

# Trends van Prioritaire Stoffen

over de periode 1977 - 2002

**RIWA**  
Rijnwaterbedrijven



H. Pieters  
S.P.J. van Leeuwen  
M.J.J. Kotterman  
J. de Boer

Nederlands Instituut voor Visserijonderzoek  
WUR, Animal Science Group

September 2004

Vereniging van Rivierwaterbedrijven

# Inhoudsopgave

<b>Samenvatting</b>	<b>4</b>
<b>Summary</b>	<b>7</b>
<b>Afkortingen</b>	<b>10</b>
<b>1. Inleiding</b>	<b>11</b>
1.1 Opdrachtschrijving	13
<b>2 Methoden van Onderzoek</b>	<b>14</b>
2.1 Monitoring van contaminanten	14
2.1.1 Rode aal als passieve biomonitor	14
2.1.2 Driehoeksmossel als actieve biomonitor	15
2.1.3 Vergelijking PMB (aal) met ABM (driehoeksmossel) in de Vecht	15
2.2 Statistiek van de monsternamen van rode aal	16
2.3 Chemische analyse van contaminanten en kwaliteitsborging	16
2.4 Databronnen	17
2.5 Beoordelingscriteria	19
2.6 Beschrijving van de onderzoekslocaties in het Rijn- en Maasgebied	19
<b>3 Ontwikkeling waterkwaliteit</b>	<b>20</b>
3.1 PCB's	20
3.1.1 De Rijn	21
3.1.2 Het Maasstroomgebied	24
3.1.3 Het Haringvlietgebied	25
3.1.4 IJsselmeergebied	26
3.2 OCP's	27
3.2.1 Het Rijnstroomgebied	32
3.2.2 Het Maasstroomgebied	33
3.3 Kwik	33
3.4 Zware metalen in PAK's, onderzocht door middel van actieve biomonitoring met driehoeksmosselen	35
3.4.1 Grensoverschrijdende verontreiniging	37
3.5 Waterkwaliteitsonderzoek in de spaarbekkens van het Waterwinbedrijf Brabantse Biesbosch (WBB)	39

<b>4 Toetsing aan normen en grenswaarden</b>	<b>43</b>
4.1 Ecotoxicologische grenswaarden: MTR's	43
<b>5 Nieuwe stoffen en recente ontwikkelingen</b>	<b>44</b>
5.1 Gebromeerde vlamvertragers	44
5.2 Gefluoreerde oppervlakte actieve stoffen	45
5.3 Polycyclische musks	46
5.4 Hormoonverstorende stoffen (LOES)	46
5.5 Farmaceutische stoffen	47
<b>6 Conclusies</b>	<b>48</b>
<b>7. Referenties</b>	<b>50</b>
<b>Bijlagen</b>	<b>53</b>
<b>Colofon</b>	<b>64</b>

# Samenvatting

Afhankelijk van milieuproblematiek (calamiteit), organisaties (nationaal, internationaal) en doelstellingen zijn in de loop der jaren in Nederland en daarbuiten diverse monitoringprogramma's opgezet om inzicht te verschaffen in de aard van de milieuverontreiniging en de effecten van genomen maatregelen. Vooral accumulerende prioritaire stoffen met zeer lage gehalten in het oppervlaktewater, die door hun eigenschappen wel tot hoge concentraties in weefsels van aquatische organismen worden opgehoopt en daardoor kunnen worden gemeten, stonden hierbij sterk in de belangstelling. In opdracht van het RIWA heeft het RIVO dit rapport samengesteld over de trendmatige veranderingen in gehalten van prioritaire stoffen over de afgelopen periode van 25 jaar. Het rapport geeft een overzicht van de ontwikkeling van de waterkwaliteit, zoals deze naar voren komt uit de gehalten van prioritaire stoffen in zoetwatervis en driehoeksmossel in de Nederlandse binnenwateren. De nadruk ligt daarbij op de rivieren Rijn en Maas en hun zijtakken.

## **Organische microverontreinigingen**

In de afgelopen 25 jaar (1977 - 2002) zijn de gehalten aan prioritaire stoffen in aal uit de grote rivieren in Nederland aanzienlijk gedaald. Dalingsfactoren voor stoffen in rode aal uit diverse Rijn- en Maaslocaties variëren van 3 tot 6 voor PCB's, van 3 tot 10 voor SomDDT en Dieldrin, van 3 tot 20 voor  $\gamma$ -HCH en van 2 tot 100 voor HCB, HCBD en OCS.

De Rijn, de Maas en de wateren die water ontvangen uit deze gebieden (bijvoorbeeld Hollands-Diep en Ketelmeer) zijn sterker vervuild dan de meer afgelegen en/of afgesloten wateren zoals Lauwersmeer, het Wolderwijd en de Vecht bij Ommen. Binnen het Nederlandse stroomgebied van Rijn en Maas bestaan overigens grote verschillen in de aard en patroon van verontreinigende stoffen, evenals omvang van reductie of toename.

## **Rijn**

Ondanks de aanzienlijke daling in de afgelopen 25 jaar ligt het PCB gehalte bij Lobith ook gedurende de laatste 8 jaar boven het niveau van andere locaties in het oostelijk Rijnstroomgebied (Waal, Maas-Waalkanaal, Lek, IJssel). Grensoverschrijdende PCB verontreiniging is daarmee nog geen verleden tijd geworden.

Afnamen voor individuele CB congenen verschillen sterk en zijn aanzienlijk groter voor de lagere CBs. Zo nam CB180 met een factor 3 af sinds 1977 bij Lobith, terwijl in dezelfde periode CB52 en CB28 afnamen met respectievelijk een factor 10 en 20. De neerwaarts gerichte trend van de hogere CBs bleef dus sterk achter bij die van de lagere CBs.

De grootste dalingen hebben plaatsgevonden voor de groep HCB, QCB, HCBD en OCS, industriële verontreinigen in voornamelijk het Rijnstroomgebied, waardoor de gehalten van deze stoffen in 2001 op een zeer laag niveau liggen en op sommige plaatsen onder het detectieniveau komen.

## **Maas**

In de Maas bij Eijsden zijn in de afgelopen 25 jaar regelmatig piekgehalten in PCB's waargenomen (1983 - '84, 1989, 1997, en 2000). Ook is vanaf 1993 is een langzaam oplopende trend in het PCB gehalte in de Maas zichtbaar, met een relatief sterke stijging na 1999, die bij Eijsden en Borgharen op een verschillend niveau welhaast identiek verloopt. Hierdoor is vanaf 1995 het PCB gehalte in het Maasgebied hoger dan in de Rijn. In de Maas bij Eijsden zijn in vergelijking met het Rijnstroomgebied de sterkste dalingen (ongeveer een factor 10) voor DDE en SomDDT waargenomen.

Sterk verhoogde gehalten van enkele prioritaire stoffen (PCB, Hg, DDE) in het oostelijk Haringvlietgebied zijn waarschijnlijk het gevolg geweest van lokale lozingen van gecontamineerd sediment of chemisch afval in de tachtiger jaren. Recentelijk is een toename van een aantal verontreinigende stoffen waargenomen in het Volkerak. Het betreft significante toenames van de DDT-achtigen en de PCB's.

In meer afgesloten binnenwateren zoals het Wolderwijd en Lauwersmeer liggen de gehalten aan prioritaire stoffen in aal veel lager dan in het Rijn- en Maasstroomgebied. Door aanvoer van Rijnwater naar het IJsselmeer - Markermeer gebied liggen de gehalten hier, ondanks de sterke daling sinds 1977 en sedimentatie van vervuild slib in het Ketelmeer, boven het niveau van Wolderwijd en Lauwersmeer. De laatstgenoemde oppervlaktewateren laten de laagste gehalten aan prioritaire stoffen in aal in Nederland zien, met uitzondering van  $\gamma$ -HCH, en zijn te beschouwen als geschikte referentiegebieden.

Op verschillende locaties in het Nederlandse Rijn- en Maasstroomgebied werd voor de PAK's in de periode 1992-2002 een stagnatie in de daling of zelfs toenemend gehalte in driehoeksmosselen geconstateerd. In 2002 lijken de gehalten te stabiliseren. Het PAK gehalte in de Rijn bij Lobith nam tussen 1995 en 1999 wel met 50% af.

#### **Grensoverschrijdende verontreiniging**

Een belangrijk deel van de belasting van Nederlandse rijkswateren met prioritaire stoffen is nog steeds grensoverschrijdend van oorsprong. De gehalten bij Lobith in de Rijn, Eijsden in de Maas en Sas van Gent in het Kanaal Gent-Terneuzen behoren tot de hoogst gemeten gehalten in de rijkswateren in Nederland, ondanks de sterke dalingen sinds het begin van de metingen in 1977.

#### **Stagnatie**

Vanaf 1994 wordt voor een aantal stoffen (PCB's, SomDDT) in het Rijnstroomgebied, maar ook in de Maas een stagnatie in de dalende trend waargenomen. In de Maas bij Eijsden (PCB's) en het Volkerak (PCB's en SomDDT) is sinds 1998 de dalende trend zelfs omgebogen tot een stijging.

#### **Zware metalen**

Sinds de waarneming in begin zeventiger jaren van zeer hoge gehalten aan kwik in oppervlaktewater en waterorganismen, is het kwikgehalte in het Nederlandse milieu gestaag afgenomen. De daling van het kwikgehalte tussen 1976 en 1993 in aal is significant gebleken in het oostelijk deel van het Rijnstroomgebied in Nederland (Rijn bij Lobith, IJssel, Ketelmeer). Een gemiddelde daling van 0.35 mg/kg product tot onder 0.20 mg/kg is berekend. Het kwikgehalte in aal in de Rijn bij Lobith is in de periode 1988 t/m 2001 gedaald met een factor 2. In het westelijk deel van het Rijnstroomgebied (Merwede, Hollands Diep, Haringvliet, Volkerak) is de daling van het kwikgehalte in aal veel minder uitgesproken geweest. In de Maas bij Eijsden is het kwikgehalte, evenwel, nagenoeg constant gebleven gedurende deze periode.

De laagste kwikgehalten in het afgelopen decennium werden aangetroffen in aal uit het Aarkanaal, Prinses Margrietkanaal, Noordhollands kanaal en het IJsselmeer bij Medemblik.

In tegenstelling tot de algemeen geobserveerde dalende trends in het kwikgehalte zijn voor lood en cadmium in driehoeksmosselen in het laatste decennium ook stijgende trends gevonden.

Na de afname sinds de zeventiger jaren is over de periode 1992 - 2002 sprake van een aanzienlijke toename in het loodgehalte van uitgehangen mosselen op diverse sedimentatielocaties in Rijn en Maas. In de Rijn bij Lobith is echter een lichte afname in het loodgehalte waargenomen. Ook voor cadmium hebben in de negentiger jaren in de meeste rijkswateren stijgingen van het gehalte plaatsgevonden. Aanzienlijke toenames van cadmium zijn gemeten in IJsselmeer, Markermeer, de Rijn en de Maas.

**Beïnvloeding waterkwaliteit**

Uit actieve biologisch monitoringonderzoek in de Biesbosch spaarbekkens (Waterwinningbedrijf Brabantse Biesbosch) over het traject Maas (Kerksloot) - Petrusplaat bleek een duidelijk dalende trend in de gehalten van zware metalen, PCB's, OCB's en PAK's in de driehoeksmosselen. Deze sterke toename van de waterkwaliteit wordt veroorzaakt door de gefaseerde sedimentatie van vervuild slib en een lange verblijftijd.

# Summary

As result of environmental problems (sometimes calamities), initiatives of organisations (nationally, internationally) and political objectives several environmental monitoring programs have been started in the Netherlands and abroad. These programs were designed to get insight in the nature and extent of the pollution as well as the effects of corrective actions. The focus was especially on the apolar compounds with a very low solubility in water. The properties of these compounds result in bioaccumulation in aquatic organisms, in which these compounds could be analysed.

On behalf of RIWA, RIVO has prepared this report on changes in the concentrations of priority pollutants in Dutch waterways over the last 25 years. The report gives an overview on the progress in water quality, as it is shown by the levels of priority pollutants in fresh water fish and mussels in the Dutch surface waters. The emphasis is on the rivers Meuse and Rhine, as well as their side rivers.

## **Organic micro pollutants**

The last 25 years (1977-2002) the levels of priority compounds in eel from the river Meuse and Rhine have dropped considerable. Levels of compounds in eel have decreased 3 to 6 fold in case of PCB's, 3 to 10 fold for the sum of DDTs and dieldrin, 3 to 20 fold for  $\gamma$ -HCH and 2 to 100 fold for compounds like HCB, HCBD and OCS in several Rhine and Meuse monitoring locations.

The Rhine and Meuse, as well as the water bodies that receive water from these rivers (e.g. Hollands-Diep and Ketelmeer) are more polluted than remote, isolated waters like Lauwersmeer, Wolderwijd and the Vecht near Ommen. Within the Dutch part of the Rhine and Meuse, large differences occur in level and pattern of pollutants, as well as the amount of reduction or increase.

## **Rhine**

In spite of a considerable decrease of PCB levels at Lobith during the last 25 years, the level is still higher the last 8 years than in the other monitoring locations downstream (Waal, Meuse-Waalkanaal, Lek, IJssel). This shows that levels of pollutants are still higher abroad.

The reductions of individual CB congeners differ strongly and the reductions are larger in case of the smaller CBs. CB180 levels decreased 3-fold at Lobith since 1977, whereas in the same period the levels of CB52 and CB28 decreased 10 and 20-fold, respectively. The downward trend of smaller PCB's is much stronger than that of the larger PCB's.

The largest reduction levels were observed for the group of industrial pollutants HCB, QCB, HCBD and OCS, predominantly observed in the Rhine. This has resulted in levels around and even below limits of quantification in 2001.

## **Meuse**

The last 25 years, peak levels of PCB's have been observed regularly (1983 - 84, 1989, 1997, and 2000). Also, since 1993 a slow increasing level of PCB is observed, with a relatively large increase after 1999. This upwards trend, though at different concentration levels, is almost identical for the location Eijsden and Borgharen. As result, from 1995 the PCB levels in the Meuse have become higher than in the Rhine.

In case of DDE and sum DDT the largest reductions, when compared to the Rhine, of about 10-fold have been observed in the Meuse, location Eijsden.

At several locations in the Rhine and Meuse and connected waters the long term trend of decreasing PAH levels was broken, in some locations was even an increase in PAH levels in mussels observed in the period 1992-2002. In the Rhine, location Lobith though, the PAH levels were reduced by 50% in the period 1995-1999.

#### **Other waterways**

Strongly increased levels of some priority pollutants (PCB, Hg, DDE) have been observed in the eastern part of Haringvliet, these are likely the result of local releases of contaminated sediment (dredged materials) or chemical wastes in the eighties. More recently an increased level of several pollutants (DDTs and PCB's) has been observed in the Volkerak

In the more remote, isolated waters like Wolderwijd and Lauwersmeer the levels of priority pollutants are much lower than in the water fed by Rhine and Meuse. The decreasing levels of pollutants in the Rhine, and the precipitation of contaminated particulate matter in Ketelmeer, does not prevent that, due to the inflow from Rhine water, the levels of pollutants are higher in IJsselmeer and Markermeer than in Lauwersmeer and Wolderwijd. These last two water systems show the lowest levels of priority pollutants (except for  $\gamma$ -HCH) in eel and can be considered as reference locations.

#### **Border crossing pollution**

A major part of the pollutants in the Dutch waters is of foreign origin. The levels observed in location Lobith (Rhine), Eijsden (Meuse) and Sas van Gent (Canal Gent-Terneuzen) are still the highest of the Dutch waters monitored, although these levels are strongly decreasing since the early measurements in 1977.

#### **Stagnation**

Since 1994 stagnation in the overall decreasing trend is being observed; PCB's and sum DDTs in the Rhine and Meuse waters. From 1998, in the Meuse, location Eijsden, and Volkerak the declining trends are even turned into an increasing trend for respectively PCB's, and PCB's/sum DDT.

#### **Heavy metals**

From the beginning of water quality monitoring in the seventies the very high levels of mercury in water and aquatic organisms steadily decreased.

The reduction of mercury levels in eel in the period 1976 to 1993 was significant in the eastern Rhine waters (Rijn Lobith, IJssel, Ketelmeer), the levels dropped with an average of 0.35 mg/kg to below 0.20 mg/kg.

The mercury content of eel has decreased two-fold in the Rhine, location Lobith in the period 1988/2001. In the Western part of the Rhine basin in the Netherlands however (Merwede, Hollands Diep, Haringvliet, Volkerak), the decrease of mercury content is much less pronounced. Moreover, in the Meuse, location Eijsden, the mercury content has remained almost the same during this period.



The lowest mercury levels in the past decennium were observed in eel from Aarkanaal, Prinses Margrietkanaal, Noordhollands kanaal and IJsselmeer, location Medemblik.

In contrast to the general observed trends of decreasing levels of mercury, lead and cadmium levels in mussels has shown upwards trends. After the decrease since 1977, a significant increase in lead levels in mussels, placed in several sedimentary locations in Rhine and Meuse, has occurred in the period 1992-2002. However, in the Rhine, Location Lobith, a small decrease in lead levels has been observed that same period. Cadmium levels have also increased in many waters in this period, significant increases have been found in IJsselmeer, Markermeer, Rhine and Meuse.

**Measures to improve water quality**

The research project with active biological monitoring (using mussels) in the Biesbosch water reservoirs (Drinking water company “Brabantse Biesbosch”) showed a clear improvement in water quality from the water intake towards the last reservoirs (Kerksloot-Petrusplaat). Heavy metals, PCB’s, PAHs and OCP’s levels in mussels showed a downward trend in the mussels. The improvement of water quality is caused by the sequential sedimentation of contaminated particulate matter and by a long residence time.

# Afkortingen

AAS	Atoomabsorptiespectrometer
ABM	Actieve Biologische Monitoring
adw	Asvrij drooggewicht
BDE	Broomdifenylether
BFE	Bioconcentration factor
CB	Chloorbifenyyl
Cd	Cadmium
FIAS	Flow Injection Analysis System
HBCD	Hexabroomcyclododecaan
HCB	Hexachloorbenzeen
HCBd	Hexachloorbutadiëen
HCH	Hexachloorcyclohexaan
Hg	Kwik
IRC	International Rhine Commission
lw	Gehalten uitgedrukt op basis van het vetgehalte (lipid weight)
MTR	Maximaal Toelaatbaar Risiconiveau
NP(E)	Nonyl Phenol (Ethoxylaar)
OCP	Organochloorpesticiden
OCS	Octachloorstyreen
OSPAR	Oslo Paris Commission
PAK	Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen
Pb	Lood
PBDE	Polybroom difenylether
PCB	Polychloorbifenyyl
p,p'-DDE	p,p' - dichloordifenyldichlooretheen
p,p'-DDD	p,p' - dichloordifenyldichloorethaan
p,p'-DDT	p,p' - dichloordifenyyltrichloorethaan
QCB	Pentachloorbenzeen
SomDDT	Som van de gehalten van p,p'-DDE, p,p'-DDD en p,p'-DDT
TBBP-A	Tetrabroombisfenol-A
TCBT	Tetrachloorbutyltin
TBDE	Tetrabroomdiphenylether
ww	Gehalten uitgedrukt op basis van natgewicht (wet weight)
Log Kow	Log van verdelingscoëfficiënt over water/octanol

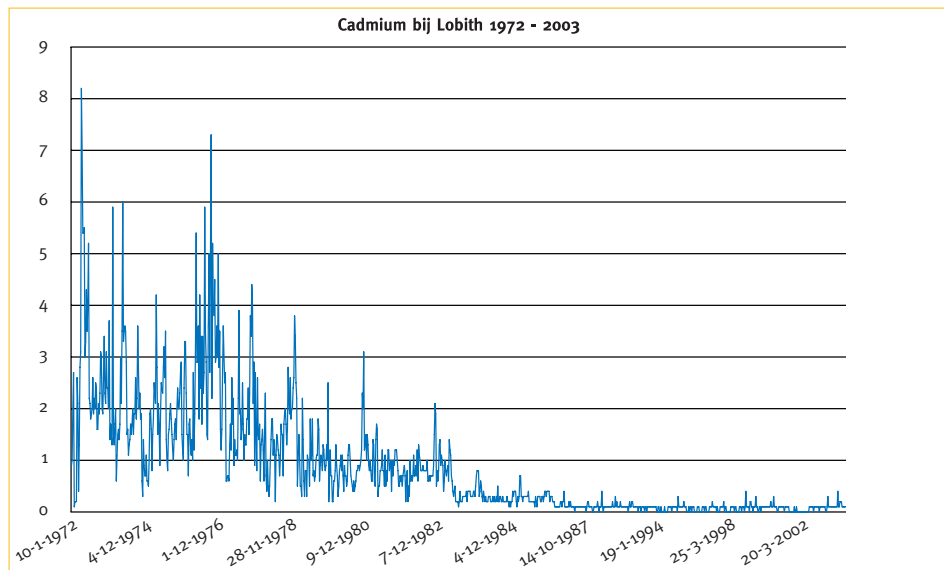
# Inleiding

Sinds het begin van de 20<sup>e</sup> eeuw is de waterkwaliteit van oppervlaktewateren in West-Europa langzaam maar zeker verslechterd. Na de 2<sup>e</sup> wereldoorlog ging het als gevolg van de snelle economische vooruitgang met de waterkwaliteit sneller bergafwaarts, waarbij in de zeventiger jaren een dieptepunt werd bereikt.

Als gevolg van milieumaatregelen die vanaf de zestiger jaren waren genomen, mede door het bewustwordingsproces, in gang gezet door o.a. milieupioniers als Rachel Carson ('Silent Spring', 1963) en anderen, werd de neergaande trend gekeerd.

Voorals Rijkswaterstaat besteedt sinds de jaren zeventig veel aandacht aan de verbetering en bescherming van de waterkwaliteit. De sterke vermindering van cadmium en fosfaten in het Rijnwater weerspiegelen enkele vroege successen in de strijd tegen de waterverontreiniging. Helaas zijn niet alle curves zo spectaculair als de afname van cadmium en komen er ook gestaag nieuwe probleemstoffen in het milieu terecht.

Figuur 1. Trend van het cadmiumgehalte (opgelost) in het Rijnwater



Het Nederlands Instituut voor Visserij Onderzoek (RIVO) is in 1977 een monitoringprogramma gestart voor de bepaling van het niveau van individuele PCB's, organochloorpesticiden en kwik in rode aal (*Anguilla anguilla*) uit de binnenwateren van Nederland, vanwege de relatief hoge gehalten van deze verbindingen in visserijproducten. De hoge potentiële toxiciteit van deze stoffen zouden schade kunnen toebrengen aan de gezondheid van de visconsument, vooral aan die van liefhebberconsumenten.

Gedurende de loop van het programma zijn een aantal nieuwe stoffen toegevoegd, waaronder PBDE's en toxafeen. Toxafeen komt echter in de binnenwateren nauwelijks voor en zal in dit rapport niet worden behandeld. De resultaten van het programma werden en worden nog steeds gebruikt om mogelijke schadelijke gevolgen voor de consument te bepalen, om ruimtelijke verschillen in contaminatie in de Nederlandse binnenwateren te kunnen meten en om veranderingen in gehalten in de tijd te kunnen vaststellen. Langjarige meetreeksen zijn essentieel om trends in de tijd te achterhalen en om effecten van milieumaatregelen, die overheden en de industrie nemen tot het verbeteren van de oppervlakte-waterkwaliteit, in kaart te kunnen brengen.

In de loop der jaren, soms gestimuleerd door calamiteiten, zijn diverse monitoringprogramma's opgezet om inzicht te verschaffen in de aard van de milieuverontreiniging en de effecten van genomen maatregelen.

Zo gaf de brand bij het chemieconcern Sandoz te Basel in 1986, waarbij grote hoeveelheden giftige stoffen in de Rijn terechtkwamen en het aquatisch milieu grote schade werd toegebracht, een nieuwe stimulans aan zowel het nemen van maatregelen tot terugdringing van de verontreiniging als ook aan onderzoek naar de effecten daarvan. Internationaal werd een Rijn Actie Plan (RAP) opgesteld ter verbetering van de waterkwaliteit van de Rijn door sanering van lozingen van verontreinigende stoffen met als gewenst effect de terugkeer van de zalm in de Rijn. Als onderdeel van het RAP hebben het RIZA, het RIVM en het RIVO gezamenlijk een researchprogramma opgezet, getiteld: 'Ecologisch Herstel Rivieren' met als belangrijkste thema's: bio-alarm systemen, basisprocessen en (trend)onderzoek naar de effecten van genomen maatregelen.

In 1970 was Rijkswaterstaat al gestart met het landelijk monitoringprogramma 'Monitoring Waterstaatkundige Toestand des Lands' (MWTL). Aanvankelijk omvatte dit programma alleen chemische en fysische verplichtingen. Bij het verschijnen van de derde Nota Waterhuishouding in 1989 werd het MWTL programma uitgebreid met een biologisch meetnet en in 1992 ging de Biologische Monitoring van start. Voor trendmonitoring van prioritare stoffen zijn de onderdelen bio-accumulatie in aal en drie-hoeksmosselen van belang. Onder 'prioritaire stoffen' moet in de genoemde monitoringprogramma's worden verstaan een selectie van in biota accumulerende, persistente en toxische stoffen, die o.a. ook voorkomen op lijsten die gebruikelijk zijn in OSPAR en IRC verband.

In opdracht van de Directie Groene Ruimte en Recreatie van het Ministerie van Landbouw, Natuurbeheer en Voedselkwaliteit (voorheen Landbouw, Natuurbeheer en Visserij) wordt eveneens sinds 1992 een monitoringprogramma uitgevoerd dat gericht is op de verontreiniging van door sportvissers meegenomen vis met contaminanten als polychloorbifenylen (PCB's), organochloor-pesticiden (OCP's) en kwik (de Boer, Pieters et al. 1993; de Boer, Pieters et al. 1996; de Boer, Pieters et al. 1998; de Boer, Pieters et al. 1999; de Boer, Pieters et al. 2000). Deze contaminanten worden bepaald in rode aal (*Anguilla anguilla*) afkomstig van 23 locaties in het Nederlandse binnenwater.



*De Driehoeksmossel*

De resultaten worden jaarlijks gerapporteerd aan het Ministerie van LNV, de beroepsvisserij en de databank van het Kwaliteitsprogramma Agrarische Producten (KAP).

In IRC verband was reeds in de eind tachtiger jaren besloten een vijfjarig monitoringprogramma uit te gaan voeren naar gehalten van in vis accumulerende stoffen op een groot aantal locaties langs de gehele Rijn van Zwitserland tot aan de Noordzee.

Nieuwe Actie Programma's voor Rijn (2001) en Maas (1996) moeten na 2000 zorgdragen voor doorgaande verbetering van het rivierecosysteem. De Europese Kaderrichtlijn Water zal ook de nodige impact hebben op inhoud en uitvoering van monitoringprogramma's (KRW, 2001).

Doelstellingen van de diverse genoemde monitoringprogramma's kunnen als volgt worden samengevat:

- Het vaststellen van gehalten aan prioritaire stoffen in verschillende biota afkomstig van diverse locaties in de Nederlandse binnenwateren;
- Het toetsen van de gevonden gehalten aan consumptienormen ten behoeve van de Nederlandse sportvisserij en aan ecotoxicologische normen ten behoeve van bescherming van het ecosysteem;
- Het bepalen van trends in de tijd voor de diverse microverontreinigingen ter beoordeling van genomen milieumaatregelen.

### **1.1 Opdrachtschrijving**

In opdracht van het RIWA heeft het RIVO dit rapport samengesteld over de trendmatige veranderingen in gehalten van prioritaire stoffen. Dit overzicht komt uit de resultaten van monitoringonderzoek naar gehalten van organische microverontreinigingen en zware metalen in zoetwatervis in de Nederlandse binnenwateren over de afgelopen periode van 25 jaar. De nadruk ligt op de rivieren Rijn en Maas en de zijtakken hiervan, maar ook belangrijke andere wateren, meren en kanalen krijgen enige aandacht. Van belangrijke stoffen en stofgroepen worden trends in de tijd en ruimte besproken. Per watersysteem zal de ontwikkeling van de waterkwaliteit van de laatste decennia met betrekking tot prioritaire stoffen worden beschreven aan de hand van gehalten in vis en zoetwatermosselen. Verschillende monitoringstrategieën worden besproken en in het bijzonder de meerwaarde van actieve biologische monitoring (ABM) met behulp van zoetwatermosselen ten opzichte van de gangbare visbemonstering krijgt aandacht. Gegevens zullen afkomstig zijn uit diverse monitoringprojecten, waarvan een belangrijk aantal door het RIVO is uitgevoerd in de afgelopen 25 jaar. In het hoofdstuk Methoden wordt uitleg gegeven over de toegepaste methodieken voor bemonstering van vis, het uitzetten van zoetwatermosselen en de gebruikte methoden voor statistische bewerking van de gegevens. In een aparte paragraaf hiervan (Databronnen) wordt een opsomming gegeven van de diverse monitoringprogramma's, waarvan de resultaten als basis hebben gediend voor het samenstellen van dit rapport.

Tot slot wordt aandacht besteed aan 'nieuwe' stofgroepen, die pas recent binnen monitoringonderzoeken hun intrede hebben gedaan, zoals de broomdifenylethers (vlamvertragers) en stoffen met uitgesproken estrogene werking.

## 2.1 Monitoring van contaminanten

De bepaling van persistente organische microverontreinigingen zoals Polychloorbifenylen (PCB's) en Organochloor pesticiden (OCP's) wordt zeer sterk belemmerd door hun extreem lage oplosbaarheid in water. Door de grote lipofiliteit echter worden deze verbindingen snel in het vet van aquatische organismen opgehoopt en kan de analyse veel gemakkelijker in deze vetfractie uitgevoerd worden. Correlaties met water- en sedimentgehalten hebben de geschiktheid van diverse vissoorten in gebruik als monitor-organisme bevestigd.

Het meten van de bioaccumulatie van persistente, toxische microverontreinigingen in aquatische organismen is een zeer geschikte methode ter bepaling van de biologische beschikbaarheid van deze stoffen voor voedselketens in ecosystemen. Ten behoeve van deze vorm van biomonitoring-onderzoek staan twee mogelijkheden ter beschikking:

### *Passieve biomonitoring (PBM)*

Bij deze variant worden op de te onderzoeken locatie vrij levende soorten uit een populatie onderzocht. Zoetwatervissoorten (rode aal, blankvoorn) en mosselen (driehoeksmosselen, zeemossel) zijn hiervoor veel gebruikte bioindicatoren.

### *Actieve biomonitoring (ABM)*

Bij deze vorm van onderzoek worden onder gedefinieerde omstandigheden organismen, afkomstig van een relatief schoon oppervlaktewater, in het te onderzoeken water gedurende een beperkte periode uitgezet en na een bepaalde tijd weer opgehaald en onderzocht op de aanwezigheid van accumulerende stoffen. Een wezenlijk voordeel van de actieve biomonitoring (ABM) tegenover de passieve biomonitoring is, dat de onderzoekslocatie vrijelijk gekozen kan worden, evenals de soort organismen dat uitgezet wordt.

#### 2.1.1 Rode aal als passieve biomonitor

Rode aal werd als monitororganisme geselecteerd om z'n unieke levenscyclus, waarin gedurende het verblijf in de Nederlandse wateren geen voortplanting plaatsvindt. Het hoge vetgehalte, het lage migratie-karakter van aal, z'n algemene voorkomen en de populariteit bij de Nederlandse consument zijn eigenschappen die de aal zeer geschikt maakt voor het monitoren van sterk hydrofobe verbindingen in het aquatische milieu (de Boer 1995).

Rode aal is honkvast want aal laat nauwelijks enige migratie zien in onze wateren. Aal overwintert in de bovenste sedimentlagen van het water van oktober tot maart. Door de bemonstering van rode aal in mei - juni van een beperkte lengteklasse van 30-40 cm bestaat het monster uit aal die representatief is voor de aal van die specifieke locatie en voldoet de aal aan de voorwaarden voor gebruik als biomonitor. Rode aal is om deze redenen dus erg geschikt om de kwaliteit van het water dicht bij de bemonsteringsplaats te beschrijven (de Boer 1995).



Rode aal (*Anguilla anguilla*)

### **2.1.2 Driehoeksmossel als actieve biomonitor**

Sinds het begin van de vorige eeuw komt de driehoeksmossel (*Dreissena polymorpha* P.) wijd verspreid voor in zoete tot licht brakke oppervlaktewateren van Nederland (Vaate 1991). Het overvloedig voorkomen van driehoeksmosselen in Nederlandse oppervlaktewateren en de relatief geringe gevoeligheid van deze organismen voor de toxische effecten van microverontreinigingen geeft de mogelijkheid om waterkwaliteitsmetingen te verrichten via actieve biologische monitoring (ABM). Dergelijke ABM onderzoeken zijn reeds uitgevoerd in verschillende andere oppervlaktewateren in Nederland, zoals in de Rijn en in de Maas (Valk, Dao et al. 1989), (Kraak 1991).

Driehoeksmosselen afkomstig van een relatief schone locatie worden in een ABM onderzoek gedurende een bepaalde periode uitgezet in een oppervlaktewater, waarvan men de waterkwaliteit wil bepalen. Naast het accumulatie-niveau en de biobeschikbaarheid van microverontreinigingen kan tevens een beeld verkregen worden van de beïnvloeding op biologische parameters zoals sterfte en groei. Voordelen van deze methode zijn dat verschillen in waterkwaliteit tussen diverse locaties snel in kaart gebracht kunnen worden en de invloed van puntbronnen direct zichtbaar worden gemaakt. Ook zware metalen en PAK's, die in vis niet of nauwelijks ophopen, kunnen in de driehoeksmosselen gemeten worden. Een beperking is dat de specifieke plaats waar de mosselen in de waterstroom worden gehangen een grote invloed kan hebben op het uiteindelijke resultaat. Nauwkeurige plaatsbepaling gericht op het te meten water is een vereiste.

### **2.1.3 Vergelijking PBM (aal) met ABM (driehoeksmossel) in de Vecht**

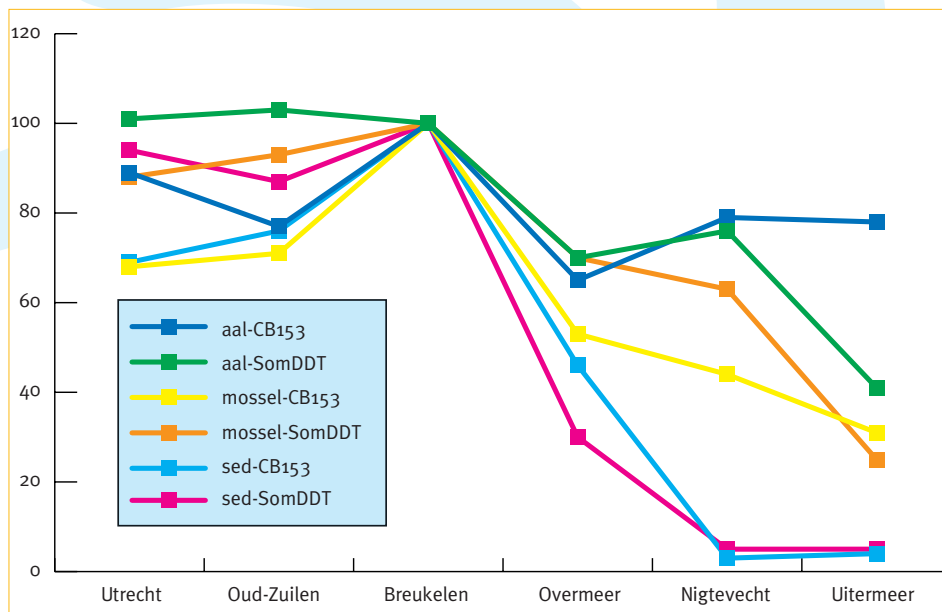
In 1992 zijn in de Utrechtse en Noord-Hollandse Vecht op diverse locaties zowel rode aal bemonsterd als zoetwatermosselen uitgezet (Pieters, 1993). Resultaten van dit monitoringprogramma maken een vergelijking mogelijk van de passieve monitoringstrategie met rode aal (PBM) en de actieve biomonitoring (ABM) met driehoeksmosselen.

De hoogste gehalten aan prioritare stoffen in de waterbodem van de Vecht, als gevolg van industriële bronnen, rioolwaterzuivering en Rijninvloed, zijn gemeten tussen Utrecht en Breukelen en namen in noordelijke richting snel af. Gehalten in biota namen echter minder snel af.

Vooral stoffen met hogere logKow waarden (DDE, hogere PCB, CB153) in rode aal bleven sterk achter bij de daling in het sediment. In driehoeksmosselen daalden gehalten aan prioritare stoffen sneller dan in rode aal. In figuur 2 is duidelijk te zien dat veranderingen in de vervuiling van de waterbodem van de Vecht beter werd weerspiegeld in uitgehangen mosselen dan in ter plaatse gevangen aal. In driehoeksmosselen worden stoffen met hoge logKow relatief sneller opgenomen en ook sneller uitgescheiden dan door aal, waardoor ook snel evenwicht met de omgeving wordt bereikt.

Ook kunnen driehoeksmosselen voor monitoringdoeleinden ingezet worden in sterk vervuilde wateren of op plaatsen waar rode aal niet voorkomt, terwijl tevens een beeld wordt verkregen van gehalten in zware metalen en PAK's, stoffen die met vis niet gemeten kunnen worden. Uit bovenstaande blijkt duidelijk de complementaire meerwaarde van het gebruik van driehoeksmosselen in monitoringprogramma's.

Figuur 2. Vervuilingsgraad: relatief gehalte ten opzichte van Breukelen voor aal, driehoeksmosselen en bodemsediment.



## 2.2 Statistiek van de monsternamen van rode aal

De variatie van verontreinigingen in individuen van een vispopulatie kan behoorlijk hoog zijn door natuurlijke variatie zoals geslacht, leeftijd, gewicht en het vetgehalte. Om een goede inschatting te kunnen maken van de contaminatie van een locatie zonder dat individuele alen daar significante invloed op hebben wordt per locatie een monster samengesteld uit 25 individuele alen uit de lengteklasse 30-40 cm. In een experiment werden van 4 locaties 25 alen individueel geanalyseerd.

De verschillen in relatieve standaard deviatie (RSD) worden veroorzaakt door verschil in natuurlijke invloeden, d.w.z. verschil in bijvoorbeeld sexeratio, een meer of minder uniforme lengteklasse of een grotere variatie van contaminantgehalten. Het betrouwbaarheidsinterval (BI) kan berekend worden als  $BI = (RSD \times 1.9) / \sqrt{n}$ , hetgeen resulteert in een range van 11-24% voor de beschreven locaties.

Tabel 1. RSDs en 95% BI van PCB analyses van 25 individuele rode alen.

Locatie	RSD	95% BI
IJsselmeer <sup>1</sup>	28	11
Grote Rivieren <sup>2</sup>	60	24
Waddenzee <sup>1</sup>	40	15
Overige binnen wateren <sup>2</sup>	50	19
Fluessen <sup>1</sup>	50	19
Hollands Diep <sup>1</sup>	61	24

<sup>1</sup> (de Boer 1995)

<sup>2</sup> (de Boer, van der Valk et al. 1994)

## 2.3 Chemische analyse van contaminanten en kwaliteitsborging

Het RIVO participeert regelmatig in internationale ringtesten voor organische microverontreinigingen en metalen (Wells, Aminot et al. 1997; de Boer and Cofino 2002) om de juistheid van de analyse te kunnen waarborgen. Daarnaast wordt gebruik gemaakt van interne referentie materialen en van gecertificeerde referentie materialen. Tijdens elke monsterserie wordt tenminste één intern referentiemonster



meegenomen, waarbij de gevonden gehalten worden gebruikt om een kwaliteitscontrolekaart bij te houden zodat de kwaliteit van elke analyseserie kan worden getoetst.

Het RIVO is Sterlab geaccrediteerd (accreditatienr. L097) voor een groot aantal analyses, waaronder PCB en OCP analyses, metaal analyses en PAK analyses. Spreiding in meetresultaten kan worden veroorzaakt door variaties binnen het gestandaardiseerde analyseproces, zoals extractie-efficiency en meetfouten van gebruikte apparatuur. Een maat voor deze grootte van spreiding, of ook wel variatiecoëfficiënt, wordt gevonden in het quotiënt van de standaardafwijking en het gemiddelde van de waarnemingen uitgedrukt in procenten.

Bij de in dit rapport beschreven analysemethoden kunnen, gebaseerd op de lange termijn variantie, de volgende variatiecoëfficiënten optreden:

PCB's	10-20% (afhankelijk van de concentratie)
OCP's	10-25% (afhankelijk van de concentratie)
PAK's	10-25% (afhankelijk van de concentratie)
Metalen	10%
Totaal vet	5%
Vocht	3%

#### **2.4 Databronnen**

In Nederland zijn diverse monitoringprogramma's opgezet, waarvan de verzamelde gegevens in een of andere vorm, in de literatuur of uit databases, beschikbaar zijn voor nader onderzoek. Een groot aantal van de bedoelde monitoringprogramma's zijn ook mede door het RIVO uitgevoerd. De monitoringprogramma's waarvan de gegevens in dit rapport zijn verwerkt, worden in willekeurige volgorde hieronder in het kort genoemd.

##### *RIVO monitoring*

Het Nederlands Instituut voor Visserijonderzoek (RIVO, Animal Science Group, Wageningen - UR) is in 1977 een monitoringprogramma gestart voor de bepaling van het niveau van individuele PCB's, organochloorpesticiden en kwik in rode aal (*Anguilla anguilla*) uit de binnenwateren van Nederland, vanwege de relatief hoge gehalten van deze verbindingen in visserijproducten. Naast de bepaling aalmonsters afkomstig uit de grote rivieren zijn in de loop der jaren ook locaties in kanalen, meren, plassen en binnenhavens toegevoegd.

Gedurende de loop van het programma zijn een aantal nieuwe stoffen toegevoegd, zoals TCBT's, PBDE's, chloordanen en toxafeen. Gegevens uit dit programma zijn jaarlijks opgeslagen in een database en werden onder andere gebruikt voor trendonderzoek.

##### *IRC Meetprogramma*

Om de vijf jaar wordt het onderzoeksprogramma 'IRC Meetprogramma milieucontaminanten in zoetwater uit de Rijn' uitgevoerd (Pieters 1995). Dit meetprogramma is opgezet en wordt gecoördineerd door de Internationale Rijn Commissie (IRC) te Koblenz en wordt door de individuele lidstaten ingevuld. Dergelijke meetprogramma's in de Rijn zijn in 1988, 1990, 1995 en 2000 uitgevoerd, voortvloeiend uit de discussie over de kwaliteit van het Rijnwater en de besluitvorming daarover in de Ministerconferentie na de catastrofe bij Sandoz te Basel in november 1986. In IRC kader worden door de deelnemende Rijnsoeverstaten afspraken gemaakt over de individuele bijdragen aan het IRC Meetprogramma. Uitvoering van het programma valt onder de verantwoordelijkheid van de individuele lidstaten. Voor de Nederlandse bijdrage is het RIZA te Lelystad de verantwoordelijke instantie. In opdracht van het RIZA is het RIVO gevraagd om uitvoering te geven aan bemonstering en visanalyse.

In het Nederlandse onderzoek wordt uitgegaan van mengmonsters vis van 15 en/of 25 exemplaren van aal en blankvoorn in een zestal locaties in het Rijnstroomgebied.

#### *MWTL programma*

In 1970 startte Rijkswaterstaat met het landelijk monitoringprogramma 'Monitoring Waterstaatkundige Toestand des Lands' (MWTL). Aanvankelijk omvatte dit programma alleen chemische en fysische verplichtingen. Bij het verschijnen van de derde Nota Waterhuishouding in 1989 werd het MWTL programma uitgebreid met een biologisch meetnet en in 1992 ging de Biologische Monitoring Zoete Rijkswateren van start.

Parametergroepen die onderdeel uitmaken van het monitoringsprogramma zijn: algen, zoöplankton, macrofauna, waterplanten en oevervegetatie, amfibieën, vissen, broedvogels en watervogels benevens ecotoxicologische parameters (d.w.z. (an)organische contaminanten).

Twee deelprojecten van de Biologische Monitoring hebben als werktitel "Microverontreinigingen in rode aal (*Anguilla anguilla* L.)" en driehoeksmosselen (*Dreissena polymorpha*) en worden sinds 1992 uitgevoerd door het RIVO. De uit te voeren werkzaamheden betreffen het bemonsteren van aal, het uithangen van driehoeksmosselen en het analyseren van microverontreinigingen in deze monsters.

#### *Monitoring Sportvisserij*

In opdracht van de Directie Groene Ruimte en Recreatie van het Ministerie van Landbouw, Natuurbeheer en Visserij wordt eveneens sinds 1992 een monitoringprogramma uitgevoerd dat gericht is op de verontreiniging van door sportvissers meegenomen vis met contaminanten als polychloorbifenylen (PCB's), organochloor-pesticiden (OCP's) en kwik (de Boer, Pieters et al. 1993), (de Boer, Pieters et al. 1996), (de Boer, Pieters et al. 1998), (de Boer, Pieters et al. 1999), (de Boer, van der Valk et al. 1994), (Pieters and Geuker 1995).

Deze contaminanten worden bepaald in rode aal (*Anguilla anguilla*) afkomstig van 23 locaties in het Nederlandse binnenwater. De resultaten worden jaarlijks gerapporteerd aan de databank van het Kwaliteitsprogramma Agrarische Producten (KAP) (van Klaveren, 1995, 1997, 1999, 2000).

#### *ABM onderzoek in de WBB*

In opdracht van het Waterwinning-bedrijf Brabantse Biesbosch (WBB) en ten behoeve van het waterkwaliteitsonderzoek in de spaarbekkens werd in de periode 1994 tot en met 1997 jaarlijks een actief biologisch monitoringonderzoek uitgevoerd met driehoeksmosselen (Pieters 1993; Pieters 1995; Pieters 1996; Pieters 1997).

Driehoeksmosselen zijn gedurende zes weken uitgehangen in de spaarbekkens De Gijster, Honderd en Dertig, en de Petrusplaat en in het Gat van de Kerksloot. Tevens zijn driehoeksmosselen in de Amer en het Spijkerboor als referentielocaties in de Maas uitgezet. Hierdoor worden ruimtelijke trends zichtbaar van veranderingen in milieuconcentraties van accumulerende stoffen tussen Maas en Petrusplaat (ruw drinkwater).

In de mosselmonsters zijn analyses uitgevoerd naar het voorkomen van PCB's, organochloorpesticiden, PAK's en de zware metalen kwik, cadmium, lood, zink en koper.

#### *Actieve en passieve biomonitoring in de Vecht*

In het kader van het project "Restauratieplan voor de Utrechts-Noord-Hollandse Vecht" (RPV, 1991) is door het RIVO in 1992 in opdracht van de waterbeheerder onderzoek uitgevoerd in de Vecht). Het RPV werd gecoördineerd door een samenwerkingsverband tussen rijkswaterstaat, provinciale overheden en waterbeheerders: de Initiatiefgroep Restauratieplan Vecht.

Het uit te voeren onderzoek omvatte een programma van bemonstering van rode aal en analyses van een aantal verontreinigde stoffen als PCB's, pesticiden en toxafeen in rode aal (*Anguilla anguilla* L). Tevens is een actieve biologische monitoring (ABM) uitgevoerd met driehoeksmosselen (*Dreissena polymorpha* P).

### *Nieuwe contaminanten*

Buiten de 'traditionele' verontreinigende stoffen als PCB's en de groep OCP's (HCH's, DDT's etc) is in het laatste decennium de aandacht voor nieuwe stoffen sterk toegenomen. De hoeveelheid data (concentraties in milieu, gedrag en toxiciteit) is voor veel stoffen nog zeer beperkt en



vaak afkomstig van verschillende studies. Trendgegevens zijn daarom nog niet of nauwelijks beschikbaar.

### **2.5 Beoordelingscriteria**

Naast normen met betrekking tot de menselijke consumptie van vis, is er normstelling met betrekking tot het milieu. Alleen ten aanzien van de laatste categorie worden normen hier omschreven.

Normstelling aan de hand van de risico-evaluatie methodiek voor bodem- en oppervlaktewater heeft, uitgaande van de Maximaal Toelaatbaar Risico (MTR) benadering, geleid tot de formulering van grenswaarden voor het oppervlaktewater en nieuw gevormd sediment.

Een MTR geeft de concentratie aan voor een stof waarbij 95% van de potentieel aanwezige soorten binnen een ecosysteem beschermd is. MTR's zijn omschreven voor concentraties van stoffen in de milieucapartimenten water, bodem en lucht.

Vanuit biologische monitoringprogramma's bestaat een behoefte om risicogrenzen uit te drukken als concentraties in organismen. Voor dit doel zijn MTR's voor water omgerekend naar concentraties in respectievelijk vis en mossel (Beek, 1997). Hierbij is gebruik gemaakt van op laboratoriumgegevens gebaseerde evenwichtsverdeling, waaruit bioconcentratiefactoren (BCF's) konden worden berekend. De omgerekende MTR waarden voor de mossel staan weergegeven in bijlage 1. Naast risicogrenzen voor mosselen inzake effecten op het ecosysteem zijn risicogrenzen berekend ten aanzien van doorvergiftiging van prooidier naar hogere organismen. In 2002 zijn er nieuwe risicogrenzen berekend ten aanzien van doorvergiftiging van prooidier naar hogere organismen (Beek, 2002) Deze waarden staan ook vermeld in bijlage 1.

### **2.6 Beschrijving van de onderzoekslocaties in het Rijn- en Maasgebied**

In de Nederlandse binnenwateren worden de laatste decennia een groot aantal locaties onderzocht op de aanwezigheid van accumulerende prioritaire stoffen in biota, met name rode aal en driehoeksmosselen. In de bijlagen 3 t/m 4 wordt een overzicht gegeven van de locaties in de zoete rijkswateren voor respectievelijk de monitoringprogramma's van MWTL aal (14 locaties) en driehoeksmosselen (18 locaties) en het monitoringprogramma ten behoeve van de Nederlandse sportvisserij (23 locaties). Voor het Rijn- en Maasstroomgebied bestaat voor een aantal locaties enige overlap tussen de programma's.

In eerste instantie werden monitoringprogramma's in de zeventiger jaren opgezet om te onderzoeken of de in vis aanwezige concentraties aan microverontreinigingen een risico betekenden voor de gezondheid van de consument. Gemeten gehalten worden vergeleken met tolerantiewaarden omschreven in de Warenwet en geëigende maatregelen kunnen worden genomen als overschrijdingen worden geconstateerd. Wanneer in een monitorprogramma een groot aantal stoffen wordt gemeten over een langere tijdsperiode kunnen de verkregen gegevens tevens gebruikt worden voor andere doeleinden dan risicobeoordeling voor de consument alleen. Additionele informatie wordt verkregen om ruimtelijke verschillen en trends in verontreinigingsniveaus in de tijd aan te tonen. In dit geval moeten de gebruikte monitororganismen voldoen aan een aantal specifieke vereisten, zoals reeds in de inleiding en het hoofdstuk over methoden is uiteengezet.

In dit hoofdstuk worden gegevens uit een aantal monitoringprogramma's samengevoegd tot trendgrafieken over een periode van zo mogelijk 25 jaar. Trends en achtergronden worden besproken per stof of stofgroep. Vislocaties worden hierbij verdeeld over het Rijn- en Maasstroomgebied en overige rijkswateren. Trendbeschrijvingen per stof of stofgroep worden aangevuld met gegevens uit het IRC programma en het MWTL monitorprogramma in driehoeksmosselen.

### 3.1 PCB's

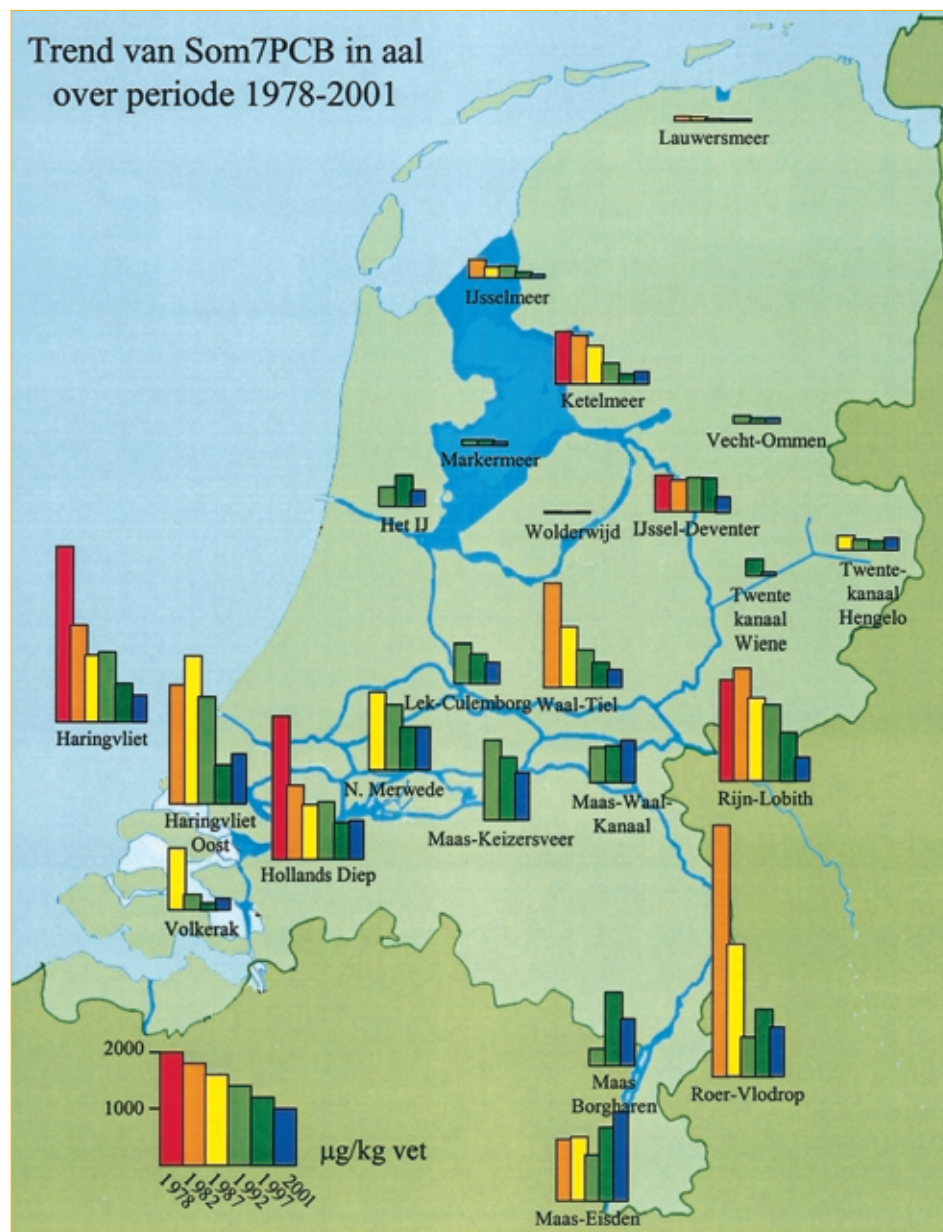
In deze paragraaf wordt een overzicht gegeven van de trends van PCB's over de periode 1978 - 2001 aan de hand van de som van de 7 indicator PCB's ( $\Sigma 7\text{PCB}$ ) in rode aal. Veel nadruk zal gelegd worden op de bespreking van de Rijn en de Maas.

De geografische verdeling van de som van 7 indicator PCB's (CB28, CB52, CB101, CB118, CB138, CB153 en CB180) in aal afkomstig van 22 locaties in de Nederlandse binnenwateren, bemonsterd van 1978 tot 2001, wordt getoond in figuur 3. Een aantal locaties zijn niet altijd bemonsterd waardoor in die gevallen de trend vanaf een later tijdstip dan 1978 is getoond (bijvoorbeeld Maas bij Keizersveer).

De Roer vertoonde begin tachtiger jaren de sterkste PCB vervuiling hetgeen veroorzaakt is door gebruik van PCB's in hydraulische oliën die in de mijnbouw in deze streek zijn gebruikt (de Boer 1995). Uit de figuur blijkt verder duidelijk dat op bijna alle locaties de gehalten t.o.v. 1978 (of later) zijn gedaald. De Rijn en de Maas en de wateren die water ontvangen uit deze gebieden (bijvoorbeeld Hollands-Diep en Ketelmeer) zijn sterker vervuild dan de meer afgelegen en/of afgesloten wateren zoals Lauwersmeer en de Vecht bij Ommen. Gezien de lage contaminantgehalten in aal uit het Lauwersmeer en het Wolderwijd, zouden beide wateren binnen het Nederlandse gebied beschouwd kunnen worden als referentiegebieden voor wat betreft de accumulatie van prioritare stoffen in biota.

Voor de Rijn bij Lobith, de Maas bij Eijsden, het IJsselmeer, het Haringvliet-oost en de Roer bij Vlodrop zijn naast trendfiguren voor de  $\Sigma 7\text{PCB}$  ook trendfiguren voor drie afzonderlijke CB congenereen gegeven. CB52 is geselecteerd als representant van de lagere CBs, CB153 als de belangrijkste congeneren in alle monsters en CB180 als hoger gechlorideerde CB.

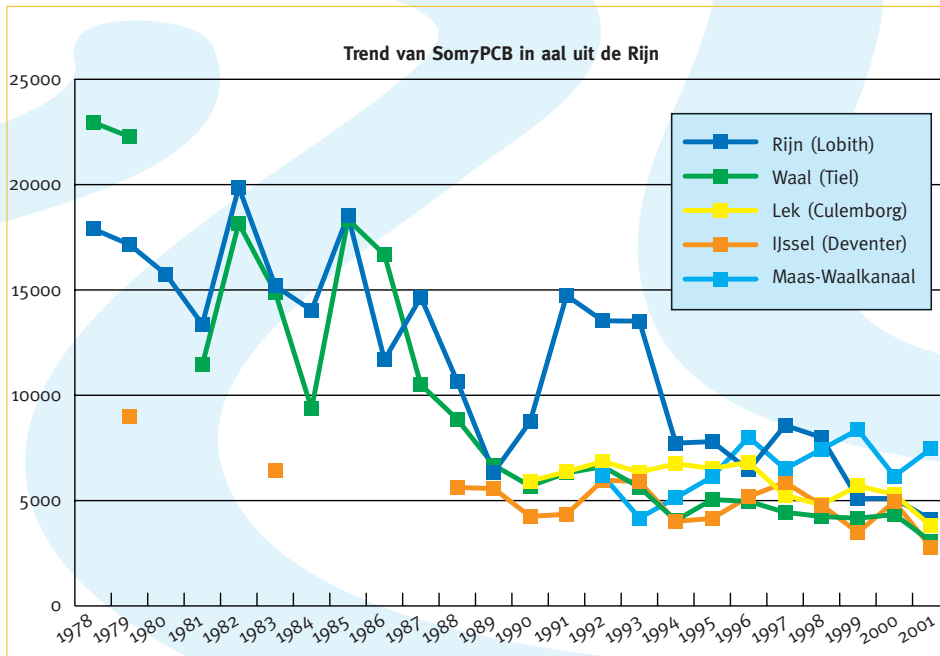
Figuur 3. Trends van het gehalte  $\Sigma 7\text{PCB}$  in rode aal over de periode 1978 - 2001 voor verschillende locaties. Bij sommige locaties ontbreken een of meerdere jaartallen. In de legenda ontbreken 2 nullen: 1000, resp 2000 moet zijn 10000 en 20000  $\mu\text{g}/\text{kg}$  vet.



### 3.1.1 De Rijn

In de trendfiguur voor de rivier de Rijn (Figuur 4) zijn tijdcurves getekend voor  $\Sigma 7\text{PCB}$  in aal afkomstig van de locaties Lobith, de Waal bij Tiel, de Lek bij Culemborg, de IJssel bij Deventer en het Maas-Waalkanaal. De variatie in  $\Sigma 7\text{PCB}$  gehalten van jaar tot jaar over de periode 1977 - 1995 is aanzienlijk (maximaal tot 100%) en overschrijdt daarmee het 95% BI van 25% van de natuurlijke variatie in individuele aal. Over de gehele periode tot 2001 is echter een significante daling opgetreden als gevolg van de verdergaande afname na 1995. De afname in  $\Sigma 7\text{PCB}$  bedroeg bij Lobith een factor 3 en in de Waal bij Tiel een factor 4. De afname in de IJssel is slechts significant met een factor 2.

Figuur 4. Trends van het gehalte  $\Sigma 7$ PCB in rode aal ( $\mu\text{g/kg}$  vet) over de periode 1978 - 2001 voor de locaties Rijn bij Lobith, Waal bij Tiel, Lek bij Culemborg, IJssel bij Deventer en het Maas-Waalkanaal.



Jaarlijkse schommelingen in PCB gehalte bij Lobith zijn in mindere mate zichtbaar in de gehalten in aal uit de Waal behalve in 1987 en van 1989 t/m 1994 en 1996 t/m 1998 waarin de Rijn enkele PCB pieken voorbij komen die niet in de Waal terug keren. Hoewel afgezwakt zijn deze pieken wel zichtbaar in de IJssel, maar niet in de Lek.

Afnamen voor individuele CB congenen verschillen sterk en zijn aanzienlijk groter voor de lagere CBs (Tabel 2). Zo nam CB52 met een factor 10 af sinds 1977 bij Lobith en CB28 zelfs met een factor 20. Mogelijk zijn sinds het begin van de metingen in 1978 lozingen van lager gechloroerde CBs sterker afgenomen dan die van de hogere CBs. Aannemelijk is echter ook, dat door de grotere vluchtigheid van de lagere CBs, deze CB congenen sneller uit het sediment zijn verdwenen dan de hoger gechloroerde CBs. Als bron van verouderde PCB mengsels staan sedimentlagen merendeels hogere CB congenen af. Accumulatie in aal van vanuit het sediment nageleverde PCB's geeft dus lagere gehalten aan CB28 en CB52 en juist hogere gehalten van de niet vluchtige, hoger gechloroerde CBs. De neerwaarts gerichte trend van de hogere CBs bleef dus sterk achter bij die van de lagere CBs.

Tabel 2. Dalingsfactoren voor enkele CB congenen in aal bij Lobith sinds 1978

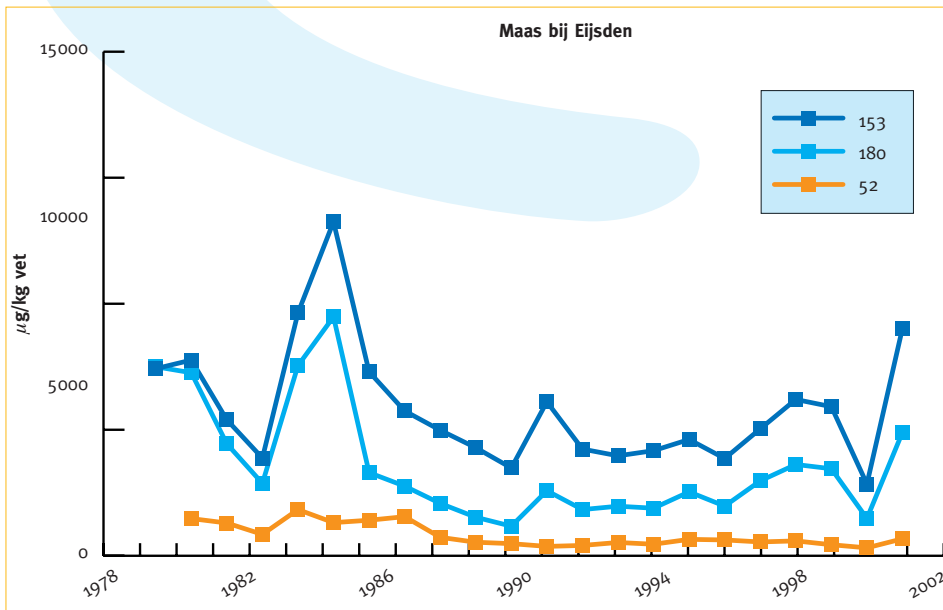
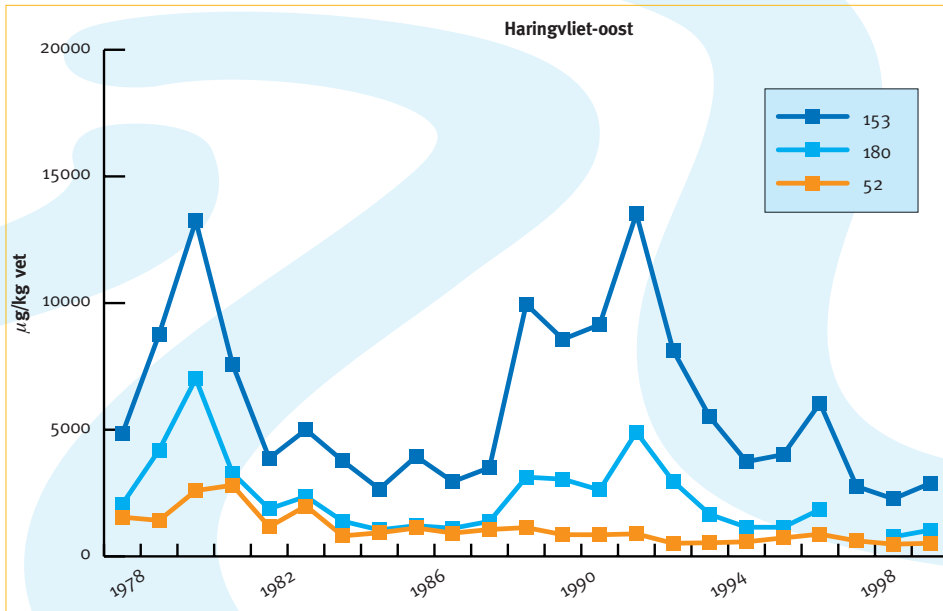
Congeneer	dalingsfactor
CB28	ca. 20
CB52	ca. 10
CB153	ca. 3
CB180	ca. 3

Afzonderlijke trendcurves voor de CB congenen CB52, CB153 en CB180 worden getoond in Figuur 5. Voor CB153 is het 95% betrouwbaarheidsinterval weergegeven, hetgeen de significantie ( $p < 0,05$ ) over de totale trendperiode uitdrukt.

Ondanks de scherpe daling in de afgelopen 25 jaar ligt het PCB gehalte bij Lobith ook gedurende de laatste 8 jaar boven het niveau van de andere locaties in het oostelijk Rijnstroomgebied (Figuur 2). Grensoverschrijdende PCB verontreiniging is daarmee nog geen verleden tijd geworden.

Figuur 5. Trends van CB52, 153 en 180 in de Rijn, de Maas, het IJsselmeer bij Medemblik en het Haringvliet-Oost.





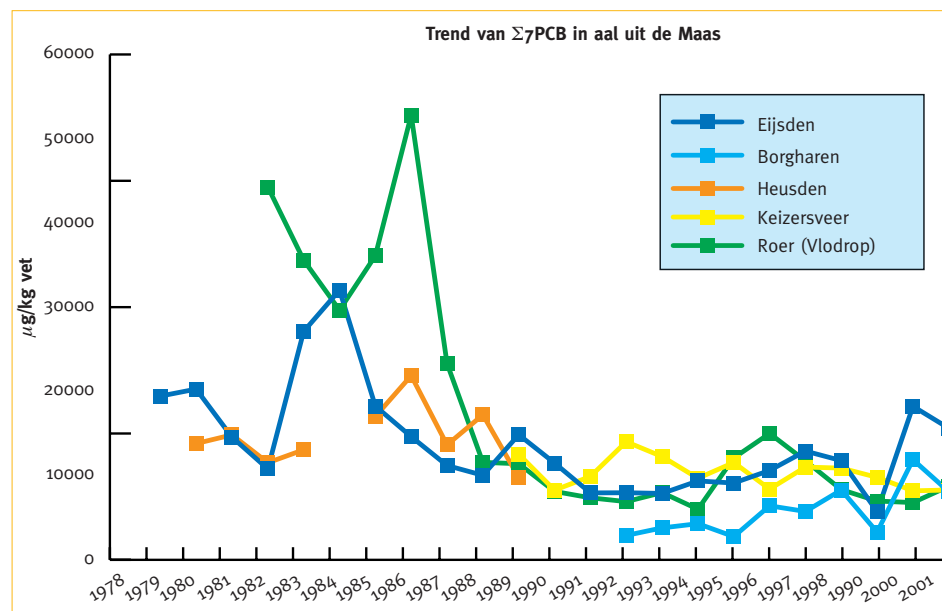
### 3.1.2 Het Maasstroomgebied

In Figuur 6 is naast de trends op vier locaties in de Maas ook een trendcurve weergegeven voor de Roer bij Vlodrop. De Roer stroomt bij Roermond in de Maas, waarbij veel verontreinigingen in het Duitse Ruhrgebied geloosd, in de Maas terechtkomen. De hoge piekbelasting van PCB's in aal voor 1986 spreekt voor zich. Deze hoge PCB gehalten zijn ook bij Heusden tussen 1985 en 1989 terug te zien. Na relatief laag PCB niveau zijn in de periode 1995 tot 1997 weer hogere PCB gehalten in de Roer gemeten. Bij Eijsden zijn in de afgelopen 25 jaar regelmatig piekgehalten waargenomen (1983 - '84, 1989, 1997, en 2000). Vooral de relatief sterke stijging na 1999 behoeft nader onderzoek.

Vanaf 1993 is een langzaam oplopende trend in het PCB gehalte in de Maas zichtbaar, die bij Eijsden en Borgharen op een verschillend niveau welhaast identiek verloopt.



Figuur 6. Trends van  $\Sigma 7$ PCB's in aal in de Maas en de Roer.



Zoals in Figuur 3 is weergegeven, werden de hoogste PCB gehalten aangetroffen in het gebied van de grote rivieren. Opmerkelijk is dat vanaf 1995 het PCB gehalte in het Maasgebied hoger is dan in de Rijn en na 1999 zelfs sterk is toegenomen bij Eijsden (Figuur 6). Vóór 1995 was de Rijn sterker vervuild met PCB's dan de Maas. De invloed van hogere PCB gehalten in de Maas in de afgelopen 3 tot 5 jaar is ook duidelijk merkbaar in het PCB gehalte in aal uit het Maas-Waalkanaal. Ook hier is een toename te zien in tegenstelling tot het PCB gehalte in aal uit locaties in de Rijn, Waal en Lek. De toename is evenmin zichtbaar in de gehalten van de Maas bij Keizersveer.

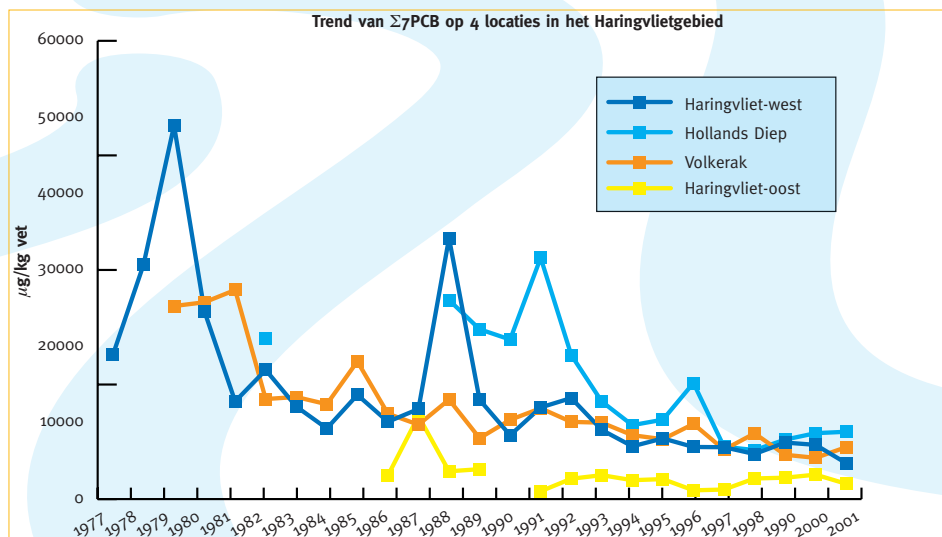
### 3.1.3 Het Haringvlietgebied

Via het Hollands Diep stroomt water naar het Haringvliet, dat een sedimentatiebassin vormt voor Rijn- en Maaswater. Vanuit het Haringvliet ontvangt het Volkerak water via schutsluizen. Sterk verhoogde PCB gehalten werden in het Haringvliet in 1979 en in de periode 1988 - 1992 in het oostelijk deel van het Haringvliet gemeten. Tussen 1979 en 1988 lagen de gehalten in het Haringvliet op een vergelijkbaar niveau als in de Rijn. Vanaf 1988 tot 1992 was het PCB niveau echter tweemaal zo hoog. De bron van de hoge PCB gehalten in 1979 werd geïdentificeerd als een illegale lozing van een industrie gesitueerd aan het Hollands Diep.

De bron van de hoge PCB waarden in de periode 1988 - 1992 kon niet worden achterhaald. Het CB patroon lijkt echter sterk op oude verweerde PCB mengsels met hoge niveaus van CB138 en 153 en suggereert een lokale lozing van gecontamineerd sediment of chemisch afval. Dit afwijkende CB mengsel in het oostelijke Haringvlietgebied heeft het PCB patroon in aal uit het westen van het Haringvliet, dat sterke gelijkenis vertoont met het CB patroon in de Rijn, echter niet beïnvloed.

Vanaf 1982 is een afname met een factor 3 zichtbaar (Figuur 7) en sinds 1990 met ongeveer een factor 2. Het is duidelijk dat met deze relatief langzame dalingsnelheid het nog tientallen tot honderd(en) jaren zal duren voordat de PCB's niet meer meetbaar zijn in de rode aal.

Figuur 7. Trends van  $\Sigma 7\text{PCB}$ 's in het Haringvlietgebied (Haringvliet West, -Oost, Volkerak, Hollands Diep en Nieuwe Merwede).

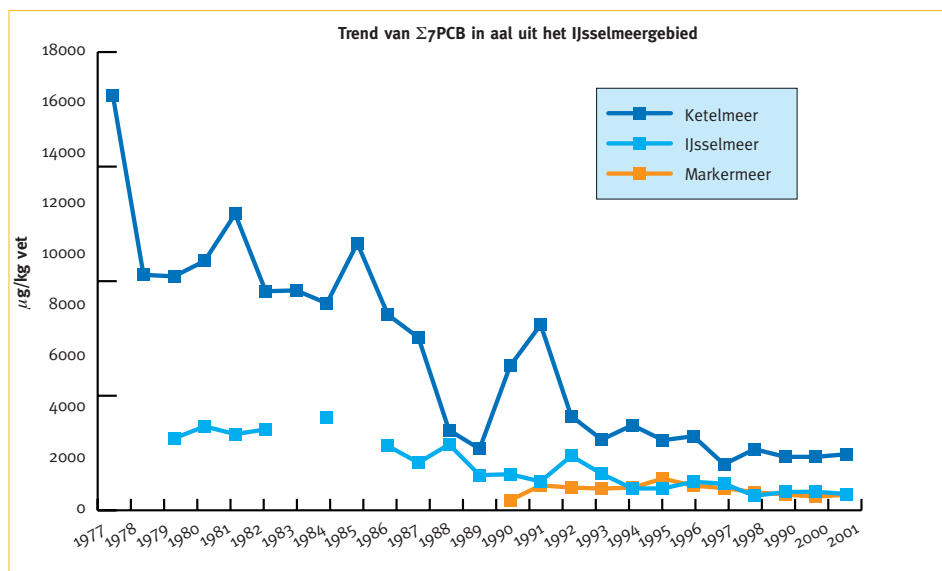


### 3.1.4 IJsselmeergebied

Via de IJssel en het Ketelmeer stroomt Rijnwater naar het IJsselmeer, een belangrijk zoetwaterbekken en mede van belang voor de visserij op aal en andere zoetwatervis. Door sedimentatie van vervuild Rijnslib in het Ketelmeer zijn PCB gehalten in aal uit het IJsselmeer vanaf 1978 meer dan een factor 3 lager dan het Ketelmeer (Figuur 8) en een factor 5 lager dan in de Rijn bij Lobith. Alhoewel lager dan in de Rijn zelf (factor 2), veroorzaakt het sedimentatieproces in het Ketelmeer aanzienlijk hogere PCB gehalten in aal dan in het verderop gelegen IJsselmeer. Enkele piekgehalten in het Ketelmeer (1985, 1991) zijn ook bij Lobith zichtbaar (Figuur 4) en geeft duidelijk de invloed van het Rijnwater weer op het vervuilingniveau in het Ketelmeer. In aal uit het Markermeer, oorspronkelijk onderdeel van het IJsselmeer, maar door een dam ervan gescheiden sinds 1976, ligt het PCB gehalte op een vergelijkbaar niveau als in het IJsselmeer.

Figuur 8. Trend van  $\Sigma 7\text{PCB}$  in aal het Ketelmeer, IJsselmeer en Markermeer vanaf 1978.

Sinds 1977 is het PCB gehalte in aal uit het Ketelmeer met een factor 8 gedaald. In het IJsselmeer bedraagt



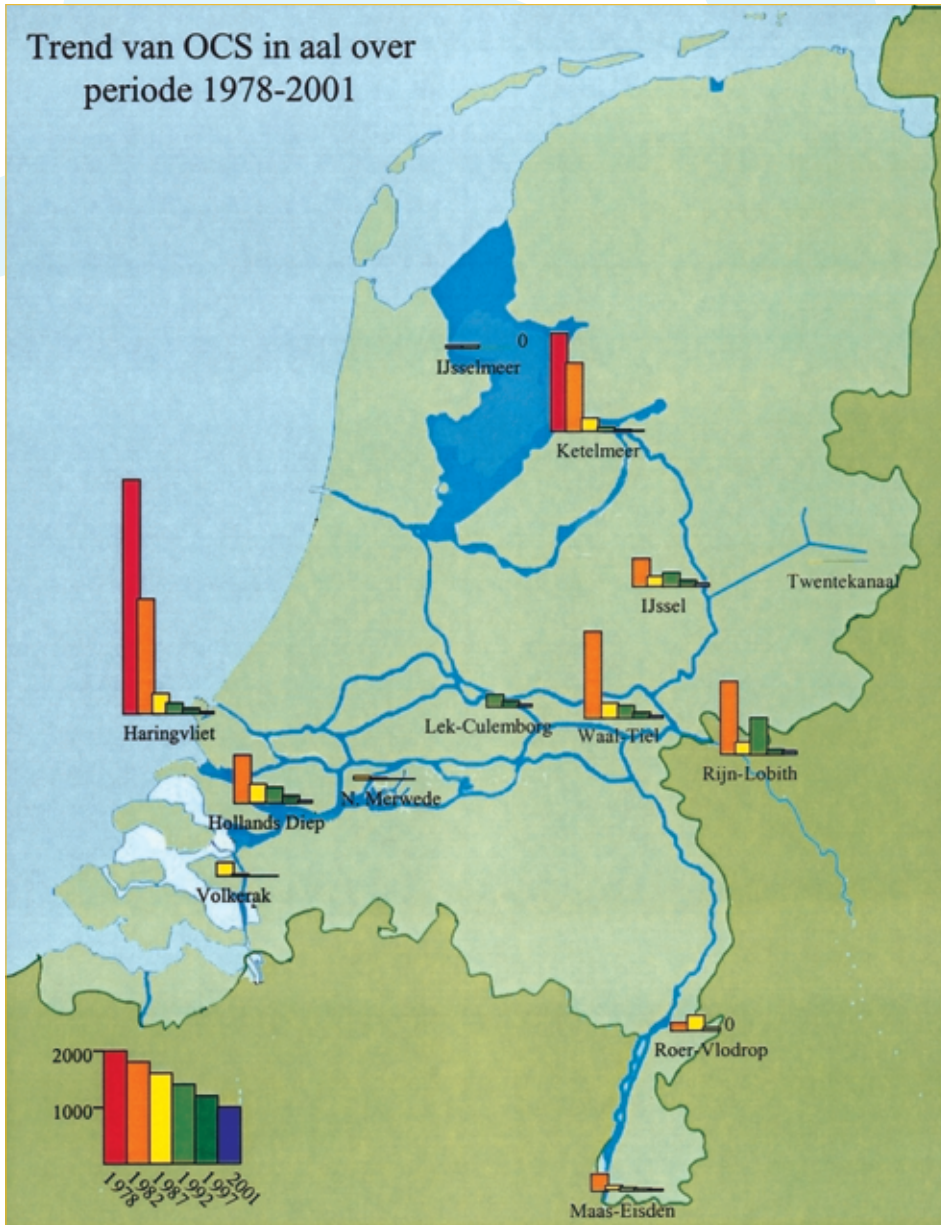
de afname een factor 5, terwijl PCB in het Markermeer in de negentiger jaren nauwelijks is afgenomen. Door de verdergaande afname in het IJsselmeer zijn gehalten van PCB's in aal uit IJsselmeer en Markermeer op een gelijk niveau gekomen. Ook al zijn de PCB gehalten in het IJsselmeer sterk gedaald in de afgelopen decennia, binnen het IJsselmeer kunnen ze kunnen zeker niet als homogeen verdeeld worden beschouwd. In het zuidelijke deel van het IJsselmeer liggen de PCB gehalten aanzienlijk hoger dan in andere delen van het meer. In 1990 is een onderzoek gedaan naar de ruimtelijke verdeling van PCB's in aal van diverse plaatsen uit het IJsselmeer. Er is een duidelijke afname in het PCB gehalte zichtbaar in Noordelijke richting tussen Ketelmeer en de Afsluitdijk.

### **3.2 OCP's**

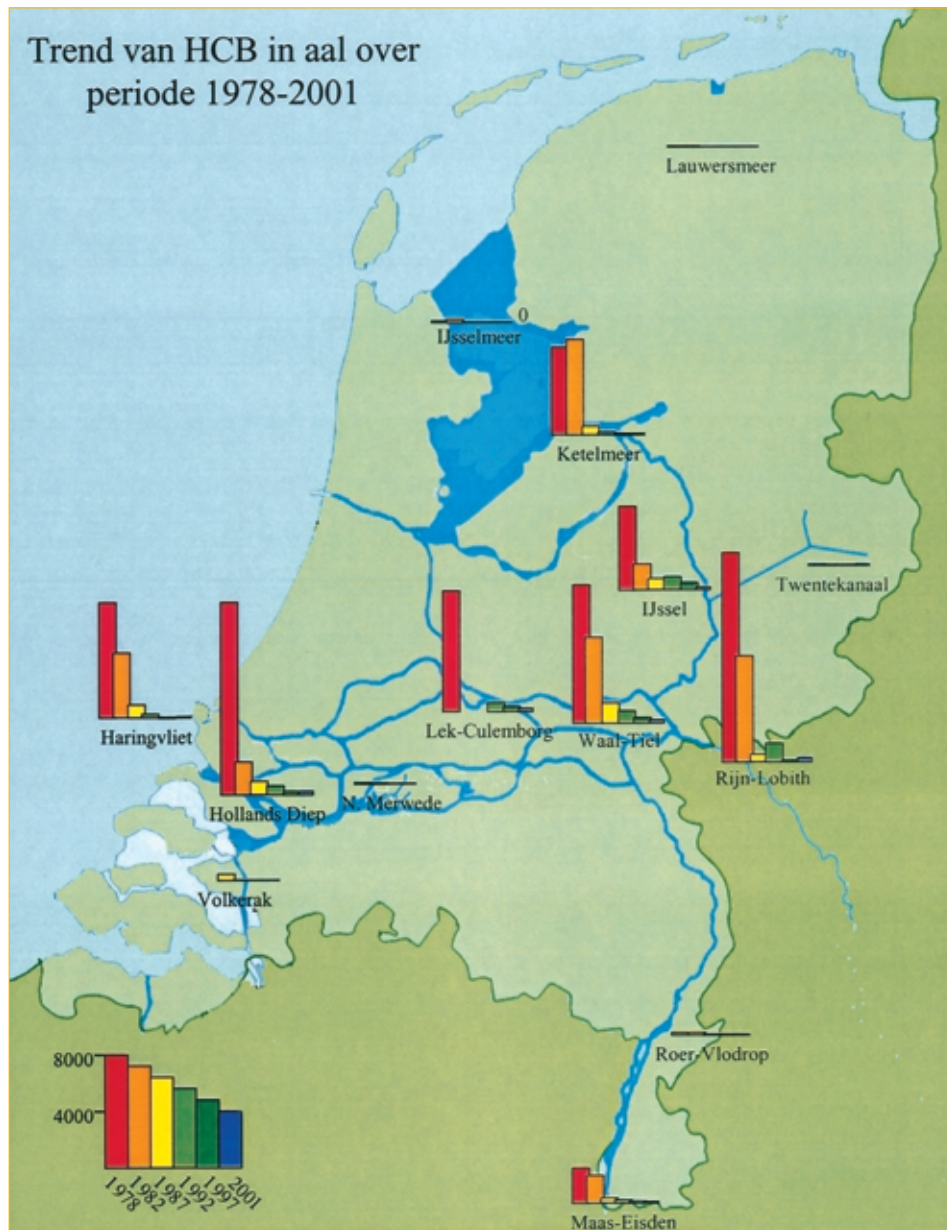
In deze paragraaf wordt een overzicht gegeven van de trends van OCP's over de periode 1978 - 2001 met nadruk op de Rijn en de Maas.

De geografische verdeling van de somDDT, HCB,  $\gamma$ -HCH en dieldrin in aal afkomstig van 22 locaties in de Nederlandse binnenwateren, bemonsterd van 1978 tot 2001, wordt getoond in de figuren 9 t/m 12. Een aantal locaties zijn niet altijd bemonsterd waardoor in die gevallen de trend vanaf een later tijdstip dan 1978 is getoond of er enige jaren ontbreken. De geografische verdeling voor enkele andere stoffen (DDE, QCB, HCBd en OCS) is weergegeven in Bijlagen 5 t/m 8.

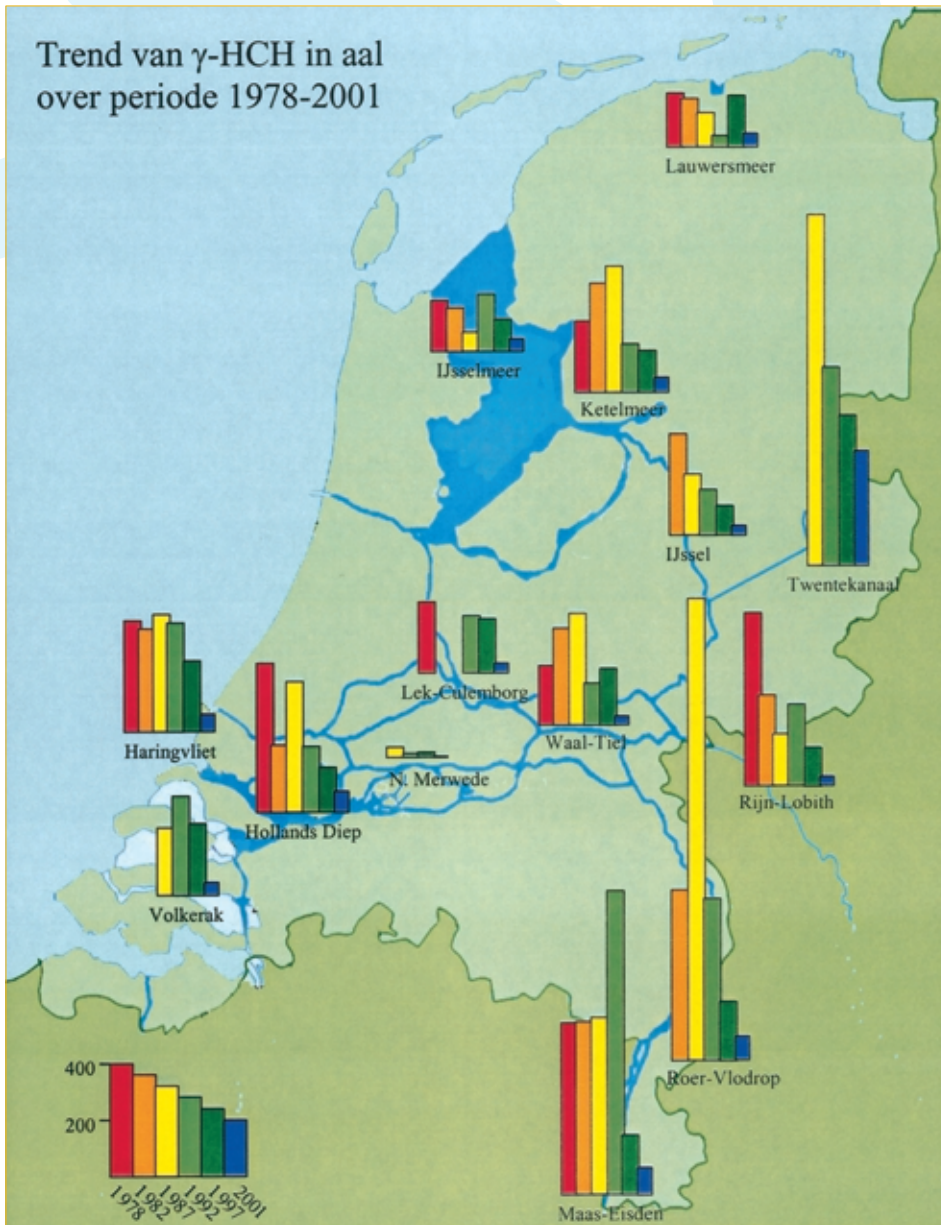
Figuur 9. Trends van het gehalte ΣDDTs in rode aal over de periode 1978 - 2001 voor verschillende locaties.



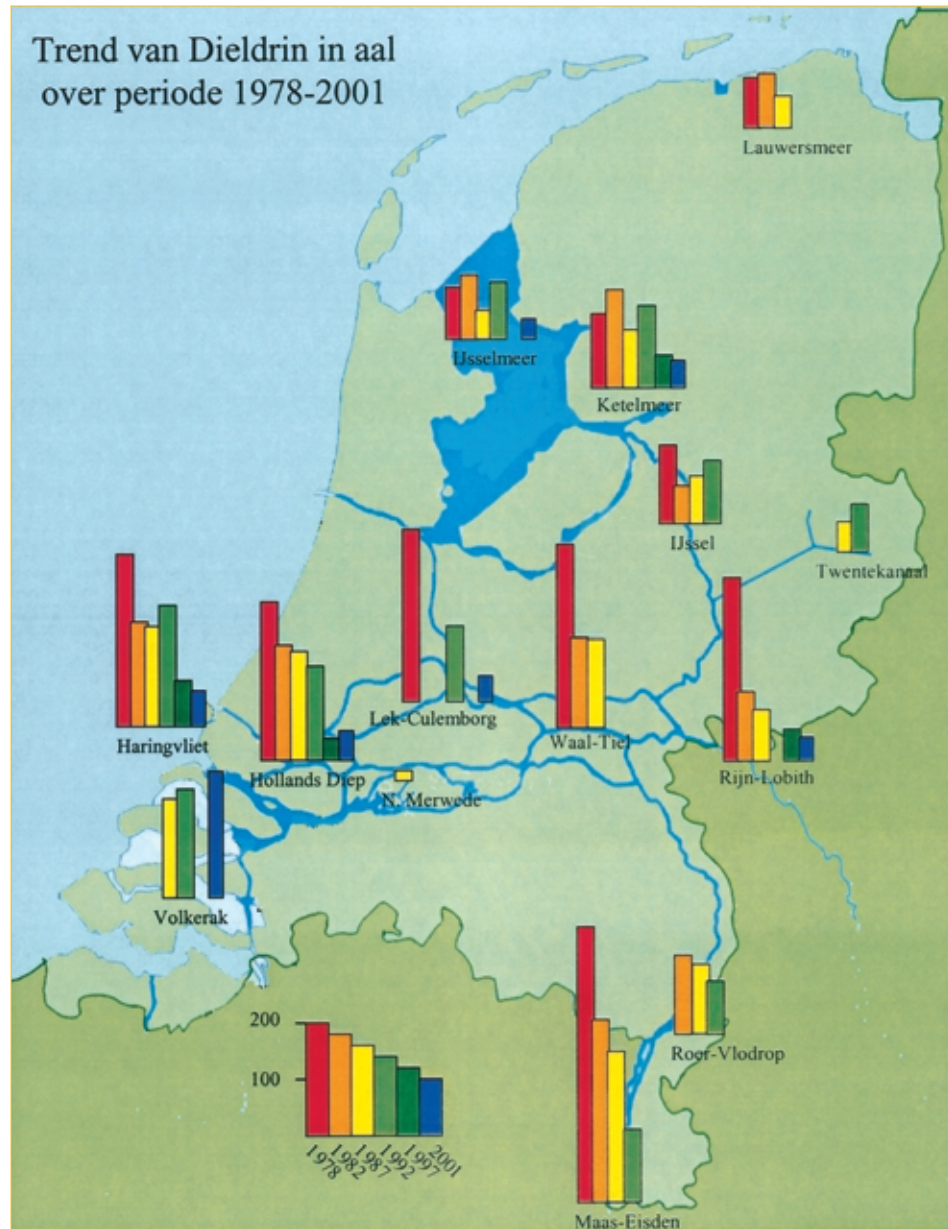
Figuur 10. Trends van het gehalte HCB in  $\mu\text{g/kg}$  vet in rode aal over de periode 1978 - 2001 voor verschillende locaties.



Figuur 11. Trends van het gehalte  $\gamma$ -HCH in  $\mu\text{g}/\text{kg}$  vet in rode aal over de periode 1978 - 2001 voor verschillende locaties.



Figuur 12. Trends van het gehalte Dieldrin in  $\mu\text{g}/\text{kg}$  vet in rode aal over de periode 1978 - 2001 voor verschillende locaties.

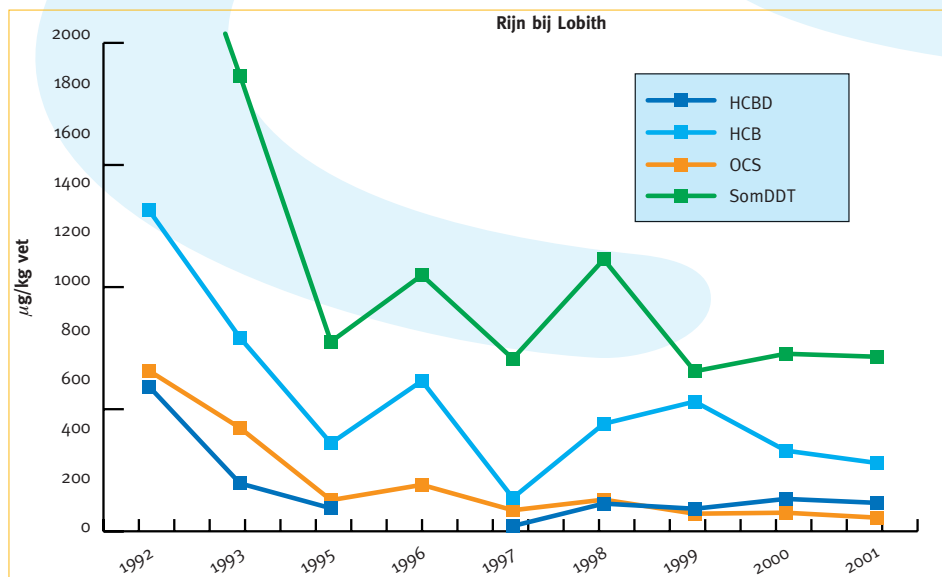


### 3.2.1 Het Rijnstroomgebied

Over het algemeen zijn de gehalten van OCP's in het Rijnstroomgebied hoger dan in het gebied van de Maas, behalve voor SOM DDT in de jaren 1978-1982. De  $\Sigma$ DDT gehalten (de som van p,p'-DDE, p,p'-DDD, p,p'-DDT) zijn hoger dan de gehalten van de andere OCP's (zie figuur 9 t/m 12 en bijlagen 5-8). Binnen de  $\Sigma$ DDT-groep heeft p,p'-DDE het grootste aandeel in de contaminatie. De hoogste  $\Sigma$ DDT-gehalten zijn gevonden in aal uit de Rijn bij Lobith, het Haringvliet-oost, het Volkerak en het Hollands Diep (Figuur 8). Over de periode 1978 t/m 2001 zijn de gehalten over het algemeen gedaald met een factor 2,5-3,5 behalve in de Maas bij Eijsden waar een veel sterkere daling (ongeveer een factor 11) is waargenomen.

Uit figuur 13 waarin trends over de periode 1992 t/m 2001 zijn getoond, kan worden geconcludeerd, dat de daling van het  $\Sigma$ DDT gehalte in de Rijn enige stagnatie vertoont in de afgelopen jaren. Gehalten aan  $\Sigma$ DDT liggen in 2001 omstreeks het niveau van 1994.

Figuur 13. Trend van HCB, OCS, HCB en  $\Sigma$ DDT in aal uit de Rijn bij Lobith.



Sinds dat jaar hebben wel enige stijgingen en piekgehalten plaatsgevonden, maar gehalten zijn nauwelijks verder gedaald dan niveau 1994-1996. Gelijk aan de observatie voor  $\Sigma$ PCB's geldt ook dat  $\Sigma$ DDT in het IJsselmeer lager is dan in het Ketelmeer, de IJssel en de Rijn. Het legitieme gebruik van DDT bevattende bestrijdingsmiddelen lijkt een daling van de DDT gehalten in de Nederlandse binnenwateren tegen te gaan (Anon., 1996b). Een stof als dicofol, waarvan de toelating in 1995 is verlengd door het College Toelating Bestrijdingsmiddelen, bevat 7% DDT. Het volgen van het voorkomen van DDT in consumptievis is van belang aangezien enkele metabolieten van de DDT groep, met name de ortho-para gesubstitueerde, oestrogene activiteit vertonen (Colborn et al., 1993, Vethaak en Opperhuizen, 1996).

HCB, HCB, HCB en OCS zijn industriële verontreinigingen die onder andere vrijkomen bij de productie van tri- en tetrachlooretheen. De hoogste gehalten aan HCB (hexachloorbenzeen), HCB (hexachloorbutadien) en octachloorstyreen (OCS) werden aangetroffen in het stroomgebied van de Rijn (figuur 10 en bijlagen 7, 8). Het HCB gehalte in de Rijn is in het begin van de tachtiger jaren sterk gedaald maar is nu nog steeds 5 - 10 voudig hoger dan buiten het stroomgebied van deze rivier. In vergelijking met  $\Sigma$ DDT zijn HCB, QCB, HCB, en OCS veel sterker gedaald hetgeen waarschijnlijk te maken heeft met verwijdering uit het watersysteem door verdamping a.g.v. de grotere vluchtigheid van deze contaminanten en mogelijke afbraak in het sediment onder anaerobe omstandigheden. In de periode 1992 t/m 2001 zijn de gehalten met ca. een factor 2 teruggelopen, maar het lijkt er niet op dat de trend met deze snelheid voort-



zet omdat de gehalten van HCB en OCS de laatste jaren stabiel lijken.

Ook in de Nieuwe Merwede en het Hollands Diep is het HCB gehalte in 2001 verder gedaald, zij het minder sterk dan in de Rijn bij Lobith (zie Figuur 10). Fluctuaties van jaar tot jaar komen ook op andere locaties in het Rijnstroomgebied voor. In de IJssel bij Deventer is het HCB gehalte ten opzichte van 2000 gehalveerd. In de Waal bij Tiel heeft een minder sterke daling plaatsgevonden, terwijl in het Noordzeekanaal het HCB gehalte in aal is gestegen. Ten opzichte van 2000 zijn in de overige locaties in 2001 slechts geringe veranderingen in het HCB gehalte opgetreden.

De gehalten van g-HCH (lindaan) zijn sinds begin jaren tachtig sterk afgenomen (tot ca 10 keer lager) (Figuur 10). In 2001 waren de gehalten in de Rijn iets lager dan in de Maas, maar de hoogste gehalten worden nog altijd in het Twentekanaal gemeten (408 µg/kg vetgewicht), hetgeen een gevolg is van een lindaanproductie die daar in het verleden heeft plaatsgevonden. Op alle plaatsen zijn de gehalten  $\gamma$ -HCH >  $\beta$ -HCH >  $\alpha$ -HCH, behalve in het Twentekanaal, waar  $\beta$ -HCH het prominentste isomeer is.

### 3.2.2 Het Maasstroomgebied

De gehalten van  $\Sigma$ DDT in de Maas bij Eijsden sterker afgenomen sinds 1978 dan in de overige gebieden. De oorzaak van deze sterke afname heeft waarschijnlijk te maken met verminderd gebruik of lozing langs de Maas in België en Frankrijk. Ten opzichte van Eijsden nemen de gehalten stroomafwaarts in de Maas juist weer toe (gehalten niet weergegeven), hetgeen mogelijk verband houdt met eerder genoemde toegestane gebruik van DDT bevattende bestrijdingsmiddelen in Nederland.

De gehalten van HCB, QCB, OCS en HCBd in de Maas zijn sterk afgenomen sinds 1978 (figuur 10, bijlagen 6-8). In sommige gevallen (met name QCB) zijn gehalten niet meer meetbaar omdat ze lager zijn dan de detectiegrens van de meetmethode. Naar verwachting zullen de gehalten in de toekomst verder dalen. De gehalten van HCB, QCB, OCS en HCBd zijn in de Roer nooit hoog geweest. HCBd, QCB en OCS in de Roer liggen sinds een aantal jaren vaak beneden de detectiegrens van de methode.

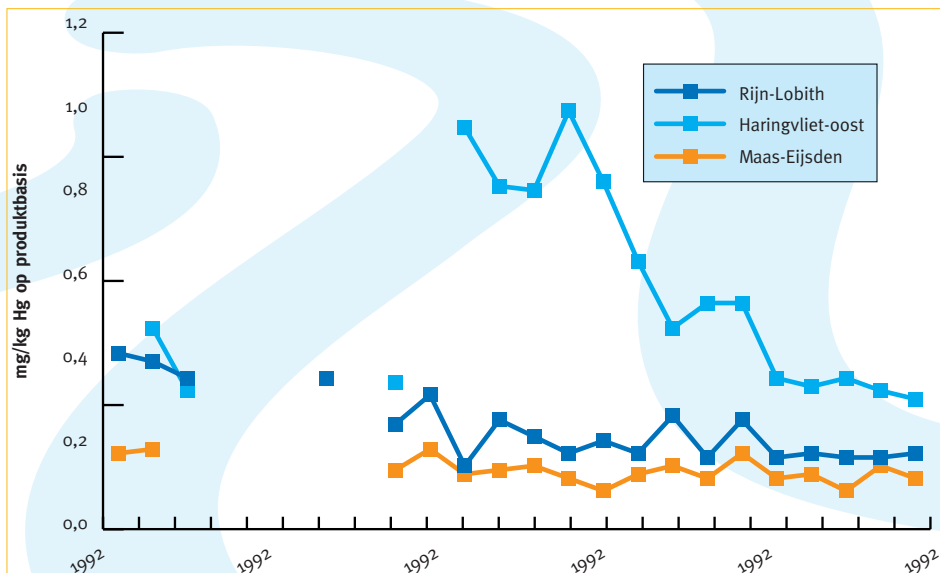
De gehalten van  $\gamma$ -HCH in de Maas en Roer zijn sinds eind zeventiger jaren met een factor 5-6 afgenomen. Wel zijn er sterke schommelingen waargenomen (figuur 11) in de Roer (1987) en de Maas (1992). De piek in de Roer keert in afgezwakte vorm ook terug in de Waal en in het Hollands Diep.

### 3.3 Kwik

Sinds de waarneming in begin zeventiger jaren van zeer hoge gehalten aan kwik in oppervlaktewater en waterorganismen, is het kwikgehalte in het Nederlandse milieu gestaag afgenomen (Pieters, 1993). Milieumaatregelen kregen ook invloed op kwikgehalten in zoetwater, die in verschillende wateren tot ver boven 1 mg/kg (consumptienorm, Warenwet, 1984) waren opgelopen. Het resultaat waren dalende trends in het kwikgehalte, waarvan in figuren 12 en 13 enkele voorbeelden worden getoond. Het kwikgehalte in aal in de Rijn bij Lobith is in de periode 1978 t/m 2001 gedaald met een factor 2. In de Maas bij Eijsden is het kwikgehalte, evenwel, nagenoeg constant gebleven gedurende deze periode.

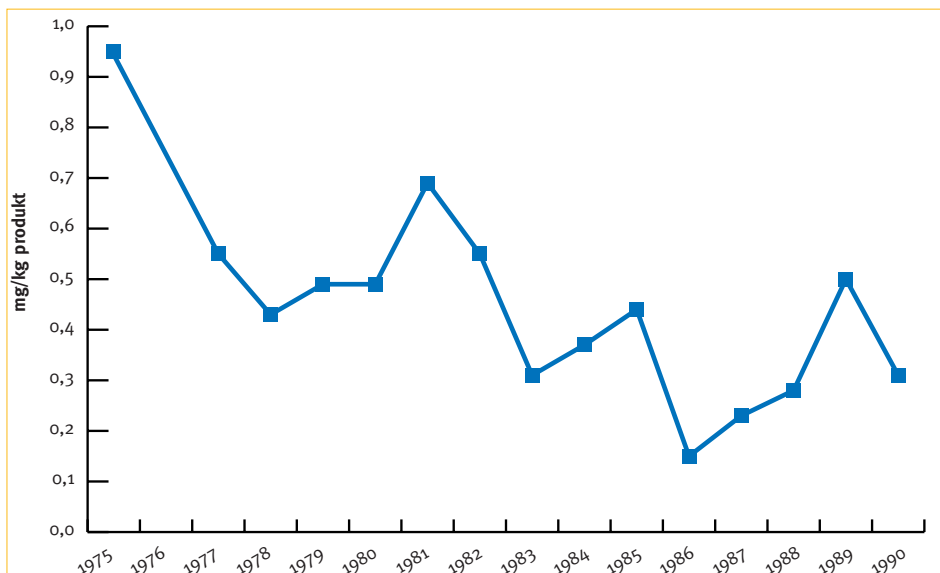
Opmerkelijk is de snelle stijging in het kwikgehalte van aal na 1986 in het Haringvliet-oost. De sterke verhoging in het kwikgehalte is ook gemeten voor de PCB's en sommige OCP's in aal uit het Haringvliet-oost. De stijging is niet waargenomen in Hollands Diep en het Haringvliet-west, hetgeen wijst op een plaatselijke verontreiniging in de nabijheid van het vissermansgaatje in het Haringvliet-oost. Een illegale dumping van chemisch afval in de midden tachtiger jaren lijkt nog het meest aannemelijke. De daling van het kwikgehalte tussen 1976 en 1993 in aal is significant gebleken in het oostelijk deel van het Rijnstroomgebied in Nederland (Rijn bij Lobith, IJssel, Ketelmeer). Een gemiddelde daling van 0.35 mg/kg product tot onder 0.20 mg/kg is berekend.

Figuur 14. Trends van kwik in rode aal.



In het westelijk deel van het Nederlandse Rijnstroomgebied (Waal, Lek, Merwede, Hollands Diep en Haringvliet, uitgezonderd Haringvliet-oost) bleef het kwikgehalte gemiddeld op een hoger niveau. Sedimentatie van vervuild Rijnslib moet hiervoor als oorzaak worden gezien (Pieters and Geuke, 1995). De dalende trend in het kwikgehalte van het Nederlandse oppervlaktewater sinds de zeventiger jaren is ook zichtbaar aan veranderingen in het gehalte van snoekbaars uit het IJsselmeer (figuur 15). Ondanks grote schommelingen is een sterke neerwaartse trend aanwezig (Pieters, H., P. Hagel et al., 1993).

Figuur 15. Kwikgehalte van snoekbaars uit het IJsselmeer

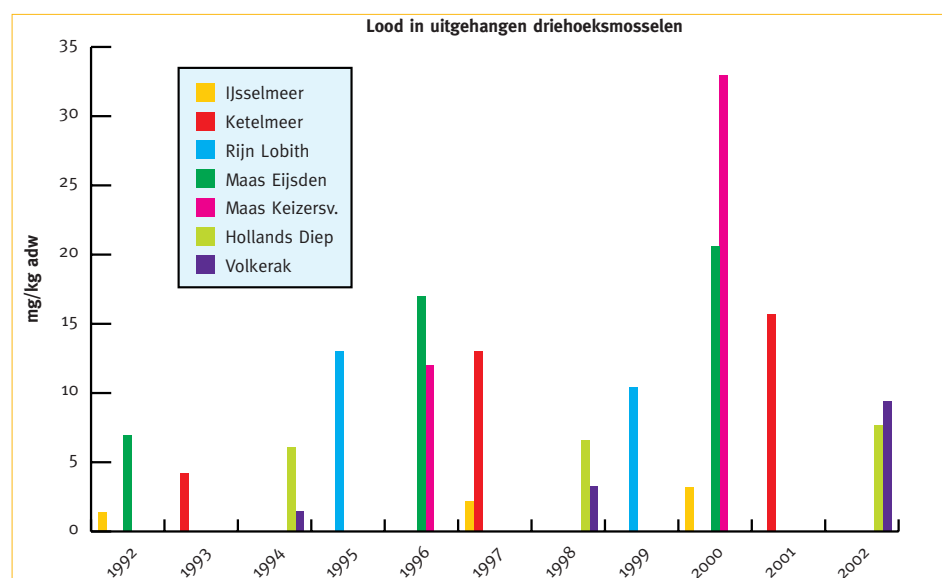


De laagste kwikgehalten in het afgelopen decennium werden aangetroffen in aal uit het Aarkanaal, Prinses Margrietkanaal, Noordhollands kanaal en het IJsselmeer bij Medemblik (Pieters, van Leeuwen et al. 2002).

### 3.4 Zware metalen en PAK's, onderzocht door middel van actieve biomonitoring met driehoeksmosselen

Een belangrijke aanvulling op de resultaten van aalmonitoring in oppervlaktewater wordt verkregen door actieve biomonitoring met driehoeksmosselen (zie Hfst 2.1.2). Door het uitvoeren van een dergelijke monitoringsstrategie kunnen ook van zware metalen en PAK's trends in tijd en ruimte, als beeld van veranderingen in de waterkwaliteit, verkregen worden. Deze stoffen accumuleren namelijk niet in voldoende mate in vis. In de toegepaste monitoringsstrategie werd elke locatie eens in de vier jaar onderzocht.

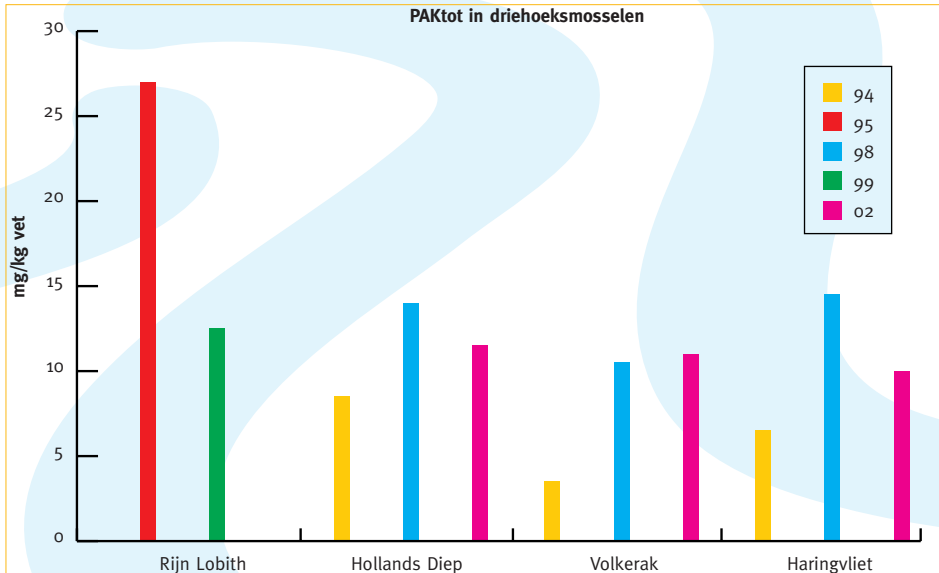
Figuur 16. Trends in de tijd van lood in driehoeksmosselen over de periode 1992 - 2002



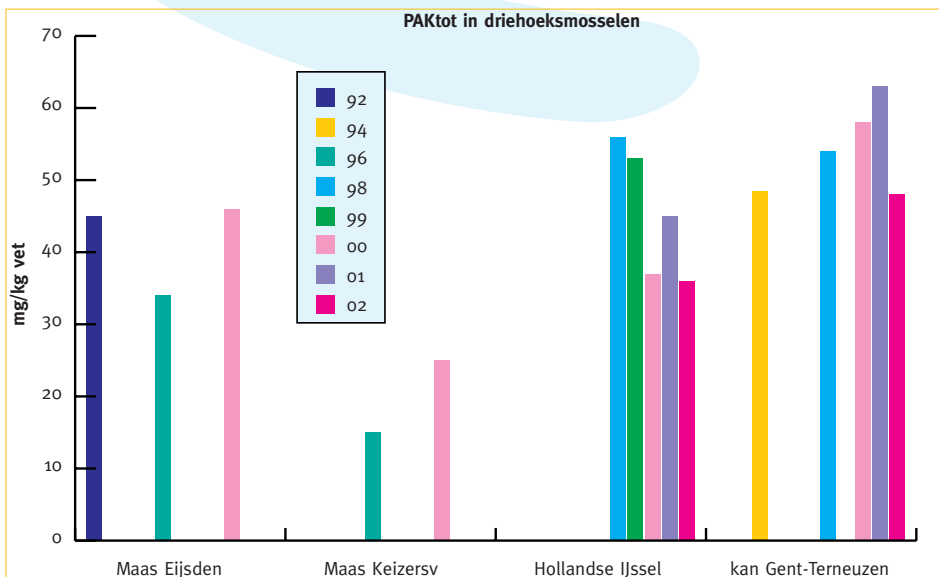
In tegenstelling tot de algemeen geobserveerde dalende trends in het kwikgehalte zijn voor lood en cadmium in driehoeksmosselen in het laatste decennium ook stijgende trends gevonden. Enkele trends voor lood worden gegeven in figuur 14. In de weergegeven locaties is sprake van een aanzienlijke toename in het loodgehalte van uitgehangen mosselen over de periode 1992 - 2002.

Ook voor cadmium hebben in de negentiger jaren in de meeste rijkswateren stijgingen van het cadmiumgehalte plaatsgevonden (bijlage 11). De grootste toenames van cadmium zijn gemeten in IJsselmeer, Markermeer, de Rijn en de Maas. In Hollands Diep en Haringvliet zijn in 2002 weer lagere gehalten gemeten ten opzichte van het niveau van 1998.

Figuur 17. Veranderingen in het totale PAK gehalte in het Rijnstroomgebied over de periode 1994 en 2002.



Figuur 18. Veranderingen in het totale PAK gehalte in de Maas, Hollandse IJssel en het Kanaal Gent-Terneuzen over de periode 1994 en 2002.



Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen (PAK) vormen een grote groep met sterk verschillende eigenschappen (grootte, oplosbaarheid, toxiciteit). Bronnen van PAK's zijn zeer divers en variëren van toepassing in de houtveredeling, voorkomen in uitlaatgassen, lozingen door rwzi's tot de scheepvaart als bron van vervuiling.

Om een vereenvoudigd beeld te kunnen schetsen, is uitgegaan van het totaal PAK gehalte (de som van vijftien PAK's), uitgedrukt in mg/kg vet.

Het PAK gehalte in de Rijn bij Lobith (figuur 17) nam tussen 1995 en 1999 met 50% af. In de overige locaties van het Nederlandse Rijnstroomgebied werd voor PAK een stagnerend of zelfs toenemend gehalte in driehoeksmosselen geconstateerd. In 2002 lijken de gehalten te stabiliseren.

In de Maas, Hollandse IJssel en het Kanaal Gent-Terneuzen bleken aanzienlijk hogere gehalten aan PAK

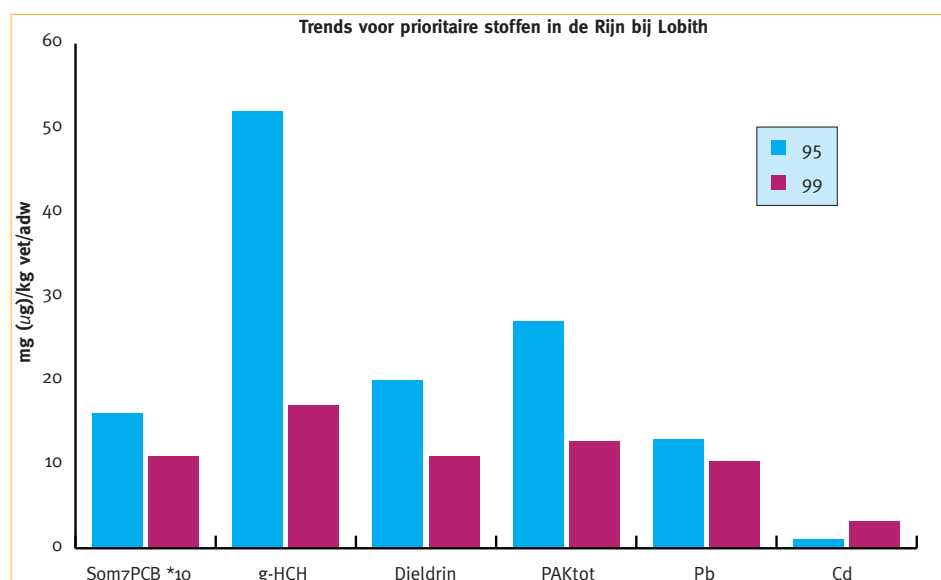
(figuur 18) voor te komen dan in het Rijnstroomgebied (factor 2 hoger). In genoemde rijkswateren is eveneens geen verdere daling van het PAK gehalte geconstateerd. In de Hollandse IJssel is een lichte daling opgetreden. Een daling in het PAK gehalte is gemeten in het IJsselmeer, het Markermeer, het Wolderwijd en het Twentekanaal. Op andere locaties in de rijkswateren is echter eerder sprake van een gelijkblijvende of toenemend PAK gehalte.

### 3.4.1 Grensoverschrijdende verontreiniging, gemeten met driehoeksmosselen

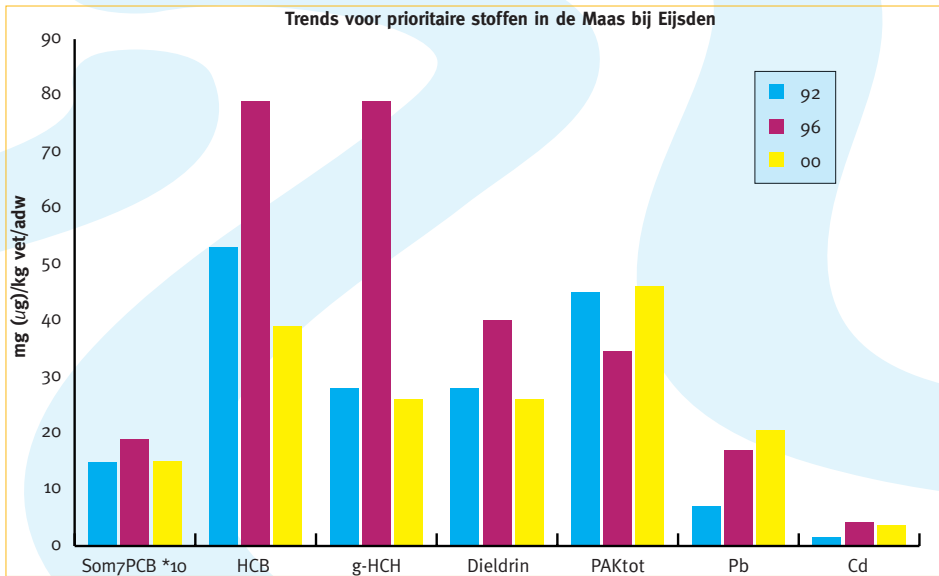
Zowel grensoverschrijdende verontreiniging vanuit België als doorgaande belasting binnen het Nederlandse stroomgebied van Rijn en Maas hebben in de negentiger jaren een verdere daling van het gehalte van een aantal prioritaire stoffen in het ecosysteem van enkele belangrijke rijkswateren verhinderd.

Op drie plaatsen in de rijkswateren in Nederland worden grensoverschrijdende verontreinigingen gemeten (zie bijlage 11): Rijn bij Lobith, Maas bij Eijsden en Kanaal Gent-Terneuzen (Sas van Gent).

Figuur 19. Trends van enkele prioritaire stoffen in de Rijn bij Lobith. Eenheden per stof staan vermeld in bijlage 12.



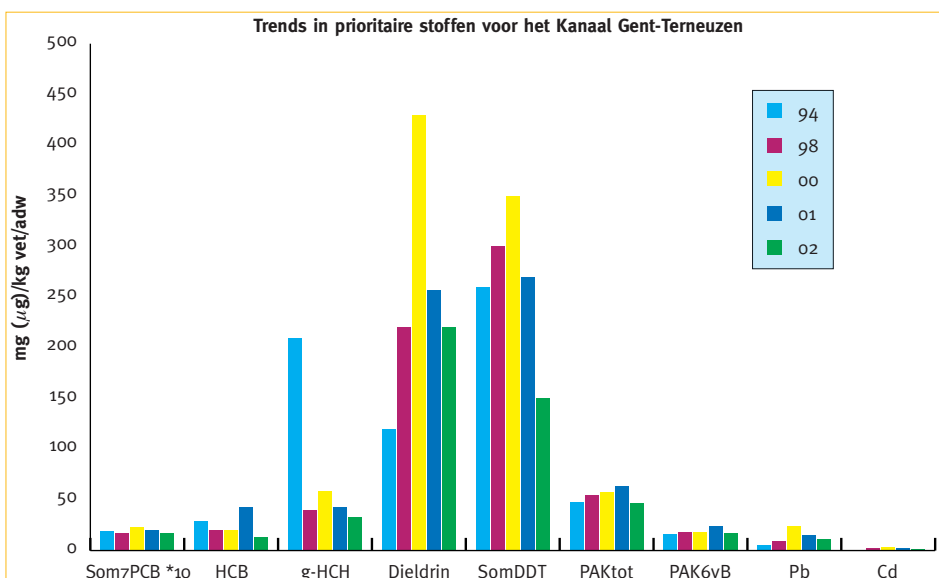
Figuur 20. Trends van enkele prioritair stoffen in de Maas bij Eijsden. Eenheden per stof staan vermeld in bijlage 11.



In de Rijn bij Lobith werd tussen 1995 en 1999, zoals reeds voor de PAK's is vermeld, voor de meeste prioritair stoffen een daling vastgesteld. Het linaangehalte, bijvoorbeeld, is met 70% afgenomen, dieldrin met 50% en SomDDT met 30%. Ook het PCB gehalte is vanaf 1995 met de helft gedaald. Cadmium, daarentegen, is drievoudig gestegen, maar lood weer licht gedaald.

In het westelijk deel van het Nederlandse Rijnstroomgebied, in het Hollands Diep, is het beeld sterk verschillend van dat bij Lobith. Voor een aantal stoffen geen dalende trend in het Hollands Diep (bijlage 12), maar gelijkblijvende tot licht stijgende gehalten. Alleen PCB's,  $\gamma$ -HCH en cadmium lieten een geringe afname zien. Waarschijnlijk is de belasting met prioritair stoffen binnen het Nederlandse stroomgebied nog zodanig hoog (nalevering verontreinigde waterbodembodem, doorgaand verbruik, instroom vanuit zijtakken, afwatering, scheepvaart), dat de dalende trend bij Lobith werd tenietgedaan.

Figuur 21. Trends van enkele prioritair stoffen in driehoeksmosselen in het Kanaal Gent - Terneuzen. Eenheden per stof staan vermeld in bijlage 11.



In de Maas bij Eijsden is tussen 1992 en 2000 nauwelijks een afname gemeten. Voor een aantal stoffen is in 1996 een piekbelasting gemeten (HCB,  $\gamma$ -HCH, dieldrin, SomDDT en de PCB's), maar in 2000 waren de gehalten weer terug op het niveau van 1992. In de periode 1992-2000 is lood echter aanzienlijk en cadmium licht gestegen.

De bestrijdingsmiddelen lindaan ( $\gamma$ -HCH) en dieldrin in de Maas bij Keizersveer namen tussen 1996 en 2000 af, evenals in de Maas bij Eijsden. De stijging van PAK's en lood bij Eijsden (bijlage 11) is ook bij Keizersveer in versterkte mate zichtbaar, terwijl ook cadmium aanzienlijk toenam tussen 1996 en 2000. Het beeld dat de metingen met driehoeksmosselen laat zien, komt voor enkele organische prioritaire stoffen (PCB's, SomDDT) in grote lijnen overeen met de gehalten van prioritaire stoffen gemeten in aal op dezelfde locaties. Stagnatie van de dalende trend voor SomDDT en dieldrin in het Hollands Diep is ook gemeten met driehoeksmosselen, maar voor het Volkerak is in plaats van een stagnerende trend een verdergaande daling van de SomDDT en dieldrin geconstateerd. Dit is mogelijk een locatie-specifieke afwijking, waarbij aal kan migreren tussen Hollands Diep en Volkerak en het verschil tussen beide wateren werd genivelleerd. In het Kanaal Gent-Terneuzen zijn vanaf 1994 toenemende gehalten voor een aantal prioritaire stoffen zichtbaar. Vanaf 2000 heeft echter een kentering plaatsgevonden en dalen de gehalten van vooral HCB,  $\gamma$ -HCH, dieldrin, SomDDT, lood en cadmium. Het gehalte aan PAK's blijft in het Kanaal Gent-Terneuzen op een relatief hoog niveau.

### **3.5 Waterkwaliteitsonderzoek in de spaarbekkens van het Waterwinbedrijf 'Brabantse Biesbosch' (WBB)**

Ten behoeve van het waterkwaliteitsonderzoek in de spaarbekkens van het Waterwinningbedrijf Brabantse Biesbosch zijn in de periode 1994 tot en met 1997 een viertal actief biologisch monitoringonderzoeken uitgevoerd met driehoeksmosselen. Met deze methode kunnen met uitgehangen driehoeksmosselen actuele contaminatie niveaus worden bepaald, die een indruk geven van de biobeschikbaarheid van microverontreinigingen in het betreffende oppervlaktewater.

Driehoeksmosselen zijn gedurende zes weken uitgehangen in de spaarbekkens De Gijster, Honderd en Dertig en de Petrusplaat en in het Gat van de Kerksloot, een zijarm van de Amer, waaruit het water voor de spaarbekkens wordt ingenomen.

In de mosselmonsters zijn analyses uitgevoerd naar het voorkomen van PCB's, organochloorbestrijdingsmiddelen, PAK's en de zware metalen kwik, cadmium, lood, koper en zink.

Over het traject Maas (Kerksloot) - De Gijster - Honderd en Dertig - Petrusplaat is een duidelijk dalende trend in de gehalten van zware metalen, PCB's, OCB's en PAK's in de mosselen waargenomen. In de figuren 22 t/m 24 zijn de trends in tijd en ruimte voor lood, PCB's en PAK's weergegeven.

Tabel 3. Concentratieveranderingen van prioritare stoffen tussen Amer en Petrusplaat in 1997

Stof	Amer	Petrusplaat	Afname in %
Metaal: mg/kg adw			
PCB en PAK: mg/kg vet			
Overig: µg/kg vet			
Hg	0.17	0.13	24
Cd	2.2	2	9
Pb	19	1.5	92
Cu	18	12	34
Zn	300	200	34
Som7PCB	5.5	0.95	83
HCBD	18	<1.1	>94
QCB	23	<2.2	>90
HCBD	350	18	95
γ-HCH	53	150	+188
OCS	25	6.7	73
Dieldrin	49	75	+53
DDE	130	67	48
DDD	50	21	58
DDT	<7.3	22	+200
TBDE	86	17	80
PBDE	86	16	81
Heptachloor	30	4.5	85
Transchloordaan	53	28	47
PCA	11	<11	>0
PCTA	18	<11	>39
PAK	23	5.2	78

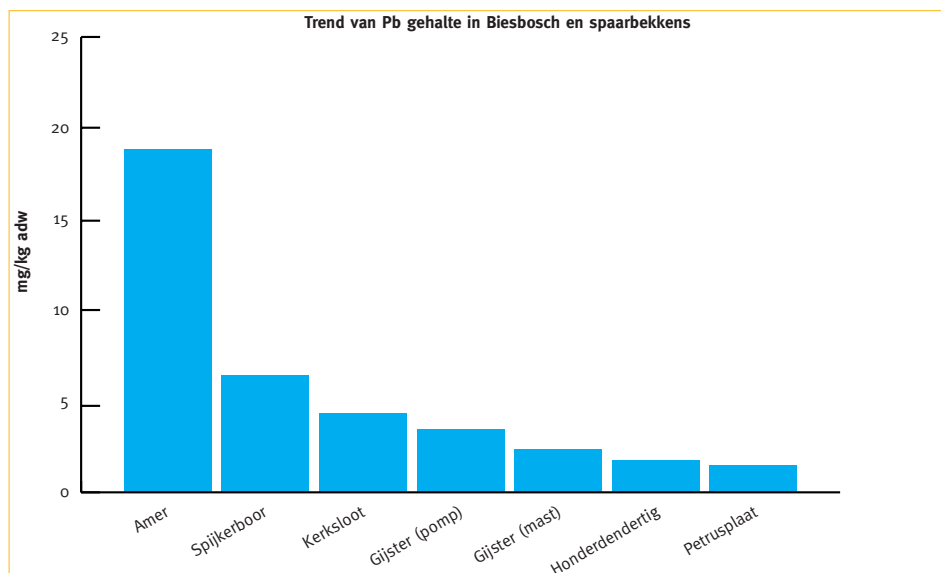
In tabel 3 zijn de concentratieveranderingen tussen Amer en Petrusplaat procentueel weergegeven. De meeste stoffen nemen sterk in gehalte af. Vooral lood, PCB's, PAK's, HCB en de polybroomdifenylethers namen af met meer dan een factor 5. Bestrijdingsmiddelen als dieldrin en γ-HCH stegen echter in waarde, mogelijk door gebruik in de landbouw ter plaatse.

De sterke afname wordt veroorzaakt door de gefaseerde sedimentatie van Maasslib in De Gijster en de Honderd en Dertig, het selectieve innamebeleid van het Waterwinningbedrijf en de relatief lange verblijftijd van het water in de spaarbekkens. Door een verblijftijd van minimaal drie maanden in de spaarbekkens worden processen als verdamping, omzetting en afbraak, adsorptie aan bodemslib en opname door organismen van apolaire organische stoffen in aanzienlijke mate bevorderd.

Toch laten de data van tabel 3 zien dat de concentraties van sterk apolaire stoffen in het ruw drinkwater in de Petrusplaat niet tot nul worden gereduceerd. Aanvullende maatregelen bij de bereiding van drinkwater blijven dus ook voor de sterk apolaire organische stoffen noodzakelijk.

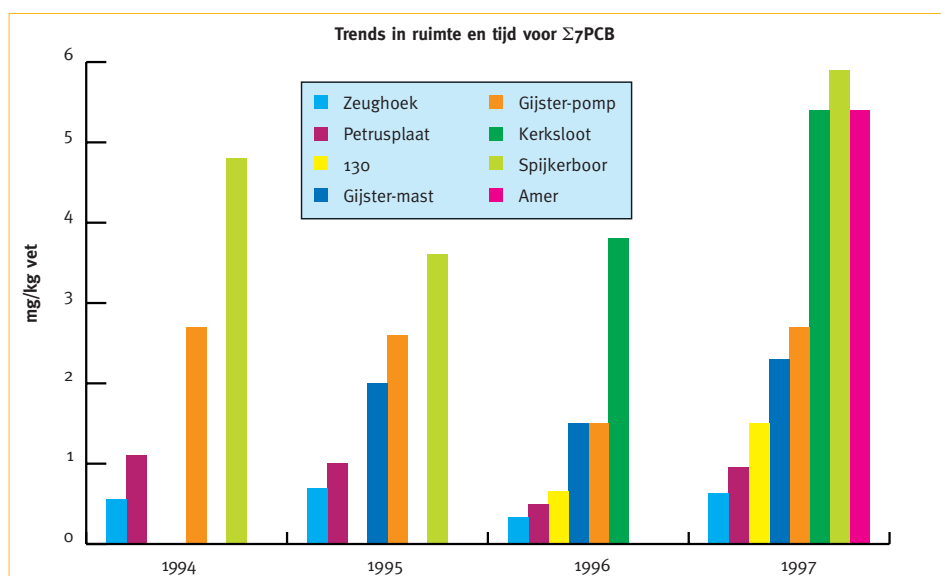


Figuur 22. Trend van het loodgehalte in driehoeksmosselen in het Biesboschgebied in 1997

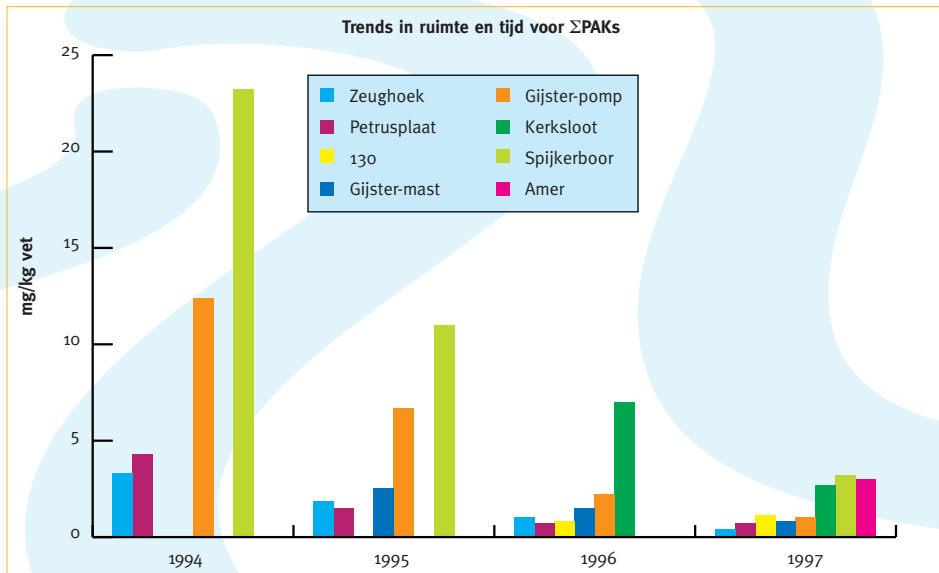


Behalve voor cadmium lagen de gehalten van prioritaire stoffen van tabel 3 tussen 1997 en 2002 ver beneden MTR niveau (bijlage 1). Voor cadmium was het gehalte in de Petrusplaat in 1997 nog bijna een factor 2 hoger (0.12 mg/kg natgewicht) dan de MTR (0.07 mg/kg natgewicht) voor doorvergiftiging naar hogere organismen.

Figuur 23. Trends in tijd en ruimte voor de PCB's in het Biesboschgebied



Figuur 24. Trends in tijd en ruimte voor de PAK's in het Biesboschgebied



# Toetsing

## Toetsing aan normen en grenswaarden

# 4

In het verleden hebben verschillende contaminanten op diverse locaties boven de normen en grenswaarden gelegen. Echter, door het gestaag dalen van contaminantgehalten liggen gehalten momenteel vaak onder de beschikbare normen. Hieronder wordt alleen de situatie van 2002 en niet de historische ontwikkelingen van normen besproken.

### **4.1 Ecotoxicologische grenswaarden: MTR's**

MTR waarden (zie paragraaf 2.5) zijn op dit moment de meest gebruikte tolerantieniveaus voor de beoordeling van de invloed van prioritare stoffen op het ecosysteem. Een vergelijking van gehalten in aal en driehoeksmosselen met genoemde normwaarden wordt in dit rapport beperkt tot een toestandbeschrijving van 2002.

Van de in aal gemeten stoffen werden in 2002 alleen MTR waarden voor kwik op veel locaties en de MTR waarde voor SomDDT op enkele locaties in het Rijnstroomgebied overschreden. De MTR waarde voor de CB153 congeneer werd op geen enkele plaats overschreden.

De MTR waarde voor kwik en cadmium in driehoeksmosselen werden op enkele locaties in het Rijnstroomgebied aanzienlijk overschreden. Enige invloed van de aanwezigheid van verhoogde concentraties in het milieu van genoemde stoffen op het ecosysteem kan dus niet worden uitgesloten.

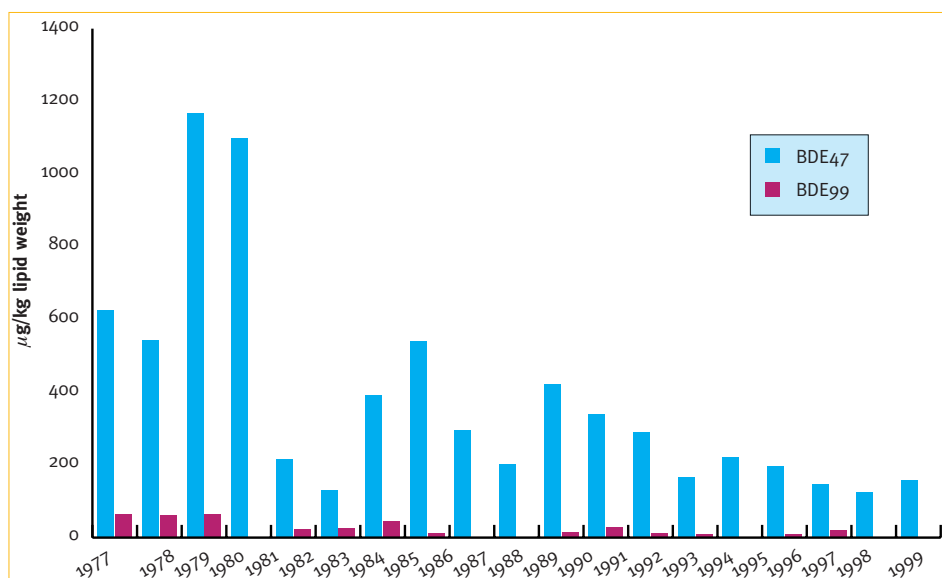
# Nieuwe stoffen en recente ontwikkelingen

## 5.1 Gebromeerde vlamvertragers

Vlamvertragers zijn chemicaliën die worden gebruikt in textiel, verf, elektrische en elektronische apparaten, auto's en vliegtuigen, om brand te voorkomen (Brinkman and Reymer 1976). BFRs die in grote volumes worden geproduceerd zijn polygebromeerde difenylethers (penta- octa- and deca-BDE), hexabromocyclododecaan (HBCD), tetrabromobisfenol A (TBBP-A), broomfenolen (di-, tri- en penta-) en tetrabroomftalaat anhydride (Jansson 2001). De productie van de drie hieronder genoemde BFRs vormen het grootste deel van de productie (Bergman and Örn 2001): TBBP-A en afgeleiden: 120.000 ton/jaar, Penta- octa- en deca-BDE: 8.500, 3.800 and 55.000 ton/jaar, HBCD of HBCDD: 16.000 ton/jaar. Tijdens productie, gebruik en na gebruik van de artikelen komen de BFRs in het milieu. Vanwege accumulatie in organismen is de productie van penta- en octa-BDE mengsels de laatste jaren afgenomen, maar daarentegen is de productie van DBDE-209 juist toegenomen.

Van BDE-209 is vastgesteld dat deze tot gedragseffecten kan leiden terwijl voor de lagere BDEs en TBBP-A effecten als embryotoxiciteit, leverenzyminductie, oestrogene effecten, neurotoxische effecten evenals effecten op de schildklierhormoonhuishouding zijn vastgesteld. HBCD heeft met name effecten op het levergewicht en de schildklier, maar specifieke studies naar het mechanisme ontbreken. Tot dusver zijn er echter geen blootstellings- en productnormen vastgesteld voor vlamvertragers.

Figuur 25. Trends van BDE-47 en BDE-99 in aal uit de Haringvliet-Oost (de Boer and Allchin 2001). DI betekent detectielimiet.



De gehalten BDE-47 en BDE-99 zijn in paling gedaald gedurende de laatste twee decennia in het Haringvliet (figuur 25), de Rijn en de Maas (data niet getoond). Deze trend volgt op de dalende trend van de productie van de penta- en octa-PBDEs technische mengsels. Uit tijdstrends uit de Roer komt duidelijk een toenemende gebruik van BDEs naar voren nadat het gebruik van PCB's in de mijnbouw was gestaakt. Inmiddels nemen ook de gehalten van BDEs in aal uit de Roer weer af.

BDE-209, HBCD en TBBP-A worden momenteel nog in grote hoeveelheden geproduceerd en gebruikt.

Het gebruik van BDE-209 en de geobserveerde accumulatie in sedimenten is een punt van zorg. BDE-209 blijkt niet volledig door een WZI te worden verwijderd. In zwevend stof van WZI effluenten zijn gehalten tot 910 µg/kg dw gevonden (de Boer, Wester et al. 2003). Gehalten in sediment in de Rijn bedraagt ca 85 µg/kg dw, terwijl gehalten in andere rivieren (behalve het Westerschelde stroomgebied) (fors) lager zijn (de Boer, Wester et al. 2003). Als BDE-209 in het sediment kan worden afgebroken naar lager gebromeerde PBDEs kunnen deze vervolgens weer in het milieu (vis bijvoorbeeld) accumuleren (de Boer, van der Horst et al. 2000; de Wit 2002).

HBCD is in diverse grote rivieren in aal en sediment aangetroffen in gehalten tot respectievelijk 110 µg/kg ww en 34 µg/kg dw (de Boer, Allchin et al. 2002). Gehalten in het Rijn stroomgebied zijn hoger dan in die van de Maas. TBBP-A gehalten zijn fors lager dan die van HBCD (de Boer, Allchin et al. 2002).

### **5.2 Gefluoreerde oppervlakte actieve stoffen.**

Perfluorooctaan sulfonaat (PFOS) is een volledig gefluoreerd sulfonaat welke om zijn water- en vet-afstotende eigenschappen is gebruikt in papier en verpakkingsmaterialen, tapijten, textiel, leerbescherming, brandblusschuimen etc. (Hekster et al., 2002; Moody et al., 2000; Giesy et al., 2001). Slechts een klein deel is als PFOS zelf geproduceerd, en dan met name als surfactant verkocht. In mei 2000 heeft 3M aangekondigd de productie vrijwillig te staken gezien de persistentie van de stof en het algemeen voorkomen van de stof in mens en dier. Perfluorooctanaat (PFOA) is een hulpmiddel bij de productie van polytetrafluoroethylene (PTFE) en kan, afhankelijk van de toepassing, in spoorhoeveelheden in dit kunststof aanwezig zijn. Daarnaast bestaan een aantal gerelateerde perfluor contaminanten.

PFOS heeft bij zowel ratten als apen een effect op het cholesterolmetabolisme. In hoge dosisgroepen treedt sterfte op onder de apen. Daarnaast kan PFOS een effect hebben op het functioneren van celmembranen. Er zijn echter geen blootstellings- en productnormen.

PFOS is erg persistent en weerstaat biodegradatie onder aerobe en anaerobe condities vanwege de volledig gefluoreerde koolstofketens (Moody and Field 2000). Door de specifieke eigenschappen van deze stoffen accumuleren ze anders dan bijvoorbeeld de lipofiele PCB's en PBDEs. Om deze reden kan ook niet aan de hand van log Kow waarden een voorspelling gemaakt worden van de bioaccumulatie, omdat van deze stof geen log Kow waarde bepaald kan worden. Deze stof is relatief goed oplosbaar in water (vergeleken met PCB's). Gehalten tot 59 ng/l zijn gemeten in oppervlakte water in Japan (Taniyasu, Kannan et al. 2003).

Hoewel de wijze van accumulatie nog niet is opgehelderd, bepaalden Giesy en Kannan PFOS in spierweefsel van verschillende vissen in concentraties tot 300 µg/kg natgewicht. Levers van aquatische zoogdieren bevatten PFOS in concentraties tot 3680 µg/kg natgewicht, hetgeen sterk de mogelijkheid suggereert van PFOS tot bioaccumulatie en bioconcentratie.

Hoge gehalten van PFOS, tot ca. 3800 µg/kg nw, zijn gevonden in schol en ca. 500 µg/kg nw in garnalen in de Westerschelde, waarschijnlijk als gevolg van contaminatie van de Schelde door een fluorochemische industrie in Antwerpen. Er is een duidelijke neerwaartse gradiënt gevonden naarmate de monsters verder richting zee of in de Noordzee zijn bemonsterd, maar de gehalten voor de Belgische kust in beide species bedroegen nog steeds 50-150 en 200-600 µg/kg nw (De Vijver, Hoff et al. 2003) (van de Vijver, Hoff et al. 2002), hetgeen veel hoger is dan bijvoorbeeld PCB gehalten in zeevis. De contaminatie van Nederlandse rivieren is niet bekend. Momenteel wordt de mate van vervuiling in water, zwevend stof en vis door de Universiteit van Amsterdam en het Nederlands Instituut voor Visserij Onderzoek in kaart gebracht. De bijzondere eigenschappen van deze stoffen maken het moeilijk om het gedrag hiervan in het aquatische milieu en tijdens waterzuivering te voorspellen.

### 5.3 Polycyclische musks

Twee polycyclische musks (HHCB and AHTN) zijn momenteel de belangrijkste musks die in biota worden aangetroffen. In het verleden zijn hoge gehalten van de nitromusks musk xyleen (MX) en musk keton (MK) tot 625 µg/kg lw gevonden in aal in de grote rivieren, maar sinds het verbod op gebruik van deze musks zijn de gehalten sterk afgenomen. Producenten hebben in HHCB, AHTN en andere polycyclische musks alternatieven gevonden voor toepassing in producten. De voornaamste bron voor polycyclische musks zijn effluënten van RWZIs, als gevolg van gebruik van deze stoffen in wasmiddelen.

De log Kow waarden zijn 5,7 en 5,9 voor respectievelijk HHCB and AHTN (Rimkus 1999), waarmee deze stoffen vergelijkbaar lipofiel zijn als de laag gechloroerde PCB's.

Er zijn onvoldoende data voor een goede toxicologische beoordeling van de polycyclische musks. Ze hebben een zwakke oestrogene werking en bij een hoge eenmalige dosering van AHTN kan lever-schade optreden. Er zijn geen blootstelling of productnormen.

Over gehalten van deze stoffen in Nederlandse wateren systemen is niets bekend, maar naar verwachting zullen hoge gehalten van deze stoffen voor kunnen komen in effluënten van WZI's zoals in de rivier Stör in Duitsland. Ook de aanwezigheid van HHCB en AHTN in het Duitse gedeelte van de Roer zal waarschijnlijk een bron van vervuiling van het Nederlandse deel van deze rivier vormen, evenals de Maas waarin de Roer mondt.

Tabel 4. Gehalten van muskcomponenten in biota (µg/kg lw).

Land	Locatie	Species	MX	MK	HHCB	AHTN
Duitsland*	Rivier Ruhr				400, 600	500, 700
	Rivier Elbe	Snoekbaars	<10-90	10-70	600-3840	320-990
	Rivier Stör**	Bruine forel	200, 240	1000, 1200	13700, 20300	10600, 13400

\* (Rimkus 1999), datum monsternamen onbekend

\*\* 3 km stroomafwaarts van een WZI

### 5.4 Hormoonverstorende stoffen (LOES)

Aan bepaalde contaminanten worden hormonale effecten toegeschreven. Daarbij gaat het onder meer om bestrijdingsmiddelen (bijvoorbeeld atrazines), gebromeerde vlamvertragers, alkylphenolen, ftalaten en tributyltin. Opvallend is echter dat de oestrogene activiteit in oppervlaktewater vooral moet worden toegeschreven aan natuurlijke hormonen of hun metabolieten, zoals 17β-estradiol en estron. Uit het LOES onderzoek (Landelijk Onderzoek Oestrogene Stoffen) is naar voren gekomen dat wateren die effluënten ontvangen van zuiveringsinstallaties oestrogene stoffen kunnen bevatten die vrouwelijking van mannelijke vissen tot gevolg hebben (Vethaak, Rijs et al. 2002).

#### *Nonylphenoethoxylaten*

In rivier de Dommel (welke uitkomt in de Maas) is dit effect duidelijk waargenomen in verhoogde vitellogenine gehalten in het bloedplasma aangetroffen welke voornamelijk veroorzaakt worden door hormonen en alkylfenol(ethoxylaten) (Vethaak, Rijs et al. 2002). Door verdunning van dit verontreinigde water zal dit effect naar verwachting niet in die mate op grotere wateren optreden, maar effecten, ook op andere organismen, kunnen niet worden uitgesloten.

Hoge gehalten nonylphenoethoxylaten (NPEs) zijn aangetroffen in de Dommel in zwevend stof en sediment (beide 2800 µg/kg dw) en Maas (tot 11700 µg/kg dw) en lagere gehalten in de Rijn (700 µg/kg dw). Gehalten in zwevend stof waren over het algemeen (fors) hoger dan in sediment van dezelfde locatie (Vethaak, Rijs et al. 2002). In vis en mosselen van diverse plaatsen zijn mediane gehalten NPs van 0.06-0.37 µg/kg ww gemeten en NP gehalten van 0.12-0.23 µg/kg. In oppervlaktewater is nauwelijks NP(E)s boven de detectielimiet gemeten (Vethaak, Rijs et al. 2002).

#### *Ftalaten*

Verschillende ftalaten zijn aangetroffen in zwevend stof, sediment en oppervlaktewater. In vis en mosselen zijn alleen diethylftalaat (DEP), di(2-ethylhexyl)ftalaat (DEHP) en dibutylftalaat (DBP) gemeten. De gehalten DEHP waren hoger dan de gehalten DEP in vis, waarbij de hoogste gehalten (1500 µg/kg dw) in de Maas bij Eijsden zijn gemeten, hetgeen waarschijnlijk een grensoverschrijdende contaminatie is vanuit België of Frankrijk. De gehalten in de Dommel, het Haringvliet, de Rijn en de IJssel varieerden van 75 tot 350 µg/kg dw. Dioctylftalaat (DOP) gehalten in mosselen uit de Rijn en IJssel bedroegen respectievelijk 260 en 530 µg/kg dw.

#### *Bisfenol-A*

Bisfenol-A is in de Maas bij Luik in het oppervlaktewater aangetroffen in gehalten tot 580 ng/l, maar bij Eijsden is dit gehalte gezakt tot 160 ng/l en deze trend zet zich door in de Maas. Bij Keizersveer is een kleine piek van 220 ng/l gemeten. In de Rijn is een gehalte van 1000 ng/l gemeten die vervolgens in het Nederlandse gedeelte is terug gezakt tot 40-70 ng/l. In biota zijn gehalten in de Dommel, Rijn (Lobith) en Maas (Eijsden) gemeten variërend van 0.22-1.4 µg/kg ww (Vethaak, Rijs et al. 2002).

#### **5.5 Farmaceutische stoffen**

In 2000 is door VEWIN, RIWA en KIWA een inventarisatie gemaakt naar de aanwezigheid van farmaceutische stoffen in Nederlands oppervlaktewater (Mons, van Genderen et al. 2000). Op basis van criteria zoals de eerder waargenomen aanwezigheid in o.a. oppervlaktewater en de Log Kow van de stof is een verkorte lijst ontstaan met 11 stoffen zoals Ibuprofen en Paracetamol. Deze stoffen zijn gemeten in oppervlaktewater, drinkwater en effluent van rioolwater-zuiveringsinstallaties (RWZI). De gehalten van de stoffen varieerden van 0.31 µg/l (carbamazepine) in drinkwater tot 0.90 µg/l (erythromycine) in RWZI effluent. Ifosfamid, fenofibrate, diclofenac en enkele anderen zijn vaak niet waargenomen, of in gehalten lager dan de detectiegrens. De dosis waaraan gebruikers blootgesteld worden zijn vaak vele malen hoger dan waaraan de mens via drinkwater wordt blootgesteld.

# Conclusies

# 6

De afgelopen decennia hebben de Rijn- en Maasoversteden, alsmede de industrie, zich veel moeite en inspanning getroost om de waterverontreiniging in Rijn en Maas drastisch terug te dringen. Door het continue uitvoeren van metingen en toepassen van monitoringstrategieën zijn effecten van maatregelen jarenlang gevolgd en trendmatige veranderingen van de waterkwaliteit in kaart gebracht. Als gevolg van de grote investeringen, zowel door industrieën als overheden, zijn de gehalten aan prioritaire stoffen in aal uit de grote rivieren in Nederland in de afgelopen 25 jaar (1977 - 2002) aanzienlijk gedaald. Dalingsfactoren voor stoffen in rode aal uit diverse Rijn- en Maaslocaties variëren van 3 tot 6 voor PCB's, van 3 tot 10 voor SomDDT en Dieldrin, van 3 tot 20 voor g-HCH en van 2 tot 100 voor HCB, HCBd en OCS.

Afnamen voor individuele CB congenereën verschillen sterk en zijn aanzienlijk groter voor de lagere CBs. Zo nam CB52 met een factor 10 af sinds 1977 bij Lobith en CB28 zelfs met een factor 20.

De neerwaarts gerichte trend van de hogere CBs bleef dus sterk achter bij die van de lagere CBs. Mogelijk zijn sinds het begin van de metingen in 1978 lozingen van lager gechloroerde CBs sterker afgenomen dan die van de hogere CBs. Aannemelijk is echter ook, dat door de grotere vluchtigheid van de lagere CBs, naast mogelijke omzetting en afbraak, deze CB congenereën sneller uit het sediment zijn verdwenen dan de hoger gechloroerde CBs. Als bron van verouderde PCB mengsels staan sedimentlagen merendeels hogere CB congenereën af. Accumulatie in aal van vanuit het sediment nageleverde PCB's geeft dus lagere gehalten aan CB28 en CB52 en juist hogere gehalten van de niet vluchtige, hoger gechloroerde CBs. De neerwaarts gerichte trend van de hogere CBs bleef dus sterk achter bij die van de lagere CBs.

De grootste dalingen hebben plaatsgevonden voor de groep HCB, QCB, HCBd en OCS, industriële verontreinigen in voornamelijk het Rijnstroomgebied, waardoor de gehalten van deze stoffen in 2001 op een laag niveau liggen.

Sterk verhoogde gehalten van enkele prioritaire stoffen (PCB, Hg, DDE) in het oostelijk Haringvlietgebied zijn waarschijnlijk het gevolg geweest van lokale lozingen van gecontamineerd sediment of chemisch afval in de tachtiger jaren.

Een belangrijk deel van de belasting van Nederlandse rijkswateren met prioritaire stoffen is nog steeds grensoverschrijdend van oorsprong. De gehalten bij Lobith in de Rijn, Eijsden in de Maas en Sas van Gent in het Kanaal Gent-Terneuzen behoren tot de hoogst gemeten gehalten in de rijkswateren in Nederland, ondanks de sterke dalingen sinds het begin van de metingen in 1977. Een uitzondering vormen de groep bestrijdingsmiddelen ( $\gamma$ -HCH en dieldrin als belangrijkste vertegenwoordigers van deze groep), die voornamelijk door activiteiten binnen Nederland in het milieu terechtkomen. Activiteiten in het verleden dragen nog steeds bij aan een hoge belasting in Twentekanaal (HCH's) en Hollandse IJssel (dieldrin).

In meer afgesloten binnenwateren zoals het Wolderwijd en Lauwersmeer liggen de gehalten aan prioritaire stoffen in aal veel lager dan in het Rijn- en Maasstroomgebied. Door aanvoer van Rijnwater naar het IJsselmeer - Markermeergebied liggen de gehalten hier, ondanks de sterke daling sinds 1977 en sedimentatie van vervuild slib in het Ketelmeer, boven het niveau van Wolderwijd en Lauwersmeer. De laatstgenoemde oppervlaktewateren laten de laagste gehalten aan prioritaire stoffen in aal in Nederland zien, met uitzondering van  $\gamma$ -HCH, en zijn te beschouwen als geschikte referentiegebieden.



Sinds de waarneming in begin zeventiger jaren van zeer hoge gehalten aan kwik in oppervlaktewater en waterorganismen, is het kwikgehalte in het Nederlandse milieu gestaag afgenomen. Het kwikgehalte in aal in de Rijn bij Lobith is in de periode 1978 t/m 2001 gedaald met een factor 2. In de Maas bij Eijsden is het kwikgehalte, evenwel, nagenoeg constant gebleven gedurende deze periode.

Het laatste decennium trad in verschillende watersystemen een stagnatie op in de dalende trend van gehalten van prioritaire stoffen. In sommige gebieden of locaties kwam zelfs een einde aan de daling en werd een toename in gehalten gemeten. Het betreft een aantal stoffen (PCB's, SomDDT) in het Rijnstroomgebied, maar ook in de Maas, waarvoor een stagnatie in de dalende trend waargenomen is. In de Maas bij Eijsden (PCB's) is sinds 1998 de dalende trend omgebogen naar een stijging. Recentelijk is ook een toename van een aantal verontreinigende stoffen waargenomen in het Volkerak. Het betreft significante toenames van de DDT-achtigen en de PCB's. Mogelijke oorzaken van stagnatie in een verdere daling kunnen zijn de nalevering vanuit vervuilde, oude sedimenten (Hollands Diep - Haringvlietgebied, ook grensoverschrijdend: de Maas bij Eijsden), hernieuwd gebruik van reeds in het verleden verboden middelen in een nieuw jasje (DDT) en dumping of lozing van vervuild sediment en/of chemisch afval, waardoor de verontreiniging in sommige gebieden kan toenemen (Haringvliet-oost, Volkerak). Over de periode 1992 - 2002 is sprake van een aanzienlijke toename in het loodgehalte van uitgehangen mosselen op diverse sedimentatielocaties in Rijn en Maas. In de Rijn bij Lobith is echter een lichte afname in het loodgehalte waargenomen. Ook voor cadmium hebben in de negentiger jaren in de meeste rijkswateren stijgingen van het gehalte plaatsgevonden. De grootste toenames van cadmium zijn gemeten in IJsselmeer, Markermeer, de Rijn en de Maas.

Op verschillende locaties in het Nederlandse Rijnstroomgebied werd in het laatste decennium ook voor de PAK's een stagnerend of zelfs toenemend gehalte in driehoeksmosselen geconstateerd. In 2002 lijkten de gehalten te stabiliseren.

De waterkwaliteit van de Rijn, maar vooral ook de Maas, is uit het oogpunt van de drinkwaterbereiding erg belangrijk. Uit actief biologisch monitoringonderzoek in de Biesbosch spaarbekkens (Waterwinningbedrijf Brabantse Biesbosch) blijkt over het traject Maas (Kerksloot) - Petrusplaat een duidelijk stijgende waterkwaliteit. Deze trend wordt (in mindere mate) ook geobserveerd in het stroomgebied van de Rijn, richting IJsselmeer. De sterke afname wordt in beide gevallen veroorzaakt door de sedimentatie van slib, afbraakprocessen en vervluchtiging. De relatief lange verblijftijd van het water in de spaarbekkens en de gefaseerde sedimentatie, gecombineerd met een selectief innamebeleid van het Waterwinningbedrijf zorgt voor een goede waterkwaliteit.

Bijzondere aandacht voor de waterkwaliteit blijft nodig in gebieden waar een verdere daling uitblijft. Significante toenames dienen nader onderzocht te worden, vooral indien het grensoverschrijdende verontreiniging betreft. Speciale aandacht behoeft voorts de aanwezigheid van nieuwe stoffen (vlamvertragers, fluorverbindingen, muskstoffen, hormoon verstorende en farmaceutische stoffen), die meer en meer in de watersystemen voorkomen, maar waarvan de invloed op waterkwaliteit (milieu) nog onvoldoende bekend is.

# Referenties

- Anon. (1996b). Bestrijdingsmiddelen met DDT nog steeds in Nederland. *H<sub>2</sub>O* 29, 12.
- Bergman, A. and U. Örn (2001). "Polybrominated flame retardants - a threat?" *Organohalogen compounds* 50: 13-20.
- Brinkman, U. A. T. and H. G. M. Reymer (1976). *Journal of Chromatography* 127: 203.
- De Boer, J. (1995). Analysis and biomonitoring of complex mixtures of persistent halogenated micro-contaminants. Dept. of chemistry. Amsterdam, Free University: 319.
- De Boer, J. and C. Allchin (2001). "An indication of temporal trends in environmental PBDE levels in Europe." *Organohalogen compounds* 52: 13-17.
- De Boer, J., C. Allchin, et al. (2002). HBCD and TBBP-A in sewage sludge, sediments and biota, including interlaboratory study. IJmuiden, The Netherlands, RIVO.
- De Boer, J. and W. P. Cofino (2002). "First world-wide interlaboratory study on polybrominated diphenylethers (PBDEs)." *Chemosphere* 46: 625-633.
- De Boer, J., H. Pieters, et al. (1993). Verontreinigingen in aal en snoekbaars: monitorprogramma ten behoeve van de Nederlandse sportvisserij 1992. IJmuiden, The Netherlands, RIVO: 16.
- De Boer, J., H. Pieters, et al. (1996). Verontreinigingen in aal en snoekbaars: monitorprogramma ten behoeve van de Nederlandse sportvisserij 1995. IJmuiden, The Netherlands, RIVO: 16.
- De Boer, J., H. Pieters, et al. (1998). Verontreinigingen in aal en snoekbaars: monitorprogramma ten behoeve van de Nederlandse sportvisserij 1997. IJmuiden, The Netherlands, RIVO: 16.
- De Boer, J., H. Pieters, et al. (1999). Verontreinigingen in aal en snoekbaars: monitorprogramma ten behoeve van de Nederlandse sportvisserij 1998. IJmuiden, The Netherlands, RIVO: 16.
- De Boer, J., H. Pieters, et al. (2000). Verontreinigingen in aal en snoekbaars: monitorprogramma ten behoeve van de Nederlandse sportvisserij 1999. IJmuiden, The Netherlands, Co48/00: 16.
- De Boer, J., A. van der Horst, et al. (2000). "PBDEs and PBBs in suspended particulate matter, sediments, sewage treatment plant in- and effluents and biota from the Netherlands." *Organohalogen compounds* 47: 85.
- De Boer, J., F. van der Valk, et al. (1994). "8-year study on the elimination of PCB's and other organochlorine compounds from eel (*Anguilla anguilla*) under natural conditions." *Environmental Science & Technology* 28(13): 2242-2248.

De Boer, J., P. G. Wester, et al. (2003). "Polybrominated diphenyl ethers in influents, suspended particulate matter, sediments, sewage treatment plant and effluents and biota from the Netherlands." *Environmental Pollution* 122(1): 63-74.

De Vijver, K. I. V., P. T. Hoff, et al. (2003). "Exposure patterns of perfluorooctane sulfonate in aquatic invertebrates from the Western Scheldt estuary and the southern North Sea." *Environmental Toxicology and Chemistry* 22(9): 2037-2041.

De Wit, C. (2002). "An overview of brominated flame retardants in the environment." *Chemosphere* 46: 583-624.

Jansson, B. (2001). Brominated flame retardants. The second international workshop on brominated flame retardants, Stockholm.

Kraak, M. H. S. e. a. (1991). Biomonitoring of Heavy Metals in the Western European Rivers Rhine and Meuse Using the Freshwater Mussel *Dreissena polymorpha*. *Environ Pollut.*

Mons, M. N., J. van Genderen, et al. (2000). Inventory on the presence of pharmaceuticals in Dutch water. Nieuwegein, KIWA: 39.

Moody, C. A. and J. Field (2000). "Perfluorinated surfactants and the environmental implications of their use as fire-fighting foams." *Environmental science & technology* 34(18): 3864-3870.

Pieters, H. (1993). Het voorkomen van organische en anorganische microverontreinigingen in aal (*Anguilla anguilla*) en driehoeksmosselen (*Dreissena polymorpha*) in de spaarbekkens van het Waterwinningbedrijf Brabantse Biesbosch en omliggende wateren. IJmuiden, RIVO.

Pieters, H. (1995). Actieve biologische monitoring met driehoeksmosselen (*Dreissena polymorpha*) in de Biesbosch spaarbekkens - 1994. IJmuiden, RIVO.

Pieters, H. (1995). IRC Meetprogramma milieucontaminaten in zoetwatervis uit de Rijn. IJmuiden, RIVO: 26.

Pieters, H. (1996). Actieve biologische monitoring met driehoeksmosselen (*Dreissena polymorpha*) in de Biesbosch spaarbekkens -1995. IJmuiden, RIVO.

Pieters, H. (1997). Actieve biologische monitoring met driehoeksmosselen (*Dreissena polymorpha*) inde Biesbosch spaarbekkens - 1996. IJmuiden, RIVO.

Pieters, H., P. Hagel en A. Ruiter (1993). *Kwik in Milieu en Voeding in Nederland 1993*, Evaluatierapport, CCRX, Bilthoven.

Pieters, H. and V. Geuke (1995). "Methylmercury in the Dutch Rhine Delta. *Wat. Sci. Tech., Tech., Vol. 30.*" no. 10,213 - 219.

- Pieters, H., S. P. J. van Leeuwen, et al. (2002). Verontreinigingen in aal en snoekbaars: monitorprogramma ten behoeve van de Nederlandse sportvisserij 2001. IJmuiden, The Netherlands, Co47/02: 16.
- Rimkus, G. G. (1999). "Polycyclic musk fragrances in the aquatic environment." *Toxicology letters* 111: 37-56.
- Taniyasu, S., K. Kannan, et al. (2003). "A survey of perfluorooctane sulfonate and related perfluorinated organic compounds in water, fish, birds and humans from Japan." *Environmental Science & Technology* 37: 2634-2639.
- Vaate, A. b. d. (1991). "Distribution and aspects of population dynamics of the zebra mussel, *Dreissena polymorpha* (pallas 1171) in the Lake IJsselmeer area (The Netherlands)." *Oecologia* 86, 40-50.
- Valk, F. v. d., Q. T. Dao, et al. (1989). Contaminant contents of freshwater mussels (*Dreissena polymorpha*) incubated at various locations in the River Rhine from Switzerland to the Netherlands. IJmuiden, RIVO.
- Van de Vijver, K., P. Hoff, et al. (2002). PFOS in marine and estuarine organisms from the Belgian North Sea and Western Scheldt estuary. SETAC.
- Vethaak, A. D., G. B. J. Rijs, et al. (2002). Estrogens and xeno-estrogens in the aquatic environment of the Netherlands, RIZA/RIKZ report 2002.001.
- Wells, D. E., A. Aminot, et al. (1997). "A review of the achievements of the EU project 'Quasimeme' 1993-1996." *Marine Pollution Bulletin* 35(1-6): 3-17.

# Bijlage 1

Diverse gehanteerde normwaarden voor mosselen in µg/kg (de MTR waarden gelden (Beek, 1995, 2002) voor standaardmosselen met 10% droge stof (zware metalen) of 1,3% vet (organochloorverbindingen)). Gehalten uitgedrukt op productbasis (µg/kg ww).

Stoffen	Warenwet norm	LAC-concept norm	MTR ecosysteem mossel*	MTR-hogere organismen mossel*	MTR-hogere organismen mossel**
<b>PCB's</b>					
CB 28	500	-	-	-	-
CB 52	200	-	-	-	-
CB 101	400	-	-	-	-
CB 118	400	-	-	-	-
CB 153	500	-	84	200	50
CB153 als indicatie voor toxPCB	-	-	-	5	5
CB 138	-	-	-	-	-
CB 180	600	-	-	-	-
<b>OCP's</b>					
QCB	-	-	60	100	100
HCB	-	100	15	24	26
α- HCH	-	50	195	1000	1000
β- HCH	-	50	7	40	40
γ- HCH	-	200	154	240	260
Dieldrin	-	100	40	76	78
α-endosulfan	-	-	0.02	140	150
p,p'-DDE	-	-	18	22	36
p,p'-DDD	-	-	10	30	22
p,p'-DDT	-	-	48	42	100
Σ DDT	-	1000	20	73	
<b>Zware metalen</b>					
Totaal kwik	1000	-	4.8	80	150
Methylkwik	-	-	24.7	24	32
Cadmium	1000	-	8	8	70
Lood	2000	-	-	-	-

\* Beek, 1995

\*\* Beek, 2002

## Bijlage 2

*Omschrijving van de bemonsterde locaties in het kader van MWTL aal.*

Oppervlaktewater	RIVO Nr. LIMS	Locatie	Watersysteem	DONAR code
IJsselmeer	2001/0884	Medemblik	IJsselmeer	WAGPZD
Markermeer	2001/0599	Lelystad	Markermeer	LELSD (M104)
Maas Borgharen	2001/0557	Borgharen	Maas	BORGHRBVN
Maas Keizersveer	2001/0721	Keizersveer		KEIZVR
Ketelmeer	2001/0747	Schokkerhaven	Randmeren	KETMMDN (K12)
Wolderwijd	2001/0571	De Zegge		WOLDWMDN (WOL6)
Eemmeer	2001/0917	Bunschoten		SPAKBG
Het IJ	2001/0967	CS, A'dam	Noordzeekanaal	AMSDM (NZK25)
Haringvliet	2001/0795	Stellendam	Delta Zuidrand	HARVSS (spuisluis)
Hollands Diep	2001/0861	Strijensas		BOVSS (boven sluis)
Volkerak	2001/0576	Dintelsas	Volkerak	STEENBGN (VZ3)
Rijn Lobith	2001/1060	Millingen	Rijntakken	LOBPTN
Lek Culemborg	2001/0828	Culemborg		CULBBG
Twentekanaal WG	2001/0789	Wiene	Twentekanaal	WIENE (Wiene)

# Bijlage 3

Bemonsterde locaties in de Nederlandse rijkswateren MWTL aal



- |   |                  |   |               |
|---|------------------|---|---------------|
| a | IJsselmeer       | g | Eemmeer       |
| b | Markermeer       | h | Het IJ        |
| c | Maas Borgharen   | l | Haringvliet   |
| d | Maas Keizersveer | j | Hollands Diep |
| e | Ketelmeer        | k | Volkerak      |
| f | Wolderwijd       | l | Rijn Lobith   |
| m | Lek Culemborg    | n | Twenthekanaal |

# Bijlage 4

Bemonsteringslocaties Monitoring Sportvis

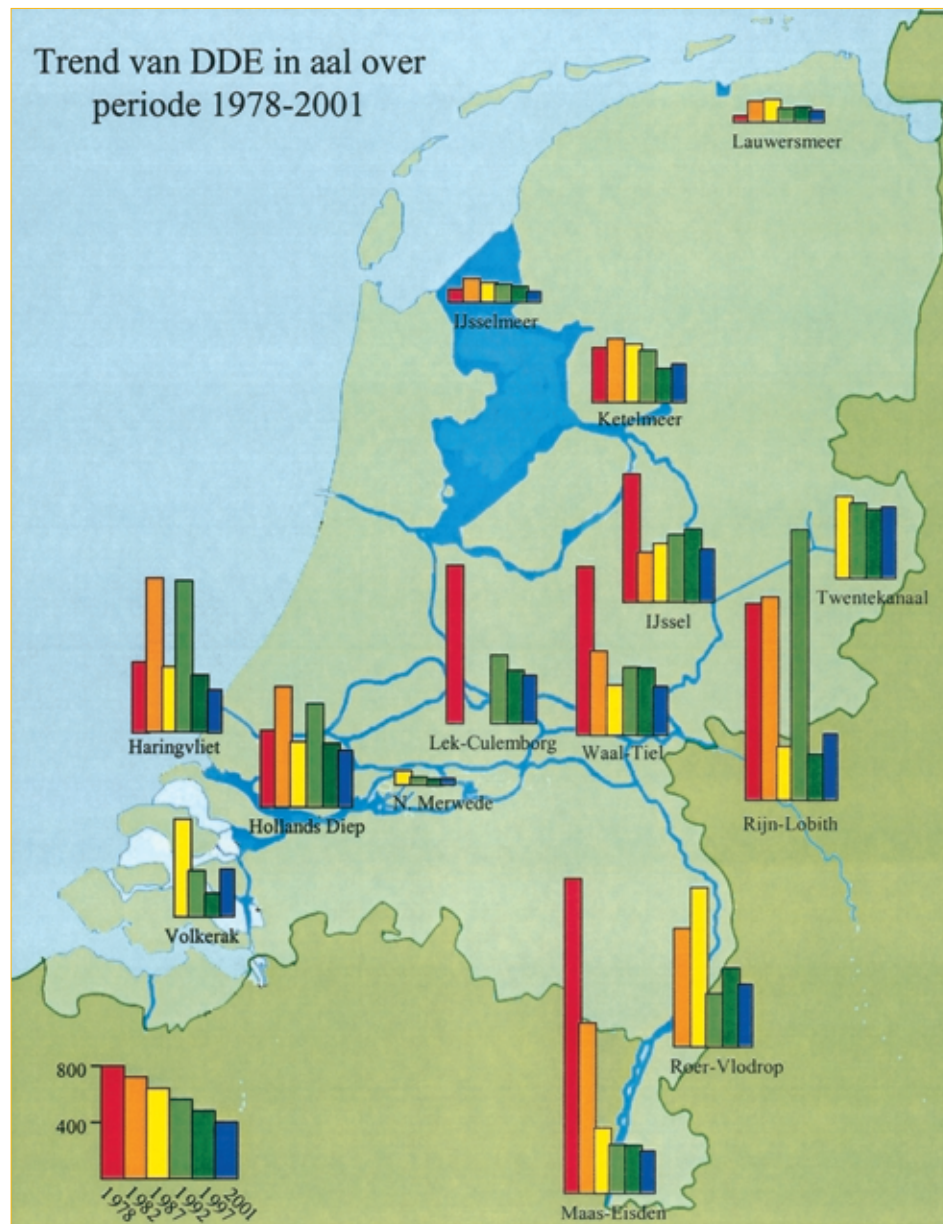


322 Aarkanaal, Ter Aar	16 Maas, Eijsden	321 Prinses Margrietkanaal, Suawoude
9 A Haringvliet-oost	162 Maas, Keizersveer	12 Rijn, Lobith
9 B Haringvliet-west	158 Maas-Waal kanaal, Malden	40 Roer, Vlodrop
8 Hollands Diep	72 Nieuwe Merwede	67 Twentekanaal, Hengelo
11 IJssel, Deventer	324 Noordhollands kanaal, Akersloot	341 Vecht, Ommen
3 IJsselmeer, Medemblik	356 Noordzeekanaal, Kruithaven	66 Volkerak
4 Ketelmeer, Schokkerhaven		14 Waal, Tiel
1 Lauwersmeer		71 Zoommeer
13 Lek, Culemborg		



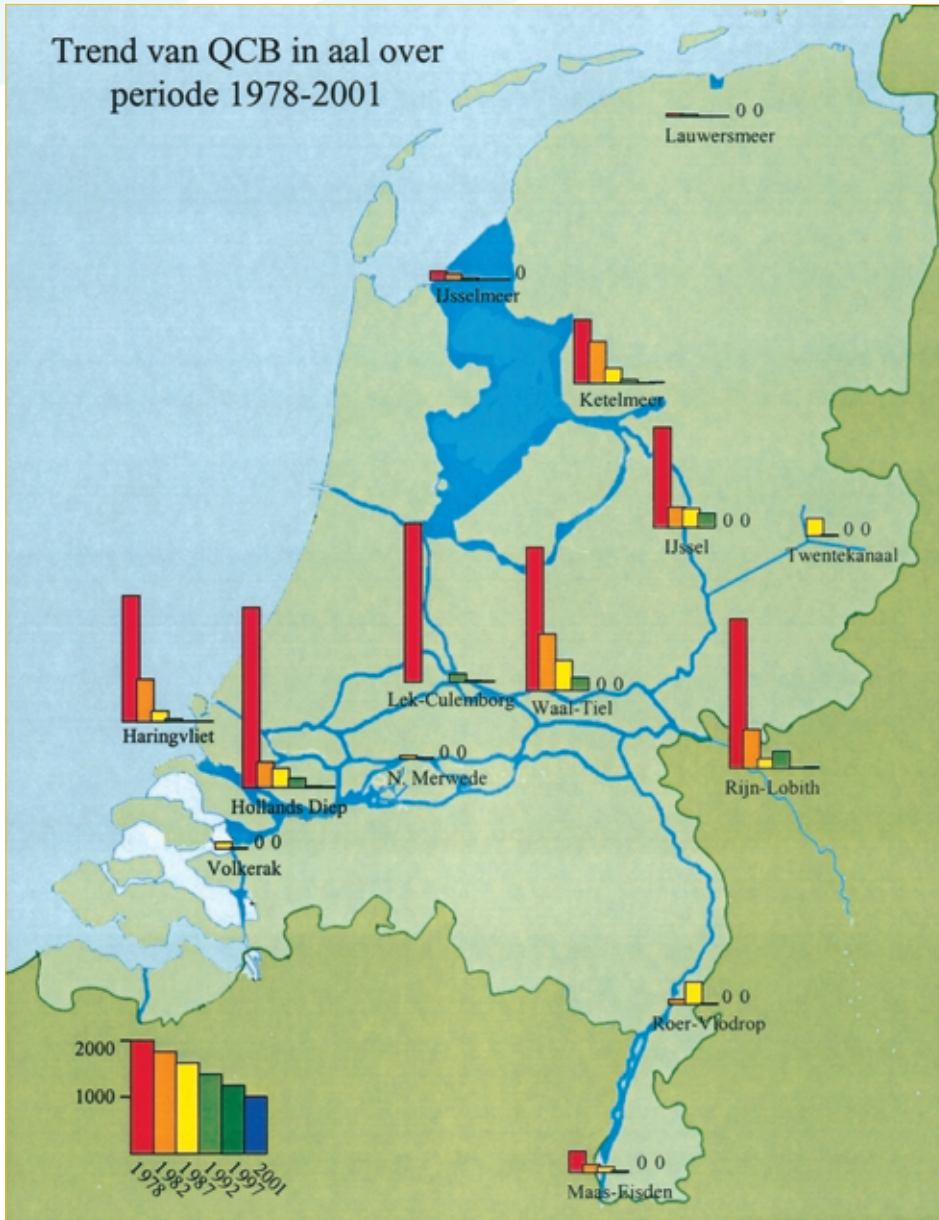
# Bijlage 5

Trends van het gehalte p,p'-DDE ( $\mu\text{g/kg}$  vet) in rode aal over de periode 1978 - 2001 voor verschillende locaties.



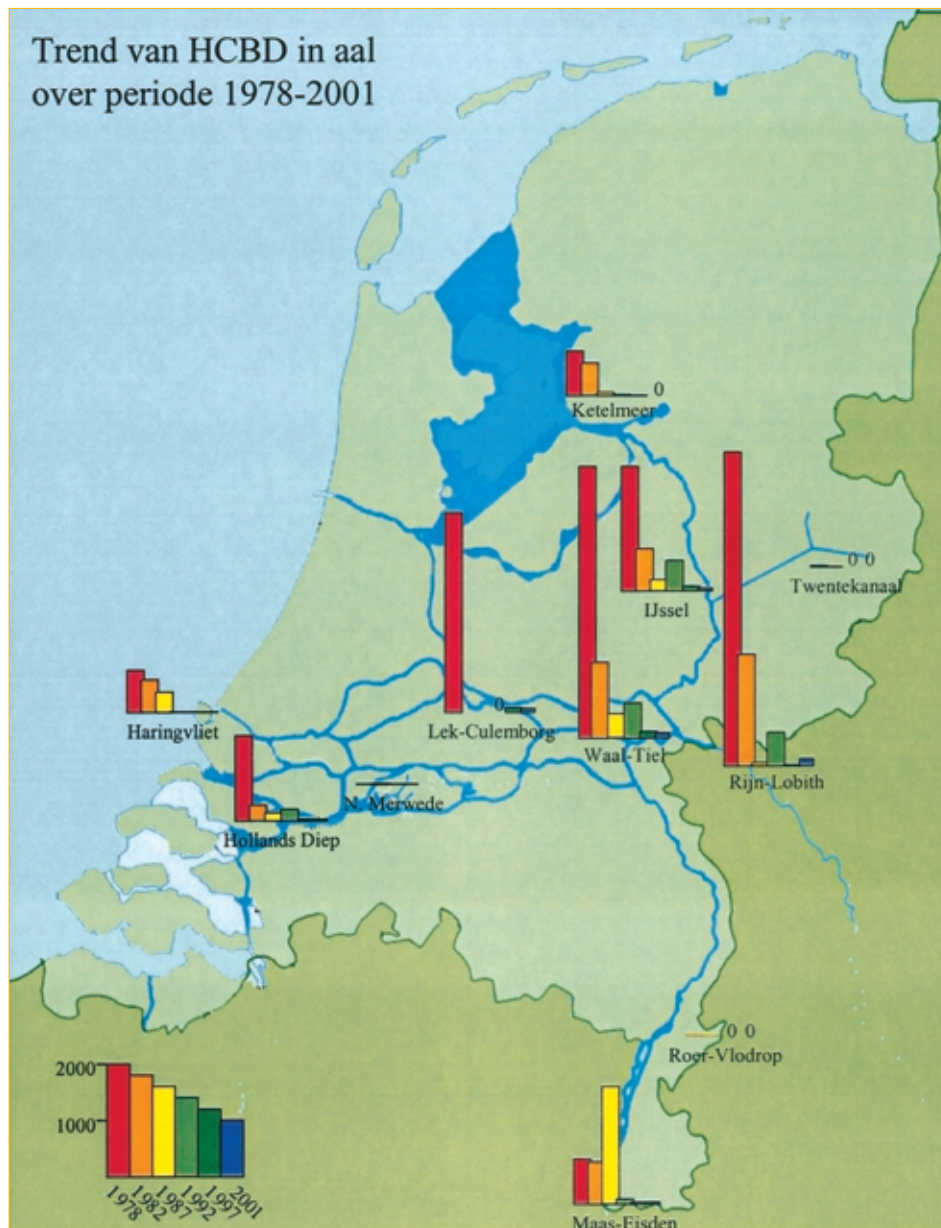
# Bijlage 6

Trends van het gehalte QCB ( $\mu\text{g/kg}$  vet) in rode aal over de periode 1978 - 2001 voor verschillende locaties.



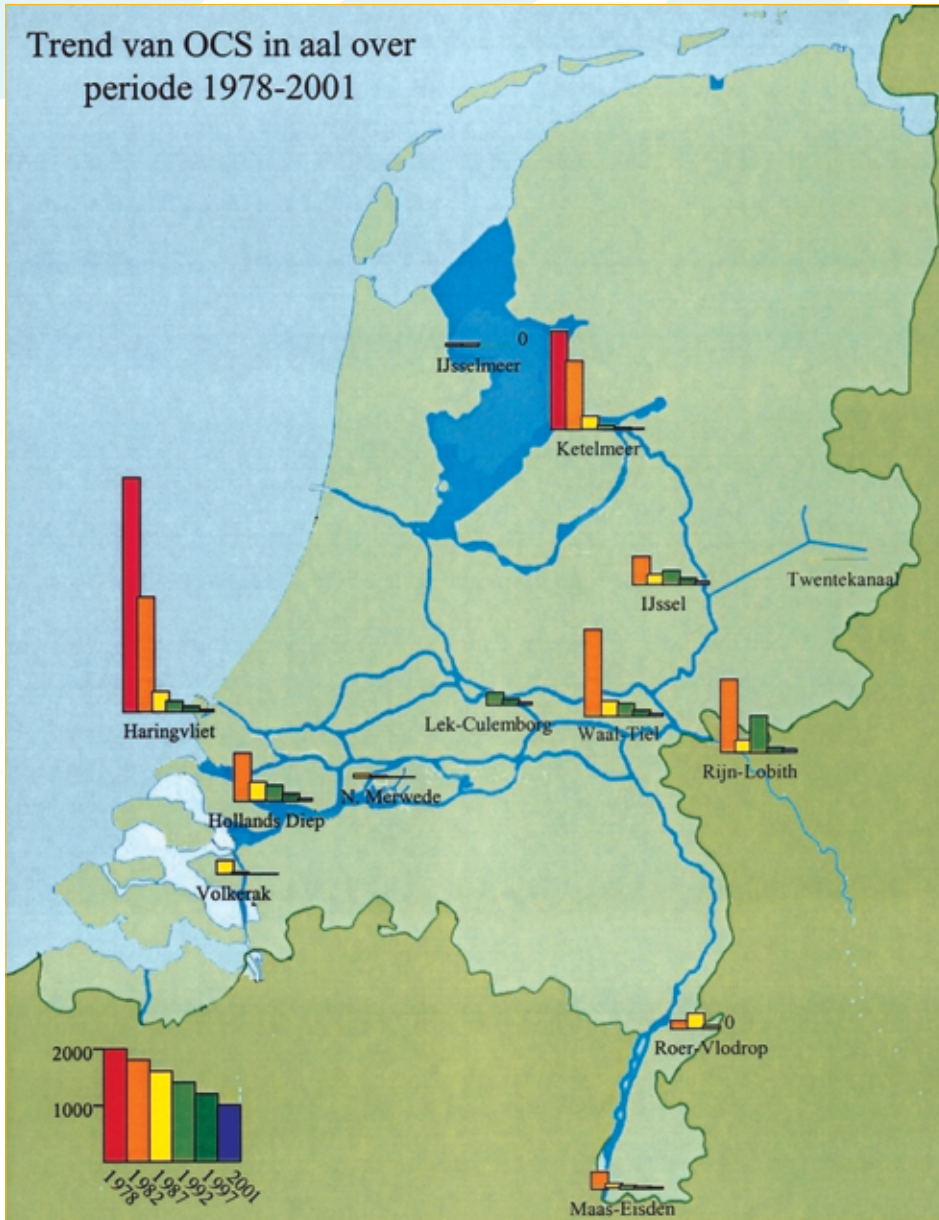
# Bijlage 7

Trends van het gehalte HCBD ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  vet) in rode aal over de periode 1978 - 2001 voor verschillende locaties.



# Bijlage 8

Trends van het gehalte OCS ( $\mu\text{g/kg}$  vet) in rode aal over de periode 1978 - 2001 voor verschillende locaties.



# Bijlage 9

Trendgegevens voor het loodgehalte (mg/kg adw) in uitgehangen driehoeksmosselen.

Locatie	Jaar											
	92	93	94	95	96	97	98	99	00	01	02	
IJsselmeer	1.4					2.2			3.2			
Markermeer	1.3					1.6			4.8			
Ketelmeer		4.2				13				15.7		
Rijn Lobith				13				10.4				
Rijn Maassluis				4.8				16				
Wolderwijd		0.8				2.3				2.8		
Eemmeer						2.6				4.5		
Het IJ		3.3				4.6				18.7		
A'damRijn kan		2.4				6.5				12.6		
Twenthekanaal						2				5.7		
Maas Eijsden	7				17				20.6			
Maas Keizersv.					12				33			
Haringvliet			3.3				4.8				2.6	
Hollands Diep			6.1				6.6				7.7	
Volkerak			1.5				3.3				9.4	
Holl. IJssel							55	21	14.5	16.5	5.4	
Kan Gent-Terneuzen			5.5				9.2		24.5	15.5	11.2	

# Bijlage 10

Trendgegevens voor het cadmiumgehalte (mg/kg adw) in uitgehangen driehoeksmosselen.

Locatie	Jaar											
	92	93	94	95	96	97	98	99	00	01	02	
IJsselmeer	0.5					0.6			2.1			
Markermeer	0.5					0.5			2.6			
Ketelmeer		1.3				1.1				2.7		
Rijn Lobith				1.1				3.2				
Rijn Maassluis				1.1				2.2				
Wolderwijd		0.6				0.5				1.6		
Eemmeer						0.6				1.9		
Het IJ		0.9				0.7				2.8		
A'dam Rijnkanaal		0.9				1.5				3		
Twenthekanaal						1				2.9		
Maas Eijsden	1.6				4.1				3.6			
Maas Keizersv.					1.9				4.7			
Haringvliet			1.1				3.1				1.4	
Hollands Diep			1.3				2.7				2.2	
Volkerak			0.5				1.7				1.8	
Holl. IJssel							1.3	2.3	2	1.8	1.2	
Kan Gent-Terneuzen			0.5				2.1		3.1	2.2	1.8	

# Bijlage 11

Concentraties prioritare stoffen in driehoeksmosselen.

Locatie	RijnLobith		Locatie	Hollands Diep		
	95	99		94	98	02
Som7PCB	1.6	1.1	Som7PCB	2.8	2.1	1.9
HCb	180	140	HCb	87	80	100
$\gamma$ -HCH	52	17	$\gamma$ -HCH	63	20	18
Dieldrin	20	11	Dieldrin	41	20	40
SomDDT	164	111	SomDDT	190	160	200
PAKtot	27	12.7	PAKtot	8.4	13.9	12
PAK6vB	10.2	5.34	PAK6vB	2.3	5.8	5.4
Pb	13	10.4	Pb	6.1	6.6	7.7
Cd	1.1	3.2	Cd	1.3	2.7	2.2

Locatie	Maas Eijsden		Locatie	Maas Keizersveer		
	92	96	00	96	00	
Som7PCB	1.48	1.9	1.5	Som7PCB	3	2.6
HCb	53	79	39	HCb	34	43.5
$\gamma$ -HCH	28	79	26	$\gamma$ -HCH	69	29
SomDDT	114	250	100	Dieldrin	52	29
Dieldrin	28	40	26	SomDDT	180	100
PAKtot	45	34.5	46	PAKtot	14.9	25
PAK6vB	21.5	15	20	PAK6vB	5.8	11
Pb	7	17	20.6	Pb	12	33
Cd	1.6	4.1	3.6	Cd	1.9	4.7

Locatie	Kanaal Gent-Terneuzen				
	94	98	00	01	02
Som7PCB	1.9	1.7	2.3	1.97	1.7
HCb	29	20	20	43	13
$\gamma$ -HCH	210	40	58.8	43	33
Dieldrin	120	220	430	257	220
SomDDT	260	300	350	270	150
PAKtot	48	54.5	58	64	47
PAK6vB	16.5	18	18	24	17
Pb	5.5	9.2	24.5	15.5	11.2
Cd	0.5	2.1	3.1	2.2	1.8

Eenheden: Som7PCB en PAK's in mg/kg vet; HCB,  $\gamma$ -HCH, Dieldrin en SomDDT in  $\mu$ g/kg vet; Lood en cadmium in mg/kg adw.

# Colofon

**Auteurs:**

Nederlands Instituut voor Visserij onderzoek



WUR, Animal Science Group

H. Pieters  
S.P.J. van Leeuwen  
M.J.J. Kotterman  
J. de Boer

**Uitgever:** Vereniging van Rivierwaterbedrijven (RIWA)

**Ontwerp:** Meyson Communicatie, Amsterdam

**Druk:** ATP Digitale Media, Zwanenburg

ISBN: 90-6683-111-1

September 2004