

Contaminanten in vlees van grote grazers in Nederlandse uiterwaarden

Hoogenboom, L.A.P., Leenders, L.L., van der Weg, G., Brust, G.M.H.



WAGENINGEN
UNIVERSITY & RESEARCH



Contaminanten in vlees van grote grazers in Nederlandse uiterwaarden

Hoogenboom, L.A.P., Leenders, L.L., van der Weg, G., Brust, G.M.H.

Dit onderzoek is uitgevoerd door Wageningen Food Safety Research, instituut binnen de rechtspersoon Stichting Wageningen Research en gesubsidieerd door het ministerie van Volksgezondheid, Welzijn en Sport.

Wageningen, september 2022

WFSR-rapport 2022.018

Hoogenboom, L.A.P., Leenders, L.L., van der Weg, G., Brust, G.M.H., 2022. *Contaminanten in vlees van grote grazers in Nederlandse uiterwaarden*. Wageningen, Wageningen Food Safety Research, WFSR-rapport 2022.018. 50 blz.; 4 fig.; 15 tab.; 20 ref.

Projectnummer: 7396201 (WOT-HH-001)

Projecttitel: Contaminanten in vlees van grote grazers in uiterwaarden

Projectleider: L.A.P. (Ron) Hoogenboom

Dit rapport is gratis te downloaden op <https://doi.org/10.18174/572302> of op <http://www.wur.nl/food-safety-research> (onder WFSR publicaties).

© 2022 Wageningen Food Safety Research, instituut binnen de rechtspersoon Stichting Wageningen Research. Hierna te noemen WFSR.

Het is de opdrachtgever toegestaan dit rapport integraal openbaar te maken en ter inzage te geven aan derden. Zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van het WFSR is het niet toegestaan:

- a. *dit door WFSR uitgebrachte rapport gedeeltelijk te publiceren of op andere wijze gedeeltelijk openbaar te maken;*
- b. *dit door WFSR uitgebrachte rapport, c.q. de naam van het rapport of WFSR, geheel of gedeeltelijk te doen gebruiken ten behoeve van het instellen van claims, voor het voeren van gerechtelijke procedures, voor reclame of antireclame en ten behoeve van werving in meer algemene zin;*
- c. *de naam van WFSR te gebruiken in andere zin dan als auteur van dit rapport.*

Postbus 230, 6700 AE Wageningen, T 0317 48 02 56, E info.wfsr@wur.nl, www.wur.nl/food-safety-research. WFSR is onderdeel van Wageningen University & Research.

WFSR aanvaardt geen aansprakelijkheid voor eventuele schade voortvloeiend uit het gebruik van de resultaten van dit onderzoek of de toepassing van de adviezen.

WFSR-rapport 2022.018

Verzendlijst:

- N.E. Emmerik (VWS)
- M. den Braver, D. Sijm (NVWA BuRO)
- P. Dop, B. Douw, C. van der Weijden (NVWA)
- N. Wentzel (LNV)
- S. Jeurissen, A. Rietveld (RIVM)

Inhoud

Woord vooraf	7
Samenvatting	9
1 Aanleiding en doel van het onderzoek	11
1.1 Contaminanten en normstelling	12
1.1.1 Dioxines en PCB's	12
1.1.2 Poly- en perfluoralkylstoffen (PFAS's)	13
1.1.3 Zware metalen	14
2 Materiaal en methodes	15
2.1 Monsternamen	15
2.2 Analysemethoden	16
2.2.1 Dioxines en PCB's	16
2.2.2 PFAS's	16
2.2.3 Bepaling van gehalten zware metalen	17
3 Resultaten	18
3.1 Dioxines en PCB's	18
3.1.1 Gehalten in niervet en levers	18
3.1.2 Gehalten in grond	23
3.1.3 Gehalten in gras	24
3.2 PFAS's	26
3.2.1 Gehalten in lever, nier en vlees	26
3.2.2 Gehalten in gras, grond en water	29
3.3 Zware metalen	30
3.3.1 Gehalten in lever, nier en vlees	30
3.3.2 Gehalten in grond en gras	33
4 Geschatte inname van dioxines, PCB's, PFAS's en zware metalen door dieren	34
4.1 Dioxines en dl-PCB's	34
4.2 ndl-PCB's	36
4.3 PFAS's	36
4.4 Zware metalen	36
5 Congeneerpatronen dioxines	37
6 Conclusies	38
7 Aanbevelingen	39
Literatuur	40
Bijlage 1 Monsterlocaties	42

Woord vooraf

Medio 2020 bleek uit een aantal analyses dat vlees van runderen en paarden die grazen in uiterwaarden van grote rivieren normoverschrijdende gehalten aan dioxines en PCB's kunnen bevatten. Daarop is onderzoek gestart om meer informatie te krijgen over gehalten van deze contaminanten maar ook PFAS's en zware metalen, zowel in de dieren als grond en gras als mogelijke bron van de verhoogde gehalten. Een dergelijk onderzoek vereist de medewerking van een groot aantal personen en instanties. Dit betreft allereerst de eigenaren van de dieren die onderzocht zijn, FREE Nature, Utrechts Landschap en de Gemeente Arnhem. Daarnaast de mensen bij de NVWA die de monstername op het slachthuis en verzending naar het laboratorium geregeld hebben. En uiteindelijk de medewerkers bij WFSR, zowel de mensen bij de monsteradministratie als de mensen die betrokken zijn geweest bij de analyses op dioxines, PFAS's en zware metalen. De collega's bij RIVM worden bedankt voor hun werk aan de modellering van dioxines en dioxine-achtige PCB's in grote grazers, waarmee meer inzicht is verkregen in de diverse facetten die verantwoordelijk kunnen zijn voor de waarnemingen. Daarvoor is er een tweede project gestart om te onderzoeken of bepaalde maatregelen kunnen leiden tot een verlaging van de gehalten van contaminanten. Dit werk is in een tweede rapport opgeleverd. NVWA-BuRO en het ministerie van VWS worden bedankt voor de financiering van deze onderzoeken. Uiteindelijk is dit een uniek onderzoek geworden naar de situatie in de uiterwaarden, waarover tot nu toe weinig bekend was. Ook is er veel inzicht verkregen in natuurbegrazing.

Samenvatting

Medio 2020 werd in niervet van runderen die grazen bij Slot Loevestein een te hoog gehalte aan dioxines en PCB's aangetroffen. Derhalve is onderzoek gestart om de situatie op deze en andere locaties langs de grote rivieren te onderzoeken. Naast dioxines en PCB's is er ook gekeken naar gehalten van zware metalen en PFAS's in vlees, vet en organen. Dieren werden geslacht in de periode december t/m maart 2021, maar op een aantal locaties ook later in het jaar.

Vooraf in dieren grazend in de uiterwaarden van de Rijn en Waal werden vaak gehalten van dioxines en PCB's gevonden boven de normen. Bij de Maas zijn de gevonden gehalten lager. Stieren bevatten over het algemeen hogere gehalten dan koeien, mogelijk doordat koeien minder lichaamsvet bevatten en doordat zij een deel van deze stoffen doorgeven aan hun kalveren via de melk. De kalveren bevatten hogere gehalten dan hun moeders. Na de zomer zijn de gehalten lager hetgeen verklaard kan worden door een lagere inname, door groei en met name de aanzet van vet.

Dioxines en PCB's hopen zich met name op in het vet en in iets mindere mate in lever. Vet vlees kan daardoor dioxines en PCB's bevatten en op vetbasis zijn de gehalten vergelijkbaar met die in niervet. In mager vlees zijn de gehalten op productbasis laag en zelfs lager dan op basis van het vetgehalte werd verwacht.

Dieren die graasden bij Loevestein geslacht in november bevatten veel lagere gehalten dan dieren geslacht begin april. Dit kan worden verklaard door een lagere blootstelling en de aanzet van lichaamsvet.

Gehalten in gras waren relatief laag behalve na overstroming van de uiterwaarden door aanhangend slib. Gehalten in grond in de uiterwaarden zijn hoger dan in binnendijkse gebieden maar over het algemeen lager dan de normen vermeld in de Regeling Bodemkwaliteit. Binnen sommige gebieden werden grote verschillen aangetroffen, mogelijk door sanering van sommige delen. Aangezien vooral gehalten in grond verhoogd zijn, is grond de belangrijkste bron van de dioxines en PCB's in de dieren. In de winter is het gras korter en krijgen dieren relatief veel grond binnen. Dit geldt zeker in de periode kort na een overstroming van de uiterwaarden via aanhangend slib. Opvallend is dat PCB's naar verhouding meer accumuleren in de dieren dan dioxines, dit op basis van de verhouding dioxines en PCB's in dierlijke weefsels vergeleken met die in grond en gras. Langs de Waal en Rijn wordt duidelijk een ander congenerprofiel gevonden dan langs de Maas. Met name de relatief hoge bijdrage van TCDD (2,3,7,8-tetrachloordibenzo-p-dioxine), de meest toxische dioxine, aan de dioxine-TEQ-gehalten in de Waal- en Rijnmonsters valt op. Dit doet vermoeden dat hiervoor een specifieke bron bestaat.

Ook PFAS's werden aangetroffen in lever en in mindere mate in nier en vlees. Daarbij is PFOS qua gehalten de belangrijkste PFAS, hetgeen aansluit bij het voorkomen van deze stof en de specifieke accumulatie in runderen. De PFOS-gehalten in vlees en organen zijn wel hoger dan tot dusver door WFSR gemeten in een beperkt aantal reguliere runderen. Ook overschrijden met name de PFOS-gehalten in lever, en deels ook die in vlees van dieren uit de uiterwaarden van de Rijn en Waal de recent vastgestelde normen die in 2023 van kracht worden. Het is nog onduidelijk wat de belangrijkste bron is van PFAS's, oppervlaktewater, grond of gras. Hiervoor is met name de kwantificeringslimiet (LOQ) voor gras nog te hoog. Mede daardoor is ook onduidelijk of dergelijke gehalten specifiek zijn voor dieren die grazen in uiterwaarden. Ook voor PFAS's waren de gehalten in de dieren van Loevestein, geslacht in november, veel lager dan in dieren geslacht in april. Dit duidt erop dat de blootstelling in de zomerperiode lager is dan in de winter, en de uitscheiding in die periode groter dan de inname. Ook door groei zullen de gehalten dan afnemen.

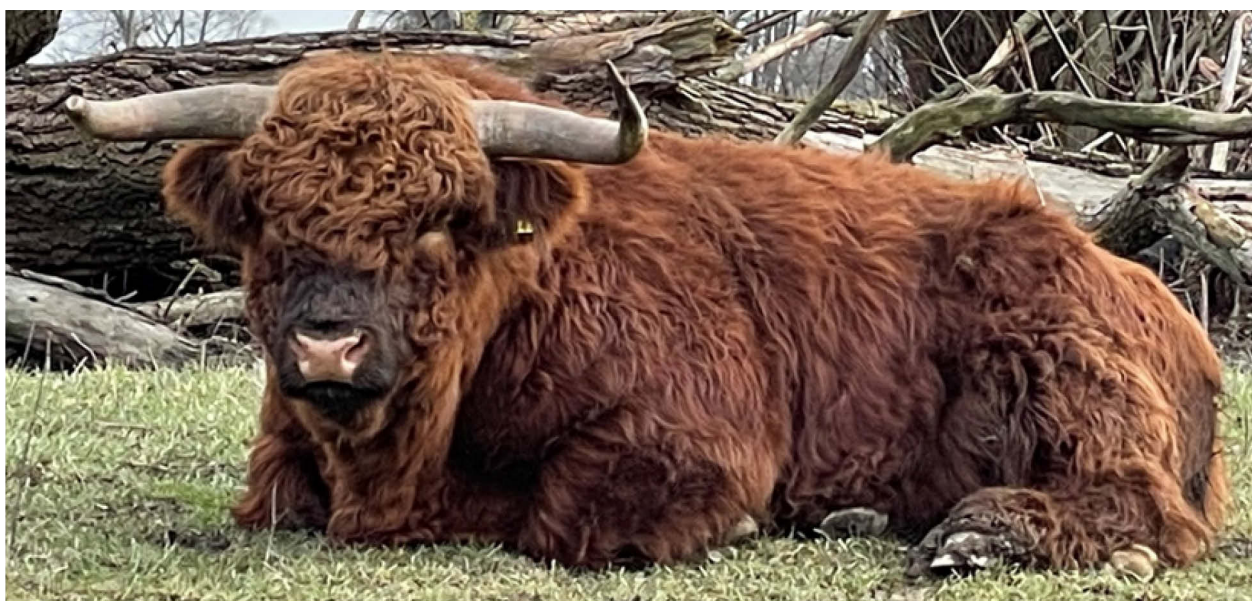
Bij de zware metalen zijn een aantal overschrijdingen gevonden in lever en nier maar niet in vlees.

WFSR beveelt aan om meer onderzoek te doen naar situaties/wijze van houden die leiden tot lagere inname en/of lagere gehalten van dioxines en PCB's in dierlijke producten. Ook is meer onderzoek nodig naar mogelijke verschillen in kinetiek dan wel bronnen van PCB's. Voor PFAS's is meer brononderzoek nodig, mede om na te gaan of de gevonden gehalten specifiek zijn voor dieren uit de uiterwaarden. De verdere ontwikkeling en verbetering van kinetische modellen voor runderen draagt bij tot een beter inzicht in de problematiek.

1 Aanleiding en doel van het onderzoek

Medio 2020 heeft de NVWA onderzoek gedaan naar runderen en paarden die grazen op een paar locaties in de uiterwaarden de Waal. Aanleiding was de zorg dat vlees van dieren uit deze gebieden hogere gehalten bevatten van een aantal contaminanten als dioxines en zware metalen hetgeen een risico kan zijn voor de dieren zelf maar ook voor consumenten van zogenaamd natuurvlees. Het betreft daarbij met name dieren die jaarrond in de uiterwaarden verblijven zoals Konikpaarden en een aantal speciale runderrassen als Rode Geus, Schotse hooglander (Figuur 1), Galloway en Tauros. Slechts incidenteel worden deze dieren bijgevoerd, bijvoorbeeld bij hoogwater of sneeuw.

Het onderzoek van de NVWA toonde aan dat dieren rond Loevestein dioxinegehalten bevatten die boven de Europese normen liggen. Ook bij dieren uit een beperkt aantal andere gebieden bleek dit het geval. Waarschijnlijk zijn hogere gehalten in grond en mogelijk gras in de uiterwaarden de oorzaak van dit probleem. Derhalve is vervolgonderzoek gestart om na te gaan of deze problematiek algemener van aard is en of er inderdaad sprake is van verhoogde gehalten in grond en gras. Daarbij ligt de focus op runderen omdat daarvoor normen gelden. Naast dioxines, PCB's en zware metalen is er ook gekeken naar PFAS's in dierlijke producten. Het onderzoek probeert meer inzicht te verkrijgen in deze situatie en een aantal mogelijk oplossingsrichtingen. Die laatste zijn verder onderzocht door WFSR en beschreven in een separaat rapport (Hoogenboom et al., 2022). Daarnaast heeft RIVM samen met WFSR een aantal kinetische modellen ontwikkeld om meer inzicht te krijgen in het gedrag van dioxines en dioxine-achtige PCB's in runderen (Noteboom et al., 2021; Minnema et al., 2021).



Figuur 1 Schotse hooglander in de uiterwaarden bij Beuningen.

1.1 Contaminanten en normstelling

1.1.1 Dioxines en PCB's

Dioxines kunnen worden gevormd tijdens de productie van een aantal gechloreerde chemicaliën (chloorphenolen, PCB's), maar ook bij verbranding van bepaalde chloorbevattende plastics en onder natuurlijke omstandigheden in bepaalde kleisoorten. PCB's zijn door de mens gemaakt en toegepast als transformatorolie maar ook als vlamvertrager in bijvoorbeeld verf (EFSA, 2018; Hoogenboom et al., 2020). Van zowel dioxines als PCB's bestaan een groot aantal varianten (congeneren) met een verschillend aantal chlooratomen op verschillende posities. Niet alle congenen zijn even toxisch of persistent. Bij PCB's gedraagt een klein aantal zich als dioxines en deze worden dioxine-achtige PCB's ("dioxin-like" of dl-PCB's) genoemd. In praktijk worden 17 dioxines en 12 dl-PCB's beschouwd als relevant op basis van persistentie en toxiciteit. Er zijn grote verschillen in de toxische potentie van de diverse dioxines en dl-PCB's. De meest toxische dioxine is TCDD. De relatieve potentie van andere dioxines en dl-PCB's wordt gereflecteerd in zogenaamde Toxische Equivalentiefactoren (TEF's) (Van den Berg et al., 2006). Deze TEF's worden met enige regelmaat herzien op basis van nieuwe inzichten, onder auspiciën van de WHO (Wereldgezondheidsorganisatie). Uiteindelijk worden de gemeten gehalten van de diverse congenen eerst vermenigvuldigd met de TEF-waarde en vervolgens worden die waarden opgeteld tot zogenaamde TEQ-gehalten voor dioxines, dl-PCB's en de som van beiden. Andere PCB's zijn niet-dioxine-achtig maar in praktijk wordt er maar naar 6 van deze "non-dioxin-like" of ndl-PCB's gekeken, geselecteerd omdat deze representatief zijn voor de diverse technische mengsels die in het verleden geproduceerd zijn. Het gaat hierbij om ndl-PCB's 28, 52, 101, 138, 153 en 180. Met name de hoger gechloreerde ndl-PCB's 138, 153 en 180 zijn moeilijk afbreekbaar en accumuleren in dieren en mensen (Hoogenboom et al., 2012).

De Scientific Committee on Food (SCF) in de EU heeft in 2001 een risicobeoordeling gedaan voor dioxines en dl-PCB's en een zogenaamde Tolerable Weekly Intake (TWI) afgeleid. De TWI is vastgesteld om te voorkomen dat moeders dusdanig veel van deze stoffen in hun lichaam hebben, dat die mogelijk leidt tot effecten in kinderen. Deze effecten komen pas op volwassen leeftijd tot uiting, met name een verminderde spermakwaliteit. Een groot deel van de bevolking overschreed deze norm. In 2018 heeft EFSA een nieuwe risicobeoordeling uitgevoerd voor deze stoffen en de TWI verlaagd van 14 naar 2 pg TEQ/kg lichaamsgewicht (lg) per week (EFSA, 2018). Ook hierbij was het kritische effect een verminderde spermakwaliteit maar EFSA baseerde de nieuwe TWI op effecten bij mensen, terwijl de eerdere TWI was gebaseerd op ratten. Ook een voortschrijdend inzicht in de stapeling van deze stoffen bij de mens heeft geleid tot de lagere TWI. Het grootste deel van de Europese bevolking overschrijdt deze nieuwe TWI. EFSA heeft ook aanbevolen om de WHO-TEF's uit 2005 opnieuw te evalueren, mede omdat er sterke twijfels zijn aan de TEF van PCB-126, de meest toxische dl-PCB, die in praktijk de grootste bijdrage geeft aan de blootstelling aan dioxines en dl-PCB's. Deze congener zou bij de mens veel minder toxisch zijn dan bij ratten.

Omdat de blootstelling van een deel van de bevolking de in 2001 afgeleide TWI overschreed zijn binnen de Europese Gemeenschap normen (maximum gehalten) vastgesteld voor dioxines (2001) en later ook voor de som van dioxines en dl-PCB's (2006) in voedsel en diervoeder. Die normen zijn afgeleid volgens het principe "strict but feasible". Dit wil zeggen, laag genoeg om de gehalten op termijn te reduceren, maar hoog genoeg om te voorkomen dat een te groot deel van de producten de norm overschrijdt. Dit gebeurt door per product de gemeten gehalten in kaart te brengen en dan op basis van een 90^{ste} tot 95^{ste} percentiel de norm vast te stellen. Door de fasering in de normstelling zijn er normen voor alleen dioxines en voor de som van dioxines en dl-PCB's. Producten moeten aan beide normen voldoen. Het streven is dat opvolging van overschrijdingen leidt tot een verdere verlaging van de gehalten door gerichte maatregelen. Om dit proces te versnellen zijn er ook actiegrenzen afgeleid voor dioxines en voor dl-PCB's. Deze zijn lager dan de maximum gehalten. Bij overschrijding mag het product wel op de markt komen maar moet worden onderzocht worden wat de reden is voor het relatief hoge gehalte. Door de wijze waarop de maximum gehalten zijn vastgesteld variëren de normen per type product. Voor vlees en vet van runderen gelden normen van 2,5 pg TEQ/g vet voor dioxines en 4,0 pg TEQ/g vet voor de som van dioxines en dl-PCB's (Verordening (EG) nr. 1881/2006). Deze normen zijn uitgedrukt op vetbasis omdat deze stoffen met name accumuleren in lichaamsvet. Dat betekent dat vlees dat weinig vet bevat veel minder dioxines en dl-PCB's mag bevatten dan vet vlees. Om dit te ondervangen is besloten dat de gehalten in producten met minder dan 2% vet op productbasis moeten worden beoordeeld waarbij de normen op vetbasis moeten worden vermenigvuldigd met 0,02. Voor runderen

komt dit neer op afgeleide normen van 0,05 en 0,08 pg TEQ/g product voor dioxines en de som van dioxines en dl-PCB's. Voor levers is al eerder besloten om de gehalten op productbasis vast te stellen en gelden normen van 0,30 en 0,50 pg TEQ/g product voor levers van varkens, koeien en kippen. Het is bekend dat dioxines en dl-PCB's specifiek kunnen ophopen in levers door binding aan specifieke enzymen (EFSA, 2018; Hoogenboom et al., 2020). Voor paarden zijn tot dusver geen normen vastgesteld voor deze contaminanten.

Voor diervoeder zijn op soortgelijke wijze normen vastgesteld om de gehalten in dierlijke producten verder te reduceren (Richtlijn 2002/32/EG). Zo gelden voor diervoeder van plantaardige oorsprong, waaronder gras, normen voor dioxines van 0,75 en voor de som van dioxines en dl-PCB's 1,25 ng TEQ/kg (88% droge stof).

Grond kan een belangrijke bron zijn voor dioxines en PCB's omdat dieren die buiten grazen dagelijks een hoeveelheid grond binnen krijgen (Traag et al., 2006; Hoogenboom en Traag, 2013). In de Regeling bodemkwaliteit (<https://rvszoekstelsysteem.rivm.nl/stof/detail/2473>) worden normen vermeld voor de som van dioxines en dl-PCB's van 180 (grond interventiewaarde) en 55 ng TEQ/kg grond (droge stof) (achtergrondwaarde, bij toepassing in oppervlaktewater en voor de bodem of oever van een oppervlaktewaterlichaam). Echter, de vraag is of deze normen ook van toepassing zijn voor grond in weides en natuurgebieden. Eerdere berekeningen laten zien dat gehalten in grond veel lager moeten zijn om te hoge gehalten in dierlijke producten te voorkomen (LAC, 1991; Hoogenboom en Traag, 2013).

EFSA heeft in 2005 gekeken naar de specifieke risico's van ndl-PCB's maar geconcludeerd dat de bestaande studies daarvoor niet geschikt waren omdat een verontreiniging met dl-PCB's en dioxines niet kon worden uitgesloten (EFSA, 2005). Omdat veel lidstaten al normen hadden voor ndl-PCB's, is besloten om deze in 2011 te normaliseren om handelsproblemen te voorkomen. Voor runderen zijn normen vastgesteld van 40 ng/g vet in vlees en vet (tenzij minder dan 2% vet waarbij de afgeleide norm 0,8 ng/g vlees is) en van 3,0 ng/g product voor levers. Voor ndl-PCB's in gras geldt een norm van 10 µg/kg (op basis van 88% droge stof). Voor ndl-PCB's in grond (achtergrondwaarde, bij toepassing in oppervlaktewater en voor de bodem of oever van een oppervlaktewaterlichaam) gelden normen voor individuele PCB's 28, 52, 101, 118, 138, 153 en 180 van, respectievelijk, 0,0016, 0,0020, 0,0015, 0,0045, 0,0040, 0,0035 en 0,0025 mg/kg ds en 0,020 voor de som van deze 7. Bij de normen voor voedsel en diervoeder is PCB 118 uitgesloten omdat dit een dl-PCB is en dus is opgenomen in de normen door dioxines en dl-PCB's.

Het is van belang te benadrukken dat de wijze waarop normen voor voedsel en diervoeder worden vastgesteld geen directe relatie hebben met risico's voor de mens, anders dan daar waar mogelijk de gehalten en daarmee de blootstelling verder te verlagen. Dat laatste betekent dat een gehalte dat in sommige producten ruimschoots voldoet aan de norm, bij een andere type product niet geaccepteerd wordt. Dit geldt bijvoorbeeld voor in het wild gevangen vis waar een reductie van de gehalten veel lastiger is dan bij dieren die onder gecontroleerde omstandigheden gevoerd en gehuisvest worden. Het betekent ook dat dieren uit een bepaalde categorie met een relatief hoge blootstelling al vrij snel de specifieke norm zullen overschrijden. In praktijk is ook het vetgehalte van het geconsumeerde product van groot belang voor de feitelijke blootstelling van consumenten.

1.1.2 Poly- en perfluoralkylstoffen (PFAS's)

PFAS's zijn door de mens gemaakte stoffen met een groot aantal toepassingen, waaronder de productie van antiaanbaklagen in pannen, het waterafstotend maken van kleding en in bepaalde soorten blusschuim. Helaas blijken PFAS's zeer persistent te zijn en accumuleren een aantal van deze stoffen in mens en dier. PFAS's kunnen binden aan eiwitten in het bloed en hopen zich hierin op. Daarnaast accumuleren sommige PFAS's in de lever. Daarbij zijn er grote verschillen in ophoping tussen diverse diersoorten. Zo accumuleert PFOS wel in runderen maar PFOA niet. In tegenstelling tot dioxines en PCB's kunnen PFAS's worden opgenomen door planten (Lesmeister et al., 2021) en lossen ze beter op in water.

Uit studies bij zowel proefdieren als mensen is gebleken dat PFAS's de immuunrespons verlagen hetgeen zich onder meer uit in verlaagde titers van antilichamen na vaccinatie (EFSA, 2020). Op basis van deze effecten op het immuunsysteem heeft EFSA een TWI afgeleid voor de som van de vier PFAS's die werden aangetroffen in het bloed van mensen in de kritische studies, namelijk PFOA, PFNA, PFHxS en PFOS. Deze TWI bedraagt 4,4 ng/kg lg per week. De diverse PFAS's zijn waarschijnlijk niet even toxisch maar de huidige

studies met mensen en proefdieren zijn niet geschikt voor het afleiden van relatieve potenties voor effecten op het immuunsysteem. RIVM heeft wel dergelijke factoren afgeleid voor een groot aantal PFAS's op basis van effecten op de lever in ratten (Bil et al., 2021).

EFSA heeft op basis van analyseresultaten van lidstaten ook de huidige blootstelling van de Europese bevolking ingeschat en deze is hoger dan de TWI. Naast vis zouden eieren maar ook groente en fruit het meeste bijdragen aan de blootstelling. Recent heeft de Europese Commissie i.s.m. de lidstaten normen vastgesteld voor een aantal voedselgroepen waaronder vlees en organen van runderen. Voor vlees van runderen, pluimvee en varkens bedragen deze 0,30, 0,80, 0,20, 0,20 en 1,30 µg/kg voor respectievelijk PFOS, PFOA, PFNA, PFHxS en de som van deze 4 PFAS's. Voor organen van runderen bedragen ze 6,00, 0,70, 0,40, 0,50 en 8,00 µg/kg voor respectievelijk PFOS, PFOA, PFNA, PFHxS en de som van deze 4 PFAS's. Ook deze normen zijn gebaseerd op haalbaarheid en voor vlees van runderen relatief laag omdat daarin tot dusver niet meetbare of lage gehalten zijn gerapporteerd (meestal onder de kwantificeringsgrens van de analytische methodes). Dit verklaart ook de verschillende normen voor de diverse PFAS's. Voor schapen en vooral wild gelden daarom hogere normen. Na definitieve vaststelling, moeten deze normen begin 2023 van kracht worden.

1.1.3 Zware metalen

Voor een aantal zware metalen zijn maximumgehalten vastgesteld in lever, nier en vlees. Voor lood bedragen die respectievelijk 0,2, 0,2 en 0,1 mg/kg, voor cadmium 0,5, 1,0 en 0,05 mg/kg (Verordening (EG) nr. 1881/2006). Voor kwik zijn er normen van respectievelijk 0,02, 0,02 en 0,01 mg/kg, voor koper 30, 30 en 5 mg/kg in lever, nier en vlees (Verordening (EG) nr. 396/2005). Deze normen weerspiegelen het feit dat gehalten in lever en nier hoger zijn dan in vlees door specifieke binding van deze metalen aan bepaalde eiwitten. Voor het eveneens bepaalde arseen en nikkel zijn geen normen in dierlijke producten.

2 Materiaal en methodes

2.1 Monstername

In overleg met de eigenaren van de dieren zijn van diverse locaties monsters verkregen van niervet, vlees en lever. Het was daarbij niet altijd mogelijk om dieren met de gewenste leeftijd en geslacht te krijgen, hetgeen een goede vergelijking enigszins bemoeilijkt. Uiteindelijk zijn monsters verkregen van locaties langs de Waal (Beuningen, Loevestein), Rijn (Millingen, Gendt, Ooijpolder, Loowaard, Meinerswijk Arnhem, Blauwe kamer Wageningen, Elst (Utrecht), Prins Willem III plantage, Amerongen) en Maas (Grensmaas, Koornwaard). De dieren zijn geslacht in de periode van november 2020 tot en met maart 2021, en in het najaar van 2021.

Op een aantal van deze locaties zijn ook grondmonsters verzameld (zie bijlage 1 voor locaties en coördinaten). Locaties waar grondmonsters zijn verzameld zijn uiterwaarden langs de Waal (Beuningen, Loevestein), Rijn (Millingen, Gendt, Ooijpolder, Loowaard, Bakenhof en Meinerswijk Arnhem), Maas (Grensmaas, Koornwaard) en Biesbosch (zowel de Japewaard langs de Merwede, Lijnoorden naast het bezoekerscentrum, waar dieren worden gehouden bij hoogwater, en de Noordwaard die voorheen ingepolderd was). Op een aantal plaatsen zijn monsters op meerdere afstanden van de rivier bemonsterd en bij Beuningen en de Ooijpolder ook aan de andere kant van de dijk (enerzijds als controle, anderzijds omdat dieren de dijk kunnen oversteken). Daarbij is steeds een deel van de toplaag (2-5 cm) bemonsterd en zijn over een afstand van 100 tot 200 meter zo'n 5 tot 10 monsters genomen en gemengd.

Bij Beuningen zijn voor PFAS-onderzoek ook drie watermonsters verzameld, één uit de Waal en twee uit kleine meertjes in de uiterwaarden die door de dieren gebruikt worden. Dat was ruim een maand nadat de uiterwaarden en ook deze twee meertjes overstroomd waren.

Grasmonsters zijn verzameld op de locaties Beuningen, Loevestein en Loowaard, eveneens op meerdere plaatsen en in Beuningen ook op verschillende tijdstippen om het effect van groei en overstroming te bekijken (Figuur 2).



Figuur 2 Rode geuzen en Schotse hooglanders in de uiterwaarden van de Waal bij Beuningen net na het hoogste punt van de overstroming in februari 2021.

2.2 Analysemethoden

2.2.1 Dioxines en PCB's

Dioxines en PCB's zijn onderzocht met de procedures beschreven in SOP A-0561/A-0565/A-1231. Niervet is gedroogd in een oven en daarna gespiked met ^{13}C -gelabelde standaarden, vlees en lever zijn eerst gespiked met de gelabelde standaarden en daarna geëxtraheerd volgens Smedes (1999). In een aantal gevallen is daarbij ook het vetgehalte door terugweging bepaald. Gras is eerst gemalen onder stikstof, gespiked met de gelabelde standaarden en daarna geëxtraheerd met tolueen/ethanol (9:1 v/v) m.b.v. Accelerated Solvent Extraction (ASE). Grond is gespiked met gelabelde standaarden en daarna geëxtraheerd met tolueen/ethanol (9:1 v/v) m.b.v. ASE. Van zowel gras als grond is het droge stofgehalte bepaald en hiervoor zijn de uiteindelijke resultaten gecorrigeerd. Bij diervoeders is het voor toetsing aan de norm van belang om de gehalten uit te drukken op 88% droge stof.

Het niervet en de extracten van de andere matrices zijn vervolgens opgenomen in n-hexaan en opgezuiverd via Dextech (LCTech). Dit resulteert in twee fracties, fractie A met de mono-ortho en niet-dioxineachtige PCB's en fractie B met de dioxines (PCDD/F's) en non-ortho PCB's. De zuivering via Dextech bestaat uit een 3-kolommensysteem, een zure silicakolom (met een klein deel zilvernitraat aan het begin), een aluminium-oxidekolom en een koolkolom. Vervolgens zijn beide fracties apart geanalyseerd met GC-HRMS. Stoffen zijn gescheiden op een DB-5ms kolom van Agilent (J&W; L 60 m; ID 0,25 mm; Fd 0,25 μm). De MS is getuned op een resolutie van 10.000 bij een elektronenergie van 35 eV en emissiestroom van 600 μA . Van de A fractie is 2 μl in SSL mode bij 280°C geïnjecteerd, van de B fractie 100 μl op een PTV injector in Solvent Vent mode via een liner met glasporel of glaswol/glasbed pakking (type liner is afhankelijk op welk instrument gemeten is, Waters Autospec of Thermo DFS). WFSR is conform ISO 17025 geaccrediteerd voor de analyse van dioxines en PCB's in dierlijke producten en gras (diervoer), maar niet voor grond. Middels spikes is de analyse van grond gecontroleerd.

Uiteindelijk zijn de gehalten van de individuele congenen vermenigvuldigd met de WHO-TEF-waardes uit 2006 (Van den Berg et al., 2006) en gesommeerd tot zogenaamde TEQ-gehalten, dit is conform de EU-regelgeving (verordening (EG) nr. 1881/2006). Gehaltes zijn zowel lowerbound als upperbound berekend, waarbij in het laatste geval de niet-gedetectede gehalten gelijk worden gesteld aan de LOQ en in het eerste geval gelijk aan nul. In de meeste onderzochte monsters zullen de upper- en lowerbound gehalten in niervet en lever niet veel verschillen. Bij gras kunnen er wel grote verschillen optreden. Conform de wetgeving worden upperbound gehalten vergeleken met de normen. Daarbij wordt rekening gehouden met de meetonzekerheid van 15%, die eerst van het gemeten gehalte wordt afgetrokken.

2.2.2 PFAS's

PFAS's zijn onderzocht in lever, nier en vlees. Daarnaast zijn een aantal gras, grond en watermonsters onderzocht, allen met de procedures beschreven in SOP A-1114.

Van het gemalen monster lever, vlees of nier is 1 tot 5 gram afgewogen in een kunststofbuis van 50 ml waaraan een mix van ^{13}C -isotoopgelabelde interne standaarden is toegevoegd. Na toevoeging van 200 mM natriumhydroxide voor alkalische digestie zijn de componenten geëxtraheerd met methanol. Na extractie is er mierenzuur toegevoegd en zijn de monsters gecentrifugeerd. Het supernatant is overgeschonken in een schone kunststofbuis en hieraan is Milli-Q water toegevoegd. Het extract is opgezuiverd met solid-phase extractie (SPE). De SPE cartridges (Strata-X-AW, Phenomenex) zijn geconditioneerd met methanol en 0,04 M zoutzuur in Milli-Q water. Na toevoeging van het extract zijn de SPE cartridges achtereenvolgens gewassen met natriumacetaat buffer pH 4 en 0,04 M zoutzuur in methanol. De PFAS's zijn van de cartridges geëluëerd met 2% ammoniumhydroxide in acetonitril. Na droogdampen van het eluaat onder een stikstofstroom is het residu opgelost in acetonitril (mobiele organische fase). Na toevoeging van de mobiele aquatische fase van de vloeistofchromatograaf (LC) (2 mM ammoniumacetaat in Milli-Q water) en een injectiestandaardenmix ($^{13}\text{C}_8$ -PFOA en $^{13}\text{C}_8$ -PFOS) is de oplossing overgebracht in een LC-vial.

In geval van water is 200 ml water afgewogen in een HDPE-fles waaraan een mix van ^{13}C -isotoopgelabelde interne standaarden is toegevoegd. Het water is opgezuiverd met SPE cartridges (Oasis WAX, Waters), geconditioneerd met methanol en Milli-Q water. Na toevoeging van het extract zijn de SPE cartridges achtereenvolgens gewassen met natriumacetaat buffer pH 4 en methanol. De PFAS's zijn van de cartridges geëluëerd met 2% ammoniumhydroxide in acetonitril. Na droogdampen van het eluaat onder een stikstofstroom is het residu opgelost in acetonitril. Na toevoeging van de mobiele fase van de LC (2 mM ammoniumacetaat in Milli-Q water) en een injectiestandaardenmix ($^{13}\text{C8}$ -PFOA en $^{13}\text{C8}$ -PFOS) is de oplossing overgebracht in een LC-vial.

Voor gras en grond is van het gemalen monster 5 gram afgewogen in een kunststofbuis van 50 ml waaraan een mix van ^{13}C -isotoopgelabelde interne standaarden is toegevoegd. De componenten zijn geëxtraheerd met methanol. Na centrifugeren is het supernatant overgeschonken in een schone kunststof buis en is Milli-Q water toegevoegd. Het extract is opgezuiverd met SPE cartridges (Strata-X-AW, Phenomenex), geconditioneerd met methanol en 0,04 M zoutzuur in Milli-Q water. Na toevoeging van het extract is de SPE cartridge achtereenvolgens gewassen met natriumacetaat buffer pH 4 en 0,04 M zoutzuur in methanol. De PFAS's zijn van de cartridge geëluëerd met 2% ammoniumhydroxide in acetonitril. Na droogdampen van het eluaat onder een stikstofstroom is het residu opgelost in acetonitril. Na toevoeging van de mobiele fase van de LC (2 mM ammoniumacetaat in Milli-Q water) en een injectiestandaardenmix ($^{13}\text{C8}$ -PFOA en $^{13}\text{C8}$ -PFOS) is de oplossing overgebracht in een LC-vial.

De diverse monsteroplossingen werden met LC-tandem massaspectrometrie (LC-MS/MS) geanalyseerd. De LC (Shimadzu) was voorzien van een reversed-phase kolom (Waters Acquity UPLC BEH C18, 50 mm x 2,1 mm i.d., 1,7 μm deeltjes). De componenten zijn gescheiden met een gradiënt van 2 mM ammoniumacetaat in Milli-Q water en acetonitril. Eventuele PFAS's vanuit het LC-systeem zijn vertraagd over een isolatorkolom (Waters Symmetry C18, 50 mm x 2,1 mm i.d., 5 μm deeltjes) zodat ze niet tegelijk met de PFAS's vanuit de monsteroplossingen werden gedetecteerd. Voor detectie is een "Sciex QTRAP5500" MS/MS gebruikt, waarbij zowel de natieve als ^{13}C -gelabelde verbindingen met behulp van specifieke massaovergangen werden gedetecteerd.

WFSR is geaccrediteerd conform ISO 17025 voor de analyse van PFAS's in voedingsmiddelen, biologische en milieumatrices en water, maar niet voor gras en grond. Middels spikes zijn de analyses in gras en grond gecontroleerd.

De gehalten in vlees, lever en nier zijn vergeleken met de normen die recent zijn vastgesteld en in 2023 van kracht moeten worden. Conform de nieuwe wetgeving wordt bij PFAS's de som bepaald op basis van gedetecteerde gehalten, dus lower bound (lb). De methodes moeten nog opnieuw worden gevalideerd op de niveaus van de nieuwe normen en dat geldt ook voor de meetonzekerheid. Voorlopig wordt hiervoor 40% gehanteerd, die dus eerst van het gemeten gehalten wordt afgetrokken voor toetsing aan de normen.

2.2.3 Bepaling van gehalten zware metalen

De bepaling van de gehalten van nikkel, koper, arseen, cadmium, kwik en lood is uitgevoerd met de methode beschreven in SOP A-1318. Deze methode bestaat uit een magnetronontsluiting van de monsters gevolgd door analyse met behulp van een inductief gekoppelde plasma massaspectrometer (ICP-MS). De magnetronontsluiting werd uitgevoerd door 0,8 gram monster met 3 ml geconcentreerd salpeterzuur en 1 ml 30% waterstofperoxide in destructievaatjes te verhitten tot 210 °C in een magnetronoven. Vervolgens zijn de verdunde monsterdestruaten geanalyseerd met de ICP-MS. De elementen die in de ontsloten monsters aanwezig zijn worden in het plasma geïoniseerd, waarna de verschillende isotopen gedetecteerd worden door de massaspectrometer. De elementgehalten zijn gekwantificeerd tegen een kalibratiecurve met gebruik van rhodium en thallium als interne standaarden. De gehalten cadmium, kwik en lood zijn bepaald in de standaard modus met behulp van de isotopen ^{111}Cd , ^{202}Hg en ^{208}Pb . De gehalten nikkel, koper en arseen zijn bepaald met behulp van de isotopen ^{60}Ni , ^{65}Cu en ^{75}As in de KED (kinetic energy discrimination) modus, waarbij gebruik wordt gemaakt van helium als botsingsgas om mogelijke interferenties te verwijderen.

WFSR is geaccrediteerd conform ISO 17025 voor de analyse van zware metalen in dierlijke producten en gras (diervoer), maar niet voor grond. De bepaling van zware metalen in grond is geborgd met behulp van het gecertificeerde referentiemateriaal Setoc 733 sediment.

3 Resultaten

3.1 Dioxines en PCB's

Dioxines en PCB's worden bij voorkeur bepaald in niervet waarbij de aanname is dat de gehalten op vetbasis een goede afspiegeling zijn van de gehalten in vlees, in elk geval in vlees met hogere vetgehalten. Bij een vetpercentage onder de 2% is dat nog steeds zo maar in dat geval wordt bij de normstelling rekening gehouden met het lage vetgehalte en wordt de concentratie van dioxines en PCB's bepaald op natgewicht. Dat betekent dat mager vlees eerder aan de norm voldoet maar dat het karkas van het dier dan ook vetter vlees kan bevatten dat niet aan de norm voldoet. Zo voldoet vet vlees met bijvoorbeeld 6 pg TEQ/g vet aan dioxines en dl-PCB's niet aan de norm maar vlees met 1% vet wel (gehalte op productbasis is dan 0,06 pg TEQ/g vlees terwijl de afgeleide norm $4 \times 0,02 = 0,08$ pg TEQ/g vlees bedraagt). Voor levers geldt een aparte norm omdat de dioxines en dl-PCB's hierin niet te vergelijken zijn op vetbasis alleen. Dit komt doordat zij binden aan specifieke eiwitten in de lever, een proces dat "sequestration" wordt genoemd.

Naast dierlijke producten zijn ook grond en gras monsters getest van een aantal locaties. Gras is met name verzameld in de uiterwaarden bij Beuningen, dit laatste om meer inzicht te verkrijgen in seizoensvariaties en het effect van overstromingen.

3.1.1 Gehalten in niervet en levers

In Tabel 1 en 2 staan de gehalten aan dioxines, dl-PCB's en ndl-PCB's in, respectievelijk, niervet en levers. Tabel 1 beschrijft ook het geslacht, ras, en de geboorte- en slachtdatum van het dier. De maximum gehalten voor dioxines en de som van dioxines en dl-PCB's (som-TEQ) bedragen, respectievelijk, 2,5 en 4,0 pg TEQ/g vet. Voor dl-PCB's alleen is geen norm, voor ndl-PCB's bedraagt de norm 40 ng/g vet. Bij de beoordeling of de gehalten onder de normen liggen wordt rekening gehouden met een meetonzekerheid van 15%, die eerst van het gemeten gehalte wordt afgetrokken.

De dieren uit Millingen en de meeste dieren uit de Koornwaard voldeden voor niervet aan de normen. In dat laatste gebied overschreden drie jonge dieren van nog geen jaar oud de norm voor som-TEQ van 4,0 pg TEQ/g vet. Dit valt te verklaren doordat jonge dieren via de melk veel van deze stoffen binnen krijgen. Door verdere groei en lagere inname via gras en grond neemt dit af op oudere leeftijd. Opvallend is dat in de Koornwaard, gelegen langs de Maas, de bijdrage van de dl-PCB's aan het som-TEQ-gehalte veel hoger is dan van de dioxines.

In de meeste andere gebieden overschrijden de gehalten één of meerdere normen. Bij deze dieren uit de uiterwaarden van Rijn en Waal dragen dioxines en dl-PCB's in gelijke mate bij aan het som-TEQ-gehalte. In hoofdstuk 5 zal nog specifieker worden ingegaan op de zogenaamde congeneerpatronen.

De hoogste gehalten zijn gemeten bij drie stieren uit Loevestein die op 1 april 2021 zijn geslacht. Deze dieren bevatten weinig vet waardoor de dioxines en PCB's zich concentreren in het resterende vet. Dit lage vetgehalte is normaal aan het eind van de winter, met name bij mannelijke Rode Geuzen. In 2 iets jongere stieren en één koe die in november 2021 werden geslacht werden veel lagere gehalten gemeten, waarvan slechts één die net de norm voor som-TEQ overschreed. Dit suggereert dat het moment van slachten erg belangrijk is voor de gehalten in vet.

WFSR meet in een monitoringsproject (WOT-02-001-015-WFSR) elk jaar zo'n 75 monsters niervet van runderen, deels met de DR CALUX bioassay en deels met de GC/HRMS-methode die in dit onderzoek is gebruikt (<https://www.wur.nl/nl/onderzoek-resultaten/onderzoeksinstituten/food-safety-research/analyseren-van-voedsel-en-diervoeder/contaminanten/monitoring-dioxines-pcb-pfas-en-vlamvertragers-in-agrarische-en-visserijproducten.htm>). Sinds 2013 is er in ongeveer 600 monsters maar één overschrijding gevonden van de norm. Bij 106 random geselecteerde monsters van rundvet die sinds 2013 zijn geanalyseerd met GC/HRMS zijn gemiddelde gehalten berekend van 0,3 voor dioxine-TEQ,

0,3 voor dl-PCB-TEQ, en 0,6 pg TEQ/g vet voor som-TEQ. Voor ndl-PCB's lag het gemiddelde gehalte op 2,0 ng/g vet. Dit bevestigt dat vet van dieren uit de uiterwaarden relatief hoge gehalten aan dioxines en PCB's bevatten.

Tabel 2 toont de gehalten in lever uitgedrukt per gram lever, conform de normstelling. De normen voor dioxines en de som dioxines en dl-PCB's bedragen, respectievelijk, 0,3 en 0,5 pg TEQ/g lever (nat gewicht). Voor dl-PCB's alleen is geen norm, voor ndl-PCB's bedraagt de norm 3 ng/g lever (nat gewicht). Net als bij niervet voldoen alleen de dieren uit Millingen en de meeste dieren uit de Koornwaard aan de normen. Bij dieren van andere plaatsen worden 1 of meerdere normen overschreden. Over alle dieren heen zit er gemiddeld een factor 9 (range 4-22) tussen het som-TEQ-gehalte in niervet (op vetbasis) en dat in levers (op productbasis). Voor dioxines alleen is dat een factor 7 (range 4-17), voor dl-PCB's een factor 12 (range 5-26) en voor de ndl-PCB's een factor 7 (range 4-15). Aangezien lever zo'n 4% vet bevat toont dit aan dat deze stoffen zich selectief ophopen in de lever omdat anders een hogere ratio van rond de 25 verwacht was. Er is geen verband tussen deze ratio's en het TEQ-gehalte in niervet of levers, noch voor de som-TEQ, noch voor dioxines alleen. Dit wijst erop dat bij de gemeten gehalten geen sprake is van inductie van cytochroom P450 enzymen door hogere gehalten in de lever.

Gemiddeld genomen zijn de gehalten in niervet en lever van mannetjes een factor 3 hoger dan die in vrouwtjes, ook als de dieren langs de Maas (Koornwaard) met lagere gehalten buiten beschouwing worden gelaten. Uiteraard zijn de aantallen vrij klein maar een vergelijking van de Rode Geus koeien uit Beuningen met de stieren uit Loevestein, beiden langs de Waal met vergelijkbare grond- en grasgehalten (zie 3.1.2 en 3.1.3), laat gemiddelde som-TEQ gehalten in niervet zien van respectievelijk 12,3 en 57,5 pg TEQ/g vet, en ndl-PCB-gehalten van 76 en 507 ng/g vet. Een mogelijke verklaring is het veel lagere vetgehalte in stieren, met name na de winterperiode, waardoor de dioxines en PCB's zich concentreren. Daarnaast maken de meeste koeien één of meerdere lactatieperiodes door waarbij een deel van de stoffen via de melk wordt uitgescheiden. Dat geldt uiteraard niet voor de één jaar oude koe uit Beuningen. Jonge dieren hebben via melk juist een hogere blootstelling. Vanuit de Koornwaard zijn 4 moederdieren met hun 3- tot 9-maanden oude kalveren geslacht. In de kalveren zijn de dioxine-, dl-PCB- en ndl-PCB-gehalten in niervet gemiddeld 1,5 (range 1,0-1,8), 2,0 (1,6-2,5) en 1,9 (1,5-2,1) keer hoger dan die in de moeders. Dit valt te verklaren doordat de stoffen via de melk worden overgedragen aan de kalveren. Door groei nemen de gehalten in het vet op oudere leeftijd weer af.

Tabel 1 *Gehalten (upperbound) aan dioxines, dl-PCB's, som-TEQ en ndl-PCB's in niervet uitgedrukt per gram vet.*

Locatie/ slachtdatum	Ras*	M/V	Geboorte datum	Dioxines** (pg TEQ/g)	dl-PCB's** (pg TEQ/g)	Som-TEQ** (pg TEQ/g)	ndl-PCB's** (ng/g)
Millingen	G	V	30-11-2017	1,0	2,6	3,6	16
1-12-2020	G	V	9-12-2016	0,8	1,9	2,7	9
	G	V	15-7-2017	0,9	2,3	3,2	16
Ooijpolder	G	V	26-8-2010	6,1	6,5	12,6	69
26-1-2021	G	V	21-6-2005	4,2	6,4	10,6	40
	G	V	10-5-2019	8,6	11,1	19,7	124
5-1-2021	G	V	28-9-2017	2,0	2,7	4,7	19
	G	V	30-7-2019	2,8	4,4	7,1	32
	G	V	20-3-2019	1,9	3,6	5,5	20
Gendtse waard	RG	M	29-8-2019	0,5	1,4	1,9	12
14-10-2021	RG	V	9-6-2020	0,4	1,3	1,7	10
Beuningen	RG	V	12-11-2019	5,5	7,3	12,8	74
2-2-2021	RG	V	18-6-2005	6,5	6,5	12,9	82
	RG	V	9-6-2017	5,1	6,2	11,2	71
Loevestein	RG	M	30-12-2018	34,8	24,4	59,5	497
1-4-2021	RG	M	12-4-2019	29,6	24,4	54,0	501
	RG	M	29-7-2019	36,5	22,6	59,1	523
8-11-2021	RG	M	9-10-2019	2,1	3,0	5,1	33
	RG	M	12-3-2020	1,5	3,2	4,6	37
	RG	V	8-3-2017	0,7	1,4	2,1	13

Locatie/ slachtdatum	Ras*	M/V	Geboorte datum	Dioxines** (pg TEQ/g)	dl-PCB's** (pg TEQ/g)	Som-TEQ** (pg TEQ/g)	ndl-PCB's** (ng/g)
Loowaard	G	V	18-9-2015	1,4	2,8	4,1	27
21-10-2021	G	M	18-7-2018	1,7	3,5	5,3	38
	G	V	14-3-2018	1,4	2,9	4,3	28
	G	V	4-7-2018	0,8	1,9	2,7	17
Meinerswijk	G	M	12-4-2018	3,6	5,4	9,0	45
1-2-2021	G	M	28-3-2018	5,1	7,0	12,2	72
	G	M	2-5-2018	4,7	7,1	11,8	67
Blauwe kamer	G	M	11-8-2016	7,7	7,3	15,1	45
26-1-2021	G	M	22-4-2017	5,9	6,4	12,3	31
	G	M	9-4-2018	6,7	6,2	12,9	64
	G	M	20-6-2018	7,1	6,5	13,5	75
	G	M	25-7-2017	13,4	14,7	28,1	88
	G	M	23-4-2018	4,6	5,3	9,9	26
Elst	G	V	10-7-2017	3,9	5,0	8,9	49
20-1-2021	G	V	18-3-2017	6,9	6,1	12,9	81
	G	V	15-8-2016	5,7	5,2	11,0	55
PWIII	G	V	20-3-2018	4,0	4,4	8,4	28
14-1-2021	G	V	5-7-2018	6,7	6,2	12,9	52
	G	V	13-9-2017	3,1	4,3	7,4	29
Amerongen	G	V	22-8-2018	3,8	3,2	6,9	28
20-1-2020	G	V	24-4-2018	2,7	2,8	5,5	22
	G	V	8-8-2018	5,6	5,3	10,8	44
Grensmaas	G	M	29-8-2019	0,5	4,2	4,7	48
1-11-2021	G	M	3-6-2020	0,6	4,9	5,5	56
Koornwaard	RG	V	7-4-2020	1,0	4,1	5,1	21
1-12-2020	RG	V	13-2-2020	1,0	3,1	4,1	17
	RG	V	19-8-2015	0,6	1,8	2,4	8
	RG	V	1-4-2006	1,0	2,3	3,3	10
	RG	V	2-4-2018	1,1	2,8	3,9	17
	RG	V	16-7-2019	1,3	3,1	4,4	19
	RG	V	8-1-2019	1,0	2,6	3,7	14
	RG	M	20-8-2020	2,1	7,3	9,4	40
	RG	M	28-7-2020	1,9	7,0	8,9	35
Noordwaard	H	M	25-6-2020	2,2	3,0	5,3	17
10-12-2021	H	M	7-5-2019	1,5	2,1	3,6	14

* Ras: G: Galloway, RG: Rode geus.

** Gehaltes boven de ML's zijn vet gedrukt rekening houdend met 15% meetonzekerheid.

Tabel 2 Gehaltes aan dioxines, dl-PCB's, som-TEQ en ndl-PCB's in lever (per gram lever).

Locatie/ slachtdatum	Ras*	M/V	Geboorte- datum	Dioxines** (pg TEQ/g)	dl-PCB's** (pg TEQ/g)	Som-TEQ** (pg TEQ/g)	ndl-PCB's** (ng/g)
Millingen	G	V	30-11-2017	0,14	0,20	0,34	1,2
1-12-2020	G	V	9-12-2016	0,18	0,20	0,38	1,3
	G	V	15-7-2017	0,17	0,24	0,40	1,5
Ooijpolder	G	V	26-8-2010	0,62	0,49	1,11	11,4
26-1-2021	G	V	21-6-2005	0,42	0,41	0,84	2,7
	G	V	10-5-2019	0,67	0,76	1,43	14,1
	G	V	28-9-2017	0,47	0,31	0,78	2,3
	G	V	30-7-2019	0,45	0,39	0,84	3,9
	G	V	20-3-2019	0,33	0,30	0,63	2,1
Beuningen	RG	V	12-11-2019	0,57	0,51	1,08	9,7
2-2-2021	RG	V	18-6-2005	1,32	0,66	1,98	9,8
	RG	V	9-6-2017	0,74	0,53	1,28	9,8
Loevestuin	RG	M	30-12-2018	5,45	2,43	7,87	76,6
1-4-2021	RG	M	12-4-2019	4,58	2,36	6,94	64,6
	RG	M	29-7-2019	7,51	3,03	10,54	72,3
Meinerswijk	G	M	12-4-2018	0,33	0,34	0,67	8,5
1-2-2021	G	M	28-3-2018	0,58	0,50	1,08	14,6
	G	M	2-5-2018	0,27	0,27	0,54	8,7
Blauwe kamer	G	M	11-8-2016	1,50	0,70	2,20	8,9
26-1-2021	G	M	22-4-2017	1,03	0,54	1,57	5,6
	G	M	9-4-2018	1,09	0,55	1,64	10,9
	G	M	20-6-2018	1,29	0,69	1,98	15,1
	G	M	25-7-2017	2,45	1,22	3,67	10,3
	G	M	23-4-2018	0,96	0,53	1,48	7,2
Elst	G	V	10-7-2017	1,06	1,04	2,09	8,4
20-1-2021	G	V	18-3-2017	1,36	0,81	2,18	9,1
	G	V	15-8-2016	1,41	0,87	2,27	11,0
PWIII	G	V	20-3-2018	0,80	0,45	1,24	3,3
14-1-2021	G	V	5-7-2018	0,89	0,53	1,43	5,9
	G	V	13-9-2017	0,67	0,45	1,12	3,7
Amerongen	G	V	22-8-2018	0,46	0,22	0,69	2,7
20-1-2020	G	V	24-4-2018	0,28	0,16	0,44	2,9
	G	V	8-8-2018	0,66	0,30	0,96	5,6
Grensmaas	G	M	29-8-2019	0,12	0,38	0,50	5,0
1-11-2021	G	M	3-6-2020	0,10	0,29	0,39	4,6
Koornwaard	RG	V	7-4-2020	0,15	0,34	0,49	3,7
1-12-2020	RG	V	13-2-2020	0,14	0,26	0,41	4,0
	RG	V	19-8-2015	0,09	0,15	0,25	1,9
	RG	V	1-4-2006	0,12	0,20	0,32	1,7
	RG	V	2-4-2018	0,15	0,27	0,43	2,3
	RG	V	16-7-2019	0,17	0,26	0,44	2,6
	RG	V	8-1-2019	0,13	0,24	0,37	2,2
	RG	M	20-8-2020	0,21	0,44	0,65	6,1
	RG	M	28-7-2020	0,26	0,54	0,80	5,0

* Ras: G: Galloway, RG: Rode geus.

** Gehaltes boven de ML's zijn vet gedrukt rekening houdend met 15% meetonzekerheid.

Er is vooraf besloten om niervet te onderzoeken op dioxines en PCB's om op basis van de uitkomsten te bepalen of het karkas voldoet aan de normen. Niervet zelf wordt niet geconsumeerd, i.t.t. ander vet dat verwerkt wordt in gehakt en hamburgers. Om de gehaltes in diverse organen te vergelijken zijn bij de drie dieren uit Loevestein ook mager en vet vlees geanalyseerd en is het vetgehalte in de diverse weefsels bepaald (Tabel 3). Daaruit bleek dat ook het vettere vlees heel weinig vet bevatte (<2%), waardoor voor zowel vet als mager vlees de gehaltes op nat gewicht moeten worden uitgedrukt (Verordening (EG) nr. 1881/2006). De omgerekende normen voor dioxines en de som van dioxines en dl-PCB's bedragen 0,05

en 0,08 pg TEQ/g nat gewicht, voor ndl-PCB's 0,8 ng/g nat gewicht. De gehalten in vlees overschrijden deze normen maar in mindere mate dan niervet. Ten dele komt dit doordat het vetgehalte lager is dan 2%. De vraag is of de verdeling over het vet wel homogeen is. Het onderste deel van de tabel toont de gehalten omgerekend naar die in het vet. Het is duidelijk dat levervet naar verhouding zo'n 3 tot 4 keer meer dioxines en PCB's bevat dan niervet. Bij het vlees zijn de gehalten op vetbasis over het algemeen een factor 2 tot 3 lager dan in niervet, behalve bij het vlees met het hoogste vetgehalte van 1,5%. Het is niet duidelijk hoe dit verschil veroorzaakt wordt. De resultaten duiden erop dat het vet in heel mager vlees naar verhouding minder dioxines en PCB's bevat maar dat dit niet geldt voor vet vlees.

Tabel 3 *Gehalten aan dioxines, dl-PCB's, som-TEQ en ndl-PCB's in niervet, mager en vet vlees en lever van de 3 stieren uit Loevestein. Voor vlees en lever zijn de gehalten zowel op nat gewicht als op vetbasis uitgedrukt.*

Weefsel	Dier	%vet	Eenheid	Dioxines (pg TEQ/g)	dl-PCB's (pg TEQ/g)	Som-TEQ (pg TEQ/g)	ndl-PCB's (ng/g)
"Vet" vlees	1	0,8	Nat gewicht	0,14	0,07	0,21	1,4
	2	1,5	Nat gewicht	0,40	0,31	0,71	6,0
	3	0,9	Nat gewicht	0,15	0,07	0,23	1,7
"Mager" vlees	1	1,0	Nat gewicht	0,10	0,05	0,15	1,2
	2	0,6	Nat gewicht	0,08	0,04	0,12	0,9
	3	0,5	Nat gewicht	0,09	0,05	0,14	1,1
Lever	1	4,2	Nat gewicht	5,45	2,43	7,87	76,6
	2	4,2	Nat gewicht	4,58	2,36	6,94	64,6
	3	4,5	Nat gewicht	7,51	3,03	10,54	72,3
Niervet	1	100	Vet	34,8	24,4	59,5	497
	2	100	Vet	29,6	24,4	54,0	501
	3	100	Vet	36,5	22,6	59,1	523
"Vet" vlees	1	0,8	Vet	17,6	9,1	26,8	176
	2	1,5	Vet	26,7	20,9	47,6	398
	3	0,9	Vet	16,9	8,1	25,0	190
"Mager" vlees	1	1,0	Vet	10,2	5,2	15,4	115
	2	0,6	Vet	13,6	6,5	20,0	152
	3	0,5	Vet	18,8	8,9	27,7	220
Lever	1	4,2	Vet	129,7	57,7	187,4	1823
	2	4,2	Vet	109,0	56,3	165,2	1537
	3	4,5	Vet	166,9	67,4	234,3	1718

Tabel 4 toont de gehalten in niervet van de stieren van Loevestein geslacht in maart en november, i.v.m. de monsters die in de zomer van 2020 zijn geanalyseerd. De gehalten in niervet van die dieren lijken duidelijk lager dan de stieren die in maart zijn geslacht en iets hoger dan die in november zijn geslacht. Dit kan verklaard worden door het verlies van lichaamsvet in de winterperiode waardoor de stoffen zich concentreren in het vet. Voor mager vlees (<2% vet) lijken de verschillen veel kleiner.

Tabel 4 Gehaltes aan dioxines, dl-PCB's, som-TEQ en ndl-PCB's in weefsels van dieren van Loevestein geslacht in juni 2020 en maart 2021.

Product	M/V	Geboorte- datum	Vet (%)	Dioxines (pg TEQ/g)	dl-PCB's (pg TEQ/g)	Som-TEQ (pg TEQ/g)	ndl-PCB's (ng/g)
Juni 2020							
Vlees (product)	M	29-2-2016	1,1	0,10	0,07	0,17	1,2
Vlees (vet)			1,1	9,1	7,0	16,1	117
Niervet			100	14,9	14,0	28,9	236
Vlees (product)	M	4-7-2018	1,9	0,08	0,10	0,18	1,3
Vlees (vet)			1,9	4,3	5,5	9,8	68
Niervet			100	5,3	7,4	12,7	90
Vlees (vet)	V	18-11-2007	8,9	3,6	4,0	7,6	44
Niervet			100	3,5	4,1	7,6	42
Maart 2021							
Niervet	M	30-12-2018	100	34,8	24,4	59,5	497
Vlees (product)			0,8	0,14	0,07	0,21	1,4
Niervet	M	12-4-2019	100	29,6	24,4	54,0	501
Vlees (product)			1,5	0,40	0,31	0,71	6,0
Niervet	M	29-7-2019	100	36,5	22,6	59,1	523
Vlees (product)			0,9	0,15	0,07	0,23	1,7
November 2021							
Niervet	M	9-10-2019	100	2,1	3,0	5,1	33
	M	12-3-2020	100	1,5	3,2	4,6	37

3.1.2 Gehaltes in grond

Tabel 5 toont de gehaltes aan dioxines, dl-PCB's en ndl-PCB's in grondmonsters van de diverse locaties. Op een aantal locaties werden meerdere monsters genomen en hieruit blijkt dat er soms zeer grote verschillen zijn binnen een gebied. Dit speelt bij de locaties aan de zuidkant van Arnhem, Meinerswijk en Bakenhof (op die laatste locatie stonden dieren die later verplaatst zijn naar een schonere locatie; deze zijn beschreven in Hoogenboom et al., 2022). Op sommige locaties is zowel aan de rivierzijde als aan de andere kant van de dijk bemonsterd (Beuningen, Groenlanden bij de Ooijpolder). Hieruit blijkt dat de gehaltes in de uiterwaarden aanzienlijk hoger zijn. Gehaltes aan de andere zijde zijn vergelijkbaar met die van Elst (Gld). Bij Beuningen is langs de rivier ook gekeken naar grond op 10 cm diepte en daarin zat een hoger gehalte dan in de toplaag. Er is in Beuningen geen duidelijke gradiënt vanaf de rivier naar de dijk. Eerder is het gehalte langs de dijk hoger maar daar stroomt het water ook eerder langs bij hoogwater.

In de uiterwaarden van de Koornwaard (Maas), Millingen (Rijn) en twee locaties in de Noordwaard (voormalige polder) waren de gehaltes laag terwijl bij die laatste locatie het monster genomen uit de uiterwaarden van de Merwede veel hoger was. Bij Millingen is deels sprake van opgespoten zand. Bij Elst (Utrecht) was er een duidelijk verschil tussen het hogere (PWIII) en lagere (Buitenwaard) gebied, verbonden via een ecoduct.

In de Regeling Bodemkwaliteit zijn normen voor bodem vermeld van 180 (interventiewaarde) en 55 (achtergrondwaarde) pg TEQ/g droge stof voor de som van dioxines en dl-PCB's (<https://rvszoeksysteem.rivm.nl/stof/detail/2473>). De laatstgenoemde norm wordt op twee locaties in Arnhem overschreden maar het is onduidelijk of die norm hier wel van toepassing is.

Tabel 5 Gehaltes aan dioxines, dl-PCB's, som-TEQ en ndl-PCB's in grond (per gram droge stof).

Locatie	Omschrijving	Datum	Dioxines pg TEQ/g	dl-PCB's pg TEQ/g	Som pg TEQ/g	ndl-PCB's (ng/g)
Millingen	Zandvlakte	28-12-2020	0,4	0,1	0,5	0,5
	Langs rivier	28-12-2020	1,1	0,5	1,6	4,1
Ooijpolder	Groenlanden rivierkant	1-1-2021	12,3	1,1	13,4	7,9
	Groenlanden zuidkant dijk*	1-1-2021	0,8	0,2	1,0	0,6
	Bisonbaai west	1-1-2021	39,8	11,6	51,4	107,7
	Bisonbaai oost	1-1-2021	20,6	1,1	21,6	15,3
Gendtse Waard	Weiland	9-11-2021	19,4	2,0	21,4	19,8
Beuningen	Langs rivier	15-11-2020	5,9	1,2	7,1	17,6
	Langs rivier, 10 cm diepte	15-11-2020	12,2	2,5	14,7	44,9
	Middenterrein	15-11-2020	9,0	2,0	11,0	20,8
	Langs dijk	15-11-2020	14,8	3,7	18,6	34,5
	Langs dijk na overstroming	17-2-2021	14,0	2,2	16,2	18,1
	Zuidkant dijk*	15-11-2020	1,3	0,3	1,5	0,9
Loevesteyn	Oost langs rivier	14-11-2020	18,0	2,7	20,6	46,2
	Oost langs rivier (2)	26-3-2021	23,2	2,4	25,6	43,0
	Zuidkant parkeerplaats	14-11-2020	10,8	0,9	11,6	10,8
	West langs rivier	26-3-2021	33,6	4,5	38,1	90,7
Meinerswijk	Hoger terrein	20-2-2021	7,8	2,2	10,0	24,8
	Langs sluisjes	13-4-2021	59,6	11,1	70,7	132,4
	Langs rivier bij hangbrug	20-4-2021	7,5	2,0	9,5	26,6
Arnhem-zuid	Bakenhof onder brug	20-4-2021	2,4	0,5	2,9	3,2
	Bakenhof langs rivier	13-4-2021	76,6	5,8	82,5	63,0
Loowaard	Langs plas	19-12-2020	2,9	0,5	3,4	4,9
	Langs dijk	19-12-2020	6,6	1,3	7,9	8,8
Grensmaas	Weiland	27-11-2021	0,5	0,1	0,6	1,5
Koornwaard	Langs rivier	30-3-2021	1,9	0,9	2,8	13,5
	Langs dijk	30-3-2021	0,9	0,2	1,1	0,9
Biesbosch	Lijnoorden*	30-3-2021	0,8	0,1	0,9	0,5
	Langs Merwede	30-3-2021	15,0	0,6	15,6	3,9
	Noordwaard	30-3-2021	0,8	0,1	0,9	0,5
Elst (Utrecht)	Prins Willem III plantage	22-6-2021	1,2	0,3	1,4	1,3
	Elster Buitenwaard	22-6-2021	6,3	0,8	7,1	5,9
Wageningen	Blauwe kamer uiterwaard	22-6-2021	3,7	0,7	4,4	5,5
Elst Gld	Landerij de Park (west)*	13-4-2021	1,1	0,2	1,2	0,6

* Deze locaties liggen niet langs een rivier maar binnendijks.

3.1.3 Gehaltes in gras

Op een aantal van de eerder genoemde locaties werden ook grasmonsters verzameld (Tabel 6). Dit betrof met name de uiterwaarden van de Waal in Beuningen om een goede indruk te krijgen van de gehaltes in diverse seizoenen, alsmede het effect van de overstromingen in februari en juli 2021. Tabel 4 toont zowel de lower- als upperbound gehaltes, waarbij niet gedetecteerde gehaltes gelijk zijn gesteld aan nul, dan wel de detectiegrens (LOQ). Het is duidelijk dat die gehaltes met name voor dioxines kunnen verschillen doordat gehaltes van een aantal congenereën zo laag waren dat ze niet konden worden aangetoond. De gehaltes waren het hoogst vlak na de overstroming in februari 2021 door aanhangend slib en duidelijk verhoogd t.o.v. gras dat niet overstroomd was (hoger op de dijk). Daarbij moet worden aangetekend dat dit gras in februari werd verzameld onderaan en ook midden op de dijk omdat de uiterwaarden zelf ontoegankelijk waren. Na de overstroming in juli was de verhoging van de gehaltes veel minder. In die periode was er veel meer begroeiing in de uiterwaarden. In gras van april, respectievelijk september was er geen effect meer te zien van de eerdere overstromingen, mogelijk ook door de overvloedige regenval en door de groei van het gras. In april en zeker half juli en september 2021 waren de gehaltes in de uiterwaarden lager dan die in november 2020 en 2021. In algemeenheid nemen gehaltes in gras door groei af en stijgen dan weer in de winterperiode, mede door depositie (Traag et al., 2006). De gehaltes aan de andere kant van de dijk

(zuidkant dijk) waren in november 2020 ongeveer de helft van die in de uiterwaarden. In november 2021 gold dat ook t.o.v. een monster dat wat meer naar het westen was verzameld maar niet t.o.v. het middenterrein. In november 2021 is ook wilgenblad bemonsterd en hierin werden eveneens dioxines en PCB's aangetroffen. Voor zover de dieren erbij kunnen wordt dit wel gegeten en kan het dus een bijdrage leveren aan de inname. Het lijkt waarschijnlijk dat hier om stof gaat op de bladeren maar er kan niet worden uitgesloten dat de contaminanten zijn opgenomen door de bomen.

Tabel 6 Gehaltes aan dioxines, dl-PCB's, som-TEQ en ndl-PCB's in gras (88% droge stof).

Locatie	Omschrijving	Datum	Dioxines* (ng TEQ/kg)	dl-PCB's* (ng TEQ/kg)	Som-TEQ* (ng TEQ/kg)	ndl-PCB's* (µg/kg)
Beuningen	Langs rivier	5-11-2020	0,40/0,47	0,21/0,21	0,61/0,69	1,76/1,76
	Langs dijk	5-11-2020	0,53/0,62	0,24/0,24	0,77/0,86	2,05/2,05
	Zuidkant dijk (controle)	5-11-2020	0,18/0,32	0,11/0,11	0,29/0,43	1,17/1,17
	Onderkant dijk**	17-2-2021	7,03/7,03	1,51/1,51	8,54/8,54	13,79/13,79
	Midden op dijk	17-2-2021	0,83/0,94	0,21/0,21	1,04/1,15	0,54/1,27
	Middenterrein	17-4-2021	0,05/0,19	0,14/0,15	0,19/0,34	0,56/1,68
	Onder langs dijk	17-4-2021	0,03/0,15	0,05/0,06	0,08/0,21	0,00/0,99
	Onderkant dijk	16-7-2021	0,00/0,09	0,04/0,04	0,04/0,14	0,08/0,43
	Onderkant dijk***	23-7-2021	0,87/0,87	0,33/0,33	1,20/1,20	2,10/2,10
	Onderkant dijk	9-9-2021	0,02/0,10	0,07/0,07	0,10/0,18	0,24/0,46
	Langs dijk	9-9-2021	0,03/0,11	0,10/0,10	0,12/0,21	0,34/0,47
	Middenterrein	9-9-2021	0,01/0,09	0,06/0,07	0,08/0,16	0,21/0,44
	Middenterrein	20-11-2021	0,43/0,53	0,15/0,15	0,57/0,69	1,01/1,01
	West	20-11-2021	1,54/1,54	0,34/0,34	1,88/1,88	2,71/2,71
	Wilgenblad (rivierkant)	20-11-2021	1,28/1,28	0,58/0,58	1,86/1,86	2,20/2,20
	Zuidkant dijk (controle)	20-11-2021	0,51/0,61	0,15/0,15	0,66/0,76	0,60/0,75
Loevestein	Oost langs rivier	14-11-2020	0,66/0,76	0,19/0,19	0,85/0,95	2,52/2,52
	Zuidkant parkeerplaats	14-11-2020	0,40/0,41	0,11/0,11	0,51/0,52	1,53/1,53
Gendt	Gendtse Waard, weiland	9-11-2021	0,28/0,45	0,16/0,16	0,44/0,61	1,05/1,05
Loowaard	Langs plas	19-12-2020	1,27/1,49	0,43/0,43	1,70/1,92	3,02/3,02
Arnhem	Bakenhof, langs rivier	13-4-2021	0,13/0,30	0,10/0,11	0,24/0,41	0,00/1,30
Grensmaas	Weiland	27-11-2021	0,42/0,52	0,25/0,25	0,67/0,77	1,37/1,37
Elst Gld	Landerij de Park (controle)	13-4-2021	0,09/0,22	0,14/0,14	0,23/0,36	0,00/0,82

* Gehaltes weergegeven als lowerbound/upperbound; bij lowerbound worden alleen gemeten gehalten opgeteld, bij upperbound worden gehalten van niet aangetroffen congenen gelijkgesteld aan de bepaalbaarheidsgrens (LOQ). Gehaltes boven de norm zijn vet gedrukt waarbij rekening is gehouden met 15% meetonzekerheid.

** Verzameld kort na overstroming uiterwaarden begin februari 2021.

*** Verzameld kort na overstroming uiterwaarden medio juli 2021.

De grasmonsters voldeden aan de maximumgehalten voor voedermiddelen van plantaardige oorsprong (Richtlijn 2002/32/EG) van 0,75 en 1,25 ng TEQ/kg voor dioxines en de som-TEQ en 10 µg/kg voor de ndl-PCB's (88% droge stof), met uitzondering van het gras verzameld in de Loowaard in december en gras uit Beuningen verzameld net na de overstroming in februari 2021 en in november 2021. Ook in wilgenblad verzameld in Beuningen in november 2021 waren de gehalten hoger dan de normen. Dit is normaliter geen diervoer maar grote grazers eten hier wel van.

3.2 PFAS's

3.2.1 Gehaltes in lever, nier en vlees

Er is onderzoek gedaan naar gehaltes van 20 verschillende PFAS's. Daarbij is eerst gekeken naar levers van dieren, omdat bekend is dat hierin de gehaltes van een aantal van deze stoffen hoger zijn dan in andere weefsels. Daarna is bij dieren met de hogere gehaltes gekeken naar gehaltes in nieren. Ook zijn de gehaltes in vlees bij alle dieren bepaald omdat dit met name verkocht wordt.

In Tabel 7 staan de levergehaltes van de 4 PFAS's waarvoor normen zijn vastgesteld binnen de EU. De resultaten laten zien dat PFOS de hoogste gehaltes gaf terwijl PFHxS niet werd aangetoond en PFOA slechts in een deel van de dieren en met name bij mannetjes. Daarnaast werden ook PFNA (C9), PFDA (C10) en in sommige dieren ook PFUnDA (C11) en PFDoDA (C12) aangetroffen. De korte ketens (C4, C5, C6 en C7) van zowel de carboxylaten (PFCA's) als sulfonaten (PFSA's) werden niet gevonden, evenmin als HFPO-DA (GenX). De hoogste gehaltes werden gevonden bij de vroeg in het jaar geslachte dieren uit Loevestein en Elst (Utrecht), de laagste gehaltes bij dieren uit Millingen, de Grensmaas en de Koornwaard. Gehaltes in de levers van dieren van Loevestein geslacht in het najaar waren veel lager dan die geslacht na de winter. Dit betekent dat een vergelijking van dieren uit de diverse gebieden die in verschillende jaargetijden geslacht zijn met enige voorzichtigheid moet gebeuren. Een groot deel van de levers van dieren in uiterwaarden van de Waal en Rijn bevat gehaltes aan PFOS en ook voor de som van de 4 PFAS's die boven de nieuwe normen liggen van respectievelijk 6,0 en 8,0 µg/kg natgewicht (rekening houdend met een meetonzekerheid van 40%). In iets mindere mate geldt dat ook voor PFNA maar niet voor PFOA en PFHxS (ML's van 0,4, 0,7 en 0,5 µg/kg). Dat geldt niet voor dieren uit de uiterwaarden van de Maas, de dieren uit de Millingerwaard en de dieren van Loevestein die in november geslacht zijn.

Tabel 8 toont de gehaltes in nier. PFOS-gehaltes zijn gemiddeld een factor 4 (range 3-10) lager dan die in lever. Rekening houdend met de meetonzekerheid, overschrijdt één van de monsters de nieuwe norm voor PFOS van 6 µg/kg.

Tabel 7 Gehaltes aan 4 PFAS's en de lowerbound som in lever uitgedrukt per kg lever.

Locatie (slachtdatum)	Ras	M/V	Geboorte- datum	PFOA* (µg/kg)	PFNA* (µg/kg)	PFHxS* (µg/kg)	PFOS* (µg/kg)	Som4* (µg/kg)
Millingen	G	V	30-11-2017	<0,05	0,20	<0,05	2,75	2,94
1-12-2020	G	V	9-12-2016	<0,05	0,17	<0,05	3,05	3,21
	G	V	15-7-2017	<0,05	0,22	<0,05	3,80	4,02
Ooijpolder	G	V	26-8-2010	<0,05	0,24	<0,05	16,21	16,46
26-1-2021	G	V	21-6-2005	<0,05	0,35	<0,05	7,66	8,00
	G	V	10-5-2019	<0,05	0,23	<0,05	18,78	19,00
5-1-2021	G	V	28-9-2017	<0,05	0,22	<0,05	7,66	7,88
	G	V	30-7-2019	<0,05	0,60	<0,05	19,70	20,30
	G	V	20-3-2019	<0,05	0,38	<0,05	6,01	6,39
Beuningen	RG	V	12-11-2019	<0,05	0,53	<0,05	15,93	16,46
2-2-2021	RG	V	18-6-2005	<0,05	0,38	<0,05	21,17	21,56
	RG	V	9-6-2017	<0,05	0,50	<0,05	22,19	22,69
Loevestein	RG	M	30-12-2018	0,11	1,28	<0,05	37,33	38,72
1-4-2021	RG	M	12-4-2019	0,06	1,29	<0,05	25,41	26,76
	RG	M	29-7-2019	0,06	2,03	<0,05	65,75	67,83
9-11-2021	RG	M	9-10-2019	<0,04	0,19	<0,04	8,96	9,17
	RG	M	12-3-2020	<0,04	0,20	<0,04	6,22	6,42
	RG	V	8-3-2017	<0,04	0,19	<0,04	6,08	6,27
Meinerswijk	G	M	12-4-2018	<0,05	0,77	<0,05	9,81	10,58
1-2-2021	G	M	28-3-2018	<0,05	0,65	<0,05	15,55	16,20
	G	M	2-5-2018	<0,05	0,26	<0,05	8,42	8,68

Locatie (slachtdatum)	Ras	M/V	Geboorte- datum	PFOA* (µg/kg)	PFNA* (µg/kg)	PFHxS* (µg/kg)	PFOS* (µg/kg)	Som4* (µg/kg)
Blauwe kamer	G	M	11-8-2016	0,08	0,92	<0,05	11,28	12,27
26-1-2021	G	M	22-4-2017	0,13	0,52	<0,05	5,98	6,63
	G	M	9-4-2018	<0,05	1,05	<0,05	30,68	31,73
	G	M	20-6-2018	0,06	1,08	<0,05	27,79	28,93
	G	M	25-7-2017	0,10	0,79	<0,05	13,56	14,45
	G	M	23-4-2018	0,17	1,66	<0,05	15,09	16,91
Elster buitenwaard	G	V	10-7-2017	<0,05	0,47	<0,05	29,44	29,92
20-1-2021	G	V	18-3-2017	<0,05	0,37	<0,05	34,33	34,70
	G	V	15-8-2016	<0,05	0,83	<0,05	50,66	51,49
PWIII	G	V	20-3-2018	<0,05	0,69	<0,05	13,52	14,21
14-1-2021	G	V	5-7-2018	<0,05	0,55	<0,05	34,12	34,66
	G	V	13-9-2017	<0,05	0,58	<0,05	10,43	11,01
Amerongen	G	V	22-8-2018	0,05	0,90	<0,05	18,88	19,83
20-1-2020	G	V	24-4-2018	<0,05	0,65	<0,05	17,02	17,67
	G	V	8-8-2018	0,08	0,59	<0,05	13,45	14,12
Grensmaas	G	M	29-8-2019	<0,04	0,10	<0,05	4,51	4,61
1-11-2021	G	M	3-6-2020	<0,04	0,08	<0,05	<2,50	0,08
Koornwaard	RG	V	7-4-2020	<0,05	0,07	<0,05	3,17	3,24
1-12-2020	RG	V	13-2-2020	<0,05	0,06	<0,05	4,43	4,48
	RG	V	19-8-2015	<0,05	<0,05	<0,05	3,68	3,68
	RG	V	1-4-2006	<0,05	<0,05	<0,05	2,66	2,66
	RG	V	2-4-2018	<0,05	0,06	<0,05	3,71	3,77
	RG	V	16-7-2019	<0,05	0,14	<0,05	5,13	5,27
	RG	V	8-1-2019	<0,05	0,12	<0,05	4,06	4,18
	RG	M	20-8-2020	<0,05	0,08	<0,05	1,78	1,86
	RG	M	28-7-2020	<0,05	0,10	<0,05	2,75	2,85
Noordwaard	H	M	7-5-2019	0,06	0,55	<0,04	9,76	10,37
10-12-2021	H	M	25-6-2020	0,05	0,40	<0,04	6,85	7,30

* Gehaltes boven de ML's zijn vet gedrukt, rekening houdend met een voorlopige meetonzekerheid van 40%.

Tabel 8 Gehaltes van de 4 PFAS's en lowerbound som in nier uitgedrukt per kg nier.

Locatie	Ras	M/V	Geboorte datum	PFOA* µg/kg	PFNA* µg/kg	PFHxS* µg/kg	PFOS* µg/kg	Som4* µg/kg
Beuningen	RG	V	12-11-2019	<0,05	<0,25	<0,05	4.64	4.64
	RG	V	18-6-2005	<0,05	<0,25	<0,05	6.78	6.78
	RG	V	9-6-2017	<0,05	<0,25	<0,05	6.00	6.00
Loevestein	RG	M	30-12-2018	<0,05	<0,25	<0,05	7.63	7.63
	RG	M	12-4-2019	0.06	<0,25	<0,05	6.85	6.91
	RG	M	29-7-2019	0.07	0.27	<0,05	6.55	6.89
Blauwe kamer	G	M	11-8-2016	0.07	<0,25	<0,05	2.91	2.98
	G	M	22-4-2017	0.11	<0,25	<0,05	<2.5	0.11
	G	M	9-4-2018	<0,05	<0,25	<0,05	6.50	6.50
	G	M	20-6-2018	0.08	<0,25	<0,05	7.35	7.43
	G	M	25-7-2017	0.12	<0,25	<0,05	2.60	2.72
	G	M	23-4-2018	0.08	<0,25	<0,05	2.72	2.81
Elster buitenwaard	G	V	10-7-2017	<0,05	<0,25	<0,05	6.65	6.65
	G	V	18-3-2017	<0,05	<0,25	<0,05	9.85	9.85
	G	V	15-8-2016	<0,05	<0,25	<0,05	10.71	10.71
PWIII	G	V	20-3-2018	0.06	<0,25	<0,05	4.21	4.27
	G	V	5-7-2018	<0,05	<0,25	<0,05	9.31	9.31
	G	V	13-9-2017	<0,05	<0,25	<0,05	3.26	3.26

* Gehaltes boven de ML's zijn vet gedrukt rekening houdend met een voorlopige meetonzekerheid van 40%.

Tabel 9 toont de gehalten in vlees. Daarin werd alleen PFOS gedetecteerd en werden net als bij organen de hoogste gehalten gemeten in dieren uit de uiterwaarden van de Rijn en Waal, terwijl die in dieren langs de Maas over het algemeen onder de detectiegrens lagen. PFOS-gehalten zijn gemiddeld een factor 47 (range 23-97) lager zijn dan die in levers. Een deel van de monsters van dieren langs Rijn en Waal overschrijdt de nieuwe norm voor PFOS van 0,3 µg/kg, rekening houden met de meetonzekerheid van 40%. De normen voor de andere PFAS's of die voor de som (1,3 µg/kg) werd niet overschreden. Opvallend is ook hier dat de PFOS-gehalten in vlees van de dieren uit Loevestein geslacht begin april de norm overschreden maar die geslacht in november niet.

Van PFOS is bekend dat deze stof in runderen accumuleert en een zeer lange halfwaardetijd heeft (Kowalczyk et al., 2013). Ook na verlaging van de blootstelling kan het dus lang duren voordat gehalten substantieel gedaald zijn. Echter, de PFOS-gehalten in vlees van dieren uit Loevestein, geslacht in november zijn wel een factor 4 lager dan die geslacht begin april. Dit suggereert ook een lagere blootstelling in de zomer en najaar. PFOA accumuleert juist niet in runderen.

WFSR onderzoekt in het eerder genoemde monitoringsproject sinds 2017 dierlijke producten ook op PFAS's. Tot nu toe zijn 43 monsters rundvlees onderzocht en werden er geen PFAS's boven de LOQ aangetroffen. Voor PFOS fluctueerde deze LOQ tussen 0,1 en 5 µg/kg, dus deels hoger dan de gehalten die nu zijn aangetroffen. Daarnaast werden 17 monsters runderlever onderzocht waarvan 12 met voldoende lage LOQ's. Hierin werd in alle monsters PFOS gevonden met een gemiddeld gehalte van 0,8 µg/kg lever (range 0,3-1,4 µg/kg). In 10 van deze 12 monsters werd ook PFDA (C10) gevonden, met een gemiddeld gehalte van 0,2 µg/kg (range 0,1-0,5 µg/kg), maar geen andere PFAS's. De PFOS-gehalten in de levers van de dieren uit de uiterwaarden liggen dus ook hoger dan de gehalten gevonden in de monitoring hetgeen in overeenstemming is met de gehalten in vlees. Het is niet bekend waar de dieren uit de reguliere monitoring vandaan kwamen en in hoeverre deze buiten graasden.

Tabel 9 Gehalten van de 4 PFAS's en de lowerbound som in vlees uitgedrukt per kg vlees.

Locatie (slachtdatum)	Ras	M/V	Geboorte datum	PFOA* µg/kg	PFNA* µg/kg	PFHxS* µg/kg	PFOS* µg/kg	Som4* µg/kg
Millingen	G	V	30-11-2017	<0,10	<0,15	<0,05	<0,10	0,00
1-12-2020	G	V	9-12-2016	<0,10	<0,15	<0,05	<0,10	0,00
	G	V	15-7-2017	<0,10	<0,15	<0,05	<0,10	0,00
Ooijpolder	G	V	26-8-2010	<0,10	<0,15	<0,05	0,24	0,24
26-1-2021	G	V	21-6-2005	<0,10	<0,15	<0,05	<0,10	0,00
	G	V	10-5-2019	<0,10	<0,15	<0,05	0,29	0,29
5-1-2021	G	V	28-9-2017	<0,10	<0,15	<0,05	0,12	0,12
	G	V	30-7-2019	<0,10	<0,15	<0,05	0,10	0,10
	G	V	20-3-2019	<0,10	<0,15	<0,05	<0,10	0,00
Gendtse waard	RG	M	29-8-2019	<0,10	<0,15	<0,05	0,11	0,11
14-10-2021	RG	V	9-6-2020	<0,10	<0,15	<0,05	0,22	0,22
Beuningen	RG	V	12-11-2019	<0,10	<0,15	<0,05	0,43	0,43
2-2-2021	RG	V	18-6-2005	<0,10	<0,15	<0,05	0,70	0,70
	RG	V	9-6-2017	<0,10	<0,15	<0,05	0,64	0,64
Loevestein	RG	M	30-12-2018	<0,10	<0,15	<0,05	0,91	0,91
1-4-2021	RG	M	12-4-2019	<0,10	<0,15	<0,05	0,74	0,74
	RG	M	29-7-2019	<0,10	<0,15	<0,05	0,92	0,92
8-11-2021	RG	M	9-10-2019	<0,10	<0,15	<0,05	0,24	0,24
	RG	M	12-3-2020	<0,10	<0,15	<0,05	0,17	0,17
	RG	V	8-3-2017	<0,10	<0,15	<0,05	0,24	0,24
Meinerswijk	G	M	12-4-2018	<0,10	<0,15	<0,05	0,21	0,21
1-2-2021	G	M	28-3-2018	<0,10	<0,15	<0,05	0,27	0,27
	G	M	2-5-2018	<0,10	<0,15	<0,05	0,19	0,19

Locatie (slachtdatum)	Ras	M/V	Geboorte datum	PFOA* µg/kg	PFNA* µg/kg	PFHxS* µg/kg	PFOS* µg/kg	Som4* µg/kg
Blauwe kamer	G	M	11-8-2016	<0,10	<0,15	<0,05	0,38	0,38
26-1-2021	G	M	22-4-2017	<0,10	<0,15	<0,05	0,26	0,26
	G	M	9-4-2018	<0,10	<0,15	<0,05	0,45	0,45
	G	M	20-6-2018	<0,10	<0,15	<0,05	0,63	0,63
	G	M	25-7-2017	<0,10	<0,15	<0,05	0,24	0,24
	G	M	23-4-2018	<0,10	<0,15	<0,05	0,16	0,16
Elster buitenwaard	G	V	10-7-2017	<0,10	<0,15	<0,05	0,63	0,63
20-1-2021	G	V	18-3-2017	<0,10	<0,15	<0,05	0,94	0,94
	G	V	15-8-2016	<0,10	<0,15	<0,05	0,67	0,67
PWIII	G	V	20-3-2018	<0,10	<0,15	<0,05	0,37	0,37
14-1-2021	G	V	5-7-2018	<0,10	<0,15	<0,05	0,94	0,94
	G	V	13-9-2017	<0,10	<0,15	<0,05	0,20	0,20
Amerongen	G	V	22-8-2018	<0,10	<0,15	<0,05	0,19	0,19
20-1-2020	G	V	24-4-2018	<0,10	<0,15	<0,05	0,11	0,11
	G	V	8-8-2018	<0,10	<0,15	<0,05	0,10	0,10
Grensmaas	G	M	29-8-2019	<0,10	<0,15	<0,05	<0,10	0,00
1-11-2021	G	M	3-6-2020	<0,10	<0,15	<0,05	<0,10	0,00
Koornwaard	RG	V	7-4-2020	<0,10	<0,15	<0,05	<0,10	0,00
1-12-2020	RG	V	13-2-2020	<0,10	<0,15	<0,05	<0,10	0,00
	RG	V	19-8-2015	<0,10	<0,15	<0,05	0,10	0,10
	RG	V	1-4-2006	<0,10	<0,15	<0,05	0,10	0,10
	RG	V	2-4-2018	<0,10	<0,15	<0,05	<0,10	0,00
	RG	V	16-7-2019	<0,10	<0,15	<0,05	<0,10	0,00
	RG	V	8-1-2019	<0,10	<0,15	<0,05	<0,10	0,00
	RG	M	20-8-2020	<0,10	<0,15	<0,05	<0,10	0,00
	RG	M	28-7-2020	<0,10	<0,15	<0,05	<0,10	0,00
Noordwaard	H	M	7-5-2019	<0,10	<0,15	<0,05	0,48	0,48
10-12-2021	H	M	25-6-2020	<0,10	<0,15	<0,05	0,42	0,42

* Gehaltes boven de ML's zijn vet gedrukt, rekening houdend met een voorlopige meetonzekerheid van 40%.

3.2.2 Gehaltes in gras, grond en water

Tabel 10 toont de PFAS-gehalten in een aantal monsters gras, grond en water van Beuningen en Loevestein. Voor water zijn de gehalten uitgedrukt in ng/l en is de analysemethode dus veel gevoeliger dan voor gras en grond. Slechts in één monster gras kon PFOS worden gedetecteerd. In grond werd in 1 monster PFOA gevonden en in bijna alle monsters PFOS, met in het controlemonster aan de zuidkant van de dijk slechts een iets lager gehalte. In watermonsters verzameld uit de Waal bij Beuningen en twee meertjes in de uiterwaarden (bemonsterd op 17/4/2021) werden drie of vier van de PFAS's aangetoond. De twee meertjes waren tijdens de overstroming in februari ondergelopen. De gehalten van PFOA en PFOS in de rivier zijn vergelijkbaar met die gerapporteerd voor de Rijn bij Lobith gedurende de laatste jaren (Jonker, 2021). De PFOA-gehalten liggen ruim onder de norm voor zoet water van 48 ng/l, die voor PFOS overschrijden de norm van 0,65 ng/l. Het betreft hier zogenaamde jaargemiddelde milieukwaliteitsnormen. Er is ook een veel hogere maximaal aanvaardbare concentratie voor PFOS in zoet water van 36 µg/l, waar de gevonden gehalten dus ruim onder zitten.

Tabel 10 Gehaltes van de 4 PFAS's en som in gras, grond en water uit de uiterwaarden van Beuningen en Loevestein. Voor de som van de 4 EFSA-PFAS's wordt het lower- en upperbound gehalte gegeven. Gras en grond zijn weergegeven in ng per gram droge stof, water in ng per liter.

Locatie		PFOA µg/kg	PFNA µg/kg	PFHxS µg/kg	PFOS µg/kg	Som4 µg/kg
Gras						lb/ub
Beuningen	Langs rivier	<0,025	<0,025	<0,025	<0,25	0/0,33
	Langs dijk	<0,025	<0,025	<0,025	<0,25	0/0,33
	Zuidkant dijk	<0,025	<0,025	<0,025	<0,25	0/0,33
	Onderkant dijk**	<0,025	<0,025	<0,025	0,66	0,66/0,74
	Halverwege dijk	<0,025	<0,025	<0,025	<0,25	0/0,33
Loevestein	Oost langs rivier	<0,025	<0,025	<0,025	<0,25	0/0,33
	Zuidkant parkeerplaats	<0,025	<0,025	<0,025	<0,25	0/0,33
Grond						
Beuningen	Langs rivier	<1,0	<0,25	<0,1	<2,5	0/3,9
	Langs rivier 10 cm diepte	<1,0	<0,25	<0,1	3,4	3,4/4,8
	Middenterrein	<1,0	<0,25	<0,1	2,5	2,5/3,9
	Langs dijk	1,1	<0,25	<0,1	4,5	5,6/6,0
	Langs dijk na overstroming	<1,0	<0,25	<0,1	3,1	3,1/4,5
	Zuidkant dijk	<1,0	<0,25	<0,1	2,5	2,5/3,9
Loevestein	Oost langs rivier	<1,0	<0,25	<0,1	3,6	3,6/5,0
	Oost langs rivier (2)	<1,0	<0,25	<0,1	4,6	4,6/6,0
	Zuidkant parkeerplaats	<1,0	<0,25	<0,1	<2,5	0/3,9
	West langs rivier	<1,0	<0,25	<0,1	3,4	3,4/4,8
Water		ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l
Beuningen	Rivier	1,9	<1,0	2,0	5,1	9,0/10,0
	Meertje Ewijk	4,4	1,2	1,6	5,1	12,3/12,3
	Meertje Beuningen	9,4	<1,0	14,8	6,7	30,9/31,9

3.3 Zware metalen

3.3.1 Gehaltes in lever, nier en vlees

Levers en nieren van de meeste dieren zijn onderzocht op cadmium, kwik, lood, arseen, nikkel en koper. Tabel 11 toont de resultaten voor levers, Tabel 12 voor nieren. Van een aantal dieren met hogere gehaltes zijn ook vleesmonsters onderzocht (Tabel 13). Op basis van de tabellen kan het volgende geconcludeerd worden, rekening houdend met de meetonzekerheid van de methode:

- Voor nikkel waren bijna alle gehaltes onder de LOQ van 0,02 mg/kg.
- Kopergehaltes in lever waren hoger dan in nier. De norm van 30 mg/kg werd in twee levers overschreden.
- Voor cadmium waren de gehaltes in nieren gemiddeld 6 keer hoger dan in de lever. Voor cadmium werd de norm voor lever van 0,5 mg/kg één keer overschreden, in nier lagen 9 gehaltes boven de norm van 1,0 mg/kg. Hoge gehaltes werden met name gemeten in nieren van oude dieren, hetgeen klopt met de stapeling van cadmium na langdurige blootstelling.
- De recent verlaagde norm voor lood in zowel lever als nier van 0,2 mg/kg werd in respectievelijk 6 en 7 dieren overschreden. Het betrof dieren langs de Waal bij Beuningen en Loevestein en langs de Rijn in Elst (Utrecht). Het vlees in deze en andere dieren lag onder de norm van 0,1 mg/kg.
- De norm voor kwik werd in 1 lever- en 2 niermonsters overschreden.
- Voor arseen zijn er geen normen voor organen of vlees. Hoogste gehaltes werden aangetroffen in levers en nieren van dieren uit de Blauwe kamer en Amerongse bovenpolder.

Tabel 11 Gehaltes aan zware metalen in lever, uitgedrukt op nat gewicht.

Locatie	Ras	M/V	Geboorte- datum	Cd mg/kg	Hg mg/kg	Pb mg/kg	As mg/kg	Ni mg/kg	Cu mg/kg
Millingen	G	V	30-11-2017	0,29	0,015	0,02	0,007	0,025	10
	G	V	9-12-2016	0,18	0,004	0,01	0,009	<0,020	7,7
	G	V	15-7-2017	0,14	0,009	0,02	0,011	<0,020	25
Ooijpolder	G	V	26-8-2010	0,25	0,016	0,11	0,025	<0,020	14
	G	V	21-6-2005	0,70	0,021	0,17	0,023	<0,020	14
	G	V	10-5-2019	0,11	0,017	0,07	0,026	<0,020	3,6
	G	V	28-9-2017	0,23	0,010	0,09	0,023	<0,020	8,7
	G	V	30-7-2019	0,13	0,017	0,04	0,022	<0,020	7,1
Beuningen	G	V	20-3-2019	0,09	0,009	0,04	0,044	<0,020	2,7
	RG	V	12-11-2019	0,09	0,006	0,05	0,031	<0,020	2,8
	RG	V	18-6-2005	0,55	0,007	0,29	0,097	<0,020	1,9
	RG	V	9-6-2017	0,25	0,008	0,10	0,046	<0,020	3,6
Loevestein	RG	M	30-12-2018	0,16	0,019	0,16	0,35	<0,020	3,0
	RG	M	12-4-2019	0,26	0,017	0,37	0,40	<0,020	2,8
	RG	M	29-7-2019	0,19	0,013	0,17	0,32	<0,020	2,2
Meinerswijk	G	M	12-4-2018	0,29	0,018	0,03	0,016	<0,020	34
	G	M	28-3-2018	0,27	0,013	0,04	0,033	<0,020	12
	G	M	2-5-2018	0,38	0,007	0,03	0,013	<0,020	6,8
Blauwe kamer	G	M	11-8-2016	0,18	0,015	0,06	0,036	<0,020	16
	G	M	22-4-2017	0,14	0,018	0,06	0,008	<0,020	3,9
	G	M	9-4-2018	0,10	0,009	0,07	0,10	<0,020	3,5
	G	M	20-6-2018	0,19	0,015	0,11	0,13	<0,020	7,3
	G	M	25-7-2017	0,20	0,019	0,05	0,010	<0,020	9,9
	G	M	23-4-2018	0,17	0,027	0,06	0,020	<0,020	26
Elster buitenwaard	G	V	10-7-2017	0,15	0,009	0,20	0,034	<0,020	5,5
	G	V	18-3-2017	0,29	0,010	0,51	0,077	<0,020	4,8
	G	V	15-8-2016	0,17	0,017	0,39	0,099	<0,020	3,2
PWIII	G	V	20-3-2018	0,17	0,018	0,24	0,023	<0,020	11
	G	V	5-7-2018	0,24	0,015	0,23	0,064	<0,020	8,2
	G	V	13-9-2017	0,28	0,019	0,22	0,032	<0,020	4,3
Amerongen	G	V	22-8-2018	0,17	0,012	0,21	0,14	<0,020	2,4
	G	V	24-4-2018	0,22	0,014	0,19	0,10	<0,020	12
	G	V	8-8-2018	0,17	0,010	0,11	0,10	<0,020	5,3
Koornwaard	RG	V	7-4-2020	0,07	<0,003	0,03	<0,007	<0,020	16
	RG	V	13-2-2020	0,05	<0,003	0,02	<0,007	<0,020	17
	RG	V	19-8-2015	0,16	<0,003	0,03	0,013	<0,020	12
	RG	V	1-4-2006	0,27	<0,003	0,03	0,008	<0,020	42
	RG	V	2-4-2018	0,10	<0,003	0,03	0,010	<0,020	2,1
	RG	V	16-7-2019	0,07	<0,003	0,04	0,018	<0,020	3,2
	RG	V	8-1-2019	0,12	<0,003	0,03	0,008	<0,020	4,2
	RG	M	20-8-2020	0,04	<0,003	0,10	<0,007	<0,020	20
	RG	M	28-7-2020	0,10	<0,003	0,03	<0,007	<0,020	22

* Gehaltes boven de norm zijn vet gedrukt waarbij rekening is gehouden met meetonzekerheden van 10% voor koper, 9% voor cadmium, 20% voor kwik en 8,3% voor lood.

Tabel 12 Gehaltes aan zware metalen in nier, uitgedrukt op nat gewicht.

Locatie	Ras	M/V	Geboorte- datum	Cd (mg/kg)	Hg (mg/kg)	Pb (mg/kg)	As (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cu (mg/kg)
Millingen	G	V	30-11-2017	2,60	0,018	0,04	0,018	<0,020	4,2
	G	V	9-12-2016	1,10	0,012	0,02	0,023	<0,020	4,1
	G	V	15-7-2017	0,89	0,016	0,04	0,024	<0,020	3,9
Ooijpolder	G	V	26-8-2010	2,10	0,029	0,18	0,097	<0,020	3,7
	G	V	21-6-2005	8,20	0,019	0,21	0,076	<0,020	3,0
	G	V	10-5-2019	0,78	0,027	0,13	0,096	<0,020	4,4
	G	V	28-9-2017	1,30	0,018	0,08	0,046	<0,020	3,7
	G	V	30-7-2019	0,73	0,019	0,05	0,046	<0,020	4,0
	G	V	20-3-2019	0,72	0,016	0,06	0,054	<0,020	3,4
Beuningen	RG	V	12-11-2019	0,30	0,008	0,05	0,054	<0,020	2,4
	RG	V	18-6-2005	5,30	0,016	0,48	0,15	<0,020	3,1
	RG	V	9-6-2017	0,90	0,018	0,17	0,099	<0,020	3,3
Loevestuin	RG	M	30-12-2018	0,60	0,035	0,57	0,85	0,050	3,1
	RG	M	12-4-2019	0,37	0,024	0,25	0,63	0,029	2,9
	RG	M	29-7-2019	0,54	0,032	0,47	0,69	0,038	2,8
Meinerswijk	G	M	12-4-2018	0,65	0,015	0,03	0,035	<0,020	3,3
	G	M	28-3-2018	0,81	0,018	0,05	0,090	<0,020	3,1
	G	M	2-5-2018	1,80	0,011	0,04	0,038	<0,020	3,4
Blauwe kamer	G	M	11-8-2016	0,37	0,008	0,05	0,067	<0,020	2,9
	G	M	22-4-2017	0,47	0,006	0,03	0,011	0,020	3,2
	G	M	9-4-2018	0,38	0,015	0,12	0,26	<0,020	3,6
	G	M	20-6-2018	0,56	0,022	0,15	0,35	<0,020	3,2
	G	M	25-7-2017	0,46	0,011	0,04	0,008	0,026	3,1
	G	M	23-4-2018	0,40	0,015	0,04	0,041	0,022	3,1
Elster buitenwaard	G	V	10-7-2017	0,74	0,013	0,17	0,060	<0,020	2,3
	G	V	18-3-2017	0,63	0,016	0,62	0,12	<0,020	2,7
	G	V	15-8-2016	0,83	0,017	0,46	0,20	<0,020	2,8
PWIII	G	V	20-3-2018	0,87	0,012	0,16	0,039	<0,020	2,9
	G	V	5-7-2018	1,10	0,017	0,37	0,089	<0,020	2,9
	G	V	13-9-2017	1,50	0,015	0,21	0,045	<0,020	3,0
Amerongen	G	V	22-8-2018	0,48	0,012	0,16	0,27	<0,020	2,5
	G	V	24-4-2018	0,98	0,016	0,18	0,23	<0,020	2,7
	G	V	8-8-2018	0,72	0,017	0,13	0,28	<0,020	3,3
Koornwaard	RG	V	7-4-2020	0,93	<0,003	0,08	0,015	<0,020	4,2
	RG	V	13-2-2020	0,53	<0,003	0,08	0,015	<0,020	4,6
	RG	V	19-8-2015	1,40	0,003	0,08	0,019	<0,020	3,9
	RG	V	1-4-2006	5,50	0,004	0,06	0,010	<0,020	4,0
	RG	V	2-4-2018	0,84	0,004	0,08	0,019	<0,020	4,4
	RG	V	16-7-2019	0,44	<0,003	0,11	0,037	<0,020	3,9
	RG	V	8-1-2019	0,53	0,004	0,11	0,025	<0,020	4,3
	RG	M	20-8-2020	0,28	<0,003	0,15	0,011	<0,020	3,5
	RG	M	28-7-2020	0,72	<0,003	0,07	0,009	<0,020	3,9

* Gehaltes boven de norm zijn vet gedrukt waarbij rekening is gehouden met meetonzekerheden van 10% voor koper, 9% voor cadmium, 20% voor kwik en 8,3% voor lood.

Tabel 13 Gehaltes aan zware metalen in vlees, uitgedrukt op nat gewicht.

Locatie	Ras	M/V	Geboorte datum	Cd (mg/kg)	Hg (mg/kg)	Pb (mg/kg)	As (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cu (mg/kg)
Millingen	G	V	30-11-2017	<0,006	<0,003	<0,008	<0,007	<0,02	0,68
	G	V	9-12-2016	<0,006	0,006	<0,008	0,008	<0,02	0,42
Ooijpolder	G	V	26-8-2010	<0,006	<0,003	<0,008	0,025	<0,02	0,72
	G	V	21-6-2005	<0,006	<0,003	<0,008	0,012	<0,02	0,69
	G	V	10-5-2019	<0,006	<0,003	<0,008	0,043	<0,02	0,75
Beuningen	RG	V	18-6-2005	<0,006	<0,003	<0,008	0,033	<0,02	1,3
Loevestuin	RG	M	30-12-2018	<0,006	<0,003	<0,008	0,10	<0,02	0,48
	RG	M	12-4-2019	<0,006	<0,003	<0,008	0,11	<0,02	0,43
	RG	M	29-7-2019	<0,006	<0,003	<0,008	0,041	<0,02	0,48
Meinerswijk	G	M	2-5-2018	<0,006	<0,003	<0,008	0,007	<0,02	1,8
Blauwe kamer	G	M	20-6-2018	<0,006	<0,003	<0,008	0,051	<0,02	0,71
	G	M	23-4-2018	<0,006	<0,003	<0,008	0,012	<0,02	0,85
Elster buitenwaard	G	V	18-3-2017	<0,006	<0,003	<0,008	0,051	<0,02	0,68
PWIII	G	V	20-3-2018	<0,006	<0,003	<0,008	0,017	<0,02	0,73
	G	V	5-7-2018	<0,006	<0,003	<0,008	0,051	<0,02	0,79
	G	V	13-9-2017	<0,006	<0,003	<0,008	0,017	<0,02	0,67
Koornwaard	RG	V	19-8-2015	<0,006	<0,003	<0,008	<0,007	<0,02	1,8
	RG	V	1-4-2006	<0,006	<0,003	<0,008	<0,007	<0,02	1,8
	RG	M	20-8-2020	<0,006	<0,003	<0,008	<0,007	<0,02	1,7
	RG	M	28-7-2020	<0,006	<0,003	<0,008	<0,007	<0,02	1,9

3.3.2 Gehaltes in grond en gras

Gras- en grondmonsters uit Beuningen zijn eveneens onderzocht op zware metalen, mede om na te gaan wat het effect van een overstroming is. Grond bevat hogere gehalten van de diverse zware metalen dan gras. Ook lijken de gehalten in gras in de uiterwaarden niet erg te verschillen van die in gras van de andere zijde van de dijk, mogelijk met uitzondering van arseen. Opvallend is de stijging in de gehalten in gras na de overstroming in juli en met name in februari, veroorzaakt door aanhangend slib zoals ook waargenomen voor dioxines en PCB's.

Tabel 14 Gehaltes aan zware metalen in grond (100% droge stof) en gras (88% droge stof) verzameld in Beuningen langs de Waal.

Matrix	Omschrijving	Datum	Ni mg/kg	Cu mg/kg	As mg/kg	Cd mg/kg	Hg mg/kg	Pb mg/kg
Gras	Langs rivier	5-11-2020	0,76	9,2	0,23	0,28	<0,04	1,2
	Langs dijk	5-11-2020	1,1	9,0	0,36	0,21	<0,04	2,1
	Zuidkant dijk (controle)	5-11-2020	1,0	8,7	<0,23	<0,09	<0,05	0,8
	Onderkant dijk*	17/2/2021	17	27	6,0	0,83	0,19	32
	Onderkant dijk	16-7-2021	0,71	17	<0,20	<0,08	<0,04	<0,2
	Onderkant dijk*	23-7-2021	5,5	8,3	2,3	0,14	0,04	10
	Onderkant dijk	9-9-2021	<0,48	8,6	<0,16	<0,06	<0,03	0,2
	Langs dijk	9-9-2021	<0,47	8,6	<0,16	<0,06	<0,03	0,2
	Middenterrein	9-9-2021	4,9	7,2	0,24	0,07	<0,03	0,5
Grond	Langs rivier	5-11-2020	19	16	14	0,63	0,19	37
	Middenterrein	5-11-2020	29	40	11	0,72	0,25	85
	Langs dijk	5-11-2020	29	47	17	1,7	0,57	101

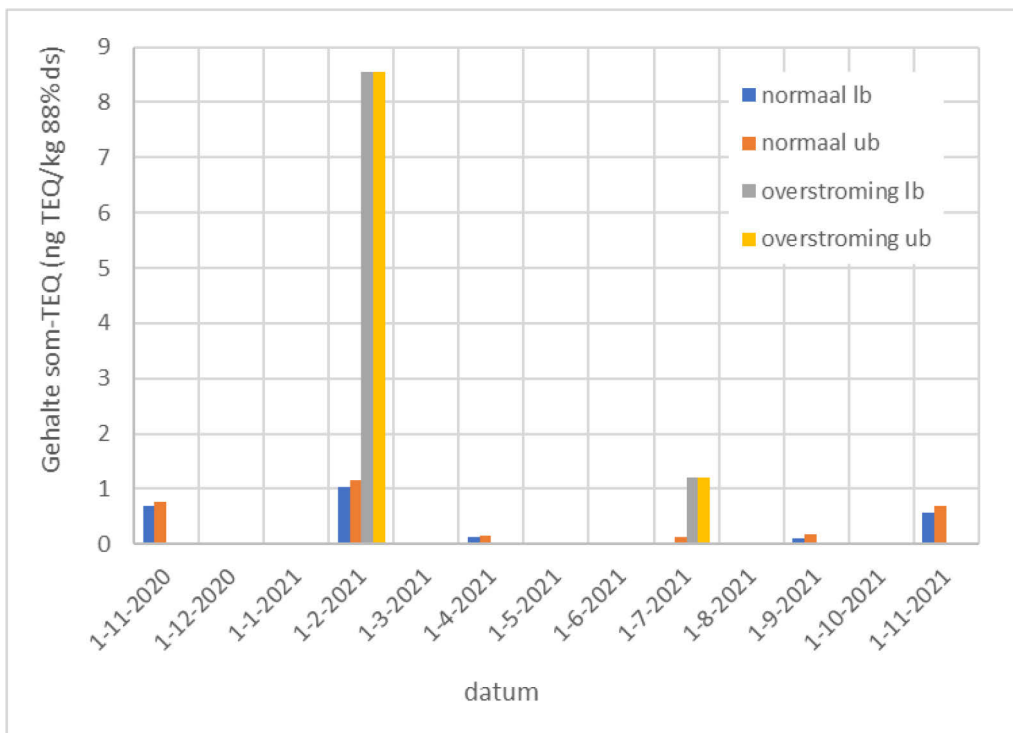
* Monsters verzameld net na de overstromingen in februari en juli.

4 Geschatte inname van dioxines, PCB's, PFAS's en zware metalen door dieren

Eén van de doelen van dit onderzoek is om na te gaan of de relatief hoge gehalten aan dioxines, PCB's, PFAS's en zware metalen in weefsels van wilde runderen verklaard kunnen worden door een hogere inname via gras en grond. Deze vraag is niet eenvoudig te beantwoorden al is het voor dioxines en PCB's duidelijk dat met name de gehalten in grond in de uiterwaarden hoger zijn dan in binnendijkse weides. Uiteindelijk hangt dit ook af van het graasgedrag van de dieren en het jaarrond begrazen van de gebieden.

4.1 Dioxines en dl-PCB's

Op basis van de gemeten gehalten kan een eerste inschatting worden gemaakt van de inname van dioxines en dl-PCB's uitgaande van bepaalde kengetallen. Zo is bij eerder onderzoek bij melkvee uitgegaan van een dagelijkse grasconsumptie van 15 kg (100% droge stof) met 4% aanhangende grond, hetgeen neerkomt op 0,6 kg grond per dag (Traag et al., 2006; Noteboom et al., 2021; Minnema et al., 2021). In praktijk varieert dit laatste sterk gedurende het seizoen omdat het gras in de periode april t/m november harder groeit en dus langer is dan in de wintermaanden. Ook leidt een overstroming tot verhoogde gehalten door aanhangende grond (slib). De vraag speelt hoe snel de gehalten na droogvallen weer afnemen door bijvoorbeeld regen maar ook begrazing. In het huidige onderzoek waren gehalten in gras dat 1 tot 2 maanden na een overstroming werd bemonsterd weer op achtergrondniveau. Figuur 3 toont de gemeten gehalten in gras voor zowel de normale situatie zonder overstroming als de situatie met de overstromingen in februari en juli. Zowel de lower- als upperbound gehalten worden daarbij getoond hetgeen met name in de voorjaars- en zomerperiode veel uitmaakt. In gras verzameld in november 2020 en 2021 waren de gehalten hoger dan in de zomer. Ter vergelijking, in grond was het gemiddelde gehalte voor Beuningen 13,5 pg TEQ/g droge stof en hierbij leek geen effect van de overstroming in februari.



Figuur 3 Som-TEQ-gehalten in gras bemonsterd in de uiterwaarden bij Beuningen gedurende een aantal tijdstippen in het jaar. Tijdens de overstromingen in februari en juli is gras verzameld dat net niet overstroomd was. Zowel lower- als upperbound gehalten worden getoond.

Tabel 15 laat drie scenario's zien voor Beuningen ("normaal" (dus zonder overstroming)), na overstroming in februari, zuidkant dijk (controle)), één voor Loevestein (zonder overstroming) en voor een schone weide bij Elst (Gelderland). Hieruit blijkt dat de grasgehaltenes die gedurende het jaar zijn gemeten in de uiterwaarden bij Beuningen leiden tot een 2 tot 3 keer hogere som-TEQ inname dan op basis van de gehaltenes gemeten aan de andere kant van de dijk in november (controle). Met name in dat laatste geval is er een groot verschil tussen de lower- (lb) en upperbound (ub) scenario's omdat het dioxinegehalte in gras rond de detectiegrens van de methode zat. Dat geldt trouwens ook voor de grasgehaltenes in de uiterwaarden gedurende voorjaar en zomer maar die zijn gemiddeld met gehaltenes uit november en februari. Vlak na de overstroming in februari waren de grasgehaltenes flink verhoogd i.t.t. tot die van de grond. Door deze verhoging nam de geschatte som-TEQ inname met een factor 10 toe t.o.v. de normale situatie, van 15,1 naar 153,7 ng TEQ per dag. Het grasmonster was in dit geval net buiten het hek verzameld omdat het gras op het terrein zelf erg kort was en moeilijk bereikbaar.

Tabel 15 *Inschatting inname dioxines en dl-PCB's in aantal gebieden.*

Locatie	Situatie	lb/ub*	Inname**			Bijdrage vanuit gras (%)
			Dioxine (ng TEQ/dag)	dl-PCB's (ng TEQ/dag)	Som-TEQ (ng TEQ/dag)	
Beuningen	Normaal***	lb	10,3	3,5	13,8	41
		ub	11,9	3,6	15,1	46
	Na overstroming	lb	126,5	27,1	153,7	94
		ub	126,5	27,1	153,7	94
	Zuidkant dijk	lb	3,8	2,0	5,9	97
		ub	6,2	2,0	8,2	97
Loevestein	Normaal	lb	21,9	4,1	26,0	55
		ub	22,8	4,1	26,9	55
Elst (Gld)	Normaal	lb	2,2	2,5	4,6	84
		ub	4,4	2,5	6,9	89

* Voor gras verschillen tussen lower- en upperbound; bij grond en gras na overstroming niet.

** Uitgaande van 17 kg gras (88% droge stof) en 0,6 kg grond (100% droge stof).

*** Gebaseerd op gemiddeldes van alle analyses behalve die na de overstroming en de zuidkant van de dijk (controle).

Een twee keer hogere inname van grond zou in het normale scenario resulteren in een anderhalf keer hogere inname maar in het overstromingsscenario nauwelijks effect hebben. Uiteraard betekent dit dat in die periode net na de overstroming de dieren veel meer grond/slib binnen krijgen doordat dit op het gras zit. Zo suggereert de toename in de inname met 139 ng TEQ bij een gemiddeld grondgehalte van 13,5 ng TEQ/kg droge stof, dat de dieren nu zo'n 10 kg grond innemen bij een grasinname van 15 kg droge stof of 63 kg nat gewicht (op basis van 76% vocht gemeten in het gras onderaan de dijk). Dit lijkt veel maar de RIVM-modellen laten zien dat de in dieren gemeten gehaltenes alleen verklaard kunnen worden op basis van een worst-case scenario met hoge grasgehaltenes in de winterperiode die zelfs een veel bredere piek vertonen dan op basis van de metingen in gras die een veel scherpere piek suggereren rond de overstroming (Noteboom et al., 2021; Minnema et al., 2021).

Voor Loevestein werd op basis van een beperkter aantal metingen voor de normale situatie een 1,5 keer hogere inname berekend dan voor Beuningen, met name door de iets hogere gehaltenes in grond. Aangezien Loevestein ook aan de Waal ligt, lijkt het aannemelijk dat gehaltenes in gras kort na een overstroming maximaal zo'n factor 1,5 verschillen t.o.v. die in Beuningen. Dit zou verder onderzocht moeten worden.

Voor de schone weide in Elst was de berekende inname vergelijkbaar met die berekend op basis van de controlemonsters (zuidkant dijk) in Beuningen. Deze monsters waren verzameld halverwege april i.t.t. november voor die in Beuningen. Ook hier is de onzekerheid groter door de lage gehaltenes in gras. De relatieve bijdrage van dl-PCB's aan de som-TEQ-inname varieert van 15% in het Loevestein scenario (ub) tot 24 en 18% in het normale en overstromingsscenario in Beuningen (beide ub) en 53% en 36% in het lb en ub Elst scenario. Deze relatief lage bijdrages lijken in tegenspraak met de relatieve bijdrage van dl-PCB's in niervet. Echter, ook bij runderen uit de Lickebaert werd in melk een relatief hoge bijdrage van de dl-PCB's aan het TEQ-gehalte gevonden t.o.v. die in grond en gras (Traag et al., 2006), evenals in een studie met melkkoeien (Hoogenboom et al., 2015). Dit wijst op een hogere absorptie van PCB's t.o.v. dioxines.

4.2 ndl-PCB's

Voor de ndl-PCB's zou de geschatte inname in een jaar zonder overstromingen 34 µg zijn tegen 21 µg op basis van de gehalten gemeten aan de zuidkant van de dijk (controlemonster). Dit verschil is dus relatief klein. Net na de overstroming in februari neemt dit toe tot 251 µg. Het gras zou in de normale situatie zo'n 50% bijdragen maar na de overstroming 94%. De vraag is of die tijdelijk verhoogde inname de hoge gehalten in het niervet van de koeien uit Beuningen kunnen verklaren die op 2 februari, dus mogelijk net vóór de overstroming geslacht zijn.

4.3 PFAS's

Bij de PFAS's lijkt PFOS de belangrijkste component hetgeen ook aansluit bij het feit dat deze sterk accumuleert in runderen, terwijl PFOA dat bijvoorbeeld niet doet. Uitgaande van een gemiddeld gehalte van 3,4 µg/kg in grond en 0,0056 µg/liter in water, zou een inname van 0,6 kg grond en 50 liter water per dag neerkomen op een PFOS-inname van respectievelijk 2,0 µg en 0,3 µg per dag, ofwel 2,3 µg/dag totaal. In gras lagen de meeste gehalten onder de LOQ van 0,25 µg/kg (88% droge stof). Dat betekent dat bij consumptie van 17 kg gras (88% ds) de inname maximaal 4,3 µg per dag zou zijn en gecombineerd met water en grond 6,6 µg/dag. Het monster gras van net na de overstroming bevatte 0,66 µg/kg en dat zou neerkomen op een inname van 11 µg per dag. Daarmee lijkt grond qua inname belangrijker dan water maar is de vraag of ook gras door het jaar heen een belangrijke bijdrage levert. Daarvoor zou de LOQ van de meetmethode verder verlaagd moeten worden. Yoo et al. (2011) onderzochten gras en grond en berekenden voor PFOS een accumulatiefactor van 0,07 (ratio gras/grond). Een gehalte in grond van 3,4 µg/kg zou dan resulteren in een grasgehalte van 0,24 µg/kg, dus net onder de LOQ.

De lagere gehalten in lever en vlees van dieren uit Loevestein geslacht in november t.o.v. die geslacht begin april suggereert dat de inname van PFAS's in de zomer- en herfst veel lager is dan in de winter. Net als bij dioxines en PCB's kan dat veroorzaakt worden door een lagere grondinname maar mogelijk ook door lagere gehalten in gras. Vetaanzet gedurende de zomer speelt hier geen rol omdat PFAS's vooral ophopen in lever en bloed. Toename van gewicht leidt wel tot een afname maar alleen als de inname lager is.

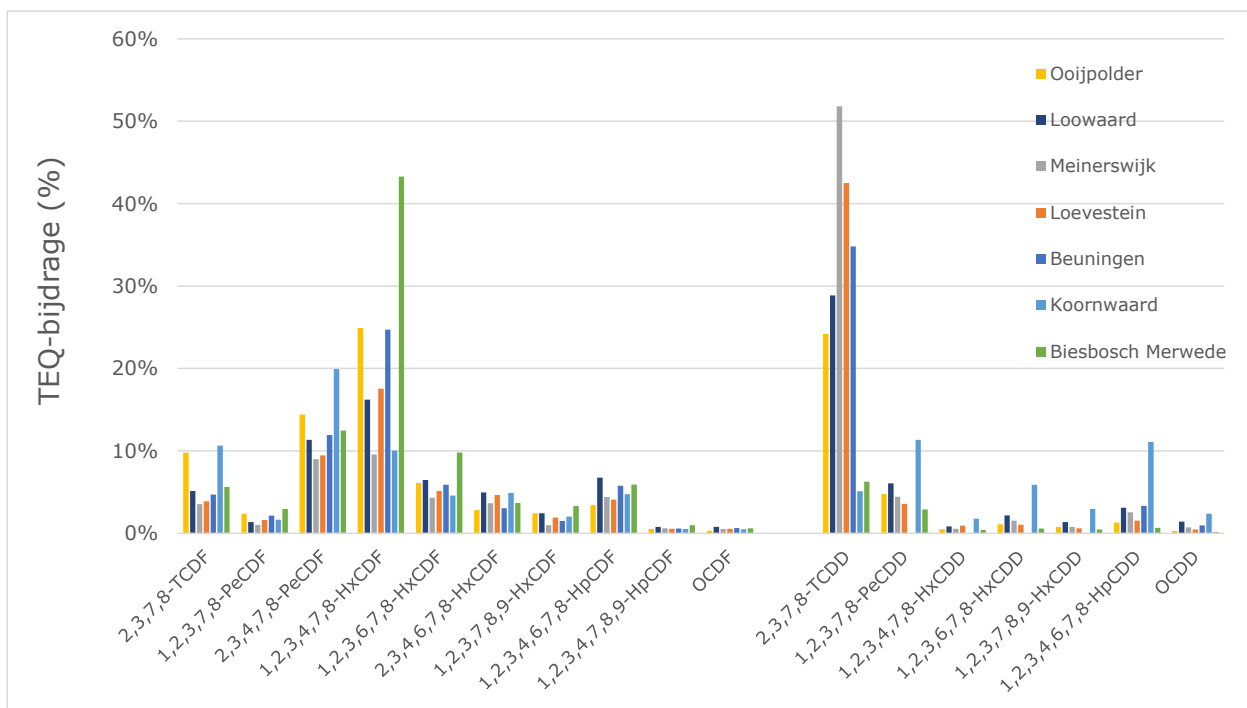
In de dierproef met melkkoeien (Kowalczyk et al., 2013) resulteerde een gemiddelde dagelijkse PFOS-inname van 4,4 mg na 29 dagen tot gehalten van 3 µg/g in lever, 1 µg/g in nier en 0,15 µg/g in spiervlees. In de 3 koeien uit Beuningen werden PFOS-gehalten in lever, nier en spiervlees gevonden van 20, 5 en 0,6 ng/g, dus 150, 200 en 250 keer lager. Lineaire extrapolatie wijst op een blootstelling van zo'n 20 tot 30 µg PFOS per dag, dus hoger dan berekend. Daarbij moet worden aangetekend dat deze inname waarschijnlijk overschat is doordat de dieren uit Beuningen een veel langere blootstelling kennen en de dieren uit de proef waarschijnlijk nog niet in een zogenaamde steady-state situatie verkeerden. Ook is de melkgift van invloed op de gehalten in organen en weefsels. Een andere onzekerheid betreft de aanwezigheid in het in de dierproef gebruikte voer van zogenaamde PFAS-precursors die in de koe kunnen worden omgezet in PFOS. Het is niet duidelijk of deze precursors ook in grond, gras of water in de uiterwaarden voorkomen.

4.4 Zware metalen

Bij zware metalen zijn de gehalten in bodem in grond een factor 28 (Ni), 3 (Cu), 47 (As), 5 (Cd), 11 (Hg) en 80 (Pb) hoger dan in gras (grond 100% droge stof, gras 88% droge stof, gehalten boven de LOQ). Dit betekent dat ook hier de gehalten na een overstroming tijdelijk toenemen door aanhangend slib. In de uiterwaarden bij Beuningen was dit vooral het geval na de overstroming in februari (Tabel 14) waar bv het loodgehalte een factor 40 hoger was dan gemiddeld wordt gevonden in gras uit dit gebied. Op basis van de gehalten van Ni, As en Pb in bodem en gras valt te berekenen dat in het gras van februari per gram droge stof zo'n 0,78, 0,51 of 0,53 gram grond zit. Op nat gewicht is dat 0,20, 0,13 of 0,14 gram (1 gram gras bevat 26% droge stof). Dat betekent dat de dieren met 50 kg gras zo'n 6,5 tot 10 kg grond binnen krijgen in deze periode kort na de overstroming. Door regenval en begrazing lijkt dit een relatief korte periode te zijn.

5 Congeneerpatronen dioxines

De relatieve bijdrage van de 17 dioxines aan het dioxine-TEQ-gehalte kunnen een aanwijzing geven over mogelijke bronnen. Bij de dl-PCB's is PCB 126 meestal de belangrijkste en is zo'n patroon minder informatief. Dioxines worden onder meer gevormd tijdens verbranding van chloorhoudend afval, waaronder bepaalde soorten plastics. Daarnaast waren het bijproducten van de productie van een aantal veel gebruikte chloorbevattende chemicaliën in de jaren zestig en zeventig. Bekende voorbeelden zijn PCB-mengsels, pentachloorfenol en trichloorfenol, dat een belangrijk onderdeel was van Agent Orange. Elk van die processen leverde een vrij specifiek patroon op en dit wordt gebruikt bij de opsporing van bronnen bij incidenten (Hoogenboom et al. 2020). Nu lijkt het waarschijnlijk dat de dioxines in grond van de uiterwaarden een "erfenis" zijn van het verleden en dat er vele mogelijke bronnen zijn. Het zogenaamde congeneerpatroon zal dus moeilijk te herleiden zijn tot een bepaalde bron. Wanneer gekeken wordt naar de patronen in de meest besmette grondmonsters van een aantal locaties dan valt echter op dat in grond uit de uiterwaarden van de Rijn en Waal de bijdrage van TCDD aan het dioxine-TEQ-gehalte relatief groot is in vergelijking met de Maas, maar ook t.o.v. het typische en vaak waargenomen patroon dat verkregen wordt bij verbranding van afval. TCDD was veruit de belangrijkste congeneer in het herbicide trichloorfenol. Het is qua TEQ-bijdrage ook de belangrijkste congeneer in standaard gevangen in de Rijn en Waal. Dit doet vermoeden dat er ergens langs de Rijn een "hotspot" is voor TCDD door de voormalige productie van chemicaliën, zoals Agent Orange. Uit analyses van aal van een aantal locaties in de Rijn in Nordrhein Westfalen (NRW), verkregen van LANUV (Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz) in Duisburg, blijkt dat die bron zich ergens net ten noorden van Düsseldorf moet bevinden. Omdat deze stof niet meer geproduceerd wordt, zou het kunnen gaan om aanwezigheid van slib of grond met relatief hoge gehalten aan TCDD.



Figuur 4 Congeneerpatronen van de 17 dioxines in grond van een aantal gebieden langs de Rijn, Waal en Maas, uitgedrukt in relatieve bijdrage aan het dioxine-TEQ-gehalte.

Zoals eerder aangegeven was de bijdrage van de dl-PCB's aan het som-TEQ-gehalte in grond vrij laag (12-23% op de locaties in Figuur 4). In de Koornwaard langs de Maas was die het hoogst (33%), in de Biesbosch langs de Merwede (Japewaard) het laagst (4%). Door verschillen in kinetiek veranderen de patronen in het vet van de runderen. Zo verdwijnen TCDF en 1,2,3,7,8-PeCDF, maar neemt de bijdrage van de dl-PCB's toe. In levers is er sprake van selectieve ophoping van bepaalde congenere ("sequestratie").

6 Conclusies

- In de meeste gebieden overschrijden gehalten van dioxines en/of PCB's in niervet en levers van runderen één of meerdere normen. Dit geldt niet voor oudere dieren in de Koornwaard langs de Maas.
- Bij jonge dieren zijn de gehalten hoger, waarschijnlijk door een hogere inname via de melk en/of een lager vetgehalte. Bij stieren waren de gehalten hoger dan bij koeien, waarschijnlijk door het lagere vetgehalte en doordat koeien een deel uitscheiden via de melk.
- gehalten in mager vlees lijken naar verhouding lager, ook als ze worden uitgedrukt op vetbasis. Dit is slechts bij een beperkt aantal dieren onderzocht.
- Op basis van dieren uit Loevestein, zijn gehalten aan dioxines en PCB's in de zomer en najaar lager dan die in de winter en vroege lente, waarschijnlijk door een lagere blootstelling en met name een hoger vetgehalte in de zomer. Bij koeien kan ook het verlies via de melk een rol spelen.
- gehalten van dioxines en PCB's in gras zijn relatief laag en meestal onder de diervoedernorm, behalve kort na een overstroming van de uiterwaarden door aanhangend slib. Daardoor neemt de grondinname tijdelijk toe.
- In grondmonsters zijn op een aantal plaatsen relatief hoge gehalten aan dioxines en ook PCB's aangetroffen. Deze gehalten zijn over het algemeen onder de normen uit de Regeling bodemkwaliteit, maar de vraag is of die normen van toepassing zijn.
- Het is waarschijnlijk dat met name grond zorgt voor de hoge inname en overschrijding van de normen voor dioxines en PCB's in dierlijke producten, zeker na een overstroming maar waarschijnlijk ook in de winterperiode.
- Het dioxinepatroon in monsters langs de Rijn en Waal wordt gekenmerkt door een relatief hoge bijdrage van TCDD aan het TEQ-gehalte, waarbij mogelijk sprake is van een hotspot als bron.
- In de dieren zijn ook PFAS's aangetroffen met daarbij hogere gehalten in levers dan in nier en zeker t.o.v. vlees. PFOS is de belangrijkste PFAS, hetgeen aansluit bij het voorkomen in het milieu en de grotere accumulatie in runderen t.o.v. PFOA.
- Met name de PFOS-gehalten in lever, maar deels ook in vlees van dieren uit de uiterwaarden van Rijn en Waal overschrijden de nieuwe normen die in 2023 van kracht worden.
- Dieren van Loevestein, geslacht in november hadden veel lagere PFAS-gehalten dan die geslacht in april.
- De bron voor de PFAS's is nog onduidelijk, grond, water of ook gras, mede omdat planten, i.t.t. dioxines en PCB's, PFAS's kunnen opnemen. Het is nog onduidelijk of dit probleem specifiek is voor wilde runderen die grazen in de uiterwaarden.
- De gehalten in zowel organen als vlees zijn hoger dan de tot dusver gemeten gehalten in een beperkt aantal runderen. EU-normen worden vastgesteld op basis van tot dusver gerapporteerde gehalten.
- In een aantal monsters lever en nier zijn gehalten van (zware) metalen gevonden boven de maximumgehalten. In vlees waren de gehalten onder de norm.
- gehalten van (zware) metalen in gras nemen sterk toe na een overstroming door aanhangend slib. Door groei en regen nemen de gehalten weer af.

7 Aanbevelingen

Het huidige onderzoek geeft een eerste inzicht in de problematiek rond grote grazers in uiterwaarden van de Rijn, Waal en Maas. Op basis hiervan zijn er een aantal aanbevelingen:

- Er moet meer onderzoek komen naar de variatie van gehalten aan dioxines en PCB's in vet en vlees gedurende het jaar. Doordat het vetgehalte sterk varieert zal dit ook gelden voor de gehalten in de diverse weefsels.
- Er is meer inzicht vereist in de inname van grond gedurende het jaar; mogelijke kunnen mestanalyses op de diverse contaminanten daar meer inzicht in geven.
- Er moet verder onderzocht worden in hoeverre gehalten van dioxines en PCB's in mager vlees op vetbasis gelijk zijn aan die in niervet.
- Het is van belang om meer inzicht te krijgen in de oorzaken van de relatief hogere PCB-gehalten in dieren t.o.v. die van dioxines; wordt dit veroorzaakt door verschillen in kinetiek of door andere bronnen. Dit is ook van belang voor het kinetisch model.
- Er moet meer onderzoek komen naar de effecten van verplaatsen van dieren naar een schoner gebied op de gehalten van de diverse contaminanten. Door verdere groei, vetaanzet en mogelijk ook actieve uitscheiding kunnen gehalten dalen.
- Er moet meer onderzoek komen naar de impact van een verhoogde inname van contaminanten in de periode na een overstroming.
- Er moet meer onderzoek komen naar de bronnen van PFAS's in uiterwaarden en in hoeverre die afwijken van andere locaties. Betreft dit met name drinkwater of grond of ook gras en andere begroeiing. Dit vereist een verlaging van de detectiegrens van de analyse voor met name gewassen.
- Kinetische modellen voor dioxines, PCB's en PFAS's in runderen moeten verder worden geoptimaliseerd op basis van beter inzicht in de fysiologie van de diverse rassen en het graasgedrag en inname van grond.
- Er moet onderzoek worden gedaan naar de belangrijkste bronnen van de diverse contaminanten en met name naar de variatie in de diverse gebieden. Dit betreft ook de mogelijke bron van TCDD die een belangrijke bijdrage levert aan de dioxinegehalten in Rijn en Waal.

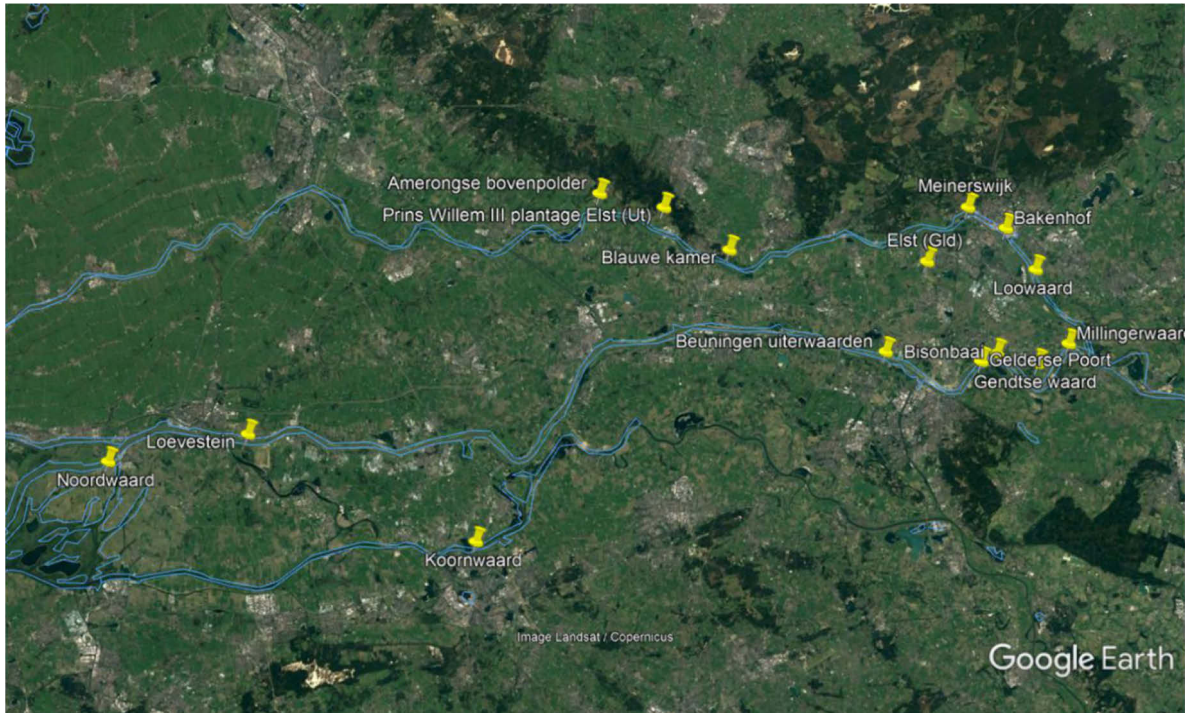
Literatuur

- Bil, W., Zeilmaier, M., Fragki, S., Lijzen, J., Verbruggen, E., and Bokkers, B. (2021) Risk assessment of per- and polyfluoroalkyl substance mixtures: a relative potency factor approach. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 40, <https://doi.org/10.1002/etc.4835>.
- EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM); Opinion of the scientific panel on contaminants in the food chain on a request from the commission related to the presence of non-dioxin-like polychlorinated biphenyls (PCB) in feed and food. *The EFSA Journal* (2005) 284, 1 – 137. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2005.284>.
- EFSA CONTAM Panel (EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain), Knutsen, H. K., Alexander, J., Barregård, L., Bignami, M., Brüschweiler, B., Ceccatelli, S., Cottrill, B., Dinovi, M., Edler, L., Grasl-Kraupp, B., Hogstrand, C., Nebbia, C. S., Oswald, I. P., Petersen, A., Rose, M., Roudot, A-C., Schwerdtle, T., Vleminckx, C., Vollmer, G., Wallace, H. & 18 others Fürst, P., Håkansson, H., Halldorsson, T., Lundebye, A-K., Pohjanvirta, R., Rylander, L., Smith, A., van Loveren, H., Waalkens-Berendsen, I., Zeilmaier, M., Binaglia, M., Gómez Ruiz, J. Á., Horváth, Z., Christoph, E., Ciccolallo, L., Ramos Bordajandi, L., Steinkellner, H. and Hoogenboom, L. Risk for animal and human health related to the presence of dioxins and dioxin-like PCBs in feed and food. 20 Nov 2018 In: *EFSA Journal*. 16, 11, e05333. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2018.5333>.
- EFSA CONTAM Panel (EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain), Schrenk D., Bignami M, Bodin L, Chipman JK, del Mazo J, Grasl-Kraupp B, Hogstrand C, Hoogenboom LR, Leblanc J-C, Nebbia CS, Nielsen E, Ntzani E, Petersen A, Sand S, Vleminckx C, Wallace H, Barregard L, Ceccatelli S, Cravedi J-P, Halldorsson TI, Haug LS, Johansson N, Knutsen HK, Rose M, Roudot A-C, Van Loveren H, Vollmer G, Mackay K, Riolo F and Schwerdtle T, 2020. Scientific Opinion on the risk to human health related to the presence of perfluoroalkyl substances in food. *EFSA Journal* 2020;18(9):6223, 391pp. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2020.6223>.
- Hoogenboom, L.A.P. (2012) Animal feed contamination by dioxins, polychlorinated biphenyls (PCBs) and brominated flame retardants. In. *Animal feed contamination. Effects on livestock and food safety*, Ed. J. Fink-Gremmels, Woodhead Publishing Ltd., Oxford, p 131-182.
- Hoogenboom, L.A.P., and Traag, W.A. (2013) Grond gerelateerde voedselincidenten met dioxines en PCB's. Wageningen: RIKILT - Institute of Food Safety, (Rapport / RIKILT, Institute of Food Safety 2013.012) - 33 p.
- Hoogenboom, L.A.P., Klop, A., Herbes, R., van Eijkeren, J.C.H., Zeilmaier, M.J., van Vuuren, A.M., and Traag, W.A. (2015). Carry-over of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in dairy cows fed smoke contaminated maize silage or sugar beet pulp. *Chemosphere*, 137, 214-220.
- Hoogenboom, R.L.A.P., Malisch, R., van Leeuwen, S.P.J., Vanderperren, H., Hove, H., Fernandes, A., Schächtele, A., and Rose, M. (2020). Congener patterns of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and biphenyls as a useful aid to source identification during a contamination incident in the food chain. *Science of the Total Environment*, 746, [141098]. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141098>.
- Hoogenboom, R.L.A.P., ten Dam, G., van Leeuwen, S.P.J., van Egmond, H., Nicolina, J., and Dwarkasing, A.J.S. (2021) High levels of dioxins and PCBs in meat, fat and livers of free ranging pigs, goats, sheep and cows from the island of Curacao. *Chemosphere*, 263, 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128057>.
- Hoogenboom, L.A.P., Leenders, L.L., van der Weg, G. (2022) Effect van verplaatsen van grote grazers op de gehalten van dioxines, PCB's en PFAS's. WFSR rapport 2022.022. <https://doi.org/10.18174/577400>
- Jonker, M.T.O. (2021) Poly- en perfluoroalkylstoffen (PFAS) in de Rijkswateren; Concentraties in water en biota tussen 2008 en 2020. https://puc.overheid.nl/doc/PUC_643202_31
- Kowalczyk, J. Ehlers, S., Oberhausen, A., Tischer, M., Fürst, P., Schafft, H., and Lahrssen-Wiederholt, M. (2013) Absorption, Distribution, and Milk Secretion of the Perfluoroalkyl Acids PFBS, PFHxS, PFOS, and PFOA by Dairy Cows Fed Naturally Contaminated Feed. *J. of Agricultural and Food Chemistry*, 61, 2903–2912. <https://doi.org.10.1021/jf304680j>

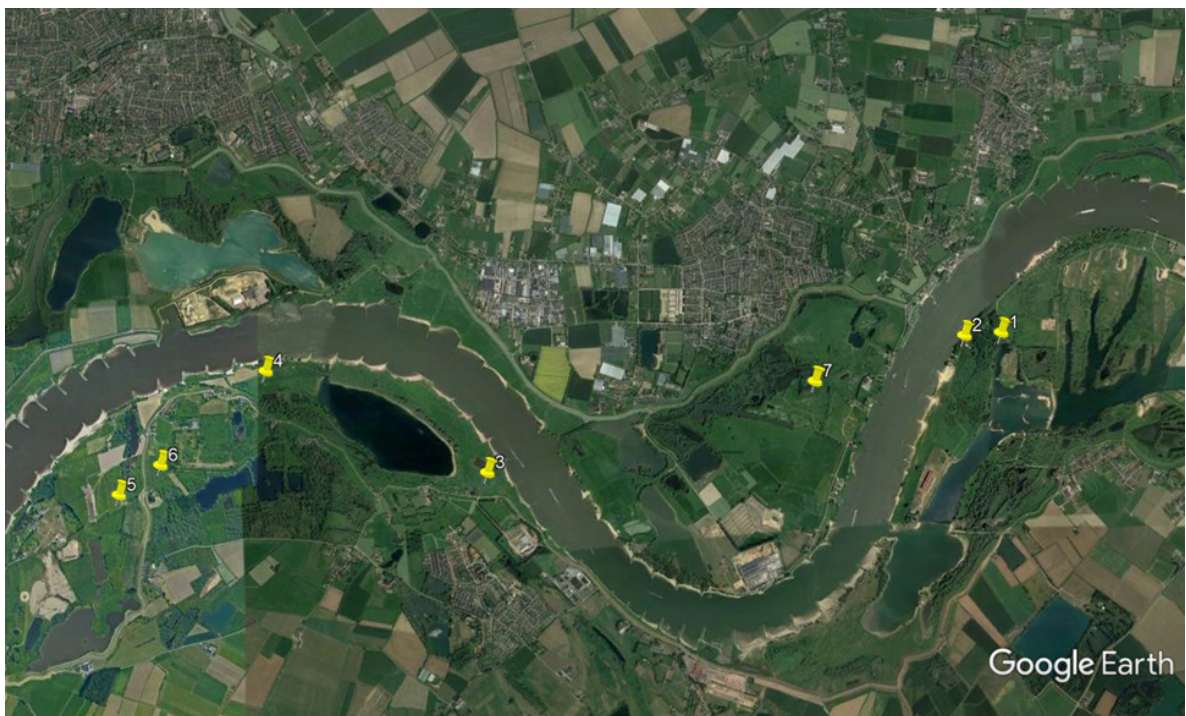
-
- LAC (1991) LAC Signaalwaarden, rapport Landbouwadviescommissie milieukritische stoffen: werkgroep verontreinigde gronden.
- Lesmeister, L., Lange, F.T., Breuer, J., Biegel-Engler, A., Giese, E., and Scheurer, M. (2021) Extending the knowledge about PFAS bioaccumulation factors for agricultural plants – A review. *Science of The Total Environment*, 766, 1-16. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142640>
- Minnema, J., Zeilmaker, M., Hoogenboom, R., and Notenboom, S. (2021) Transfer models for dioxins and dioxin-like PCBs in wild cattle (case study: Dutch floodplains) – model documentation. RIVM letter report 2021-0149.
- Notenboom, S., Minnema, J., Zeilmaker, M., Hoogenboom, R., and Jeurissen, S. (2021) Transfer of dioxins and dioxin-like PCBs from grass and soil to meat of wild cattle grazing in floodplains in the Netherlands. RIVM letter report 2021-0142.
- Smedes, F. (1999). Determination of total lipid using non-chlorinated solvents. *Analyst* 124, 1711-1718. <https://doi.org/10.1039/A905904K>.
- Traag, W.A., Zeilmaker, M.J., Eijkeren, J.C.H. van, and Hoogenboom, L.A.P. (2006) Onderzoek naar dioxines in gras en bodem in de Rijnmond en de overdracht naar melk. RIKILT-rapport 2006.015.
- Van den Berg, M., Birnbaum, L., Denison, M., DeVito, M., Farland, W., Feeley, M., Fiedler, H., Hakanson, H., Hanberg, A., Haws, L., Rose, M., Safe, S., Schrenk, D., Tohyama, C., Tritscher, A., Tuomisto, J., Tysklind, M., Walker, N., and Peterson, R.E. (2006). The 2005 World Health Organisation reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. *Toxicol. Sci.* 93, 223-241. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfl055>.
- Yoo, H., Washington, J.W., Jenkins, T.M., and Ellington, J.J. (2011). Quantitative determination of perfluorochemicals and fluorotelomer alcohols in plants from biosolid-amended fields using LC/MS/MS and GC/MS. *Environ. Sci. Technol.* 45, 7985–7990. <https://doi.org/10.1021/es102972m>.

Bijlage 1 Monsterlocaties

Bijgaande figuren tonen de locaties waar grondmonsters en in sommige gevallen gras- en watermonsters zijn verzameld. Tabel A1 toont de coördinaten en datum van monstername.



Locaties langs Rijn, Waal en Maas m.u.v. de Grensmaas ten Noorden van Maastricht.



Locaties langs de Rijn in de Millingerwaard (1,2), de Ooijpolder (Bisonbaai (3, 4), Groenlanden (5, 6)) en de Gendtse waard (7).



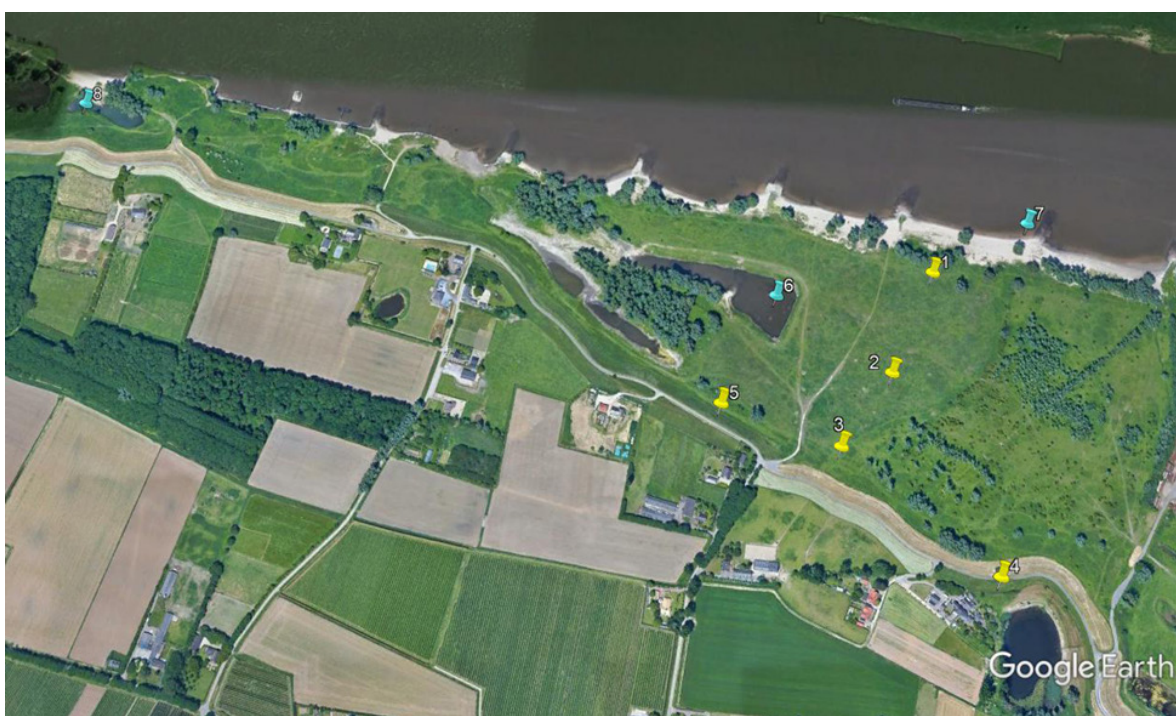
Locaties in de Loowaard langs het Pannerdens kanaal.



Locaties rond de Nederrijn bij Arnhem in Meinerswijk (1, 2, 3) en Bakenhof (4, 5).



Locaties rond de Nederrijn bij de Blauwe kamer (1), de prins Willem III plantage (2) en de Elster buitenwaard (3).



Locaties langs de Waal ten Noorden van Beuningen. De gele pinnen betreffen locaties waar grond en gras bemonsterd zijn, de blauwe pinnen waar water is bemonsterd.



Locaties aan de Waal bij Loevestein, ten oosten (1) en westen (3) van het kasteel en ten zuiden van de parkeerplaats (2).



Locaties langs de Merwede in de Noordwaard (1), de Japenwaard (2) en Lijnoorden in de Biesbosch (3). Net ten zuiden van dit gebied stroomt de Maas.



Locatie langs de Maas net ten noorden van Maastricht.



Locaties langs de Maas in de Koornwaard, ten noordoosten van den Bosch.

Tabel A1 Locaties en datum monsternamen grond, gras, wilgenblad en water.

Matrix	Locatie	Coördinaten	Datum
Grond	Beuningen, grond 10-20 m van de rivier	51°52'32" N, 5°47'14" O	15-11-2020
Grond	Beuningen, grond 10-20 m van rivier (10-15 cm)	51°52'32" N, 5°47'14" O	15-11-2020
Grond	Beuningen, grond halfweg rivier/dijk	51°52'24" N, 5°47'14" O	15-11-2020
Grond	Beuningen, grond langs dijk	51°52'20" N, 5°47'08" O	15-11-2020
Grond	Beuningen, grond zuid van dijk	51°52'14" N, 5°47'22" O	15-11-2020
Gras	Beuningen, gras 10-20 meter van de rivier	51°52'32" N, 5°47'14" O	15-11-2020
Gras	Beuningen, gras langs de dijk	51°52'20" N, 5°47'08" O	15-11-2020
Gras	Beuningen, gras zuid van dijk	51°52'14" N, 5°47'22" O	15-11-2020
Grond	Loevestein 10-20 m van rivier	51°48'56" N, 5°01'42" O	14-11-2020
Grond	Loevestein, zuid van parkeerplaats	51°48'43" N, 5°01'36" O	14-11-2020
Gras	Loevestein, gras op 10-20 m van rivier	51°48'56" N, 5°01'42" O	14-11-2020
Gras	Loevestein, gras zuid van parkeerplaats	51°48'43" N, 5°01'36" O	14-11-2020
Grond	Loowaard langs dijk	51°55'32" N, 5°59'10" O	19-12-2020
Grond	Loowaard langs plas	51°55'31" N, 5°59'15" O	19-12-2020
Gras	Loowaard langs plas	51°55'31" N, 5°59'15" O	19-12-2020
Grond	Millingen zandgroeve	51°52'14" N, 5°59'56" O	28-12-2020
Grond	Millingen langs dijk	51°52'19" N, 5°59'35" O	28-12-2020
Grond	Poort van Nijmegen andere kant dijk	51°51'51" N, 5°54'09" O	1-1-2021
Grond	Poort van Nijmegen, uiterwaard	51°51'47" N, 5°53'57" O	1-1-2021
Grond	Bisonbaai oost	51°51'50" N, 5°65'23" O	1-1-2021
Grond	Bisonbaai west	51°52'16" N, 5°55'02" O	1-1-2021
Grond	Beuningen langs dijk	51°52'21" N, 5°47'09" O	17-2-2021
Gras	Beuningen onder aan dijk	51°52'22" N, 5°47'02" O	17-2-2021
Gras	Beuningen midden op dijk	51°48'56" N, 5°01'42" O	17-2-2021
Grond	Meinerswijk hoger gebied	51°58'20" N, 5°53'19" O	20-2-2021
Grond	Loevestein langs rivier oost van kasteel	51°48'56" N, 5°01'42" O	26-3-2021
Grond	Loevestein langs rivier west van kasteel	51°49'04" N, 5°00'51" O	26-3-2021
Grond	Koornwaard langs rivier	51°44'45" N, 5°19'52" O	30-3-2021
Grond	Koornwaard langs dijk	51°44'30" N, 5°20'7" O	30-3-2021
Grond	Noordwaard Lijnoorden	51°45'49" N, 4°46'34" O	30-3-2021
Grond	Noordwaard Japewaard	51°47'37" N, 4°47'8" O	30-3-2021
Grond	Noordwaard Braspenning	51°47'47" N, 4°51'22" O	30-3-2021
Grond	Elst, Landerij de Park	51°56'20" N, 5°50'23" O	13-4-2021
Gras	Elst, Landerij de Park	51°56'20" N, 5°50'23" O	13-4-2021
Grond	Meinerswijk, bij sluisjes	51°58'10" N, 5°52'18" O	13-4-2021
Grond	Arnhem, Bakenhof, langs rivier	51°57'48" N, 5°55'56" O	13-4-2021
Gras	Arnhem, Bakenhof, langs rivier	51°57'48" N, 5°55'56" O	13-4-2021
Water	Meertje in uiterwaarden bij Ewijk	51°52'38" N, 5°45'53" O	17-4-2021
Water	Waal bij Beuningen	51°52'31" N, 5°47'28" O	17-4-2021
Water	Meertje in uiterwaarden bij Beuningen	51°52'29" N, 5°47'06" O	17-4-2021
Gras	Beuningen, uiterwaarden middenterrein	51°52'24" N, 5°47'14" O	17-4-2021
Gras	Beuningen onder langs dijk	51°52'21" N, 5°47'03" O	17-4-2021
Grond	Meinerswijk langs rivier	51°58'20" N, 5°54'37" O	20-4-2021
Grond	Arnhem, Bakenhof naast John Frostbrug	51°58'44" N, 5°52'42" O	20-4-2021
Grond	Prins Willem III plantage	51°58'46" N, 5°31'22" O	22-6-2021
Grond	Elster buitenwaard	51°58'40" N, 5°31'17" O	22-6-2021
Grond	Blauwe kamer	51°56'44" N, 5°36'47" O	22-6-2021
Gras	Beuningen, onderkant dijk	51°52'21" N, 5°47'03" O	16-7-2021
Gras	Beuningen, onderkant dijk	51°52'21" N, 5°47'03" O	23-7-2021
Gras	Beuningen, onderkant dijk	51°52'21" N, 5°47'03" O	9-9-2021
Gras	Beuningen, gras langs de dijk	51°52'20" N, 5°47'08" O	9-9-2021
Gras	Beuningen, uiterwaarden middenterrein	51°52'24" N, 5°47'14" O	9-9-2021
Grond	Gendtse Waard	51°51'54" N, 5°58'19" O	9-11-2021
Gras	Gendtse Waard	51°51'54" N, 5°58'19" O	9-11-2021
Wilgenblad	Beuningen langs rivier	51°52'31" N, 5°47'06" O	20-11-2021
Gras	Beuningen, uiterwaarden west	51°52'32" N, 5°46'43" O	20-11-2021
Gras	Beuningen, uiterwaarden middenterrein	51°52'24" N, 5°47'14" O	20-11-2021
Grond	Grensmaas	50°54'22" N, 5°43'23" O	27-11-2021
Gras	Grensmaas	50°54'22" N, 5°43'23" O	27-11-2021

Wageningen Food Safety Research
Postbus 230
6700 AE Wageningen
T 0317 48 02 56
wur.nl/food-safety-research

WFSR-rapport 2022.018



De missie van Wageningen University & Research is 'To explore the potential of nature to improve the quality of life'. Binnen Wageningen University & Research bundelen Wageningen University en gespecialiseerde onderzoeksinstituten van Stichting Wageningen Research hun krachten om bij te dragen aan de oplossing van belangrijke vragen in het domein van gezonde voeding en leefomgeving. Met ongeveer 30 vestigingen, 7.200 medewerkers (6.400 fte) en 13.200 studenten en ruim 150.000 Leven Lang Leren-deelnemers behoort Wageningen University & Research wereldwijd tot de aansprekende kennisinstellingen binnen haar domein. De integrale benadering van de vraagstukken en de samenwerking tussen verschillende disciplines vormen het hart van de unieke Wageningen aanpak.

To explore
the potential
of nature to
improve the
quality of life



Wageningen Food Safety Research
Postbus 230
6700 AE Wageningen
T 0317 48 02 56
wur.nl/food-safety-research

WFSR-rapport 2022.018

De missie van Wageningen University & Research is 'To explore the potential of nature to improve the quality of life'. Binnen Wageningen University & Research bundelen Wageningen University en gespecialiseerde onderzoeksinstituten van Stichting Wageningen Research hun krachten om bij te dragen aan de oplossing van belangrijke vragen in het domein van gezonde voeding en leefomgeving. Met ongeveer 30 vestigingen, 7.200 medewerkers (6.400 fte) en 13.200 studenten en ruim 150.000 Leven Lang Leren-deelnemers behoort Wageningen University & Research wereldwijd tot de aansprekende kennisinstellingen binnen haar domein. De integrale benadering van de vraagstukken en de samenwerking tussen verschillende disciplines vormen het hart van de unieke Wageningen aanpak.

