

CA 81-03

Totaal kwikbepaling (RIVO methode) en
een kwikonderzoek in rode aal uit
Nederlandse oppervlaktewateren.

H. Pieters, N. Wassenaar en J. Geerdes.

CA 81-03

RIJKSINSTITUUT VOOR VISSERIJONDERZOEK

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

Afdeling: CHEMISCH ONDERZOEK

Rapport: CA 81-03

Totaal kwikbepaling (RIVO methode) en
een kwikonderzoek in rode aal uit
Nederlandse oppervlaktewateren.

Auteur: H. Pieters, N. Wassenaar en J. Geerdes.

Project: 2-7120

Projectleider: H. Pieters

Datum van verschijnen: juni 1981

Inhoud:

- I. Samenvatting
- II. Inleiding
- III. Bepaling van kwik in vis
- IV. Kwikonderzoek in rode aal
- V. Referenties
- VI. Tabellen en figuren

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

229 3189

INHOUD

- I. SAMENVATTING
- II. INLEIDING
- III. BEPALING VAN KWIK IN VIS
 - III.1. PRINCIPE
 - III.2. ONTWIKKELING VAN DE METHODE
 - III.2.1. SCHEMA VAN DE METHODIEK
 - III.2.2. DESTRUCTIE VAN HET VISMONSTER
 - III.2.3. KEUZE VAN HET DRAGERGAS
 - III.2.4. VORM VAN DE ABSORPTIEPIEK
 - III.3. WERKWIZE
 - III.4. NAUWKEURIGHEID
 - III.5. ICES RONDZENDMONSTER
- IV. KWIKGEHALTES IN RODE AAL
 - IV.1. MONSTERNAME
 - IV.2. RESULTATEN EN DISCUSSIE
- V. REFERENTIES
- VI. TABELLEN EN FIGUREN

I. SAMENVATTING

In de inleiding zijn de veranderingen in de milieu-verontreiniging met kwikverbindingen in Nederland, opgetreden in de afgelopen tien jaar, geschetst. De totale kwikbelasting van het milieu is in deze periode tot een derde gereduceerd. De vraag rijst dan in hoeverre deze afname heeft doorgewerkt in de gehalten aan kwik in vis afkomstig uit de Nederlandse oppervlaktewateren. Ter beantwoording van deze vraag is een onderzoek uitgevoerd over de periode 1977 - 1980 naar de totaal kwikgehalten in rode aal.

De bepaling van kwik werd uitgevoerd met behulp van een vlamloze atoomabsorptie methodiek, waarvoor een aantal modificaties is aangebracht aan in de literatuur beschreven methodes. Een volledige beschrijving van de methode, welke berust op de concentrering van kwikatomen op een goudfolie door amalgaamvorming, gevolgd door elektrothermische vrijmaking en transport naar de meetcel voor de absorptiebepaling bij 253,7 nm, is gegeven. De invloed van enige belangrijke bepalingssomstandigheden is bediscussieerd.

Mede met behulp van literatuurgegevens is een dalende trend van het kwikgehalte in rode aal uit het IJsselmeer in de laatste 10 jaar aangegeven kunnen worden (figuur 5).

De kwikgehalten bleken nergens boven de 0,5 mg/kg uit te komen. De hoogste gehalten werden gevonden in de grote rivieren en het Haringvliet.

II. INLEIDING

Nadat in de vijftiger en begin zestiger jaren enkele massale kwikvergiftigingen zich hadden voorgedaan in Japan (Minamata baai, Niigata) nam de belangstelling voor milieuverontreiniging met kwik en kwikverbindingen en in 't bijzonder het voorkomen van methyلكwik (de voor de mens meest toxische verbinding) in vis- en visserijprodukten zeer snel toe (1,2).

Alhoewel gehalten in vis afkomstig uit de Minamata baai (tot 50 mg/kg in visvlees) nooit zijn overtroffen, werden in veel andere landen in de periode vóór 1972 sterk verhoogde waarden gemeten.

Voorbeelden hiervan zijn Zweden, waar 3,1 mg/kg in schol werd gevonden en Engeland waar in vis uit de verontreinigde kustzones tot 2,5 mg/kg werd gemeten, in vergelijking met gehalten van 0,1- 0,2 mg/kg in vis uit niet verontreinigde gebieden (3,4). Ook in de V.S. en Canada werden in zoetwatervis hoge kwikgehalten gemeten, oplopend tot 5 à 10 mg/kg in bepaalde zeer sterk verontreinigde meren (ref. 4). In Nederland werden omstreeks 1969 gehalten van methyلكwik in zoetwatervis gemeten, variërende van 0,05 tot 1,8 mg/kg met een gemiddelde van $0,68 \pm 0,41$ mg/kg (5). Een andere auteur geeft waarden voor snoekbaars uit het IJsselmeer van 0,64 tot 1,76 mg/kg en voor aal van 0,30 tot 0,62 mg/kg over de periode 1973 - 1976 (6).

Deze voorbeelden van kwikverontreiniging in vis illustreren duidelijk het voorkomen van gehalten boven de in verscheidene landen gestelde norm van 1 mg/kg. De interesse voor de kwikproblematiek bereikte in de begin jaren zeventig haar hoogtepunt en zorgde, naast het aandragen van veel cijfermateriaal, voor de aanzet van onderzoek ter vermindering van kwiklozingen enerzijds (7,8) en kennisvermeerdering omtrent het milieu gedrag en de toxicologie van kwik anderzijds (9, 10, 11, 12).

Als meest direkte gevolg hiervan werden kwik- en kwikverbindingen op de "zwarte lijst" van het Verdrag van Oslo, 1972, geplaatst, inhoudende een totaal lozingsverbod in zee (13).

Verbeterde produktiemethoden en verdergaande zuivering van afvalwater hebben de lozing van kwik door traditionele kwikverbruikende industriën, zoals de chlooralkalie- en de verfindustrie, evenals de verontreiniging van het milieu met kwik door andere bedrijfstakken drastisch beperkt.

Een schatting van de totale kwikbelasting van het Nederlandse milieu kwam in 1970 op 220 ton (14), waarbij ongeveer de helft voor rekening kwam van het

kwiktransport door de Rijn. Reeds genoemde saneringsmaatregelen in Nederland en ook elders (o.a. Ruhrgebied in Duitsland) hebben tot gevolg gehad dat de kwikbelasting van het milieu in 1974 op ongeveer 110 ton werd berekend, inclusief de aanvoer door de grensoverschrijdende rivieren (15).

Voor 1977 is een geschatte lozing op het oppervlaktewater in Nederland bekend van circa 26 ton kwik (16).

Een aantal belangrijke bronnen zijn hier echter buiten beschouwing gebleven. Welk gedeelte van de totale hoeveelheid kwik, die in het milieu vrijkomt bij verbranding van aardgas, aardolie en steenkool, uiteindelijk in het oppervlakte water terecht komt is moeilijk in te schatten. Toch kan deze diffuse kwikbron zeker niet worden verwaarloosd, omdat een groot gedeelte van het kwik uit fossiele brandstoffen in het Nederlandse milieu terecht zal komen. In 1974 zou een totale hoeveelheid van 22 ton zijn vrijgekomen. In de periode 1974 - 1977 is het verbruik van fossiele brandstof niet spectaculair gestegen (bron CBS), zodat voor 1977 een waarde tussen 20 en 25 ton kwik als reëel beschouwd kan worden.

Een andere bron is het verbruik van kwik in de elektrische apparaten en instrumenten fabricage, hetgeen in 1970 reeds op 16 ton werd gesteld (17). Teunissen (15) geeft voor 1974 een schatting tussen de 15 en 20 ton. Een kwikverbruik in deze bedrijfstak van 20 ton in 1977 zal zelfs te laag geschat kunnen zijn als bedacht wordt dat het verbruik van TL-buizen en kwikbatterijen een snelle vlucht heeft genomen in het afgelopen decennium. Het totale kwikverbruik in Nederland voor 1977, waarvan een groot gedeelte uiteindelijk in het milieu terecht zal komen, wordt dus geschat op ongeveer 70 ton kwik, inclusief de invoer via de grote rivieren.

Deze sterke vermindering van de milieubelasting met kwik heeft ook directe invloed gehad op de kwikgehalten in oppervlaktewater en rivierslib.

Bedroeg het jaargemiddelde kwikgehalte in de Rijn in 1972 nog 2,4 mg/m³, in 1977 was dit reeds teruggelopen tot 0,3 mg/m³ (17). Voor de periode 79/80 is het jaargemiddelde totaal-kwikgehalte in de Rijn en Rijntakken verder gedaald tot 0,2 + 0,04 mg/m³ (18).

Over de periode '72 - '75 liep het kwikgehalte in rivierslib (Rijn) terug van 22,7 mg/kg tot 10,1 mg/kg (berekend op basis van 50 % van de slibdeeltjes < 16 µ). Het ligt voor de hand te verwachten dat parallel aan de verlaging van het kwikgehalte in water en slib ook de gehalten in vis en dan voornamelijk zoetwatervis in de Nederlandse oppervlaktewateren een dalende trend te zien zullen geven.

In de afgelopen onderzoekperiode is op het RIVO een gewijzigde analyse-methode voor totaal-kwik in vis ontwikkeld. Door toepassing van deze methode werd inzicht verkregen omtrent het verloop en de verspreiding van de kwikgehalten in rode aal over de periode 1977 - 1980.

III. BEPALING VAN KWIK IN VIS: RIVO METHODE

III.1. PRINCIPE

Aan de op het RIVO in gebruik zijnde bepalingsmethode ligt ten grondslag de kwikbepaling m.b.v. vlamloze atoomabsorptie volgens Hatch en Ott (1968) (19). Bij deze methode worden kwikatomen na reductie van de ionvorm uit de monsteroplossing verdreven door middel van een dragergas en door de meetopstelling en de meetcel van de kwikanalysator gecirculeerd, waarbij een resulterend steady state niveau in de gasfase (absorptiemeting bij 253,7 nm) als maat dient voor de concentratie in het monster.

In de literatuur is een groot aantal modificaties van deze methode beschreven (20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27).

Bij één van de meest toegepaste methoden wordt de kwikwolk na reductie direct door de meetcel geleid en afgevoerd. Het hoogst gemeten kwikgehalte in het dragergas is een maat voor de concentratie in het monster.

Een nadeel van deze methode is dat slechts een gedeelte van het in het monster aanwezige kwik voor de meting wordt benut, daar de verdrijving van kwikatomen uit de oplossing niet momentaan verloopt.

In een andere methode is een concentreringsstap ingelast d.m.v. een amalgameringsreactie op een edel metaal (koper, zink, goud), gevolgd door verhitting (tot ca. 450°C), waarna een meer compacte kwikwolk door de meetcel geleid wordt. Deze laatste methode verdient de voorkeur door de hogere gevoeligheid en de grotere nauwkeurigheid en wordt op het RIVO als zodanig toegepast.

Ontsluiting van het vismonster t.b.v. de kwikbepaling geschiedt door destructie met salpeterzuur in een z.g.n. "digestion bomb" onder hoge druk bij verhoogde temperatuur, waarbij de organische kwikverbindingen worden afgebroken en overgaan in de ionvorm.

III.2. ONTWIKKELING VAN DE METHODE

III.2.1. SCHEMA VAN DE METHODIEK

Een schematische weergave van de opstelling is gegeven in figuur 1. De apparatuur bestaat uit een kwikmeter HGM 2300 (IRDAB, Zweden) met meet- en referentiecél en hieraan gekoppeld een opstelling voor de monsterbehandeling. Via de 4-wegkraan is het reaktievat aan te sluiten op het goudfilter (stand a) t.b.v. de kwikconcentrering. Na draaien van de kraan (b) wordt het dragergas rechtstreeks over het goudfilter geleid en na verhitting hiervan wordt de kwikdamp naar de meetcel getransporteerd en het absorptie verloop wordt bij 253,7 nm m.b.v. een recorder weergegeven. In de kwikmeter zelf zorgt een tweede 4-wegkraan voor de mogelijkheid de referentiecél in serie met de meetcel te schakelen om voor achtergrond-absorptie te kunnen corrigeren. Een goudfilter voor de referentiecél geschakeld (niet getekend) absorbeert eerst de kwikatomen.

Met behulp van een koolfilter, geactiveerd met J^- ionen kan het uitstromende gas van kwik gereinigd worden.

Een ijssval vlak na het reaktievat zorgt voor een lage en constante vochtigheid in het systeem, noodzakelijk voor een rechte basislijn. Het gebruik van silicagel voor dit doel moet afgeraden worden door het mogelijk absorberen van Hg atomen.

III.2.2. DESTRUCTIE VAN HET VISMONSTER

De destructie wordt uitgevoerd in "Uni Seal" destructie vaatjes bestaande uit een teflon beker en deksel, waaromheen een roestvrij stalen mantel met schroefdeksel. Er wordt een enkelvoudig destructiezuur (geconcentreerd HNO_3) gebruikt (23). Het vismonster wordt gehomogeniseerd m.b.v. een Omnimixer. Afhankelijk van het vetpercentage van de vis wordt 0,4 tot 1 gram homogenaat in behandeling genomen, en wel minder homogenaat bij een hoger vetpercentage, omdat bij de vetdestructie drukverhogende verbindingen gevormd worden.

Uni Seal Decomposition Vessels Ltd. beveelt een destructieduur aan van 30 à 60 min bij een temperatuur van 150°C . Een destructieduur van 1 uur bleek evenwel te kort te zijn en een troebele oplossing met nog niet omgezette organische verbindingen resulteerde. Na verlenging van de destructieduur tot 2 uur werd van elk soort vismonster een heldere oplossing verkregen. Volgens Pearce (1976) treden bij 140°C vormveranderingen op van het teflon reaktievatje met lekkage tot gevolg.

Door ons is echter nooit een opbrengstvermindering door lekkage waargenomen. De oven dient voorverwarmd te worden, daar tijdens inregeling van de ingestelde temperatuur tijdelijk hogere temperaturen (tot 160°C) op kunnen treden die een ongewenste drukverhoging veroorzaken.

Na de destructie bevinden zich veel nitreuse dampen in de oplossing (groen gekleurd). Het is noodzakelijk deze stikstofdioxiden volledig te verwijderen, daar anders storingen tijdens de absorptiemeting kunnen plaatsvinden. Uitblazen m.b.v. N_2 -gas bleek een zeer goed alternatief te zijn voor het toevoegen van ferri ammonium sulfaat zoals door sommige onderzoekers is voorgesteld. Hierdoor wordt ook voorkomen dat door overmaat ferri ammonium sulfaat tinchloride zou worden weggevangen tijdens de reductie van de Hg ionen. Als reductiemiddel wordt een 10 %-ige $SnCl_2$ oplossing in 0,1 N HCl (suprapur) genomen zonder toevoegingen van NaCl of zwavelzuur. Door middel van een ultrasone behandeling wordt een heldere oplossing verkregen.

III.2.3. KEUZE VAN HET DRAGERGAS

Twee soorten dragergas zijn getest op toepasbaarheid. In eerste instantie werd waterstofgas gebruikt in verband met zijn reductieve eigenschappen. Het bleek echter, dat commercieel verkrijgbaar H_2 gas een hoog kwikgehalte bezat, nl circa 800 mg/m^3 . De vermoedelijke bron hiervan is het gebruik van kwikelektroden bij de water-elektrolyse. Stikstofgas daarentegen bevatte slechts 7 mg/m^3 . Voor zowel het verdrijven van de kwikatomen uit de monsteroplossing als voor het transport van de "kwikwolk" van het goudfilter naar de meetcel is N_2 gas dan ook goed bruikbaar. Het lage kwikgehalte van N_2 gas laat tevens het gebruik toe bij het verdrijven van de nitreuse dampen uit de gedestrueerde monsters en het kwikvrij maken van het reductiemiddel.

III.2.4. VORM VAN DE ABSORPTIEPIEK

Met behulp van het dragergas wordt de kwikwolk door de meetcel geleid. De absorptiepiek die op deze wijze verkregen wordt, is asymmetrisch van vorm, met kenmerken als een snelle stijging en staartvorming na het maximum. De vorm en de reproduceerbaarheid van de piek is afhankelijk van

1. de opbrengtjijd (amalgamvorming), de duur dus van het adsorptieproces op het goud,
2. de temperatuur tijdens adsorptie en desorptie,
3. de gassnelheid
4. de geometrie van de opstelling, zoals de diameter van amalgameringsbuis, flowcell en verbindingsslangen.

Van deze parameters zal de invloed op de bepaling in onze meetopstelling nader toegelicht worden:

1. de opbrengtjijd

Als amalgamvormer wordt goud gebruikt, wegens zijn momentane desorptie-eigenschappen bij verhitting. Het wordt toegepast als fijn draad, opgerold tot een kluwen in een kwartsbuis. Een opbrengtjijd van 10 minuten bij een gassnelheid van 600 ml/min bleek voldoende om reproduceerbare resultaten voor vismonsters te verkrijgen. Voor een standaardoplossing waren enkele minuten reeds optimaal. De tijd, nodig voor adsorptie van al het aanwezige kwik is afhankelijk van de snelheid, waarmee de Hg atomen uit de oplossing worden verdreven. De snelheid is een functie van de verdelingscoëfficiënt van het Hg^0 tussen de vloeistof- en de gasfase, hetgeen weer gerelateerd is aan de aard van het totaal aan opgeloste stoffen (26, 28). Stuart vestigde de aandacht hierop door te stellen dat een volledige destructie van het vismonster de vermindering van de uitdrijfsnelheid van Hg atomen, door óf binding aan organische moleculen óf vertraging van de reductie-reaktie, kan voorkomen.

2. de temperatuur

Een belangrijke faktor is de temperatuur van het goudfilter tijdens de amalgaamvorming. De efficiëntie van het Hg adsorptieproces neemt snel af bij iets verhoogde temperatuur, zodat een voldoende lange koelperiode (met perslucht) van het goudfilter tussen twee opeenvolgende bepalingen ingelast moest worden (ca. 5 minuten).

Verhitting van het goudfilter geschiedt met een verwarmingslint van 170 W per 1,5 meter bij een voltage van 220 V.

3. gassnelheid

De invloed van de gassnelheid voor H₂ op de piekhoogte van de absorptiepiek is weergegeven in figuur 2. Met toenemende gassnelheid bereikt de piekhoogte geleidelijk een plateau. Voor stikstof werd een gelijke curve verkregen en een snelheid van 600 ml/min is zowel voor het Hg adsorptieproces als voor de eigenlijke kwikmeting als optimale parameterwaarde aangehouden.

4. geometrie van de meetopstelling

Een kleine inwendige diameter van de kwartsbuis (goudfilter) bleek essentieel voor een snelle temperatuursverhoging. Een diameterverkleining van 10 mm naar 6 mm had een aanzienlijke vermindering van de staartvorming tot gevolg met gelijktijdige piekverhoging.

Verder zorgt het kleiner dode volume van de kwartsbuis en de verbindings-slangen voor een zo compact mogelijke kwikwolk in de meetcel, hetgeen de gevoeligheid van de bepaling verhoogt.

Een peervormig reaktievat heeft de voorkeur boven een rondbodem, daar een snellere en meer volledige uitdrijving van de Hg atomen naar de gasfase hierin plaatsvindt.

III.3. WERKWIJZE

Destructie

In een teflon bommetje ("Uni Seal decomposition vessel") wordt maximaal 1 gram vishomogenaat of 0,2 gram gevriesdroogd materiaal afgewogen (bij een vetgehalte \geq 20 % 0,4 gram homogenaat en bij een vetgehalte tussen 10 en 20 % 0,7 gram homogenaat; voor gevriesdroogd materiaal ook evenredig minder). Hieraan wordt 5 ml HNO₃ (suprapur, 65 %) toegevoegd, waarna het bommetje met speciaal gereedschap hermetisch wordt afgesloten. In een voorverwarmde oven wordt gedurende 2 uur bij 150° C gedestruëerd. Na afkoelen (in de oven) worden de bommetjes voorzichtig geopend en de aanwezige stikstofdioxiden m.b.v. een N₂-stroom uit het destruaat geblazen (+ 5 min). Het destruaat wordt vervolgens kwantitatief overgebracht in een maatkolf van 25 ml en aangevuld met bidest.

Kwikbepaling

Van de verdunde oplossing wordt 5 ml in het destructievat van de kwikbepalingsapparatuur gebracht en aangevuld tot 23 ml met bidest. Na toevoeging van 2 ml 10 %-ige SnCl₂ (in 0,1 N HCl, suprapur) wordt het destructiemengsel doorborreld met N₂ gas gedurende 10 minuten met een snelheid van 600 ml per minuut (stand a van de 4-wegkraan, figuur 1). Direkt hierna wordt de kraan op stand b gezet, het goudfilter verhit (Variac, 220 V) d.m.v. het verwarmingslint en de kwikdamp bij gelijkblijvende gassnelheid rechtstreeks naar de meetcel geleid.

De piekhoogte van de verkregen curves wordt als maat voor de kwikconcentratie in het monster genomen.

Opmerkingen

1. De ijsval diënt elke avond geleeqd en gedroogd te worden m.b.v. ethanol (geen aceton, dit stoort de kwikbepaling).
2. Zowel het destruaat als het destructiemengsel worden aangevuld met bidest. Het gebruik van 0,1 N HCl, zoals in de literatuur aangegeven, gaf een 2 à 3 voudige verhoging van de reagens blanco.

Standaard

Ter calibratie van de methode worden ijkoplossingen van HgCl_2 in 0,1 N HCl bereid. Een stockoplossing van 250 mg/l is enige maanden houdbaar. Verdunningen tot 250 nanogram/ml (1 x per maand) en 25 mg/ml (1 x per week) worden hieruit gemaakt en enige druppels KMnO_4 -oplossing (2 %) worden toegevoegd ter stabilisering van de oplossing (voorkomt Hg adsorptie aan de glaswand). Glaswerk wordt voor gebruik intensief gespoeld met een 1 %-ige HF oplossing.

IJKlijnen blijken tot 100 nanogram Hg (als hoeveelheid in destructievat gebracht) rechtlijning te verlopen (zie figuur 3). Voor monsters met een kwikgehalte van 0,1 mg/kg of hoger wordt de kwikmeter (HGM 2300) ingesteld op stand B (0-1000 $\mu\text{g Hg/m}^3$) en de recorder op een ingangs-gevoeligheid van 100 mV. Voor monsters met een vermoedelijk gehalte lager dan 0,1 mg/kg geldt een instelling op stand A (0-100 $\mu\text{g Hg/m}^3$) en een recordergevoeligheid van 200 mV.

III.4. NAUWKEURIGHEID

a. Detectiegrens.

De kleinste hoeveelheid kwik dat nog aantoonbaar bleek in het destructiemengsel bedroeg 1 nanogram. Omgerekend op produktbasis komt dit overeen met een nog te detecteren gehalte in verse vis van 0,005 mg/kg.

b. Reproduceerbaarheid.

Voor monsters met een gehalte groter dan 0,1 mg/kg blijkt de reproduceerbaarheid zeer gunstig te liggen. nl. een variatiecoëfficiënt van 3 %. Bij een lager gehalte is de standaardfout hoger.

c. Recovery.

Het percentage teruggevonden kwik als inwendige standaard toegevoegd aan een vismonster vóór destructie ligt tussen 85 en 95 % met een gemiddelde van 90 %.

III.5. ICES RONDZENDMONSTERS

In 1978 is een vijfde ICES intercalibratie-test gehouden voor zware metalen (5th ICES trace metal intercomparison exercise). Twee monsters vismeel, te weten ICES 85A en ICES 85B werden op een later tijdstip ook ter beschikking van het RIVO gesteld. De resultaten met de RIVO kwikbepaling verkregen, staan vermeld in de tabel.

Het gemiddelde kwikgehalte bedraagt in monster 85A 0.169 mg/kg Hg met een variatiecoëfficiënt van 3,5 en in monster 85B 0.031 mg/kg Hg met een variatiecoëfficiënt van 9.

Vergeleken met het totaal resultaat van de vijfde ICES intercalibratie verkrijgt deze uitkomst een plaats in de grootste groep van laboratoria, waar binnen geen significante verschillen in uitkomst werden gevonden (29).

Tabel: ICES rondzendmonster

n	ICES 85 A	ICES 85B
1	168	29
2	174	35
3	174	31
4	168	29
5	158	
6	173	
\bar{x}	0,169	0,031
s	0,006	0,0028
CV	3,5%	9%

IV. KWIKGEHALTES IN RODE AAL

IV.1. MONSTERNAME

Voor deze studie is hetzelfde monstermateriaal benut als voor het PCB onderzoek in aal (rapport CA 81-01). De aal is in vier opeenvolgende jaren ('77 t/m '80) gevangen op 25 verschillende plaatsen in het Nederlandse oppervlaktewater (tabel I).

Aantal en locatie van de jaarlijkse bemonsteringen varieerde sterk. Slechts van zeven van het totaal aantal monsterplaatsen is in drie of vier achtereenvolgende jaren het kwikgehalte in de aal onderzocht.

Vele monsters werden verzorgd door de Operationele Groep van de afdeling Sportvisserij en Beroepsbinnenvisserij van het Ministerie van Landbouw en Visserij. Een aantal monsters werd verkregen van beroepsvissers en van een sportvisser (m.p. 24).

Per vangplaats werd een mengmonster gemaakt door van iedere vis 10 g vlees te nemen en dit tesamen tot een homogenaat te verwerken. Alleen in 1980 werden per mengmonster 25 vissen gebruikt; dit geeft een beter representatief monster. Voor de overige jaren werden steeds 15 vissen per mengmonster genomen.

IV.2. RESULTATEN EN DISCUSSIE

Kwikgehalten in rode aal afkomstig uit 25 verschillende locaties in het Nederlandse oppervlaktewater, gemeten tussen 1977 en 1980 staan vermeld in tabel II en zijn als staafdiagram per locatie, verspreid over Nederland, weergegeven in figuur 4.

Het kwikgehalte in aal bedroeg over deze 4 jarige periode nergens meer dan 0,5 mg/kg (0,5 ppm) en blijft daarmee ver onder de in de Verenigde Staten geldende norm van 1 mg/kg.

De veel strengere norm voor totaal-kwik in Japan van 0,4 mg/kg wordt in 1980 nog slechts op één vangplaats, namelijk de Boven Merwede nabij Gorinchem, overschreden, terwijl dit in voorgaande jaren nog op meer plaatsen het geval is geweest.

Minimale gehalten van minder dan 0,1 ppm werden gemeten in aal, gevangen bij Spaarndam (0,08 mg/kg) en Akkersdijk (0,04 mg/kg) en in aal uit het Drontermeer (0,05 mg/kg), allen gebieden met weinig of geen kwikverontreiniging.

Kwikgehalten in aal afkomstig uit het IJsselmeer en het Lauwersmeer vertonen een duidelijke trend naar lagere waarden, terwijl in aal uit de grote rivieren (Rijn bij Lobith) en andere direkt hiermee in verbinding staande wateren deze dalende trend veel geringer is (Haringvliet) of geheel ontbreekt (Waal en Ketelmeer).

In de inleiding is reeds ter sprake gebracht dat de vermindering van de milieubelasting met kwikverbindingen de gehalten aan kwik in organismen kan doen dalen, hetgeen d.m.v. saneringsmaatregelen juist nagestreefd wordt. Voor aal uit het IJsselmeer zijn in figuur 5 de veranderingen in het kwikgehalte over de afgelopen tien jaar geschetst. Een aantal literatuurgegevens is hierin bijeengebracht naast cijfermateriaal van het eigen onderzoek. De eerder genoemde trend naar lagere kwikgehalten in rode aal is duidelijk af te lezen en een verband met het afgenomen kwikgehalte in het Rijnwater in dezelfde periode ligt voor de hand.

Een groot deel van het in de afgelopen decennia geloosde kwik is echter opgeslagen in het sediment, hetgeen geleid heeft tot zeer hoge gehalten hierin. Indien een gedeelte van dit opgeslagen kwik opnieuw beschikbaar kan komen (nalevering), zorgt dit voor een najlende doch continue kwikbelasting van het oppervlaktewater ter plaatse. Afhankelijk van de omstandigheden en de

processen in het sediment ter plekke kan dit mogelijk een verklaring geven voor de verschillen in kwikniveau in organismen van plaats tot plaats, variërend van een continue verhoogd niveau tot een sterk dalend niveau. Er is nagegaan of er een verband bestond tussen het gemiddelde gewicht van de vissen per mengmonster en het gemiddeld totaal-kwikgehalte. Daar echter tussen de genoemde parameters over 4 meetjaren geen enkele correlatie kon worden vastgesteld, zijn deze gegevens dan ook niet in dit rapport opgenomen.

V REFERENTIES

1. Ui, J, (1967). Proc. Third Intern. Conf. on advances in water pollution research, Vol. 3 p. 167. Water pollution Control Federation, Washington DC.
2. Gavis, J. and J.F. Ferguson, The cycling of mercury through the environment. Water Research 6 (1972) 989.
3. Holden, A.V., Mercury in fish and shellfish. A review. J. Food Technol. 8 (1973) 1 - 25.
4. Environmental mercury and man. A report of an Inter-departmental Working Group on heavy metals. Pollution Paper no. 10 (1976).
5. Roskam, R.Th., Kwik in vis uit de Nederlandse binnenwateren, TNO-nieuws, 26 (1971) 390.
6. de Ruig, W.G., Rapport, 2^e serie no. 164, getiteld: Het gehalte aan spoorelementen en aan Cs - 137 in Nederlandse visserijproducten 1971 - 1976. Rijkszuivelstation (1977), Leiden.
7. de Jong, G.J. and C.J.N. Rekers, The AKZO process for the removal of mercury from waste water. J. of Chromatography 102 (1974) 443.
8. Brown, J.R., et al, Mercury removal from water by Iron Sulfide minerals. An electron spectroscopy for chemical Analysis Study, Environm. Sci. and Techn. 13 (1979) 1142.
9. Skerfving, S., Mercury in Fish - Some Toxicological Considerations, Fd Cosmet. Toxicol. 10 (1972) 545.
10. Chang, L.W. et al, Modification of methylmercury neurotoxicity by Vitamin E. Environm. Research 17 (1978) 356.
11. Magos, L., Mercury: an environmental and dietary hazard. L. Human Nutrition 32 (1978) 179.
12. Lutten, J.B., et al, Mercury and Selenium in Marine- and freshwater fish. J. Food Sci. 45 (3) (1980) 416.
13. Conventie van Oslo; verdrag ter voorkoming van verontreiniging van de zee ten gevolge van het storten uit schepen en luchtvaartuigen; Oslo, 15 februari 1972.
14. Hagel, P. en J.W. Copius Peereboom, Hoe groot is de milieuverontreiniging met kwik in Nederland? Chemisch Weekblad, nr. 32, augustus 1971.
15. Teunissen, W.J. en anderen. Kwik, een balans voor Nederland over 1974. Instituut voor Milieuvraagstukken, 1976.
16. RIZA-rapport; De sanering van kwiklozingen in Nederland, 1978.
17. Copius Peereboom, J.W., Chemie, mens en milieu. van Gorcum, Assen, 1976.
18. RIZA-kwartaalverslagen, 1979 en 1980. Kwaliteitsonderzoek in de Rijkswateren.
19. Hatch, W.R. and W.L. Ott, Anal. Chem. 40 (1968) 2085.
20. Munns, R.K. and D.C. Holland, Determination of Mercury in Fish by Flameless Atomic Absorption: A collaborative study. J. of the AOAC 54(1) (1971) 202.
21. Uthe, J.F., et al. Determination of Trace Amounts of mercury in Fish Tissues: Results of a North American Check Sample study. J. of the AOAC 54(4) (1971) 866.

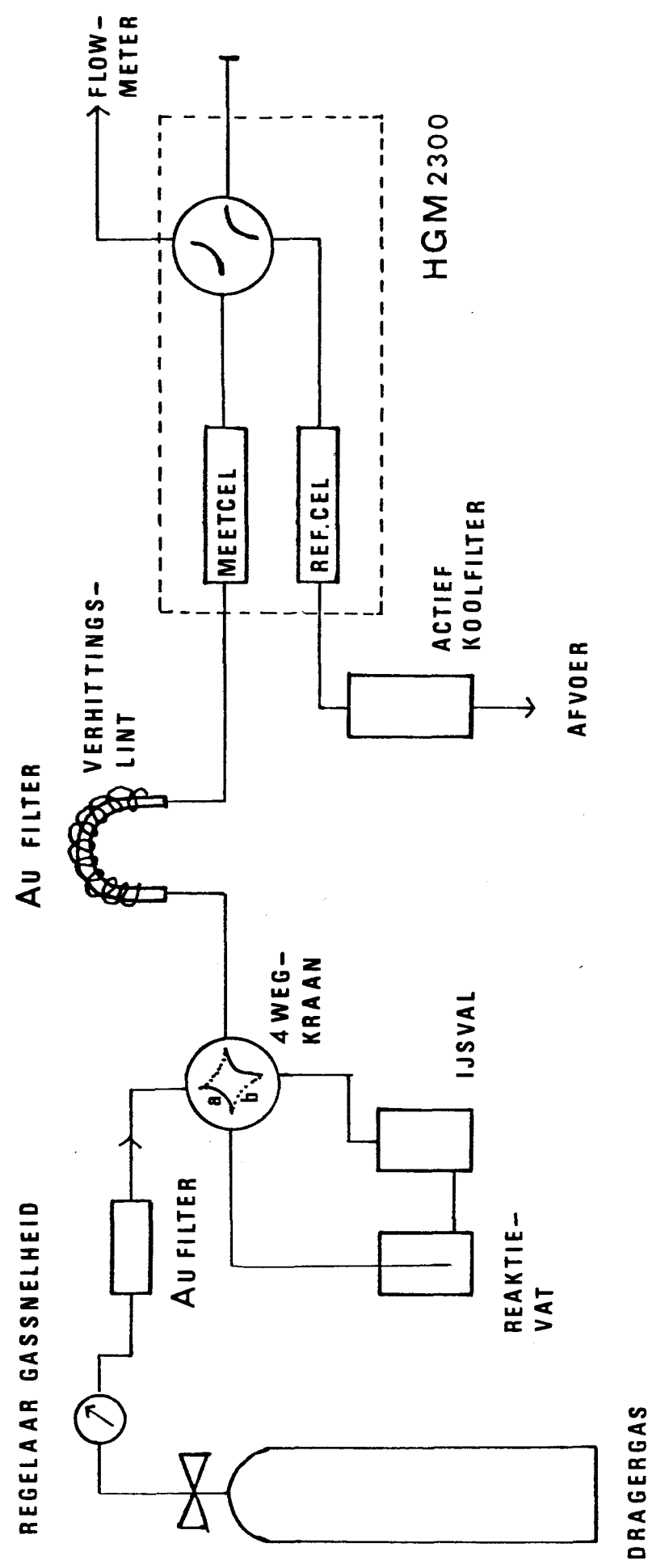
22. Holak, W. et al, Simple, rapid digestion Technique for the determination of mercury in fish by flameless atomic absorption. J. of the AOAC 55(4) (1972) 741.
23. Pearce, I.D., et al. Digestion of fish samples for mercury determination by flameless atomic absorption spectrophotometry. J. of the AOAC 59(3) (1976) 655.
24. Gardner, D. The determination of total mercury in coal and organic matter with minimal risk of external contamination. Analytica Chimica Acta 93 (1977) 291.
25. Davies, I.M., Determination of methylmercury in the muscle of marine fish by cold-vapour atomic absorption spectrometry. Analytica Chimica Acta 102 (1978) 189.
26. Kunert, I., et al. Determination of mercury by atomic absorption spectrometry with cold vapour and electrothermal techniques. Analytica Chimica Acta 106 (1979) 285.
27. Lawrence, K.E. et al. Cold-Vapor determination of mercury. Analytical Chemistry 52(8) (1980) 1392.
28. Stuart, D.C. Factors affecting peak shape in cold vapour atomic absorption spectrometry for mercury. Analytica Chimica Acta 106 (1979) 411.
29. Topping, G. A report on the fourth and fifth trace metal inter-comparison exercises for biological tissue. ICES Coöperative reseacrh-report, 1980.
30. Ishikawa, T. and Y. Ikegaki, Control of mercury pollution in Japan and the Minamata Bay cleanup. J. Water Poll. Contr. Fed. 52 (1980) 1013.

Tabel I: Monsterplaatsen en data van monstername van rode aal uit Nederlandse binnenwateren in 1977 - 1980.

<u>Plaats</u>	<u>1977</u>	<u>1978</u>	<u>1979</u>	<u>1980</u>
1. Lauwersmeer	31-5	24-4	21-5	2-6
2. IJsselmeer	13-6	24-4	21-5	28-5
3. Ketelmeer	26-5	24-4	29-5	19-6
4. Drontermeer	26-5			
5. IJmeer	1-7			
6. Biesbosch	16-6			
7. Hollands Diep	16-5	11-5	29-5	3-6
8. Haringvliet	16-5	10-5	29-5	3-6
9. Grevelingen	16-5	10-5	29-5	19-6
10. IJssel, Deventer-Olst		13-6	17-6	
11. Rijn, Lobith		21-6	17-6	30-5
12. Lek, Culemborg		15-6		
13. Waal, Tiel		14-6	17-6	
14. Maas-Waalkanaal, Heumen		12-6		
15. Maas, Eijsden		29-5	17-6	28-4
16. Noordzee, Goeree			4-6	
17. Waddenzee, Den Oever			10-6	
18. Noordzee, IJmuiden			20-6	
19. Maas, Heusden				3-6
20. Oude Maas, Barendrecht				29-5
21. Akkersdijk				19-5
22. Spaarndam				26-6
23. Lek, Krimpen a.d. Lek				4-6
24. Nieuwe Maas, Rotterdam				6-9
25. Boven Merwede, Gorinchem				29-5

FIG.1

METHODIEKSCHEMA



a HET VERDRIJVEN VAN DE KWIKATOMEN UIT DE MONSTEROPLOSSING.

b KWIKMETING NA THERMISCHE VERDRIJVING VANAF HET GOUDFILTER.

FIG.2 VARIATIE VAN DE PIEKHOOGTE MET
VERANDERING VAN DE FLOWSNELHEID:

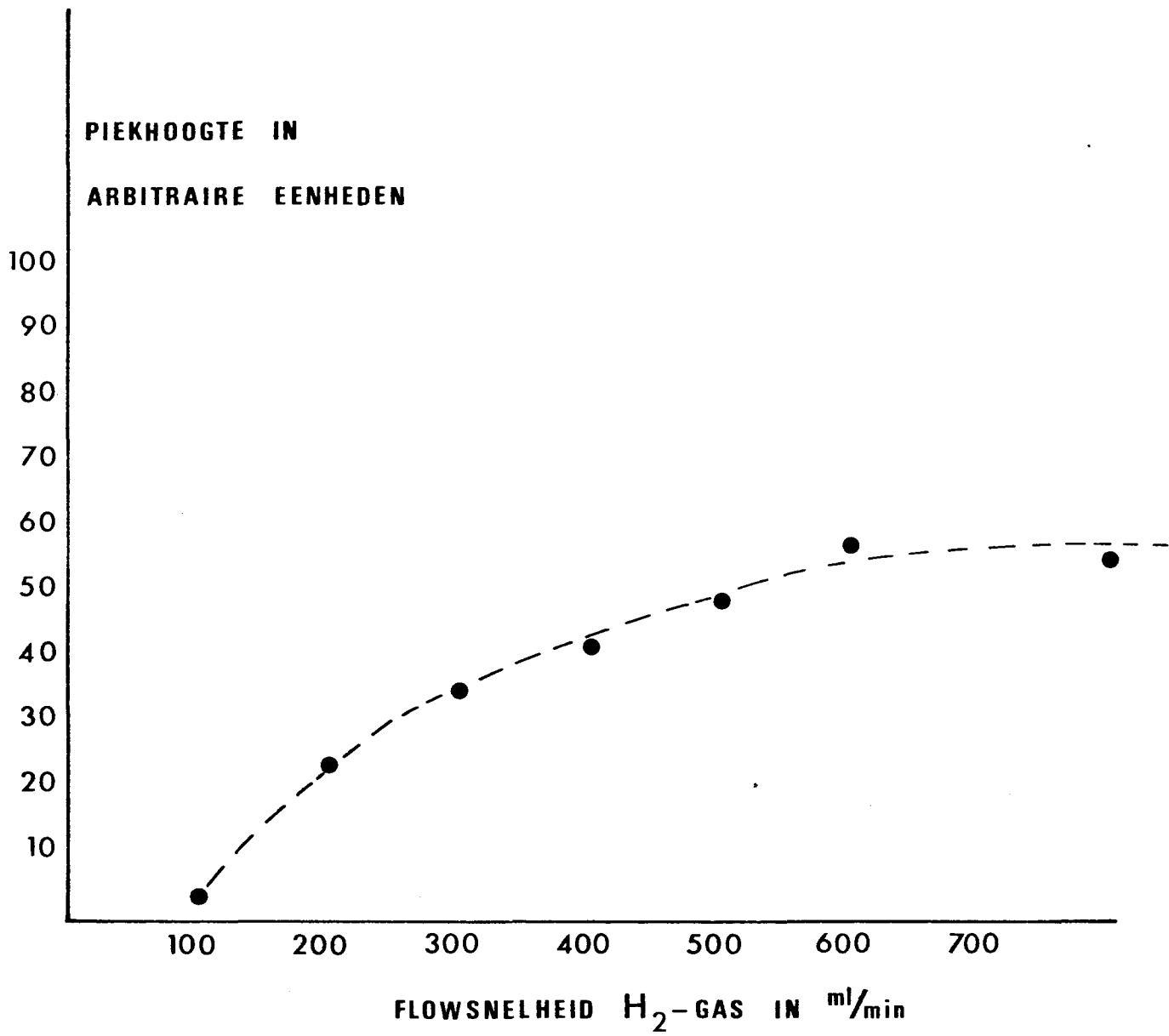
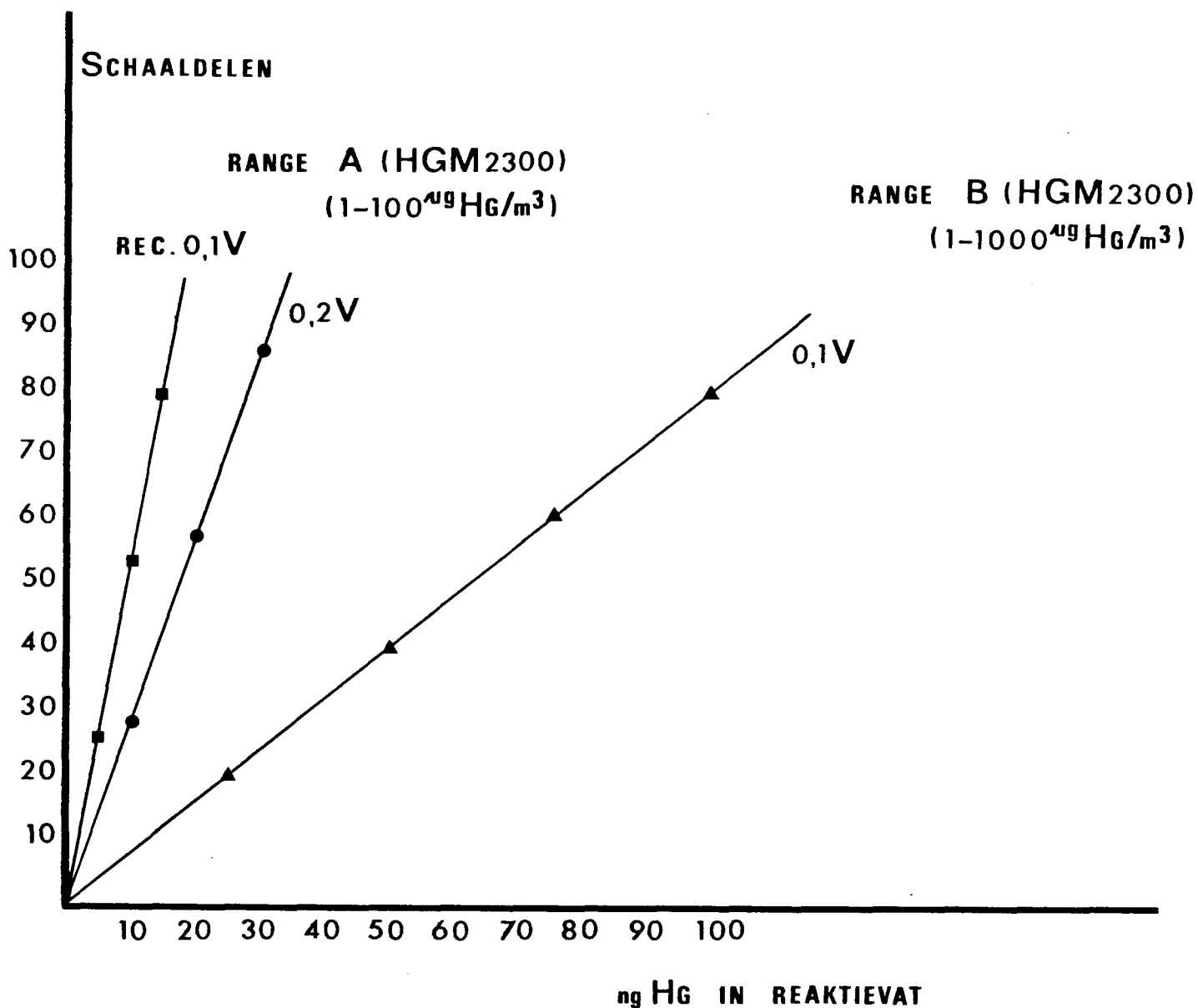


FIG3

IJKLIJNEN KWIKBEPALING.



Op de X-as staat uitgezet de absolute hoeveelheid kwik, dat aanwezig is in het reaktievat van de kwikanalysator. De Y-as geeft de recorder-uitslag.

FIG.4. KWIKGEHALTES IN AAL UIT NEDERLANDSE
BINNENWATEREN.

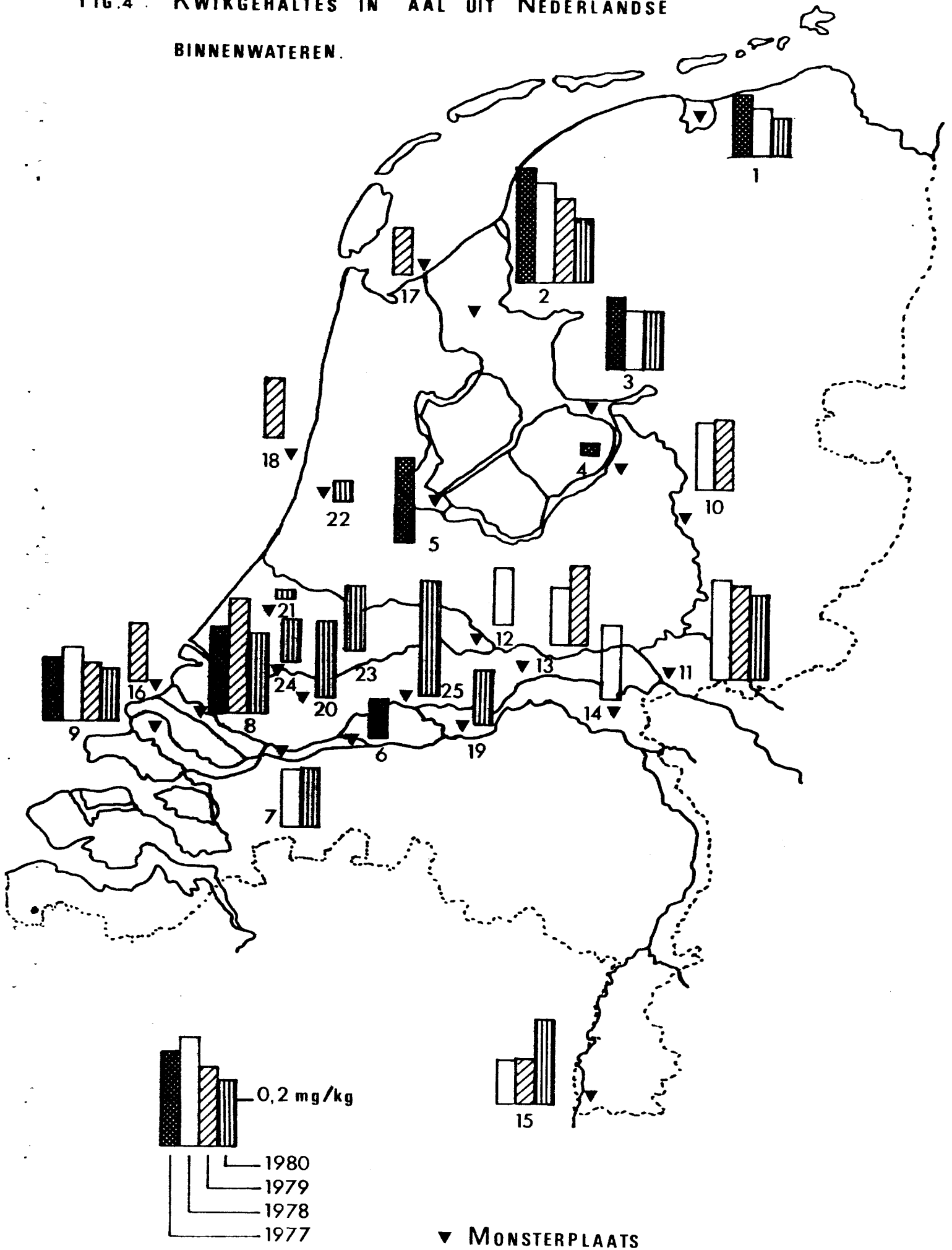
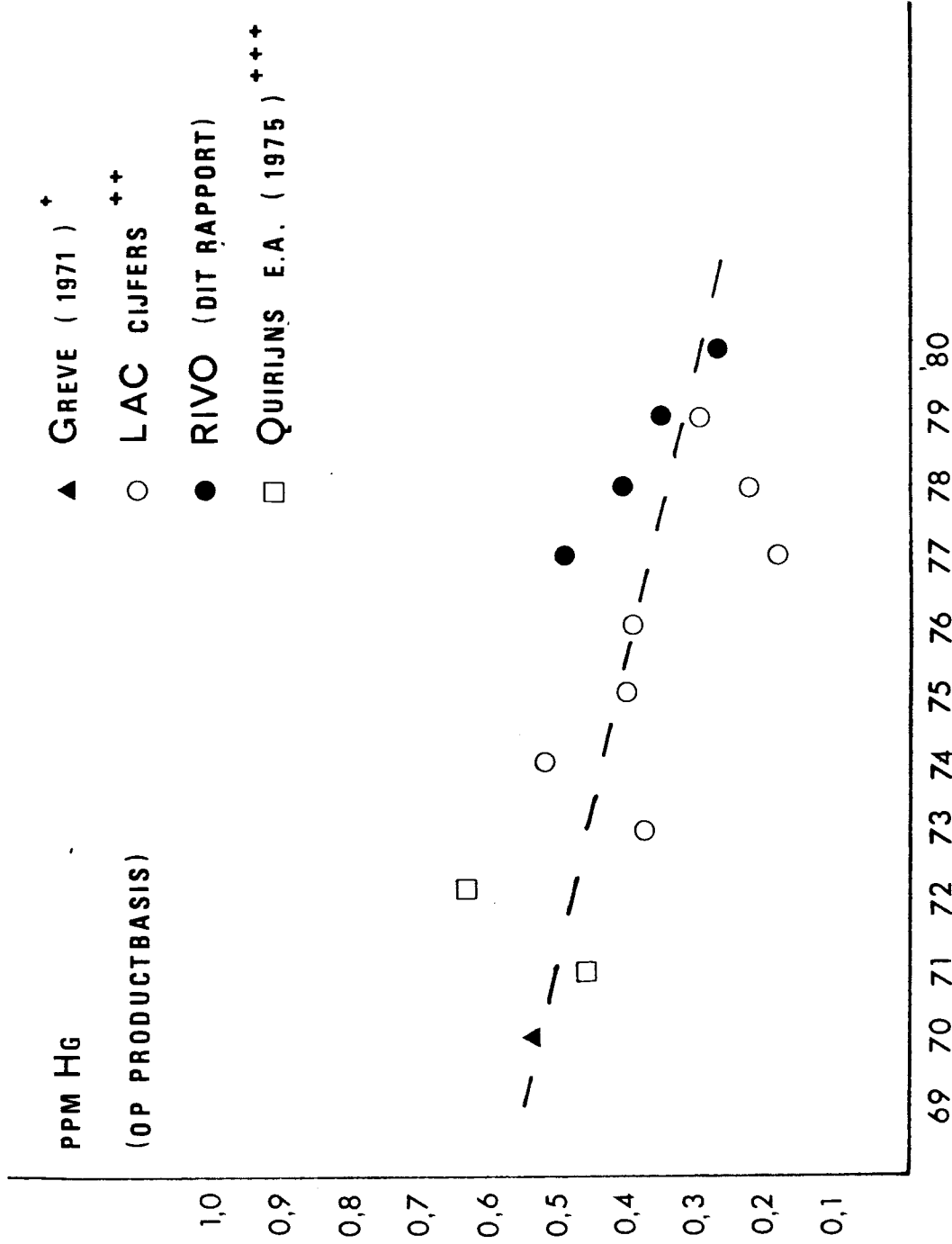


FIG.5 KWIKGEHALTE IJSSELMEERPALING.



+ TNO nieuws 26(1971)395

++ Verslagen t.b.v. Stuurgroep Visverontreiniging

+++ CIVO-TNO rapport nr. 4862