>Datum:</u>
1.	Lauwersmeer	31- 5-1977
2.	Fluessen	26- 5-1977
3.	IJsselmeer (Staveren)	13- 6-1977
4.	Ketelmeer	26- 5-1977
5.	Drontermeer	26- 5-1977
6.	IJmeer	1- 7-1977
7.	Biesbosch	16- 6-1977
8.	Hollands Diep	16- 5-1977
9.	Haringvliet	16- 5-1977
10.	Grevelingen	16- 5-1977



TABEL III PCB gehalten in rode aal uit Nederlandse binnenwateren,  
mei en juni 1977.

Monsterplaats	vetgehalte (%)	gehalte vetbasis (ppm)	gehalte produktbasis (ppm)
1. Lauwersmeer	19,8	3,0	0,59
2. Fluessen (Friesland)	10,9	5,0	0,55
3. IJsselmeer (Staveren)	27,9	12,3	3,4
4. Ketelmeer	25,0	31,9	8,0
5. Drontermeer	23,9	3,9	0,93
6. IJmeer	26,2	7,5	2,0
7. Biesbosch	20,7	84,3	17,5
8. Hollands Diep	18,0	83,3	15,0
9. Haringvliet	15,5	78,8	12,2
10. Grevelingen	7,5	21,9	1,6

TABEL IV - Pesticiden gehalten in rode aal uit Nederlandse binnenwateren, mei en juni 1977.  
Op vetbasis uitgedrukt in mg/kg (ppm).

Monster:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Vetgehalte (%)	19,8	10,9	27,9	25,0	23,9	26,2	20,7	18,0	15,5	7,5
HCB	0,11	0,15	0,30	10,0	0,22	0,23	3,6	10,4	5,6	0,10
α-HCH	0,17	0,19	0,32	0,61	0,18	0,23	0,16	0,28	0,31	0,24
β-HCH	0,04	-	0,13	0,26	-	0,14	0,03	0,15	0,13	-
γ-HCH	0,35	0,17	0,31	0,51	0,26	0,42	1,0	0,98	0,72	0,31
heptachloorepoxide	0,03	-	0,03	0,14	0,03	0,04	0,07	0,14	0,13	0,12
dieldrin	0,12	0,05	0,11	0,10	0,04	0,24	0,54	0,51	0,66	0,53
endrin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
p,p'-DDE	0,13	0,21	0,15	0,46	0,22	0,40	1,1	1,4	1,3	0,36
p,p'-DDD	0,17	0,21	0,18	0,51	0,15	0,65	1,4	1,3	1,5	0,87
p,p'-DDT	0,09	0,12	0,04	0,24	0,04	0,13	-	-	-	-
Σ p,p'-DDT	0,39	0,54	0,37	1,2	0,41	1,2	2,5	2,7	2,8	1,2



TABEL V - Pesticiden gehalten in rode aal uit Nederlandse binnenwateren, mei en juni 1977.  
Op produktbasis, uitgedrukt in mg/kg (ppm).

Monster:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Vetgehalte (%)	19,8	10,9	27,9	25,0	23,9	26,2	20,7	18,0	15,5	7,5
HCB	0,022	0,016	0,083	2,5	0,053	0,060	0,75	1,9	0,87	0,008
α-HCH	0,033	0,020	0,089	0,15	0,043	0,060	0,033	0,050	0,048	0,018
β-HCH	0,008	-	0,014	0,065	-	0,037	0,006	0,027	0,020	-
γ-HCH	0,069	0,018	0,086	0,13	0,062	0,11	0,21	0,18	0,11	0,023
heptachloorepoxide	0,006	-	0,008	0,035	0,007	0,010	0,014	0,025	0,020	0,009
dieldrin	0,024	0,005	0,031	0,025	0,010	0,063	0,11	0,092	0,10	0,040
endrin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
p,p'-DDE	0,026	0,022	0,042	0,12	0,053	0,11	0,23	0,25	0,20	0,027
p,p'-DDD	0,033	0,022	0,050	0,13	0,036	0,17	0,29	0,23	0,23	0,065
p,p'-DDT	0,018	0,013	0,011	0,060	0,010	0,034	-	-	-	-
Σp,p'-DDT	0,077	0,059	0,10	0,30	0,10	0,31	0,52	0,49	0,43	0,090