

Dioxineonderzoek Westerschelde

Ministerie van Verkeer en Waterstaat



Rijkswaterstaat

Dioxineonderzoek Westerschelde

Meting van gehalten aan dioxinen, dioxine-achtige stoffen
en andere mogelijke probleemstoffen in visserijproducten,
sediment en voedselketens van de Westerschelde

Rapport RIKZ/2006.011

Ministerie van Verkeer en Waterstaat



Rijkswaterstaat



WAGENINGEN **UR**
For quality of life

.....

Colofon

Uitgegeven door:

Rijkswaterstaat Rijksinstituut voor Kust en Zee, Middelburg

Informatie:

Rijkswaterstaat Rijksinstituut voor Kust en Zee

Postbus 8039

4330 EA Middelburg

Telefoon: 0118-622816

Fax: 0118-622999

Uitgevoerd door:

Martine van den Heuvel-Greve (RWS RIKZ),

Pim Leonards (IMARES) en Dick Vethaak (RWS RIKZ)

In opdracht van:

Rijkswaterstaat Zeeland, Provincie Zeeland, ministerie van LNV

Tekstredactie:

Wisse Kommunikatie, Arnhem

Opmaak:

Studio Guido van der Velden, Blaricum

Aanbevolen citatie:

Van den Heuvel - Greve, M.J., P.M.G. Leonards en A.D. Vethaak (2006).

Dioxineonderzoek Westerschelde; meting van gehalten aan dioxinen, dioxine-achtige stoffen en andere mogelijke probleemstoffen in visserij-producten, sediment en voedselketens van de Westerschelde. Rapport RIKZ/2006.011. Rijkswaterstaat Rijksinstituut voor Kust en Zee, Middelburg

Disclaimer:

Het Rijksinstituut voor Kust en Zee van Rijkswaterstaat (RWS RIKZ), en degenen die aan deze publicatie hebben meegewerkt, hebben de in deze publicatie opgenomen gegevens zorgvuldig verzameld naar de laatste stand van wetenschap en techniek. Desondanks kunnen er onjuistheden in deze publicatie voorkomen.

Het Rijk sluit, mede ten behoeve van degenen die aan deze publicatie hebben meegewerkt, iedere aansprakelijkheid uit voor schade die uit het gebruik van de hierin opgenomen gegevens mocht voortvloeien.

Datum: 31-7-2006

Inhoudsopgave

Voorwoord	5
Samenvatting	7
1 Inleiding: vraagtekens over dioxinen	13
1.1 Aanleiding voor een verkennend onderzoek	13
1.2 Doel van het onderzoek	13
1.3 Vraagstelling	14
1.4 Onderzochte stoffen en stofgroepen	14
2 Werkwijze: focus op voedselveiligheid en milieukwaliteit	19
2.1 Een beschrijving van voedselketens in de Westerschelde	19
2.2 Hoe zijn de monsters geselecteerd?	20
2.3 Details van de monsternamen	22
2.4 De chemische analyses	22
2.5 Een aanvullende biologische test	22
3 Resultaten: metingen voeden de discussie	25
3.1 Hoe consumentveilig zijn visserijproducten uit de Westerschelde?	25
3.1.1 Dioxinen	25
3.1.2 Dioxinen en dioxine-achtige PCB's	27
3.1.3 Niet-dioxine-achtige PCB's	28
3.1.4 Overige stoffen	28
3.2 Wat is de milieukwaliteit van de Westerschelde?	30
3.2.1 Pelagische voedselketen	30
3.2.2 Benthische voedselketen	33
3.2.3 Veilige grenzen sediment en dieet visdief en zeehond	36
3.2.4 Zwemwaterkwaliteit	37
3.2.5 Vergelijking gehalten in visdief Terneuzen en Saeftinghe	37
3.2.6 Vergelijking biotagehalten met andere studies	38
3.3 Verspreiding van stoffen in de waterbodem van de Westerschelde	43
3.3.1 Verspreidingstrend	43
3.3.2 Vergelijking sedimentconcentraties met andere studies	43
3.3.3 Toetsing aan sedimentnormen	45
3.4 Biologische test: DR-CALUX	46
3.4.1 Correlatie meting en berekening DR-CALUX activiteit	46
3.4.2 Vergelijking met resultaten van de Vrije Universiteit Brussel	47
4 Bronnen: waar en hoe ontstaat de vervuiling?	51
4.1 Oorsprong van de dioxinen	51
4.2 Oorsprong van PCB's	52
4.3 Oorsprong van PAK's	52
4.4 Oorsprong van gebromeerde vlamvertragers	52
4.5 Oorsprong van geperfluoreerde verbindingen	53
4.6 Oorsprong van organotinverbindingen	54
4.7 Oorsprong van koper en selenium	54

5	Conclusies en aanbevelingen: Indicaties vragen nader onderzoek	57
5.1	Belangrijkste conclusies	57
5.2	Overige conclusies	57
5.2.1	Voedselveiligheid	57
5.2.2	Milieukwaliteit	58
5.2.3	Verspreiding in de Westerschelde	58
5.2.4	DR-CALUX	59
5.2.5	Bronnen	59
5.3	Belangrijkste aanbevelingen	59
5.4	Overige aanbevelingen	59
5.4.1	Voedselveiligheid	59
5.4.2	Milieukwaliteit	60
5.4.3	Bronnen	60
5.4.4	DR-CALUX	60
	Referenties	61
	Afkortingenlijst	66
Bijlage A	Statusrapport	67
Bijlage B	Achtergrondinformatie over eigenschappen, herkomst en effecten van de geselecteerde stoffen en stofgroepen	73
Bijlage C	Veldwerkgegevens	77

Voorwoord

De begeleidingsgroep tijdens de uitvoering van het dioxineonderzoek en het opstellen van het rapport bestond uit de volgende personen: Michiel Bil (Provincie Zeeland), Kees-Jan Meeuse (RWS Zeeland), Mauro de Rosa en Frank Roozen (ministerie van LNV), Bert van Eck en Hans van Pagee (RWS RIKZ). Het eindconcept is becommentarieerd door Birgit Dauwe, Lucas Janssen, Remi Laane, Hans Klamer (RWS RIKZ), Hannie Maas (RWS RIZA), Paul Paulus en Yuri de Nooijer (RWS Zeeland).



.....
Westerschelde Hooge Platen
© Foto Natura

Samenvatting

Aanleiding

Eind 2004 hebben de Vrije Universiteit Brussel en het Wetenschappelijk Instituut Volksgezondheid in België een persbericht verzonden, waarin zij de resultaten presenteerden van een afstudeerrapport over een mogelijke verontreiniging met dioxinen en dioxine-achtige PCB's van onder meer de Scheldemonding. Dit persbericht heeft geleid tot vragen aan de Gedeputeerde Staten (GS) van de Provincie Zeeland met als strekking of en in welke mate dioxinen voorkomen in de Westerschelde. Uit het antwoord van de GS blijkt dat er nog weinig bekend is over de verspreiding van en gehalten aan dioxinen en dioxine-achtige stoffen in de Westerschelde en in visserijproducten die uit de Westerschelde afkomstig zijn. Om die reden hebben Rijkswaterstaat Zeeland, Provincie Zeeland en het ministerie van LNV besloten tot een nader onderzoek. In 2005 hebben Rijkswaterstaat RIKZ en IMARES een eerste verkenning uitgevoerd naar het vóórkomen van dioxinen en dioxine-achtige stoffen in de Westerschelde.

Doel

Het doel van dit onderzoek is het bepalen van de gehalten aan dioxinen en dioxine-achtige stoffen in visserijproducten, de waterbodem en in twee voedselketens van de Westerschelde. Daarnaast zijn deze gehalten vergeleken met de bestaande nationale en internationale normen. Dioxinen staan niet aangemerkt als prioritair stof voor de Kaderrichtlijn water (KRW). Aangezien de analyse van dioxinen hoge kosten met zich meebrengt, zijn vooral enkelvoudige analyses uitgevoerd (één meting, op één plaats, op één moment).

Om de monsters efficiënt te gebruiken, zijn tegelijkertijd andere mogelijke probleemstoffen voor de Westerschelde geanalyseerd. Het gaat om stoffen die op de prioritair stoffenlijst van de KRW staan, zoals een aantal PAK's, een aantal gebromeerde vlamvertragers en een aantal organotinverbindingen. Maar ook om andere mogelijk relevante probleemstoffen, zoals geperfluoreerde verbindingen, koper en seleen. De onderzochte stoffen zijn voornamelijk zogenaamde persistente stoffen, dat wil zeggen stoffen die slecht afbreken in het milieu. Over het algemeen zijn deze vanwege hun chemische eigenschappen vrijwel uitsluitend in waterbodems en organismen te meten.

Vraagstelling

In het onderzoek staan de volgende vragen centraal:

- 1 Zijn er overschrijdingen van de Europese levensmiddelennorm voor dioxinen in visserijproducten uit de Westerschelde?
- 2 Is er sprake van een dioxinevervuiling in de Westerschelde?
 - a Kunnen de resultaten van de Vrije Universiteit Brussel worden bevestigd?
 - b Zijn er negatieve effecten van dioxinen en dioxine-achtige stoffen te verwachten op het milieu van de Westerschelde?

-
- c Zijn er negatieve effecten van dioxinen en dioxine-achtige stoffen te verwachten op de zwemwaterkwaliteit van de Westerschelde?
- 3 Wat zijn de belangrijkste bronnen voor dioxinen in de Westerschelde?
- 4 Zijn er buiten de prioritaire stoffenlijst andere mogelijk relevante stoffen of stofgroepen in de Westerschelde aanwezig, die een probleem kunnen vormen voor de ecologische kwaliteit en waar aanvullend onderzoek voor gewenst is?

Werkwijze

Voedselveiligheid

De gehalten in visserijproducten (kokkel, garnaal (gepeld), tong (filet), sprout en aal (filet)) zijn éénmalig bij Terneuzen bepaald in een mengmonster dat bestond uit meerdere individuen. Voor aal zijn er naast Terneuzen ook gehalten bepaald in mengmonsters afkomstig van Vlissingen en Hansweert.

Milieukwaliteit

Voor het bepalen van de milieukwaliteit in de Westerschelde zijn éénmalig gehalten bepaald in mengmonsters. Deze mengmonsters bestonden uit organismen van een vereenvoudigde bodemgebonden voedselketen en een voedselketen in de waterkolom bij Terneuzen.

Verspreiding van stoffen

Voor het bepalen van de verspreiding van stoffen zijn in totaal vijf water-bodemmonsters genomen bij (van oost naar west): Schaar van Ouden Doel, Hansweert, Terneuzen, Vlissingen en Wielingen.

Biologische test

Naast chemische metingen is ook de activiteit van een biologische test, de zogenaamde DR-CALUX assay, bepaald in alle monsters. De resultaten van deze biologische test zijn van belang, omdat de uitspraken in het persbericht van de Vrije Universiteit Brussel zijn gebaseerd op resultaten van deze test en niet op chemische metingen. Deze test reageert specifiek op verbindingen met een dioxine-achtige werking. Dit kunnen dioxinen, furanen of bepaalde PCB's zijn. Maar ook andere stoffen kunnen een dioxine-achtige werking bezitten.

Belangrijkste bevindingen

De resultaten van dit onderzoek geven enkel een indicatie van de in de Westerschelde aanwezige gehalten aan dioxinen, dioxine-achtige stoffen en andere mogelijke probleemstoffen, aangezien slechts enkelvoudige metingen zijn uitgevoerd in ruimte en tijd. Deze beperking heeft tot gevolg dat geen harde conclusies getrokken kunnen worden over mogelijke risico's van de aangetroffen stoffen. Wel wordt op deze manier inzicht verkregen waar aanvullend onderzoek noodzakelijk is. Aanvullend onderzoek zal er op gericht zijn om met grotere nauwkeurigheid eventuele risico's in kaart te brengen.

Resultaten en discussie

Voedselveiligheid

- De bemonsterde visserijproducten bevatten dioxinegehalten (0,2 - 3,8 pg TEQ/g versgewicht) die onder de huidige EU-norm (4 pg TEQ/g product) liggen.

-
- In de bemonsterde alen (in de volksmond paling genoemd) zijn de hoogste dioxinegehalten aangetroffen. Deze zijn vergelijkbaar met gehalten in aal afkomstig van Volkerak, Lek, bepaalde gebieden van het IJsselmeer en Haringvliet-Oost en behoren tot de meer vervuilde plekken in Nederland. De gehalten zijn op twee locaties (Terneuzen en Hansweert) hoger dan het Europese actieniveau voor dioxinen (3 pg TEQ/g versgewicht). Actieniveaus zijn voor de bevoegde autoriteiten en betrokken bedrijven een middel om te bepalen in welke gevallen het wenselijk is een verontreinigingbron op te sporen en maatregelen te nemen om deze te reduceren of te elimineren. Aangezien aal bemonsterd is in een periode dat de aal kan trekken is het mogelijk dat de gevonden gehalten niet volledig representatief zijn voor de desbetreffende locatie. De resultaten van dit onderzoek zijn vooral relevant voor de sportvisserij op aal in de Westerschelde. Dit omdat er de laatste jaren weinig tot geen professionele aalvisserij in de Westerschelde heeft plaatsgevonden vanwege de lage aantallen alen die daar voorkomen.
 - Per 4 november 2006 zal een nieuwe EU levensmiddelennorm voor dioxinen en dioxine-achtige PCB's (8-12 pg TEQ/g product) in werking treden. De gehalten aan dioxinen en dioxine-achtige PCB's in alle drie de aalmonsters en het enkelvoudige garnaalmonster liggen boven deze nieuwe norm, terwijl het enkelvoudige sprotmonster er tegenaan ligt. Dioxinegehalten in de gemeten sprot- en garnaalmonsters zijn hoger dan verwacht op basis van eerdere data.
 - Eén van de gebromeerde vlamvertragers (HBCD) is in tegenstelling tot de andere vlamvertragers vijf tot tien keer verhoogd aangetroffen in het aalmonster bij Terneuzen in vergelijking tot aalmonsters uit de omgeving van Vlissingen en Hansweert. Deze verhoging is echter niet gevonden in het waterbodemmonster bij Terneuzen.

Milieukwaliteit

- Dioxinen lijken, evenals PAK's en zware metalen, niet op te hopen in de bemonsterde voedselketens bij Terneuzen. De dioxinegehalten in dit onderzoek wijken niet af van de weinige gegevens van vergelijkbare monsters in het Nederlandse kustwater.
- PCB's, een groot aantal gebromeerde vlamvertragers en één geperfluoreerde verbinding (PFOS) lijken wel op te hopen in de bemonsterde voedselketens bij Terneuzen.
- Stofgehalten in vissen uit de bodemgebonden voedselketen zijn over het algemeen een factor twee hoger dan in vissen uit de voedselketen van de waterkolom.
- Aangezien dioxinen zich sterk aan de waterbodem binden is er geen blootstellingroute van dioxinen naar mensen via zwemwater.

Verspreiding van stoffen

- Dioxinen lijken, evenals PAK's, gelijkmatig verspreid te zijn over de waterbodem van de Westerschelde, met een piek bij Terneuzen (factor anderhalf tot twee hoger dan laagste waarden bij Wielingen en Schaar van Ouden Doel). Deze dioxinegehalten zijn vergelijkbaar met die in waterbodems van het oostelijk deel van de Waddenzee, de noordelijke kust en de Oestergronden.
- De overige stoffen (PCB's, gebromeerde vlamvertragers, organotinverbindingen en zware metalen) laten in de waterbodemmonsters een afnemende trend zien van oost naar west, met de hoogste concentraties stroomopwaarts en de laagste concentraties stroomafwaarts. Gehalten van bepaalde gebromeerde vlamvertragers in het oostelijk deel van de Westerschelde zijn hoog in vergelijking tot andere locaties in Nederland.

Biologische test

- Er is een DR-CALUX activiteit (2-6 pg TEQ/g droge stof) waargenomen in de waterbodemmonsters van de Westerschelde, die in de buurt ligt van de laagste activiteit, zoals gemeten door de Vrije Universiteit Brussel (9 pg TEQ/g droge stof). De hoge DR-CALUX activiteit zoals gemeten door de Vrije Universiteit Brussel (42 pg TEQ/g droge stof), kon in dit onderzoek niet worden bevestigd.

Conclusies

Op basis van dit onderzoek kunnen de volgende voorzichtige conclusies worden getrokken:

- 1 Er zijn geen overschrijdingen geconstateerd van de Europese levensmiddelennorm op basis van dioxinen (4 pg TEQ/g product) in de bemonsterde visserijproducten uit de Westerschelde.
- 2 Er is geen aanleiding om aan te nemen dat het milieu van de Westerschelde een uitzondering vormt qua dioxinebelasting in vergelijking tot andere plekken in het Nederlandse kustgebied:
 - a De in dit onderzoek gemeten DR-CALUX activiteit in de Scheldemonding ligt in de buurt van de laagste activiteit, zoals gemeten door de Vrije Universiteit Brussel. De hoge activiteit vastgesteld door de Vrije Universiteit Brussel, wordt niet bevestigd in dit onderzoek.
 - b Op basis van de dioxine- en PCB-gehalten in vis en sediment afkomstig van Terneuzen worden er geen negatieve effecten verwacht op de gezondheid van de visdief en zeehond als toppredatoren van voedselketens in de Westerschelde.
 - c De dioxinegehalten hebben geen invloed op de zwemwaterkwaliteit van de Westerschelde.
- 3 Om de belangrijkste bronnen van dioxinen in de Westerschelde te achterhalen is er eerst verdergaand onderzoek nodig.
- 4 Stoffen die naast de prioritaire stofgroep van de organotinverbindingen, aangemerkt worden als mogelijk relevante probleemstoffen voor het behalen van een goede ecologische kwaliteit zijn gebromeerde vlamvertragers, geperfluoreerde verbindingen en PCB's.

Aanbevelingen

Op basis van dit onderzoek kunnen de volgende aanbevelingen worden gegeven:

- Het herbemonsteren en analyseren van aal uit de Westerschelde en het Kanaal Gent-Terneuzen in het voorjaar van 2006. De resultaten uit het vervolgonderzoek in 2006 zullen worden gezien in het licht van de gecombineerde nieuwe Europese norm voor dioxinen én dioxine-achtige PCB's (8-12 pg TEQ/g versgewicht), die ingaat per 4 november 2006.
- Een risicobeoordeling uitvoeren voor alle uit wildvangst verkregen aal van de meer vervuilde plekken in Nederland. Hierbij moeten ook andere gezondheidsaspecten (zoals Omega-3 vetten) worden meegenomen in een advies richting consument.
- Het herbemonsteren en analyseren van sprong en garnaal in 2006 en gezien in het licht van de gecombineerde nieuwe Europese norm voor dioxinen én dioxine-achtige PCB's.
- Het verder onderzoeken van stofstromen van dioxinen en andere mogelijke probleemstoffen in de Westerschelde, bij voorkeur aan de hand van modellen.



.....
Vlissingen
© Foto Natura

1 Inleiding: vraagtekens over dioxinen

1.1 Aanleiding voor een verkennend onderzoek

Eind 2004 hebben de Vrije Universiteit Brussel en het Wetenschappelijk Instituut Volksgezondheid in België een persbericht verzonden, waarin de resultaten zijn gepresenteerd van een afstudeerrapport (Sanctorum e.a., in prep.) dat handelt over een mogelijke verontreiniging met dioxinen en dioxine-achtige PCB's in onder meer de Scheldemonding. Dit heeft geleid tot het stellen van vragen over het voorkomen van dioxinen in de Westerschelde aan de Gedeputeerde Staten van de Provincie Zeeland. Deze vragen hadden betrekking op voedselveiligheid van visserijproducten uit de Westerschelde en de milieukwaliteit van de Westerschelde. Uit het antwoord op deze vragen blijkt dat er nog weinig bekend is over de verspreiding en gehalten aan dioxinen en dioxine-achtige stoffen in visserijproducten en het milieu van de Westerschelde. Het kan niet worden uitgesloten dat aal (in de volksmond 'paling' genoemd) uit de Westerschelde dioxinegehalten bevat die boven de Europese levensmiddelennorm uitkomen.

De vraagstelling aan de GS heeft eveneens geleid tot een aantal publicaties in de Provinciale Zeeuwse Courant (PZC) over dioxinen in de Westerschelde. Dioxinen staan de laatste jaren regelmatig in de belangstelling door crisissen rond dioxinebesmettingen in moedermelk, voedingswaren en veevoer. De dioxinevergiftiging van de Oekraïense president Joetsjenko in 2005 heeft het negatieve sentiment rondom dioxinen onder burgers verder aangewakkerd. Gemeentes in Zeeland worden op basis hiervan nu regelmatig bestookt met vragen door sportvissers, die willen weten of visen uit de Westerschelde nu consumentveilig zijn of niet.

Om bovenstaande redenen hebben Rijkswaterstaat Zeeland, Provincie Zeeland en het ministerie van LNV besloten om in 2005 een eerste verkenning te laten uitvoeren door Rijkswaterstaat RIKZ en IMARES naar de aanwezigheid van dioxinen en dioxine-achtige stoffen in de Westerschelde.

1.2 Doel van het onderzoek

Het doel van het onderzoek is het bepalen van gehalten aan dioxinen en dioxine-achtige stoffen in visserijproducten, de waterbodem en twee voedselketens van de Westerschelde en het vergelijken van deze gehalten met bestaande nationale en internationale normen, om iets te kunnen zeggen over mogelijke risico's. Dioxinen staan niet aangemerkt als prioritaire stof voor de Kaderrichtlijn Water (KRW). Daarnaast worden andere mogelijke probleemstoffen voor de Westerschelde meegenomen.

Het merendeel van de onderzochte stoffen zijn zogenaamde PBT-stoffen (Persistente Bioaccumulerende en Toxische stoffen). Deze stoffen zijn vanwege hun chemische eigenschappen met name relevant voor voedselveiligheid en doorvergiftiging in voedselketens.

1.3 Vraagstelling

In het onderzoek staan de volgende vragen centraal:

- 1 Zijn er overschrijdingen van de Europese levensmiddelennorm voor dioxinen in visserijproducten uit de Westerschelde?
- 2 Is er sprake van een dioxinevervuiling in de Westerschelde?
 - a Kunnen de resultaten van de Vrije Universiteit Brussel worden bevestigd?
 - b Zijn er negatieve effecten van dioxinen en dioxine-achtige stoffen te verwachten op het milieu van de Westerschelde?
 - c Zijn er negatieve effecten van dioxinen en dioxine-achtige stoffen te verwachten op de zwemwaterkwaliteit van de Westerschelde?
- 3 Wat zijn de belangrijkste bronnen voor dioxinen in de Westerschelde?
- 4 Zijn er buiten de prioritairere stoffen van de KRW andere stoffen of stofgroepen in de Westerschelde aanwezig die mogelijk een probleem vormen en waar aanvullend onderzoek voor gewenst is?

1.4 Onderzochte stoffen en stofgroepen

De verspreiding en concentraties van dioxinen in de Westerschelde staan centraal in deze studie. In overleg met de opdrachtgevers is besloten dat tevens meer inzicht en kennis nodig is over andere persistente en bioaccumulerende stoffen, waaronder stoffen met dioxine-achtige toxiciteit. In de beschrijving van het ministerie van V&W (2005) over de goede chemische toestand van brakke en zoute wateren in Nederland t.b.v. de Kaderrichtlijn Water worden als probleemstoffen aangemerkt: een aantal PAK's (anthraaceen, fluorantheen, benzo[a]pyreen, benzo[k]fluorantheen), PBDE's en organotinverbindingen. Deze stoffen zijn eveneens in deze verkennende studie onderzocht.

Geperfluoreerde verbindingen (PFOS/PFOA) zijn nieuwe aandachtstoffen die zich wereldwijd snel verspreiden en waarvan duidelijke aanwijzingen zijn dat ze een (potentieel) probleem vormen in de Westerschelde (o.a. Van de Vijver e.a., 2003). Koper en seleen zijn geselecteerd vanwege het feit dat in het Belgische palingpolluentenmeetnet regelmatig hoge concentraties van deze metalen zijn aangetroffen in paling (Goemans e.a., 2003).

In tabel 1 is aangegeven of de onderzochte stof of stofgroep is opgenomen in de lijst van prioritairere stoffen van de KRW en de 76/464-EU richtlijn milieugevaarlijke stoffen, of dat de stof door OSPAR als gevaarlijke stof is aangemerkt. Drie van de acht geselecteerde stofgroepen staan vermeld op de KRW-lijst van prioritairere stoffen. Voor een aantal van deze stofgroepen betreft dit alleen een (aantal) individuele stof(fen). De overige stofgroepen/stoffen zijn aan te merken als mogelijk relevante probleemstoffen in de Westerschelde. Voor de meeste van deze stoffen zijn er voor de Westerschelde geen of slechts enkele meetgegevens van een individuele stof uit de groep beschikbaar. Dit geldt vooral voor de dioxinen, dioxine-achtige PCB's, bepaalde gebromeerde vlamvertragers (HBCD, TBBA) en PFOS/PFOA. Alle onderzochte stofgroepen (behalve de metalen) vallen echter wel geheel of gedeeltelijk in de OSPAR gevaarlijke stoffen categorie, waarvan twee (PCB's en PAK's) ook voorkomen op de lijsten van de EU richtlijn 76/464.

Stofgroep (stoffen)	KRW lijst van prioritaire stoffen	76/464-EU richtlijn	OSPAR lijst van chemicaliën for priority action
Dioxinen (PCDD/Fs)	-	-	+
Dioxinachtige PCB's	-	-	+
PCB's	-	±	+
(Dioxineachtige) PAK's	±	±	+
Gebromeerde vlamvertragers (PBDE, TBBA, HBCD)	± (alleen pentaBDE)	-	+
Geperfluoreerde verbindingen (PFOS en PFOA)	-	-	+
Organtinverbindingen (butyltin-verbindingen en fenyltin-verbindingen)	± (alleen butyl-verbindingen)	-	+
Metalen Koper (Cu) en Seleen (Se)	-	-	-

Tabel 1

De aanwezigheid van de geselecteerde stofgroepen en stoffen op internationale lijsten.

Betekenis symbolen:

- = komt niet op de desbetreffende lijst voor,

± = een aantal stoffen uit deze stofgroep komen op de desbetreffende lijst voor,

+ = deze stof(groep) komt op de desbetreffende lijst voor.

Dioxinen (PCDD's en PCDF's) en dioxine-achtige polychloorbifenylen (PCB's) zijn gehalogeneerde aromatische koolwaterstoffen. Omdat ze vrijwel altijd in het milieu aanwezig zijn als mengsels van isomeren en congenere en een aantal overeenkomstige toxische eigenschappen bezitten, heeft dit bij de risicobeoordeling geleid tot het benaderen van deze stoffen als één groep. Dit neemt niet weg dat deze stoffen zich verschillend kunnen gedragen in het milieu. De stoffen bezitten een platte (planaire) structuur en kunnen in cellen interacties aangaan met de arylhydrocarbon (Ah) receptor met als gevolg een verstoring van allerlei fysiologische processen. Kwantificering van de globale toxiciteit van een mengsel van dioxinen en dioxine-achtige stoffen gebeurt op basis van zogenaamde TEF-waarden (Toxische Equivalentie Factor) toegekend aan elk dioxine-achtige stof afzonderlijk (zie tabel 2). De stof 2,3,7,8-TCDD is hierbij als meest toxische stof de referentieverbinding en krijgt een TEF-waarde van 1. Het vermogen van de 209 verschillende PCB-congeneren om een dioxine-achtige werking uit te oefenen, loopt uiteen. Voor 13 PCB's (de zogenaamde non-ortho en mono-ortho, ofwel dioxine-achtige PCB's) is de potentie aanmerkelijk groter dan voor de overige, zodat ze hieronder afzonderlijk zullen worden behandeld. Daarnaast bevatten ook bepaalde PAK's een dioxine-achtige activiteit. De gebruikte TEF-waarden zijn vastgesteld door de WHO waarbij de respons van diverse organismen voor dioxinen/PCB's zijn meegenomen. De relatieve potenties (REP) voor dioxinen en PCB's voor de DR-CALUX, zoals deze gebruikt wordt in het huidige onderzoek, zijn vastgesteld en zijn vooral voor de mono-ortho PCB's lager dan de WHO TEF-waarden (Machala e.a., 2001). Uiteindelijk kan de som TEQ berekend worden volgens de volgende formule (Safe, 1990):

$$\text{Totale respons} = \sum_{n=1}^k \text{TEQ} = \sum_{n=1}^k C_n \times \text{REP}_n$$

Hierbij is C_n het gehalte van stof n en REP_n de REP-waarde van de desbetreffende stof (zie tabel 2).

Tabel 2	Congeneer	TEF-waarde	REP
TEF-waarden voor dioxinen en PCB's voor het berekenen van humane risico's, zoals vastgelegd op de WHO-vergadering in Stockholm, Zweden, 15-18 juni 1997, en de relatieve potenties (REP-waarden) voor dioxinen, PCB's en PAK's ten opzichte van 2,3,7,8-TCDD voor de DR-CALUX voor 24 uur incubatie (Machala e.a., 2001).	<i>Dibenzo-p-dioxinen</i>		
	2,3,7,8-TCDD	1	1
	1,2,3,7,8-PnCDD	1	0,54
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	0,3
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	0,14
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	0,066
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	0,046
	OCDD	0,0001	0,0005
	<i>Dibenzofuranen</i>		
	2,3,7,8-TCDF	0,1	0,32
	1,2,3,7,8-PnCDF	0,05	0,21
	2,3,4,7,8-PnCDF	0,5	0,5
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	0,13
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	0,039
	<i>Dibenzofuranen</i>		
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	0,18
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	0,11
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	0,029
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01	0,041
	OCDF	0,0001	0,0065
	<i>Non-ortho PCB's</i>		
	PCB 77	0,0001	0,0013
	PCB 81	0,0001	0,0042
	PCB 126	0,1	0,067
	PCB 169	0,01	0,0034
	<i>Mono-ortho PCB's</i>		
	PCB 105	0,0001	0,000012
	PCB 114	0,0005	0,000048
	PCB 118	0,0001	
	PCB 123	0,0001	
	PCB 156	0,0005	0,00021
	PCB 157	0,0005	0,00008
	PCB 167	0,00001	0,0000082
PCB 189	0,0001	0,0000067	
<i>PAK's</i>			
Fenanthreen		0,0000014	
Fluorantheen		0,000000227	
Pyreen		0,00000178	
Benzo[a]antraceen		0,00011	
Chryseen		0,000101	
Benzo[e]pyreen		0,000000515	
Benzo[b]fluorantheen		0,00092	
Benzo[k]fluorantheen		0,00054	
Benzo[a]pyreen		0,00025	
Dibenzo[ah]antraceen		0,0011	
Benzo[ghi]peryleen		0,000274	
Indeno[123cd]pyreen		0,00076	

.....
Visserskotter in de Westerschelde
© Foto Natura



Leeswijzer

Hoofdstuk 2 geeft een korte beschrijving en selectie van de bemonsterde voedselketens in de Westerschelde. Ook is informatie opgenomen over de monsternamen en analyse van de monsters. Hoofdstuk 3 bespreekt de resultaten van het onderzoek en bespreekt de belangrijkste bevindingen. Het hoofdstuk is gesplitst in voedselveiligheid, milieukwaliteit (voedselketenonderzoek) en resultaten van de biologische test. In hoofdstuk 4 is een aanzet gedaan voor het bepalen van de toevoer en mogelijke bronnen van stoffen in de Westerschelde.



.....
Terneuzen
© Foto Natura

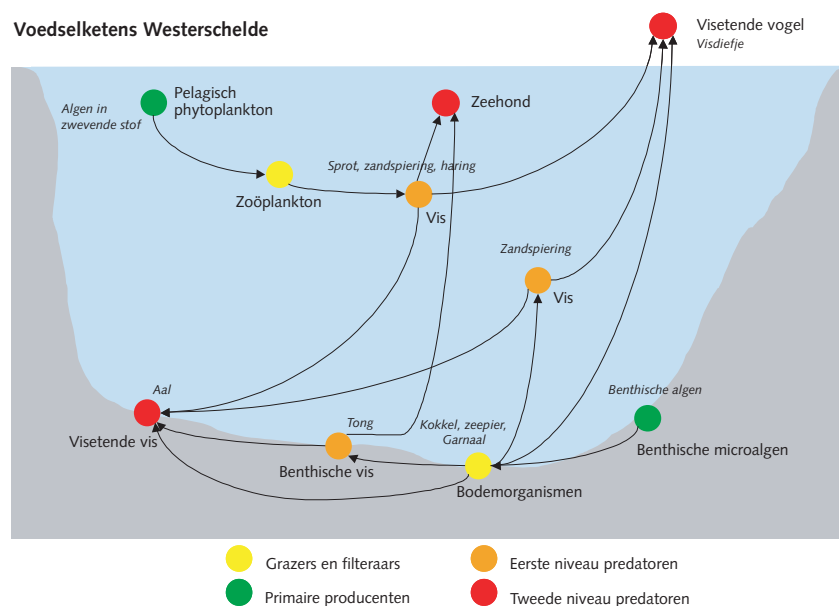
2 Werkwijze: focus op voedselveiligheid en milieukwaliteit

2.1 Een beschrijving van voedselketens in de Westerschelde

De Westerschelde is het enige overgebleven estuarium in het Delta-gebied. Tijdens vloed stroomt het Noordzeewater binnen en de Schelde voert continu een veel kleinere hoeveelheid zoet water vanuit het oosten aan. De Westerschelde is een zout- en brakwatersysteem, dat wordt gekarakteriseerd door een hoge morfologische dynamiek. De Westerschelde is een broed-, rui-, rust- en foerageergebied voor vogels, heeft een functie als kraam- en kinderkamer voor garnaal en vis (tong en in mindere mate schol) (Schelde InformatieCentrum, 1999), en is een verblijfplaats voor zeehonden. Het systeem heeft door de jaren heen veel veranderingen ondergaan. Menselijke ingrepen als inpolderingen, baggeren en storten hebben veel invloed op o.a. areaal aan slikken en schorren, verstarung van de geulen en toename van platen ten koste van het ondiep watergebied (Withagen, 2000).

In de Westerschelde bestaan, evenals in andere estuaria, allerlei complexe voedselrelaties tussen prooidieren en hun predatoren. Deze relatie kan worden weergegeven in zogenaamde voedselketens. Voor de huidige studie zijn twee sterk vereenvoudigde voedselketens geselecteerd om doorvergiftiging van stoffen te onderzoeken. Het betreffen een pelagische (waterkolom) en benthische (bodemgebonden) voedselketen (zie figuur 1). In de pelagische voedselketen worden algen en organisch materiaal uit zwevende stof gegeten door het dierlijk plankton (zoöplankton). Deze vormen op hun beurt voedsel voor vissen zoals sprot en zandspiering. Visetende vogels, zoals de visdief, foerageren weer op deze vissen. De benthische voedselketen begint bij het organisch materiaal in en op sediment en benthische algen. Deze worden uit het sediment geselecteerd door in en op het sediment levende evertebraten (ongewervelden), zoals de zeepier. De evertebraten zijn een belangrijke voedselbron voor bodemvissen, zoals de tong, die op hun beurt weer onderdeel uitmaken van de voeding van hogere organismen, zoals de zeehond.

Figuur 1
Visuele weergave van benthische (bodemgebonden) en pelagische (waterkolom) voedselketens in de Westerschelde.



2.2 Hoe zijn de monsters geselecteerd?

De verkennende studie betreft een éénmalig onderzoek van dioxinen, dioxine-achtige PCB's en voor de Westerschelde prioritaire stoffen met aandacht voor voedselveiligheid en milieukwaliteit. Allereerst zijn een aantal organismen bemonsterd voor onderzoek naar voedselveiligheid. Dit betreffen kokkel- (vlees), garnaal- (gepeld), tong- (filet), sprot- (geheel) en aalmonsters (filet). De gehalten in deze visserijproducten zijn eenmalig bij Terneuzen bepaald in een mengmonster dat bestond uit meerdere individuen. Voor aal zijn er naast Terneuzen ook gehalten bepaald in mengmonsters afkomstig van Vlissingen en Hansweert (zie figuur 2).

Voor het bepalen van de milieukwaliteit in de Westerschelde, zijn éénmalig gehalten bepaald in mengmonsters afkomstig van de omgeving van de Middelplaat bij Terneuzen. Op basis van praktijkkennis is gekozen voor monsters van organismen uit twee vereenvoudigde voedselketens (zie figuur 1), te weten:

- Een *benthische voedselketen*, bestaande uit: sediment, benthische algen, zeepier, kleine tong en visdief (ei). Visdief-eieren zijn hier uit praktisch oogpunt verzameld. Aangezien de visdief een Rode Lijst-soort betreft is het erg lastig een vergunning te verkrijgen om visdieven te verzamelen voor onderzoek. Voor het verzamelen van visdief-eieren kan wel een vergunning worden verkregen. Beter nog is de zeehond als eindpredator van deze keten op te nemen, maar representatieve monsters van dit organisme uit de Westerschelde zijn nog moeilijker te verkrijgen dan volwassen visdieven. Bovendien is er nog te weinig bekend van de daadwerkelijke foerageergebieden van zeehonden in de Westerschelde;
- Een *pelagische voedselketen*, bestaande uit: zwevende stof (inclusief pelagische algen), garnalen (gepeld), sprot, zandspiering en visdief (ei). Ook hier zou de zeehond opgenomen kunnen worden als eindpredator.

Daarnaast zijn er monsters genomen om het ruimtelijk voorkomen van stofconcentraties in de Westerschelde te kunnen bestuderen. Hiervoor zijn er naast sedimentmonsters bij Terneuzen ook sedimentmonsters genomen bij Schaar van Oude Doel, Hansweert, Vlissingen en Wielingen (zie figuur 2).

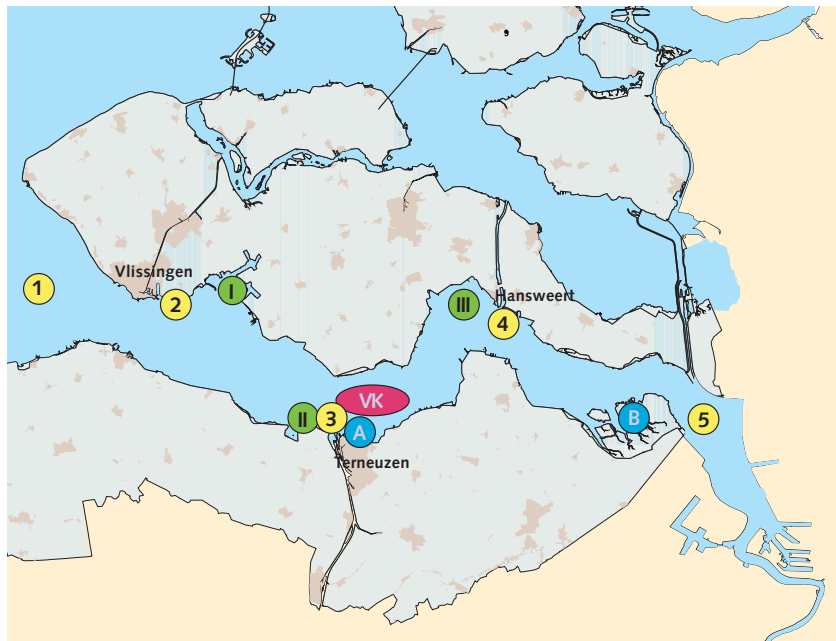
Figuur 2

Locaties waar tijdens het dioxine-onderzoek in de Westerschelde in 2005 monsters zijn genomen.

Verklaring symbolen:

1-5 sedimentlocaties (1 = Wielingen, 2 = Vlissingen, 3 = Terneuzen, 4 = Hansweert, 5 = Schaar van Ouden Doel),

I-III palinglocaties (I = Vlissingen, II = Terneuzen, III = Hansweert),
A-B visdieflocaties (A = Terneuzen, B = Saeftinge),
VK = voedselketen.

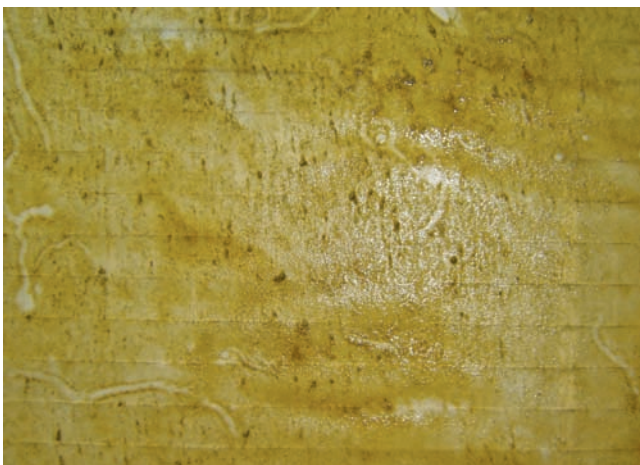




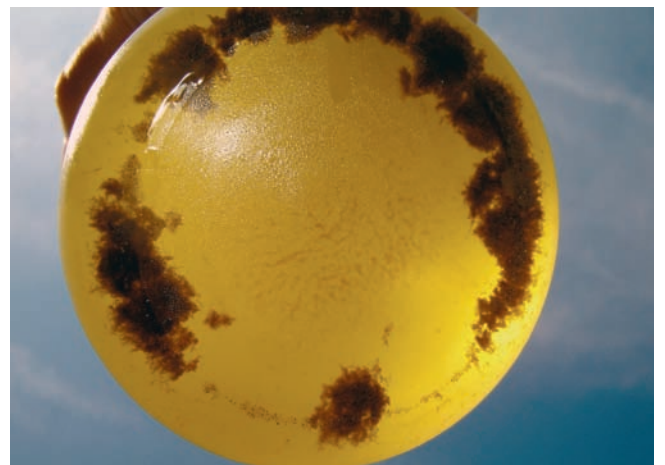
Bemonstering Middelpaalt 2005



Bemonsterde kokkel en zeepier 2005



Bemonsterde benthische algen op filtreerpapier 2005



Bemonsterde benthische algen afgespoeld van filtreerpapier en verzameld in een fles 2005



Bemonsterde tong 2005



Bemonsterde visdiefieren 2005

2.3 Details van de monsternamen

..... Alle monsters zijn in de periode mei tot en met juli 2005 genomen met uitzondering van de bemonstering van aal, die later in het jaar heeft plaatsgevonden. In figuur 2 staan de locaties van de genomen monsters weergegeven.



Bemonstering van sediment en zwevende stof (inclusief pelagische algen) is door RWS Zeeland (dhr. E. van Pree) georganiseerd en uitgevoerd door de Meet- en Informatiedienst op 17 en 18 mei 2005. De bemonstering van benthische soorten (benthische algen, kokkel, zeepier), garnaal en alle vis behalve aal is door IMARES (mevr. S. Kraak en dhr. J. Jol) uitgevoerd in samenwerking met een beroepsvisser (dhr. F. de Rooij) op 6 en 7 juli 2005. Aal is apart door een beroepsvisser (dhr. J. Bout) verzameld in de periode augustus - oktober 2005. Eieren van visdieren zijn door RWS RIKZ (dhr. P. Meiningen en dhr. M. Hoekstein) verzameld in de kolonies van Terneuzen (Sluizencomplex) en Saeftinge, op respectievelijk 7 en 14 juni 2005. In de kolonies van Terneuzen en Saeftinge zijn 10 eieren verzameld uit verschillende nesten. Voor het verzamelen van de eieren is vergunning verleend door het ministerie van LNV. Voor gedetailleerde gegevens over de bemonstering wordt verwezen naar bijlage C (tabel 1).

2.4 De chemische analyses

In bijlage C (tabellen 2 en 3) is een overzicht gegeven van de geanalyseerde parameters en een overzicht van de voorbereiding, analysemethode en de laboratoria die betrokken zijn geweest bij de analyses.

2.5 Een aanvullende biologische test

In de onderhavige studie is naast de chemische metingen ook gebruik gemaakt van een biologische test, de zogenaamde DR-CALUX assay. De resultaten van de DR-CALUX assay zijn van belang, omdat de uitspraken in het persbericht van de Vrije Universiteit Brussel zijn gebaseerd op resultaten van deze test en niet op chemische metingen. Deze test reageert specifiek op verbindingen die een dioxine-achtige werking bezitten. Dit kunnen dioxinen, furanen, een aantal PCB's maar ook andere stoffen zijn.

Deze bioassay is gebaseerd op de bindingen van dioxine-achtige stoffen aan de aryl-hydrocarbon receptor (AhR). De assay maakt gebruik van een luciferase bevattende recombinant hepatoma cellijn (Murk e.a., 1998). Om de methode te kalibreren wordt teruggerekend naar één bepaalde dioxine (2,3,7,8-TCDD, zie tabel 2). Hierdoor is het mogelijk om van o.a. sediment en biota een TEQ-gehalte vast te stellen en dit te toetsen aan eventuele normen. Ook kan zo een vergelijking worden gemaakt met chemische metingen.



.....
Hansweert
© Rijkswaterstaat

3 Resultaten: metingen voeden de discussie

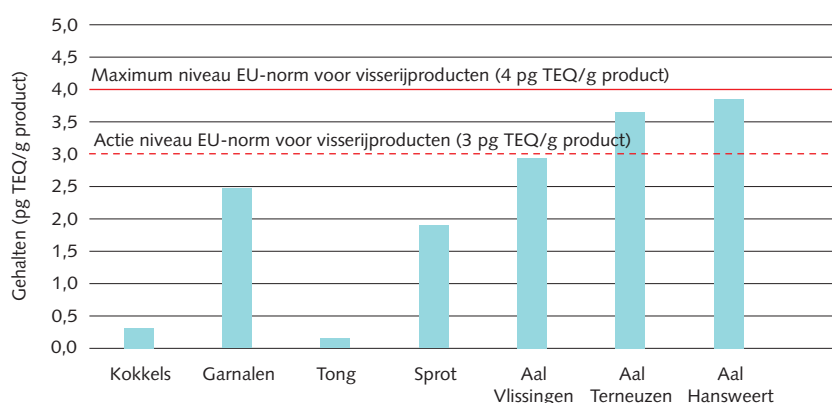
In dit hoofdstuk worden de resultaten van het dioxineonderzoek in de Westerschelde gepresenteerd en bediscussieerd. De onderdelen die aan bod komen zijn respectievelijk stofgehalten in visserijproducten en vergelijking van deze gehalten met bestaande normen; stofgehalten en DR-CALUX activiteit in een pelagische en benthische voedselketen bij Terneuzen en vergelijking van de meetuitkomsten met data van andere gebieden; verspreiding van de gemeten stoffen in de waterbodem van de Westerschelde en vergelijking van de gehalten met andere beschikbare data en normen; bespreking van de DR-CALUX metingen en vergelijking met resultaten van de Vrije Universiteit Brussel.

3.1 Hoe consumentveilig zijn visserijproducten uit de Westerschelde?

3.1.1 Dioxinen

In figuur 3 zijn de gehalten aan dioxinen en furanen, uitgedrukt als dioxine-equivalenten (TEQ), in aal (filet), sprot (geheel), tong (filet), kokkels (vlees) en garnalen(gepeld) uit de Westerschelde weergegeven. Vanwege relevantie voor voedselveiligheid zijn de gehalten uitgedrukt op productbasis (nat-gewicht). In aal zijn de hoogste gehalten (2,9 tot 3,9 pg TEQ/g product) en in tong de laagste gehalten (0,15 pg TEQ/g product) aangetroffen. De gevonden gehalten in aal zijn vergelijkbaar met de gehalten die worden aangetroffen in aal afkomstig van Volkerak, Lek, in bepaalde gebieden in van het IJsselmeer en Haringvliet-Oost en behoren tot de meer vervuilde locaties in Nederland (van Leeuwen e.a., 2002).

Figuur 3
Dioxinen-TEQ gehalten in kokkels (vlees), garnalen (gepeld), tong (filet), sprot en aal (filet) afkomstig van de Westerschelde. Aangegeven zijn de EU-normen, maximum en actie niveau, voor dioxinen in visserijproducten van respectievelijk 4 pg TEQ/g product en 3 pg TEQ/g product .



De dioxinegehalten van alle bovengenoemde monsters liggen beneden de Europese levensmiddelennorm van 4 pg TEQ/g product voor het verhandelen van vis en visserijproducten (zie tabel 3). De aalmonsters uit Terneuzen en Hansweert bevatten de hoogste dioxinegehalten en liggen dicht tegen deze norm aan (respectievelijk 3,7 en 3,9 pg TEQ/g product). Deze gehalten liggen boven het Europese actieniveau. De actiedrempel is bedoeld om actie te nemen en geeft een middel aan de bevoegde autoriteiten om te bepalen in welke gevallen het wenselijk is een verontreinigingsbron op te sporen en maatregelen te nemen om deze te reduceren of te elimineren.

Tabel 3
Bestaande (inter-)nationale normen voor voedselproducten waaronder visserijproducten

Stofgroep(en)	Soort norm	Norm	Eenheid	Consequentie bij overschrijden norm
Dioxinen	Vigerende EU levensmiddelennorm voedselproducten	4	pg TEQ/g product	Product mag niet verhandeld worden
Dioxinen	Vigerend EU actieniveau voedselproducten	3	pg TEQ/g product	Actie nemen door verdergaand onderzoek of opsporen van bron en nemen van maatregel(en)
Dioxinen én dioxine-achtige PCB's	Nieuwe EU levensmiddelennorm voedselproducten *	8-12**	pg TEQ/g product	Product mag niet verhandeld worden
PCB-153	Nationale warenwetnorm	500	ng/g product	Product mag niet verhandeld worden
Som 7 standaard PCB's	Belgische warenwetnorm	75	ng/g product	Product mag niet verhandeld worden
Som 18 standaard PCB's	US-EPA norm voor voedselproducten	94	ng/g product	Product mag niet verhandeld worden

*Nieuwe EU-norm voor dioxinen én dioxine-achtige PCB's gaat in per 4 november 2006 en vervangt hiermee de oude EU-levensmiddelennorm.
**Maximumgehalte dioxinen en dioxine-achtige PCB's is 8 pg TEQ/g product voor alle producten behalve aal. Voor aal geldt 12 pg TEQ/g product.

Aal
© Foto Natura

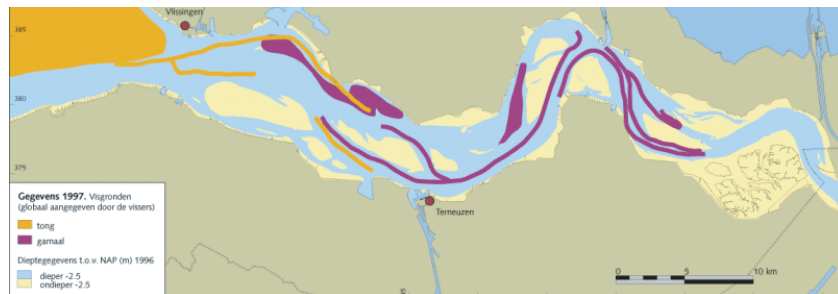


Dat de hoogste dioxinegehalten in alen zijn aangetroffen is niet verwonderlijk, omdat aal heel hoge vetpercentages heeft (15-25% in dit onderzoek) in vergelijking tot andere visserijproducten. Uit recent onderzoek is gebleken dat het dioxinegehalte in aal gedurende het jaar met een factor 2 kan variëren (van Leeuwen e.a., 2002). In het huidige onderzoek is de aal in het najaar bemonsterd. Dit is een tijd van het jaar dat alen kunnen migreren en minder plaatsgebonden zijn. Daarom kan niet worden uitgesloten dat de bemonsterde alen van andere dan de bemonsterde locatie afkomstig zijn geweest, hoewel rode alen zijn geselecteerd die doorgaans meer plaatsgetrouw zijn. De monsters geven een beeld van alen die op de Nederlandse markt gebracht zouden kunnen worden en zo een beeld van wat geconsumeerd zou kunnen worden door de Nederlandse consument. Hierbij moet aangetekend worden dat de laatste jaren weinig aalvisserij in de Westerschelde heeft plaatsgevonden vanwege de lage aantallen alen die daar voorkomen. De resultaten van deze studie zijn om deze reden vooral van belang voor de sportvisserij op alen in de Westerschelde.

Van groter commercieel belang zijn garnalen, kokkels, sprong en tong voor de visserij in de Westerschelde (figuur 4 en 5). Opvallend is het relatieve hoge dioxine-TEQ gehalte in garnalen (2,5 pg TEQ/g natgewicht) afkomstig van Terneuzen (zie figuur 3). Tijdens een bemonsteringscampagne in 2000 is een lager gehalte (0,6 pg TEQ/g natgewicht) gevonden in garnalen afkomstig van de Westerschelde (Leonards e.a., 2000). Ook in de Waddenzee zijn in 2000 lagere gehalten aangetroffen (0,8 tot 1 pg TEQ/g) (Leonards e.a., 2000). Er blijken echter verschillen in dioxineconcentratie in waterbodems in de Westerschelde te bestaan. De hoogste TEQ-gehalten in sediment worden bij Terneuzen en Hansweert gevonden en de laagste gehalten bij Wielingen (zie figuur 14). Gebaseerd op deze gegevens worden dan ook de hoogste TEQ-gehalten in garnalen bij Terneuzen verwacht.

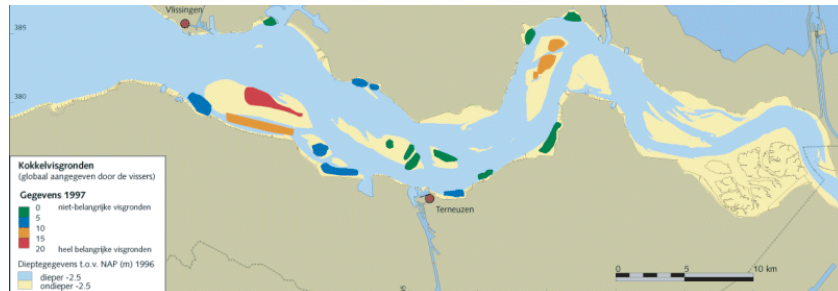
Figuur 4

Weergave van de visgronden voor garnaal en tong in de Westerschelde (1997) (Schelde InformatieCentrum, 1999).



Figuur 5

Weergave van de visgronden voor kokkel in de Westerschelde (1997) (Schelde InformatieCentrum, 1999).



3.1.2 Dioxinen en dioxine-achtige PCB's

De hierboven beschreven vergelijking met de EU-norm voor vis en visserijproducten is alleen gebaseerd op de dioxinen en furanen in de milieu-monsters. Echter ook dioxine-achtige PCB's kunnen een grote bijdrage leveren aan de som-TEQ activiteit. De bijdrage van dioxine-achtige PCB's aan de som-TEQ activiteit in vis, mosselen en garnalen uit de Noordzee, Waddenzee, en Delta varieert tussen de 60% en 90% (Leonards e.a., 2000). Recent zijn er normen voor de som van dioxinen en dioxine-achtige PCB's door de EU vastgesteld (Anonymus, 2006) (zie tabel 3). Deze normen zullen van toepassing zijn met ingang van 4 november 2006. Het maximumgehalte voor de som van dioxinen en PCB's in vlees van vis en visserijproducten en producten, met uitzondering van aal, is vastgesteld op 8 pg TEQ/g versgewicht. Voor aal is een aparte norm opgesteld van 12 pg TEQ/g versgewicht.

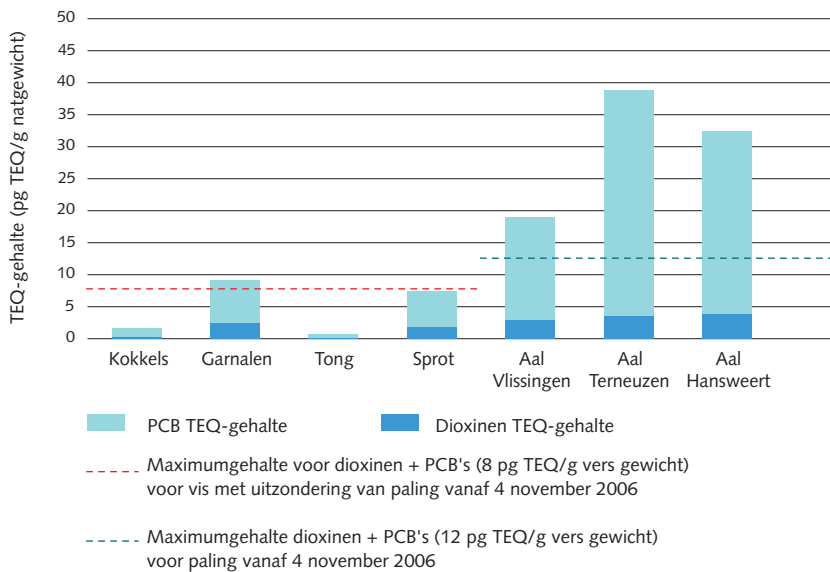
De TEQ-gehalten van de som van dioxinen en PCB's in alle drie de aalmonsters uit de Westerschelde overschrijden de nieuwe norm met een factor anderhalf tot drie (figuur 6). Aangezien de norm nog niet in werking is getreden heeft dit geen consequenties. In de toekomst zou dit kunnen betekenen dat aal uit de Westerschelde niet verhandeld mag worden vanwege te hoge gehalten aan dioxinen en dioxine-achtige PCB's. Zoals eerder genoemd vindt er echter weinig tot geen handel plaats in aal uit de Westerschelde vanwege de lage aantallen aal die er voorkomen.

De TEQ-gehalten van de som van dioxinen en PCB's in garnalen (9,1 pg TEQ/g vlees) liggen net boven de norm (figuur 6). Zoals al eerder opgemerkt is het gevonden gehalte in garnalen relatief hoog ten opzichte van een eerdere meting uit 2000 in de Westerschelde en ten opzichte van andere locaties in Nederland. Het betreft echter een enkelvoudige bemonstering op één locatie en één moment. In het geval van het verhandelen van producten is vastgelegd in de EU richtlijn 2002/69/EG van de Commissie (2002) tot vaststelling van bemonsteringswijzen en analysemethoden voor controle van dioxinen en dioxine-achtige PCB's in levensmiddelen, dat als een partij niet in overeenstemming is met het vastgestelde maximumgehalte, het door een dublobepaling bevestigd moet worden en het gemiddelde gehalte het maximumgehalte buiten redelijke twijfel de norm moet overschrijden. Aangezien er slechts een enkelvoudig monster van de garnalen genomen is kunnen hier nog geen verdergaande conclusies uit worden getrokken.

Figuur 6

Toetsing van gehalten aan dioxinen en dioxine-achtige PCB's in visserijproducten uit de Westerschelde aan een nieuwe EU-norm voor dioxinen en dioxine-achtige PCB's voor visserijproducten, die van toepassing is met ingang van 4 november 2006 (Anonymus, 2006).

De bemonsterde visserijproducten betreffen kokkel (vlees), (gepelde) garnalen, tong (filet), sprot (hele vis) en aal (filet).



De TEQ-gehalten van de som van dioxinen en PCB's in kokkelvlees en tong-filet uit de Westerschelde liggen beneden de nieuwe norm (figuur 6). De gehalten in sprot liggen net onder de nieuwe norm.

3.1.3 Niet-dioxine-achtige PCB's

Naast de dioxinenormen zijn er in Nederland en in België ook warenwetnormen voor de standaard 7 PCB's (zie tabel 3). In Nederland wordt voor PCB-153 een warenwetnorm van 500 ng/g product in aal en 100 ng/g product voor overige vissoorten aangehouden (Francken, 2000). Geen van de onderzochte monsters overschrijdt deze norm. De norm in België is stringenter en gaat uit van 75 ng/g versgewicht voor de som van de 7 standaard PCB's. De Amerikaanse norm van de US-EPA is nog strenger en betreft 94 ng/g versgewicht voor de som van 18 PCB's. Sprot, garnalen en aal uit de Westerschelde overschrijden de Belgische norm met somgehalten van respectievelijk 109, 109 en 340-719 ng/g versgewicht en hiermee ook de US-EPA norm. In vergelijking tot andere locaties zijn deze gehalten echter niet zo hoog. In Pieters e.a. (2001) wordt een somgehalte van 18-2029 ng/g versgewicht aangetoond in aal op 23 locaties in Nederlandse wateren in 2001. Van Leeuwen e.a. (2002) constateert een hogere concentratie som standaard-PCB's in wilde aal (13-1740 ng/g versgewicht) dan in gekweekte aal (21-58 ng/g versgewicht). Aal uit Vlaanderen varieerde in gehalte van som standaard-PCB's tussen 7-5253 ng/g versgewicht op 28 locaties in 2001 (Goemans e.a., 2003).

3.1.4 Overige stoffen

Voor de overige stoffen (PBDE's, PAK's, PFOS, alpha-HBCD, TBT en TFT) zijn geen voedselnormen vastgesteld. In figuur 7 wordt een overzicht gegeven van de patronen van deze stoffen in de visserijproducten kokkel, tong, garnalen, sprot en aal uit de Westerschelde. Voor de vergelijkbaarheid zijn de gehalten van de standaard 7 PCB's opgenomen. In kokkels en garnalen worden relatief hoge TBT-gehalten aangetroffen overeenkomstig met resultaten van schelpdieren uit andere onderzoeken. Tong en aal bevatten relatief hoge TFT-gehalten. PFOS in aal is relatief hoog en in tong PFOS zelfs het hoogste gehalte van alle contaminanten.

De PFOS gehalten in aal van de Westerschelde (62-110 ng/g versgewicht) komen overeen met de hoogste gehalten gevonden in aal uit Nederlandse rivieren, zoals het Twentekanaal, Maas en IJ (100-140 ng/g versgewicht)

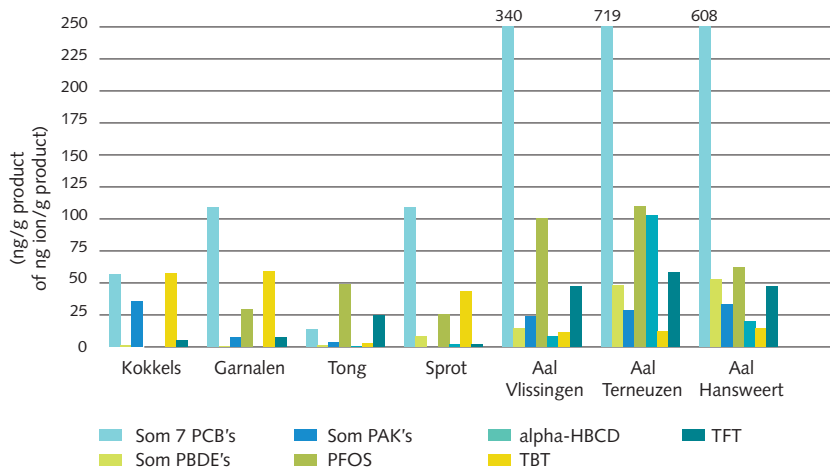
(Schrap e.a., 2004). PFOS gehalten in tongfilet (49 ng/g versgewicht) komen overeen met eerder gemeten concentraties in bot van de Westerschelde (20 ng/g versgewicht) (Schrap e.a., 2004).

Opvallend is het relatief verhoogde gehalte van alpha-HBCD in aal uit Terneuzen ten opzichte van de aalmonsters uit de Sloehaven (Vlissingen) en Hansweert, met respectievelijk een factor 9 en 5. Het som-HBCD gehalte in het aalmonster van Terneuzen bedraagt 417 ng/g vetbasis. Dit is hoger dan gerapporteerde gehalten in aal van de Nederlandse rivieren (25-359 ng som HBCD/g vetbasis) en het Belgische gedeelte van het Scheldestroomgebied (29-266 ng som HBCD/g vetbasis) (Morris e.a., 2004). De HBCD-gehalten in de aalmonsters van Vlissingen en Hansweert zijn vergelijkbaar met de lagere gehalten in aal van de Nederlandse rivieren en het Belgische Scheldestroomgebied. Het verhoogde gehalte aan HBCD in aal bij Terneuzen wordt niet bevestigd door concentraties in het sediment in de Westerschelde. Het alpha-isomeer is niet boven de detectiegrens aangetroffen in sediment, ook niet bij Terneuzen (zie figuur 10-D), terwijl het gamma-isomeer weliswaar in sediment is aangetroffen, maar geen piek vertoont bij Terneuzen (zie figuur 15-B).

Voor TBT en TFT bestaan geen levensmiddelennormen zoals voor dioxinen en PCB's, maar de WHO heeft wel een toegestane dagelijkse inname (TDI) vastgesteld: voor een persoon van 60 kg zou de toegestane dagelijkse opname van TBT 18 µg mogen bedragen (WHO, 1999a) en voor TFT 30 µg (WHO, 1999b). Een recente studie naar de aanwezigheid van organotinverbindingen in visserijproducten uit 2002 concludeerde dat de WHO TDI waarden voor TBT en TFT bij een gemiddeld consumptiepatroon van visserijproducten niet worden overschreden (Leonards e.a., 2002). De gehalten in 2005 uit de Westerschelde zijn gemiddeld hoger dan de gehalten die in het onderzoek van 2000 zijn waargenomen. Toen werden diverse visserijproducten onderzocht afkomstig uit de Ooster- en Westerschelde, Waddenzee en Noordzee. In garnalen zijn in 2005 hogere gehalten voor zowel TBT als TFT aangetroffen (TBT 59 en TFT 8 ng ion/g) t.o.v. 2000 (TBT 14 en TFT 1,5 ng ion/g). De TBT- en TFT-gehalten in tong (TBT 3,1 en TFT 25 ng ion/g product) zijn wel vergelijkbaar met de gehalten die in 2000 in tong uit de Westerschelde zijn aangetroffen (TBT 6 en TFT 35 ng ion/g product) (Leonards, 2002). Vooralsnog lijken de gevonden organotingehalten in visserijproducten geen reden tot verder onderzoek.

De gehalten aan koper en selenium in visserijproducten uit de Westerschelde zijn vergelijkbaar met de lagere gehalten die in Vlaanderen zijn aangetroffen. Kopergehalten in aal uit de Westerschelde liggen tussen de 240 en

Figuur 7
Concentraties som PBDE's, som PAK's, PFOS, a-HBCD, TBT en TFT in kokkel, garnaal, tong, sprout en aal. Gehalten in vlees op basis van ng/g product uitgezonderd TBT en TFT welke op basis van ng cation/g product zijn uitgedrukt.



330 ng/g natgewicht. In Vlaanderen variëren kopergehalten in aal tussen de 140 en 3370 ng/g natgewicht, waarbij een uitschieter van 146000 ng/g is waargenomen (Goemans e.a., 2003). In kokkels en garnalen zijn hogere gehalten aangetroffen dan in aal, respectievelijk 1700 en 4700 ng/g natgewicht. Gehalten aan selenium in aal variëren tussen de 430 en 860 ng/g natgewicht. In Vlaanderen variëren de gehalten in aal tussen de 24 en 2590 ng/g natgewicht op 75 locaties tussen 2000 en 2001 (Goemans e.a., 2003), waarvan op tien locaties een gemiddeld gehalte hoger dan 1000 ng/g versgewicht is aangetroffen.

3.2 Wat is de milieukwaliteit van de Westerschelde?

Organische stoffen zoals dioxinen en dioxine-achtige PCB's hopen zich vooral op in het vetweefsel van organismen. Omdat het percentage vetweefsel verschilt per organisme wordt het gehalte uitgedrukt per gram vet om vergelijking tussen de verschillende biota te kunnen maken.

3.2.1 Pelagische voedselketen

In figuur 8-A staan de gehalten aan dioxinen en dioxine-achtige PCB's weergegeven in de pelagische voedselketen bij Terneuzen. Dioxinen hopen zich volgens de resultaten niet op in de pelagische voedselketen. Dit is zichtbaar in figuur 8-A waar met toenemend trofisch niveau de dioxinen-TEQ afneemt. Deze waarneming wordt bevestigd door internationale literatuur waarin eveneens is beschreven dat dioxinen minder worden overgedragen van de waterbodem naar organismen dan PCB's (Kuel e.a., 1987; van de Weide e.a., 1989) en vervolgens niet ophopen in de voedselketen zelf (Wan e.a., 2005; Ruus e.a., 2006). De gehalten in garnaal zijn in de voedselketen bezien relatief hoog. Of dit gehalte representatief is voor garnaal uit de Westerschelde, is lastig te zeggen, aangezien er maar één meting in tijd en ruimte heeft plaatsgevonden. In tegenstelling tot de resultaten voor dioxinen, accumuleren dioxine-achtige PCB's wél in de voedselketen (figuur 8-A). Ook hier lijkt er een uitschieter in PCB-gehalte bij de garnaal te bestaan. Dat PCB's zich ophopen in de voedselketen is bekend (o.a. Wan e.a., 2005). Het verschil in chemisch gedrag tussen dioxinen en dioxine-achtige PCB's is ook te zien in de ratio tussen beide stofgroepen (zie figuur 8-A). Dioxinen komen in zwevende stof in een hoger gehalte voor dan PCB's, terwijl de verhouding omgekeerd is in alle biota monsters.

Op het eerste gezicht lijken de DR-CALUX-resultaten net als bij de dioxinen geen relatie te geven met de trofische niveaus in de pelagische voedselketen (figuur 8-B). Echter behalve de piek voor garnaal is er voor de sprot tot en met het visdiefje wel een toename in activiteit te zien. Dat de activiteit in het visdiefje vergelijkbaar is met die in zwevende stof kan verklaard worden door het feit dat verschillende stoffen de DR-CALUX kunnen activeren. Mogelijk heeft in zwevende stof vooral het dioxinegehalte voor de DR-CALUX activiteit gezorgd, terwijl de activiteit in het visdiefje vooral door hogere gehalten aan dioxine-achtige PCB's wordt veroorzaakt.

Wat betreft de andere mogelijke probleemstoffen voor de Westerschelde stoffen blijkt dat volgens metingen in dit onderzoek lager gebromeerde PBDE's (fig. 8-C), apha-HBCD (fig. 8-D) en PFOS (fig. 9-D) accumuleren in de pelagische voedselketen, vooral in de visdiefjeieren. Voor PFOS zijn de gehalten op basis van natgewicht weergegeven omdat deze stof niet in vetrijk weefsel en organen wordt opgeslagen maar meer gerelateerd is aan eiwitrijke weefsels en organen. Een correctie naar vetpercentage heeft dan geen zin voor een betere vergelijking.

Stoffen die op basis van resultaten uit dit onderzoek niet ophopen in de voedselketen zijn BDE-209 (fig. 8-C), gamma-HBCD (fig. 8-D), PAK's (fig. 9-A), organotinverbindingen (fig. 9-C) en koper en seleen (fig. 9-D). BDE-209 is weliswaar in hele hoge concentraties in zwevende stof aanwezig, maar is nauwelijks terug te vinden in de biotamonsters. Het BDE-209 molecuul is relatief groot, maar kan wel in biota worden opgenomen (Lindberg e.a., 2004). Het mogelijk dat BDE-209, voor zover het al wordt opgenomen, voor een deel wordt gemetaboliseerd in biota onder vorming van lager gebromeerde verbindingen. Wat betreft HBCD blijkt dat de gamma-vorm alleen in zwevende stof wordt aangetroffen en in de biota monsters niet boven de detectiegrens uitkomt, terwijl de alpha-vorm in biota ophoopt. PAK's (9-A) komen weliswaar in hoge concentraties in zwevende stof voor, maar nauwelijks in de voedselketen (Hauck e.a., in prep). Deze stoffen kunnen in organismen redelijk goed worden afgebroken, vooral in hogere trofische niveaus (Van der Oost e.a., 2003). Organotinverbindingen lijken niet op te hopen in de pelagische voedselketen, tenminste niet tot het niveau van het visdiefei. Hierbij is van belang dat organotinverbindingen slecht worden doorgegeven van de oudervogel naar het ei. Mogelijk duiden gehalten aan organotinverbindingen in de oudervogel (m.n. in lever) wel op ophoping in de voedselketens, maar hiervoor konden geen gegevens worden verzameld. Koper en selenium (fig. 9-B) hopen niet op in de pelagische voedselketen.

Zandspiering bevat in vergelijking tot andere vissorten relatief hoge gehalten aan organotinverbindingen en koper. Garnalen bevatten in vergelijking tot de andere biotamonsters relatief hoge gehalten aan dioxinen en dioxine-achtige PCB's.

3.2.2 Benthische voedselketen

Voor de benthische (bodemgebonden) voedselketen geldt dat de zeehond een betere eindpredator vormt van deze keten dan de visdief, aangezien zeehonden naast pelagische vissoorten (bijvoorbeeld haring) ook selectief platvissen als tong en schol eten (Kater, 2005). Omdat het vrijwel onmogelijk is om aan zeehondenmonsters te komen van gezonde dieren waarvan bekend is waar ze hun voedsel verzamelen, zijn in dit onderzoek hier geen gegevens voor verzameld. Daarom is als eindpredator van de benthische voedselketen wederom de visdief (ei) opgenomen.

Veel van de patronen die in de pelagische voedselketen zijn aangetroffen, zijn ook in de benthische voedselketen waargenomen. In de benthische voedselketen komen dioxinen in hogere gehalten voor in sediment in vergelijking tot dioxine-achtige PCB's (fig. 10-A). Deze ratio is omgekeerd in biotamonsters. Dioxinen hopen zich volgens de resultaten van dit onderzoek niet op in de benthische voedselketen. De dioxinen:PCB ratio in benthische algen lijkt het meest op dat van sediment. Dit komt mogelijk door directe diffusie van deze stoffen de algencellen in.

De DR-CALUX lijkt ditmaal een afnemende activiteit te vertonen bij een toenemend trofisch niveau, behalve in het visdiefei (fig. 10-B). Dit kan mogelijk verklaard worden doordat de gehalten aan dioxine-achtige PCB's in de biotamonsters van de benthische voedselketen, behalve in het visdiefei, niet zo hoog zijn als in de pelagische voedselketen en hierdoor niet kunnen compenseren voor de afname in dioxinegehalte bij toename in trofisch niveau. Dioxinen hebben namelijk een hogere REP-waarde (en dus DR-CALUX activiteit) dan het merendeel van de dioxine-achtige PCB's.

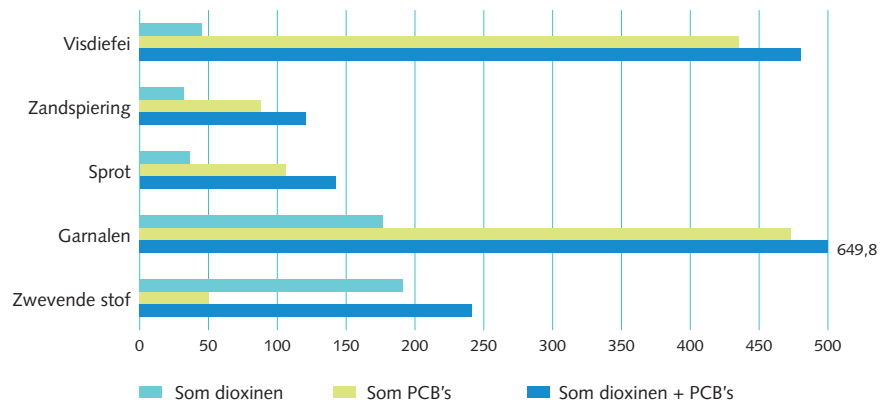
Van de overige geanalyseerde stoffen hopen volgens de huidige resultaten lagere gebromeerde PBDE's (fig. 10-C), alpha-HBCD (fig. 10-D) en PFOS (figuur 11-D) net als in de pelagische voedselketen op in de benthische voedselketen. Benthische algen lijken wederom een intermediair te zijn tussen sediment en de lagere trofische niveaus.

BDE-209 (fig. 10-C), PAK's (fig. 11-A), organotinverbindingen (fig. 11-C), koper en selenium (fig. 11-D) hopen volgens metingen van dit onderzoek niet op in de benthische

Figuur 8

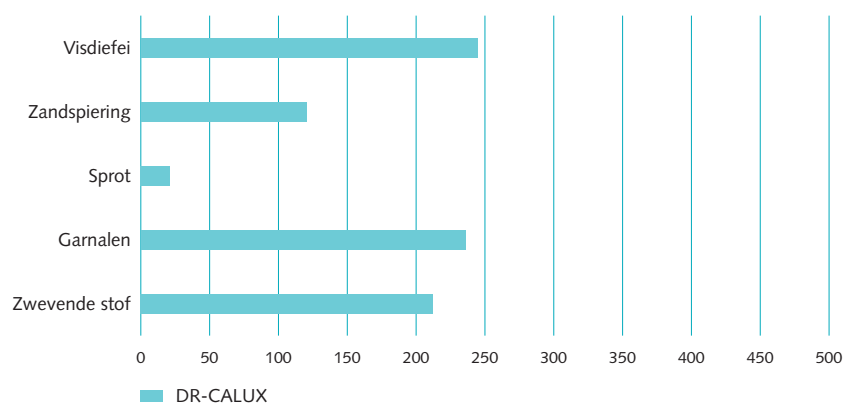
Gehalten aan stoffen in een pelagische voedselketen bij Terneuzen. Zwevende stof is uitgedrukt in OC (100% organisch koolstof), de biogehalten in vetgewicht (100% vet).

* geeft aan dat de waarde onder de detectiegrens ligt.



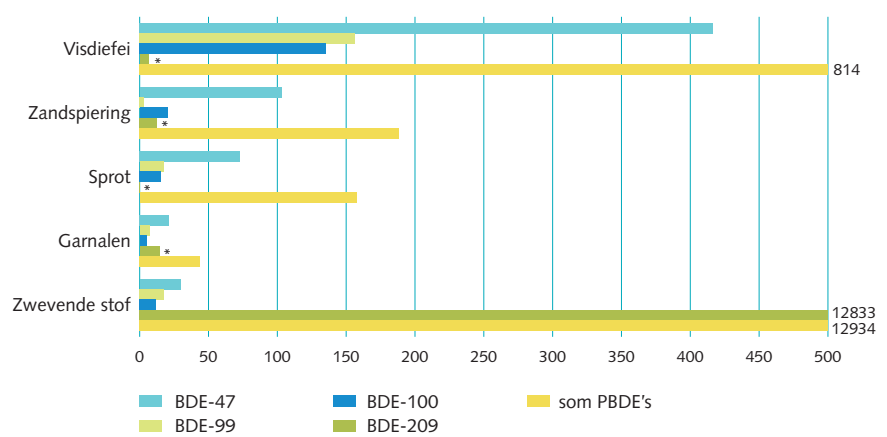
Figuur 8B

DR-CALUX-activiteit (pg TEQ/g OC of vet).



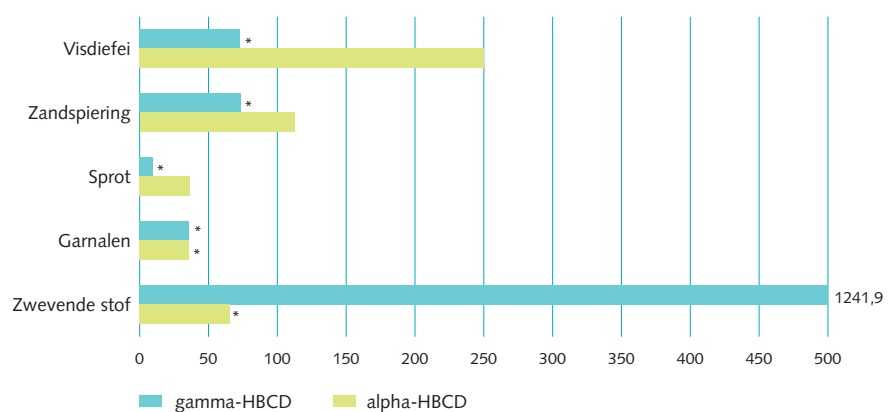
Figuur 8C

Gehalten PBDE's (ng / g OC of vet),



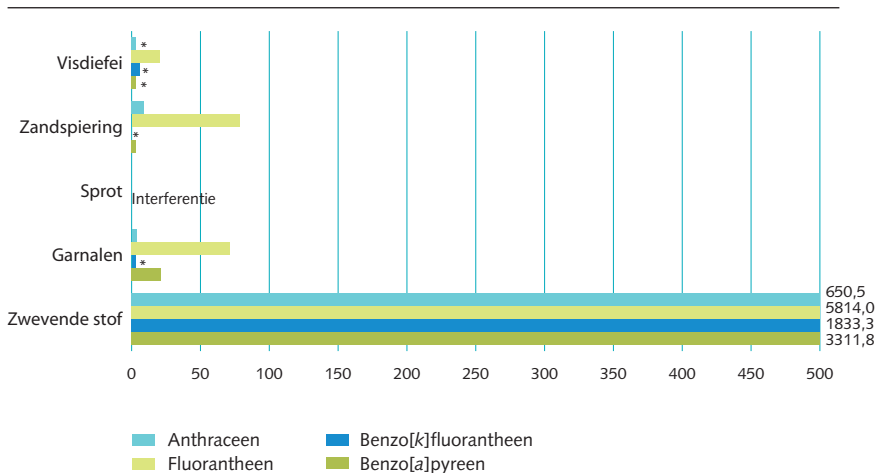
Figuur 8D

Gehalten HBCD (ng/g OC of vet).



Figuur 9

Gehalten aan stoffen in een pelagische voedselketen bij Terneuzen. Zwevende stof is uitgedrukt in OC (100% organisch koolstof) of droge stof (ds) (afhankelijk van stofgroep), de biogehalten in vetgewicht (100% vet) of natgewicht (afhankelijk van stofgroep).
* geeft aan dat de waarde rond de detectiegrens ligt.

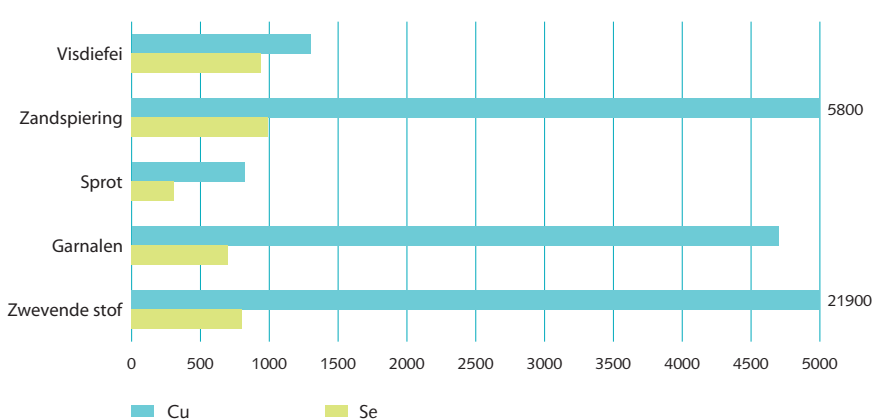


Figuur 9A

Gehalten PAK's (ng/g OC of vet).

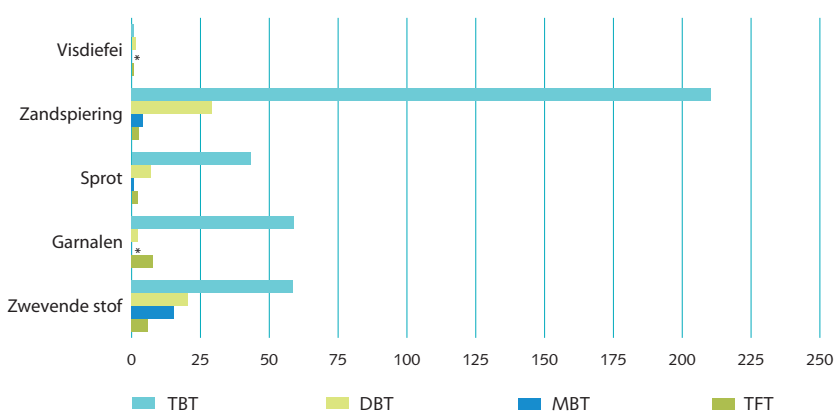
Figuur 9B

Gehalten zware metalen (ng / g ds of natgewicht).



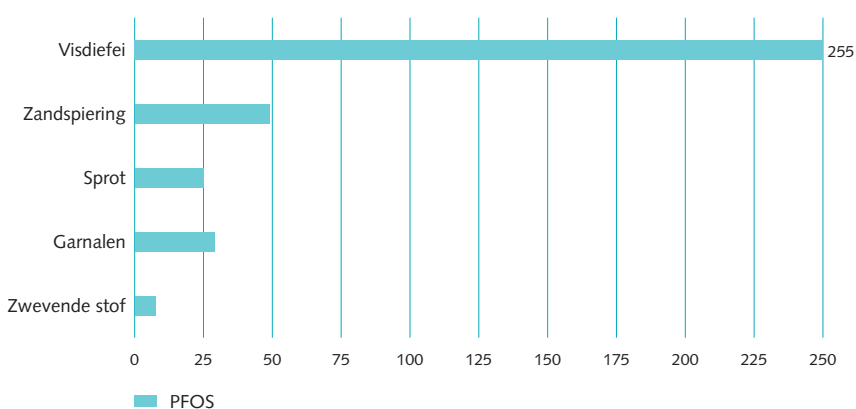
Figuur 9C

Gehalten organotinverbindingen (ng / g ds of natgewicht).



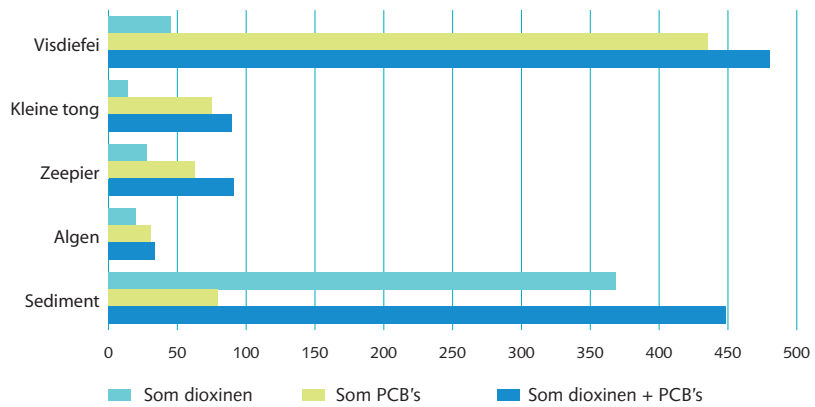
Figuur 9D

Gehalten PFOS (ng / g ds of natgewicht).



Figuur 10

Gehalten aan stoffen in een benthische voedselketen bij Terneuzen. Sedimentgehalte is uitgedrukt in OC (100% organisch koolstof), de biotagehalten in vetgewicht (100%).
* geeft aan dat de waarde rond de detectiegrens ligt.

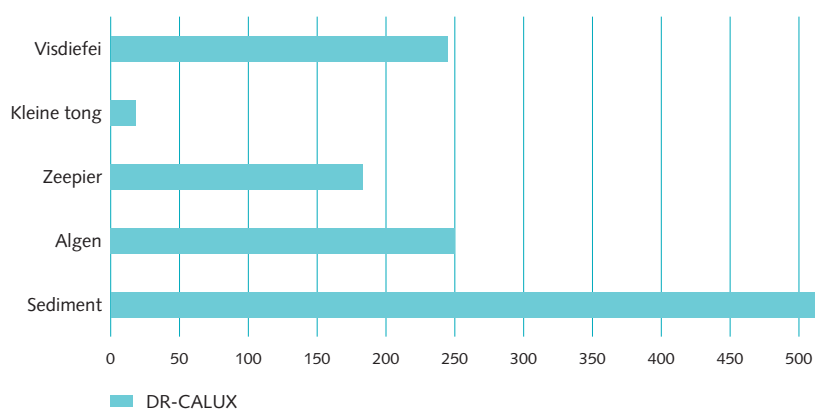


Figuur 10A

Gehalten som dioxinen, som non- en mono-ortho PCB's en som dioxinen + PCB's (pg TEQ/g OC of vet).

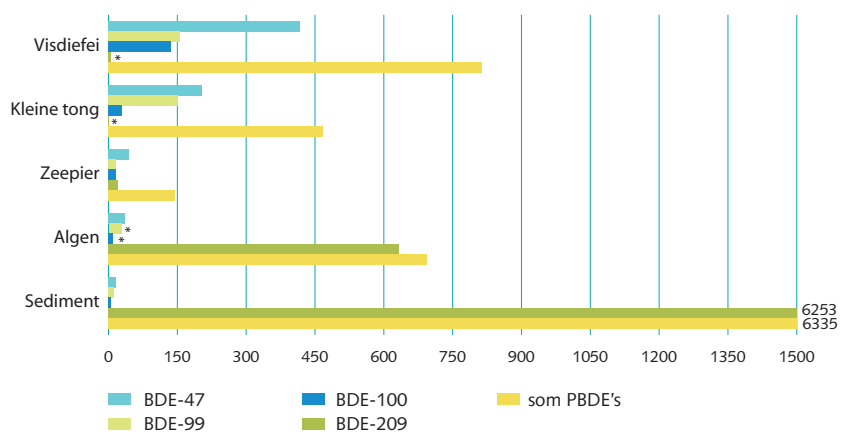
Figuur 10B

DR-CALUX-activiteit (pg TEQ/g OC of vet).



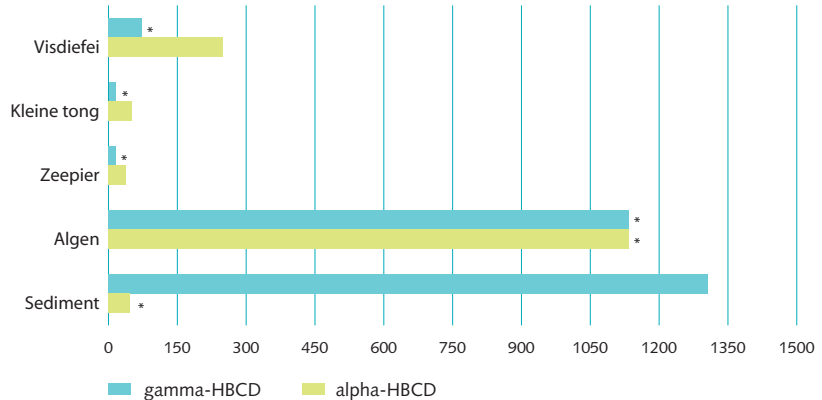
Figuur 10C

Gehalten PBDE's (ng / g OC of vet).



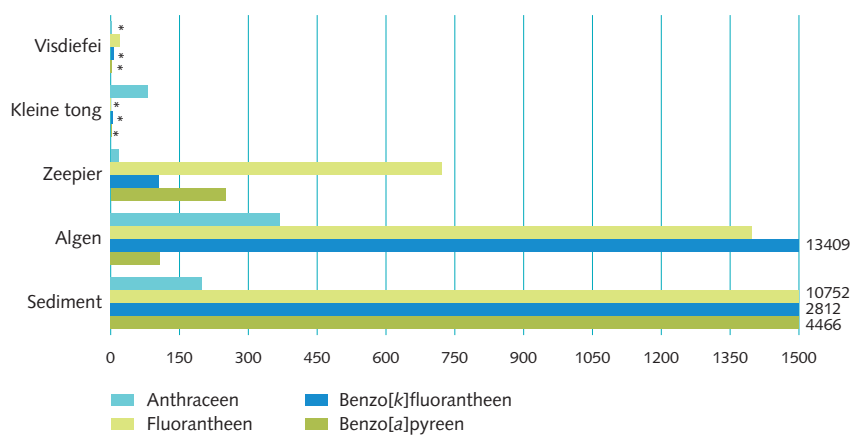
Figuur 10D

Gehalten HBCD (ng/g OC of vet).



Figuur 11

Gehalten aan stoffen in een benthi-sche voedselketen bij Terneuzen. Sedimentgehalte is uitgedrukt in OC (100% organisch koolstof) of droge stof (DS) (afhankelijk van stofgroep), de biotagehalten in vet-gewicht (100%) of natgewicht (afhankelijk van stofgroep). * geeft aan dat de waarde rond de detectiegrens ligt.

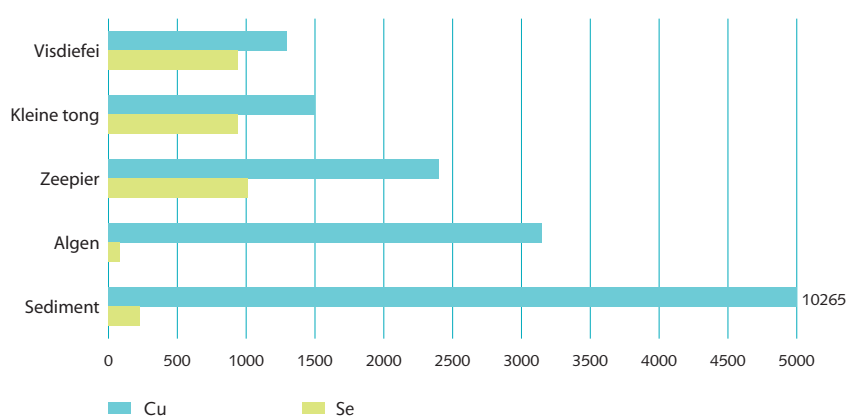


Figuur 11A

Gehalten PAK's (ng/g OC of vet).

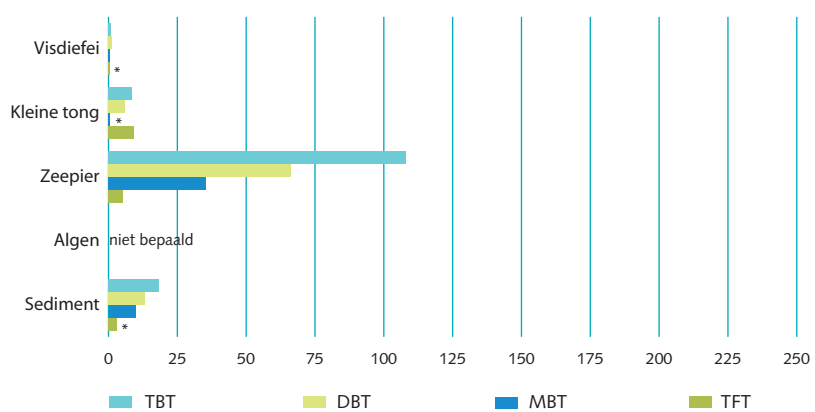
Figuur 11B

Gehalten zware metalen (ng /g ds of natgewicht).



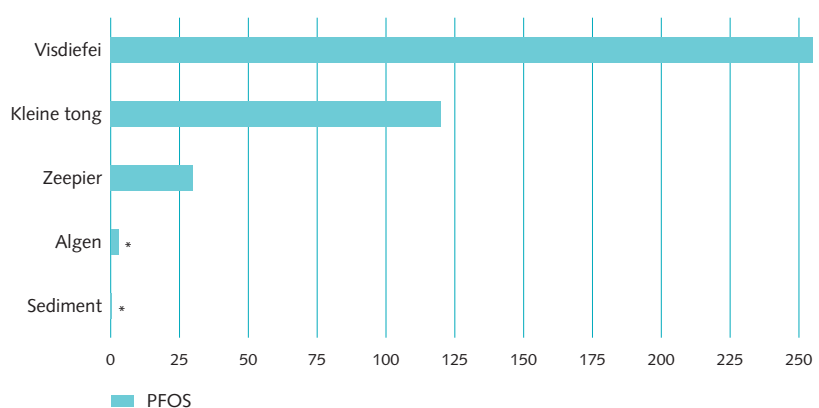
Figuur 11C

Gehalten organotinverbindingen (ng /g ds of natgewicht).



Figuur 11D

Gehalten PFOS (ng /g ds of natgewicht).



sche voedselketen. PAK's en koper lijken zelfs af te nemen in de benthische voedselketen bij toenemend trofisch niveau.

De zeepeer bevat in vergelijking tot de andere biotamonders van de benthische voedselketen relatief hoge gehalten aan PAK's en organotinverbindingen.

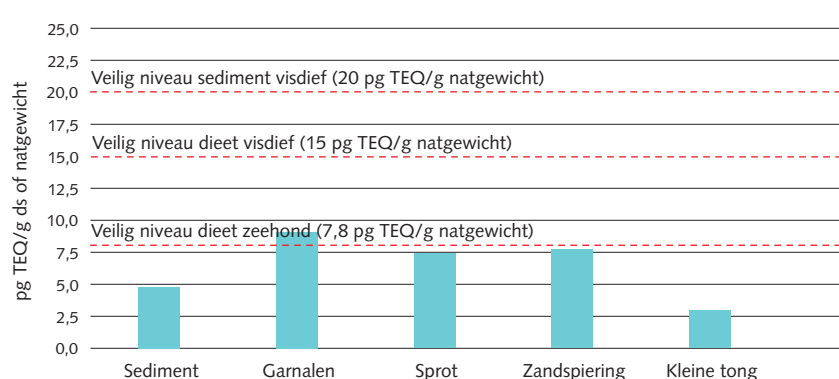
Gehalten aan stoffen in vissen van de benthische voedselketen (kleine tong) lijken op basis van resultaten van dit onderzoek een factor 2 verhoogd in vergelijking tot vissen uit de pelagische voedselketen (sprot en zandspiering). Zo bevat kleine tong 120 ng PFOS/g natgewicht tegen 50 ng PFOS/g natgewicht in zandspiering, en 500 ng som PBDE/g vet tegen 250 ng som-PBDE/g vet in zandspiering. De bemonsterde benthische voedselketen lijkt de stoffen sterker op te nemen en door te geven.

3.2.3 Veilige grenzen sediment en dieet visdief en zeehond

Stofgehalten in dierlijk materiaal geven op zich nog geen informatie over mogelijke effecten die ze kunnen veroorzaken. Om enig inzicht te krijgen in de risico's voor visdief en zeehond bij de consumptie van met dioxinen en PCB-verontreinigd voedsel zijn de TEQ-gehalten in garnalen, sprot, zandspiering en kleine tong vergeleken met de veilige grenswaarden voor voedsel en sediment (figuur 12). Effecten (o.a. vitamine A huishouding) van dioxinen en dioxine-achtige PCB's bij het visdiefje zijn waargenomen bij 46 pg TEQ/g natgewicht dieet. Geen effecten zijn waargenomen bij een gehalte van 15 pg TEQ/g natgewicht dieet (Murk e.a., 1994, Bosveld e.a., 1995). Voor sediment is een veilige grenswaarde van 20 pg TEQ/g droge stof sediment berekend (Evers e.a., 1996a). Het totale TEQ-gehalte in de onderzochte vissen uit het onderhavige onderzoek liggen tussen de 1,6 en 39 pg TEQ/g natgewicht. De hoogste gehalten (19 tot 39 pg TEQ/g) worden echter in rode aal gevonden, een visgrootte die niet door het visdiefje wordt gegeten. De overige vissoorten bevatten gehalten lager dan 10 pg TEQ/g dieet (figuur 12). In sediment variëren de totale TEQ-gehalten tussen de 1,8 en 7,6 pg TEQ/g sediment.

Zeehonden zijn opportunisten wat betreft hun voedselkeuze en eten wat ze tegenkomen, dit is zichtbaar door een seizoenspatroon in het dieet (Kater, 2005). Dit kan variëren van haring, kabeljauw, wijting, makreel, schelvis, schol, schar, bot tot tong. Het veilig niveau voor zeehond is vastgesteld op 7,8 pg TEQ/g natgewicht (Leonards e.a., 2005). Het gehalte dioxinen en dioxine-achtige PCB's bedraagt 3 pg TEQ/g natgewicht in kleine tong, de enige van de vissoorten die door zeehonden worden gegeten en in dit onderzoek is geanalyseerd, en ligt op basis van deze gegevens onder het veilig niveau voor de zeehond (figuur 10).

Figuur 12
Som-TEQ van dioxinen en dioxine-achtige PCB's in sediment en vis bij Terneuzen en vergelijking met veilige grensniveaus voor dieet en sediment van visdief en zeehond.



Geconcludeerd kan worden dat alleen gebaseerd op de dioxinen en PCB's gehalten in kleine tong afkomstig van Terneuzen er geen negatieve effecten op de gezondheid van de visdief en de zeehond worden verwacht voor wat betreft dioxine-achtige werking via de Ah-receptor.

Palstra e.a. (2006) beschrijven in een recente publicatie dat dioxine-achtige stoffen de embryonale ontwikkeling in aal kunnen verstoren bij een DR-CALUX activiteit die tien keer lager is dan de levensmiddelennorm. Ze indiceren dat dioxinen en dioxine-achtige stoffen mogelijk een rol spelen bij het uitsterven van de aal.

3.2.4 Zwemwaterkwaliteit

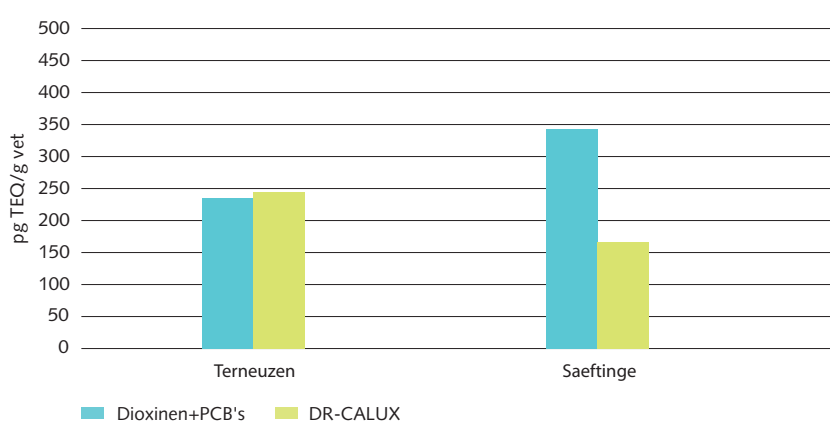
Dioxinen binden zich sterk aan deeltjes in de waterbodem (zie figuur 8A en 10A). Hierdoor zullen er vrijwel geen dioxinen voorkomen in de waterkolom, afgezien van dioxinen gebonden aan zwevende stof. De blootstellingroute van dioxinen via het water naar de mens is hierdoor verwaarloosbaar. Eventuele aanwezigheid van dioxinen in het milieu van de Westerschelde heeft dus geen invloed op de zwemwaterkwaliteit. De dominante blootstellingroute van dioxinen naar de mens is de inname van dioxinen via het voedsel, zoals visserijproducten.

3.2.5 Vergelijking gehalten in visdiefei Terneuzen en Saeftinge

Ondanks dat de kolonies hemelsbreed maar zo'n 25 km van elkaar vandaan liggen zijn er grote verschillen gevonden in stofprofielen in visdiefieren afkomstig van Terneuzen en die van Saeftinge (fig. 13A-B). De DR-CALUX activiteit, die berekend is aan de hand van gehalten aan dioxinen en

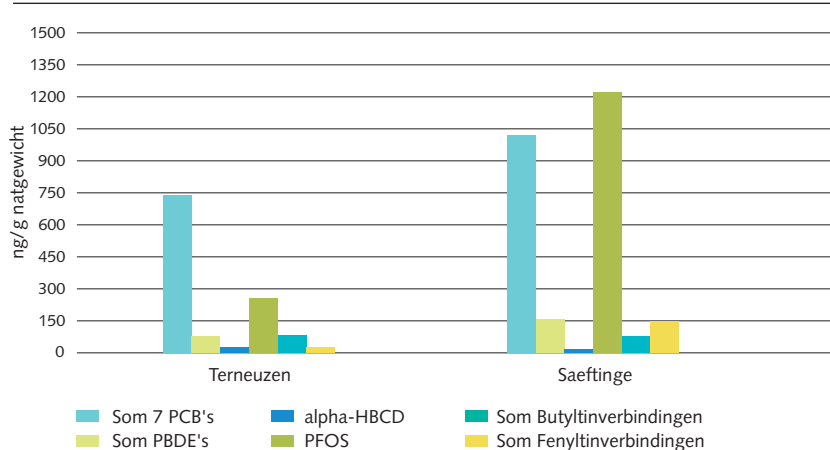
Figuur 13A

Gehalten aan dioxinen en dioxine-achtige PCB's en DR-CALUX activiteit (pg TEQ/g vet) in visdiefieren van de kolonies Terneuzen en Saeftinge.



Figuur 13B

Gehalten aan 7-standaard PCB's, PBDE's, HBCD, PFOS en organotinverbindingen (butyltin- en phenyltinverbindingen) (ng/g natgewicht) in visdiefieren van de kolonies Terneuzen en Saeftinge.





dioxine-achtige stoffen en de daadwerkelijk gemeten DR-CALUX activiteit, komen goed overeen in het visdiefemonster van Terneuzen, terwijl de gemeten activiteit bij Saeftinge veel lager ligt dan berekend. Dit kan veroorzaakt zijn door een remmende werking van PBDE's (Peters, 2006), die in hogere gehalten in het Saeftingemonster zijn gevonden (fig. 13-B).

In de eieren van Saeftinge zijn hogere gehalten aangetroffen van de 7 standaard PCB's, PBDEs en PFOS in vergelijking tot gehalten in de eieren van Terneuzen (fig. 13-B). Daarnaast is de ratio van organotinverbindingen verschillend tussen beide kolonies: waar TBT de dominante tinverbinding is in visdiefei afkomstig van Terneuzen, is TFT dit voor Saeftinge.

Naast het verschil in locatie kennen beide visdiefkolonies ook een verschillend foerageerpatroon. Visdieven bij Saeftinge verzamelen hun eten vooral buitendijks, terwijl visdieven bij Terneuzen ook veel bij sluizen foerageren op opdwarrelende organismen zoals garnalen. Jonge visdieven eten vooral jonge vis en garnaal (mededeling P. Meininger).

3.2.6 Vergelijking biotagehalten met andere studies

Dioxinen

Er is weinig bekend over gehalten aan dioxinen in mariene en estuariene milieumonsters in Nederland. In Leonards e.a. (2000) wordt een dioxinegehalte gerapporteerd voor tong (Noordzee), dat 0,2 pg TEQ/g natgewicht bedraagt. Dit komt redelijk overeen met de 0,47 pg TEQ/g natgewicht gemeten in deze studie in kleine tong.

(Dioxine-achtige) PCB's

De Vlaamse Milieumaatschappij heeft in 2001 verschillende ongewervelden (krabben en garnalen), platvissen en kabeljauwachtigen bemonsterd en geanalyseerd op onder andere PCB's (VVM, 2004). Uit deze studie bleek dat de gehalten in het oostelijk deel van de Westerschelde hoger waren dan die ten westen van Vlissingen. De laagste PCB- zijn in garnalen aangetroffen. In de vissen konden alle onderzochte stoffen in eniger mate worden aangetoond.

Gebromeerde vlamvertragers

Garnalen afkomstig uit de Westerschelde bij Terneuzen in 2005 bevat een vergelijkbaar BDE47-gehalte als garnalen uit de Noordzee in 2002 (tabel 4). Gemiddeld 30 maal hogere BDE47 gehalten werden in 2001 in aasgarnaal

Tabel 4

Gebromeerde vlamvertragergehalten in biotamonders van Nederlandse kustwateren.

Matrix	Locatie	Eenheid	Concentratie	Referentie
Aasgarnaal	Westerschelde - omgeving Bath	ng/g vet	739-1182 BDE-47	Verslycke et al, 2005
Garnaal	Noordzee	ng/g vet	35-39 BDE-47	Boon e.a., 2002
Garnaal	Westerschelde	ng/g vet	21 BDE-47	Deze studie
Vis (haring, wijting, kabeljauw)	Noordzee	ng/g vet	26-133 BDE-47	Boon e.a., 2002
Vis (sprot, zandspiering, tong)	Westerschelde	ng/g vet	73-203 BDE-47	Deze studie
Visdiefei	Westerschelde	ng/g vet	330-7100 ΣHBCD	Morris e.a., 2004
Visdiefei	Westerschelde - Terneuzen	ng/g vet	800 ΣHBCD	Van den Heuvel-Greve e.a., 2003
Visdiefei	Westerschelde - Terneuzen	ng/g vet (ng/g ds)	200-250 ΣHBCD	Deze studie

van de oostelijke Westerschelde gevonden. Gehalten BDE47 in vis, afkomstig uit de Westerschelde, komen overeen met de in 2002 gerapporteerde gehalten afkomstig uit de Noordzee. Gehalten ΣHBCD in visdiefieren van het huidige onderzoek zijn lager dan eerder gerapporteerde gehalten in visdiefieren op vergelijkbare locaties in de Westerschelde.

PFOS

De PFOS gehalten in garnaal zijn een factor 10 lager dan gehalten in garnaal bemonsterd in 2001 uit de Westerschelde (zie tabel 5). Hierbij moet worden opgemerkt dat in de eerdere bemonstering de hele garnaal is geanalyseerd, terwijl in dit onderzoek gepelde garnalen zijn geanalyseerd vanwege relevantie voor voedselveiligheid. Gehalten van PFOS in vogeleieren zijn nog niet vaak beschreven. De gehalten bij Terneuzen liggen een factor 2 lager dan die gevonden in zeekoeteieren van de Baltische Zee (Holmstrom e.a., 2005) (zie tabel 5). De gehalten bij Saeftinge liggen een factor 2 hoger dan die waargenomen in de Baltische Zee. PFOS gehalten in eieren van de Westerschelde horen tot de meer vervuilde gebieden in Europa.

Tabel 5

PFOS-gehalten in biotamonders van Nederlandse en Europese kustwateren.

Matrix	Locatie	Eenheid	Concentratie	Referentie
Garnaal	Westerschelde	ng/g nat	237-319	Van de Vijver e.a., 2003
Garnaal	Westerschelde (Terneuzen)	ng/g nat	29	Deze studie
Zeekoetei	Zweden - Baltische Zee	ng/g nat	614	Holmstrom e.a., 2005
Visdiefei	Westerschelde	ng/g nat	255-1219	Deze studie

Organotins

Er zijn weinig organotingehalten bekend in hele organismen afkomstig uit het Nederlandse kustwater en de Noordzee, afgezien van de metingen ten behoeve van voedselveiligheid. De TBT-gehalten in garnaal in 2005 afkomstig uit de Westerschelde bij Terneuzen zijn hoger dan die in 2002 uit de Waddenzee (Tabel 6). Aasgarnalen uit de oostelijke Westerschelde in 2001 bevatten hogere TBT-gehalten dan die gemeten in garnaal bij Terneuzen in 2005. Dit is mogelijk te verklaren door de hogere sedimentconcentraties van TBT stroomopwaarts (zie figuur 15C). Mosselen afkomstig uit de

Westerschelde in 2002-2004 bevatten gemiddeld hogere TBT- en TFT-gehalten dan mosselen uit de oostelijke Waddenzee en de Eems-Dollard in dezelfde periode (tabel 6 en 7).

De TBT-gehalten in tong en sprout in 2005 uit de Westerschelde zijn een factor 2 hoger dan de gehalten die in 2000 werden waargenomen bij tong en haring afkomstig uit respectievelijk de Hollandse kust en het Kanaal. Het TFT-gehalte in tong volgt een zelfde trend, terwijl sprout in de Westerschelde vergelijkbare TFT-gehalten bevat als haring uit het Kanaal (tabel 7).

Tabel 6
Tributyltin-gehalten (op ionbasis) in biotamonsters van Nederlandse kustwateren.

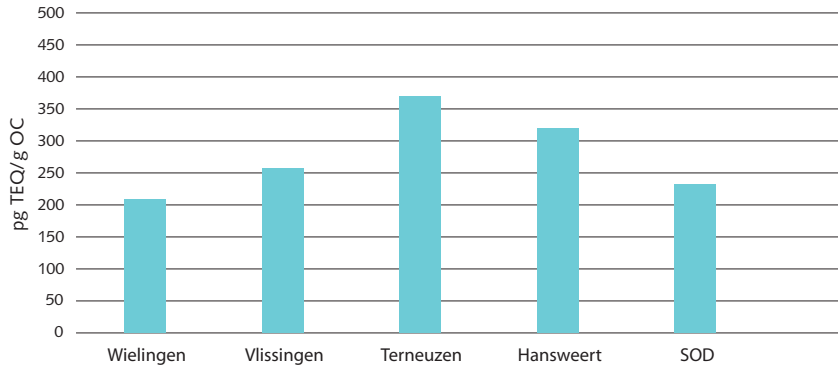
Matrix	Locatie	Eenheid	Concentratie	Referentie
Aasgarnaal	Westerschelde - omgeving Bath	ng/g ds	927-1209	Verslycke e.a., 2005
Garnaal	Waddenzee	ng/g ww	19-20	Leonards, 2002
Garnaal	Westerschelde	ng/g ds (ng/g ww)	375 (59)	Deze studie
Mosselen	Westerschelde - Terneuzen	ng/g ds	751-2201	Van den Heuvel-Greve e.a., 2003
Mosselen	Oostelijke Waddenzee en Eems-Dollardgebied	ng/g ds	140-270	Bakker e.a., 2005
Mosselen	Westerschelde	ng/g ds	372-1048	RIKZ data OSPAR/JAMP 2002-2004
Vis (sprot, bot)	Westerschelde - Terneuzen	ng/g ds	147-1794	Van den Heuvel-Greve e.a., 2003
Tong	Hollandse kust	ng/g nat	1,5	Leonards, 2002
Tong (groot)	Westerschelde - Terneuzen	ng/g nat	3,1	Deze studie
Haring	Kanaal	ng/g nat	22	Leonards, 2002
Sprot	Westerschelde - Terneuzen	ng/g nat	43	Deze studie

Tabel 7
Trifenyyltin-gehalten (op ionbasis) in biotamonsters van Nederlandse kustwateren.

Matrix	Locatie	Eenheid	Concentratie	Referentie
Aasgarnaal (Mysis)	Westerschelde - omgeving Bath	ng/g ds	56-148	Verslycke e.a., 2005
Garnaal	Westerschelde - Terneuzen	ng/g ds	50	Deze studie
Mosselen	Oostelijke Waddenzee en Eems-Dollardgebied	ng/g ds	30-60	Bakker e.a., 2005
Mosselen	Westerschelde - Terneuzen	ng/g ds	91-383	Van den Heuvel-Greve e.a., 2003
Tong	Hollandse kust	ng/g nat	14	Leonards, 2002
Tong (groot)	Westerschelde - Terneuzen	ng/g nat	25	Deze studie
Sprot	Westerschelde - Terneuzen	ng/g ds	85-489	Van den Heuvel-Greve e.a., 2003
Sprot	Westerschelde - Terneuzen	ng/g nat	2,2	Deze studie
Haring	Kanaal	ng/g nat	3,0	Leonards, 2002

Figuur 14

Verspreiding van stoffen in sediment van de Westerschelde (totaal sediment). Gehalten in sediment zijn uitgedrukt in OC (100% organisch koolstof). Van west naar oost: Wielingen, Vlissingen, Terneuzen, Hansweert, Schaar van Oude Doel (zie figuur 2).

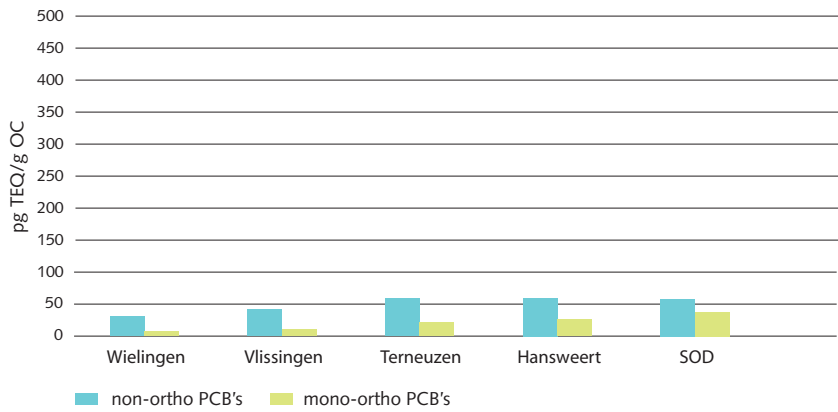


Figuur 14A

Gehalten som dioxinen (pg TEQ/g OC).

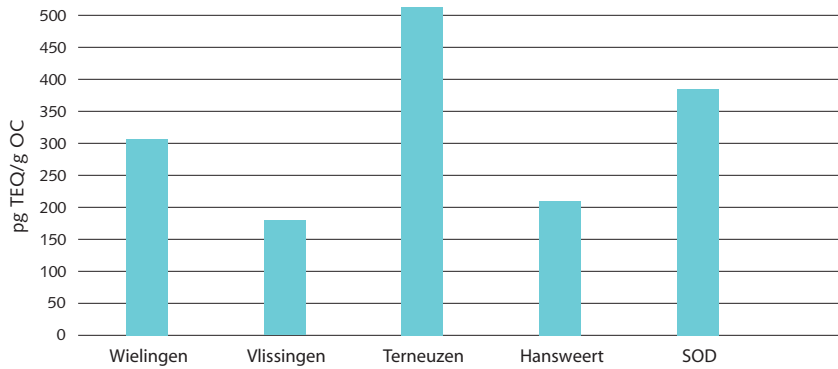
Figuur 14B

Gehalten som non-ortho en mono-ortho PCB's (pg TEQ/g OC).



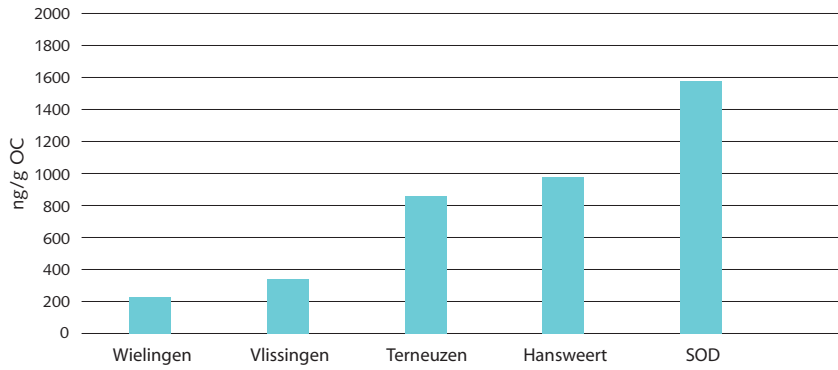
Figuur 14C

DR-CALUX-activiteit (pg TEQ/g OC).



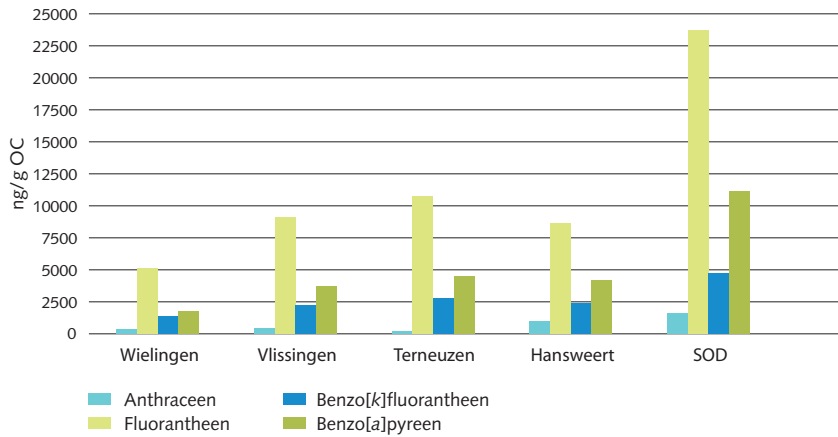
Figuur 14D

Gehalten 7-standaard PCB's (ng/g OC).



Figuur 15

Verspreiding van stoffen in sediment van de Westerschelde (totaal sediment). Gehalten in sediment zijn uitgedrukt in OC (100% organisch koolstof) of droge stof (ds) (afhankelijk van stofgroep). Van west naar oost: Wielingen, Vlissingen, Terneuzen, Hansweert, Schaar van Oude Doel (zie figuur 2).

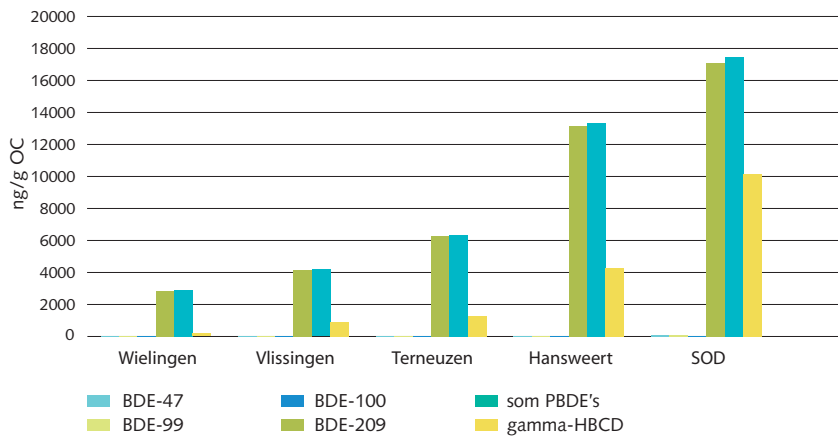


Figuur 15A

Gehalten PAK's (ng/g OC).

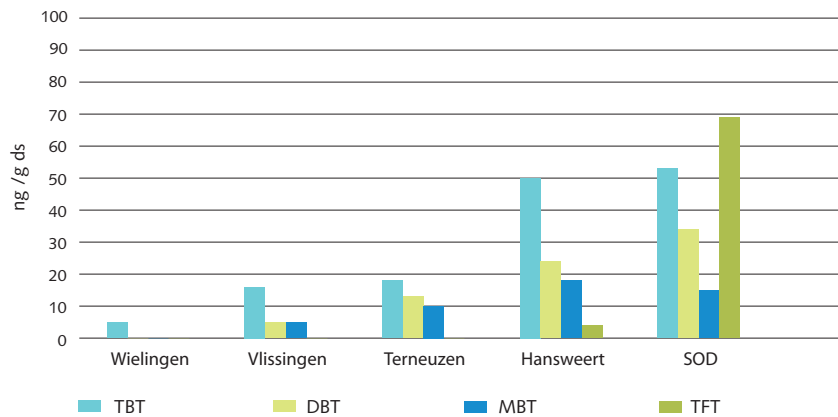
Figuur 15B

Gehalten gebromeerde vlamvertragers (ng/g OC).



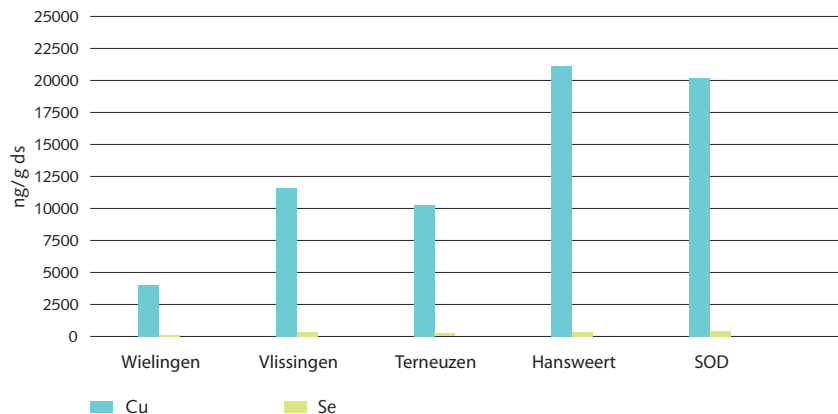
Figuur 15C

Gehalten organotinverbindingen (ng/g ds).



Figuur 15D

Gehalten metalen (ng/g ds).



3.3 Verspreiding van stoffen in de waterbodem van de Westerschelde

3.3.1 Verspreidingstrend

De verspreiding van dioxinen in totaal sediment van de Westerschelde geeft volgens metingen in dit onderzoek een kleine piek rondom Terneuzen met een factor 1,5-2 in vergelijking tot de laagste waarden (Wielingen en Schaar van Oude Doel) (zie figuur 14-A). Ook de DR-CALUX activiteit laat overeenkomstig een piek zien bij Terneuzen (fig. 14-C).

PAK's kennen de hoogste concentraties in sediment bij Schaar van Oude Doel, maar ook bij Terneuzen is wederom een lichte verhoging te zien (fig. 15-A). Voor de overige stoffen, PCB's (fig. 14-B-D), gebromeerde vlamvertragers (fig. 15-B), butyltinverbindingen (fig. 15-C), koper en seleen (fig. 15-D) is een trend waarneembaar met de hoogste gehalten stroomopwaarts (Schaar van Oude Doel) en de laagste gehalten stroomafwaarts (Wielingen).

PFOS en PFOA concentraties in het sediment liggen rondom de detectiegrens in sediment van de Westerschelde. Hierdoor kunnen de resultaten niet grafisch worden weergegeven en er geen trend vastgesteld worden.

3.3.2 Vergelijking sedimentconcentraties met andere studies

Dioxinen

Langs de Nederlandse kust en de Westelijke Waddenzee zijn in 1990 dioxinegehalten gevonden van ongeveer 30 pg TEQ/g ds (fractie <63 µm), oostelijker op de Waddenzee, voor de noordelijke kust en de Oestergronden was dit 10-15 pg TEQ/g ds (fractie <63 µm) en op de Zuidelijke Noordzee 5 pg TEQ/g ds (fractie <63 µm) (Evers, 1993). Op de Noordelijke Noordzee is het gehalte een factor 500-1000 lager (Oehme, 1993).

De Oesterput (Oosterschelde) heeft een som-TEQ (dioxinen + PCB's) van 1,0 ng TEQ/g. De huidige studie laat dioxineconcentraties zien van 8-18 pg TEQ/g ds (fractie <63 µm) in de Westerschelde en is daarmee vergelijkbaar met het oostelijk deel van de Waddenzee (in 1990), de noordelijke kust en de Oestergronden.

DR-CALUX

De DR-CALUX activiteit in de Westerschelde is in vergelijking met andere locaties binnen Nederland een factor 2-13 lager (tabel 8).

Tabel 8

DR-CALUX activiteit in sediment (fractie <63 µm) van de Nederlandse kust en zee.

Opwerktechniek	Locatie	Eenheid	Activiteit	Referentie
Soxhlett/MLS	Appelzak (monding Westerschelde)	pg TCDD-TEQ/g ds	15	Akerman e.a., 2004
	IJmuiden buitenhaven (Noordzee)	pg TCDD-TEQ/g ds	18	Akerman e.a., 2004
	Terschelling (Noordzee)	pg TCDD-TEQ/g ds	26	Akerman e.a., 2004
Soxhlett/MLS	Westerschelde	pg TCDD-TEQ/g ds	4-29	Deze studie

Gebromeerde vlamvertragers

De gehalten aan gebromeerde vlamvertragers in sediment in de Westerschelde is voor het westelijk deel vergelijkbaar met andere kust- en zee-locaties in Nederland (tabel 9). Echter het oostelijk deel van de Westerschelde bevat veel hogere concentraties (factor 3-20 hoger). Dit is in overeenstemming met resultaten in zwevende stof uit andere studies (o.a. Akerman e.a., 2004). De concentraties van BDE209 in sediment van de oostelijke Westerschelde behoren tot de hoogste die in Europa zijn gerapporteerd

(max. 510 ng/g ds; de Boer e.a., 2003). De concentraties som-HBCD in de Westerschelde gemeten in deze studie zijn lager dan die eerder gerapporteerd voor het Scheldestroomgebied en rivieren in het Verenigd Koninkrijk (Morris e.a., 2004).

Tabel 9

Aanwezigheid van gebromeerde vlamvertragers in sediment van Nederlandse kust en zee. Tenzij anders is aangegeven betreft het metingen in de sedimentfractie <63µm.

Stof	Locatie	Eenheid	Concentratie	Referentie
BDE-47	Westerschelde	ng/g ds	0,3-10	Deze studie
	Appelzak (monding Westerschelde)	ng/g ds	0,1	Akerman e.a., 2004
	IJmuiden buitenhaven (Noordzee)	ng/g ds	0,5	Akerman e.a., 2004
	Terschelling (Noordzee)	ng/g ds	0,2	Akerman e.a., 2004
BDE-99	Westerschelde	ng/g ds	0,2-6,9	Deze studie
	Appelzak (monding Westerschelde)	ng/g ds	0,1	Akerman e.a., 2004
	IJmuiden buitenhaven (Noordzee)	ng/g ds	0,4	Akerman e.a., 2004
	Terschelling (Noordzee)	ng/g ds	0,1	Akerman e.a., 2004
BDE-209	Westerschelde	ng/g ds	97-1684	Deze studie
	Appelzak (monding Westerschelde)	ng/g ds	74	Akerman e.a., 2004
	IJmuiden buitenhaven (Noordzee)	ng/g ds	35	Akerman e.a., 2004
	Terschelling (Noordzee)	ng/g ds	1	Akerman e.a., 2004
Som-HBCD	Westerschelde	ng/g ds <63 µm (ng/g ds totaal sediment)	6,3-1004 (1,4-141)	Deze studie
	Appelzak (monding Westerschelde)	ng/g ds	11	Akerman e.a., 2004
	IJmuiden buitenhaven (Noordzee)	ng/g ds	10	Akerman e.a., 2004
	Terschelling (Noordzee)	ng/g ds	0,1	Akerman e.a., 2004
	Scheldestroomgebied	ng/g ds totaal sediment	38-950	Morris e.a., 2004
	Westerschelde	ng/g ds totaal sediment	0,7-99	Morris e.a., 2004
	UK riviers	ng/g ds totaal sediment	6-1678	Morris e.a., 2004

Geperfluoreerde verbindingen

PFOS en PFOA concentraties liggen rondom de detectiegrens in sediment van de Westerschelde. Alleen in sediment van Hansweert en Vlissingen kunnen concentraties van PFOS gemeten worden, respectievelijk 3,1 en 2,7 ng/g ds. Dit is vergelijkbaar met concentraties in sediment van de Nederlandse Noordzeekust (1-4,5 ng PFOS/g ds) (Schrapp e.a., 2004). Ook internationaal blijkt PFOS hoogstens in enkele nanogrammen per gram aanwezig in sediment en wordt PFOA vrijwel niet boven de detectiegrens aangetroffen. PFOA kan echter wel in water aangetroffen worden (Hekster e.a., 2002).

Organotinverbindingen

De TBT-gehalten in sedimenten van de Westerschelde, zoals vastgesteld in deze studie, zijn hoger dan die gemeten in het Eems-Dollardgebied, maar liggen verder in dezelfde orde van grootte zoals de laatste jaren gerapporteerd voor andere overgangswateren (tabel 10). In de zeehavens langs de Hollandse kust zijn in baggerspecie de hoogste TBT-gehalten van Nederland gemeten. Gesteld kan worden dat de TBT- gehalten in het kanaal Gent-Terneuzen en in de omgeving van de haven van Terneuzen hoger zijn dan die gerapporteerd voor de Rotterdamse en Amsterdamse havenmondning. TFT-gehalten in sediment in de Westerschelde komen overeen met die in de westelijke Waddenzee (tabel 13). Beduidend hogere concentraties zijn gemeten in bijvoorbeeld het IJsselmeer bij Den Oever.

Tabel 10

Aanwezigheid van TBT en TFT in sediment (<63 µm) van Nederlandse en Belgische kustwateren.

Stof	Locatie	Eenheid	Concentratie	Referentie
TBT	Westerschelde	ng/g ds	24-240	Deze studie
	Scheldestroomgebied	ng/g ds	16-133	RWS MWTL data
	Eems-Dollardgebied	ng/g ds	10-30	RWS MWTL data
	Zeehavens Rotterdam, Scheveningen, IJmuiden en Den Helder	ng/g ds	1-18574	Schipper en Schout, 2004
	Rotterdamse en Amsterdamse havenmondning	ng/g ds	37-134	De Boer e.a., 2001
	Belgische Noordzeekust	ng/g ds	29-30	Akerman, e.a., 2004
	Zuid-Hollandse kust	ng/g ds	10-32	De Boer e.a., 2001
	Westerschelde, Schaar v. Waarde tot NL-B grens	ng/g ds	44-156	Verslycke e.a., 2005
	Westelijke Waddenzee	ng/g ds	41-142	Vethaak e.a., 2004
	Kanaal Gent-Terneuzen	ng/g ds	318	Van den Heuvel-Greve e.a., 2003
TFT	Westerschelde Terneuzen	ng/g ds	49-390	Van den Heuvel-Greve e.a., 2003
	Westerschelde	ng/g ds	<2-84	Deze studie
	Rotterdamse en Amsterdamse havenmondningen	ng/g ds	<0,6-7,3	De Boer e.a., 2001
	Westerschelde, Schaar va. Waarde tot NL-B grens	ng/g ds	9-22	Verslycke e.a., 2005
	Westelijke Waddenzee	ng/g ds	6-26	Vethaak e.a., 2004
	Belgische Noordzeekust	ng/g ds	<6-22	Akerman, e.a., 2004
	IJsselmeer, Den Oever	ng/g ds	29-257	RWS/RIKZ, Lakmoes project

3.3.3 Toetsing aan nationale en internationale sedimentnormen

Voor de in deze studie onderzochte stoffen bestaan er maar enkele nationale en internationale sedimentnormen (zie tabel 11). Dit betreffen normen voor fluoranthenen, som PCB's (7), HBCD (indicatief), TBBPA (indicatief), TBT, TFT en koper. De MTR (Maximaal Toelaatbaar Risico) van TBT wordt in de huidige studie overschreden. Daarnaast worden de streefwaarden over-

schreden voor fluorantheen en TFT. De EAC (Ecotoxicological Assessment Criteria) van OSPAR wordt overschreden voor de som PCB's, TBT en koper. Een voorstel voor een KRW-norm voor de penta-BDE-congeneren bedraagt 8,6 ng/g ds voor zwevende stof. In zwevende stof van Terneuzen bedraagt de som van de in deze studie geanalyseerde pentacongeneren (BDE-47, 49, 99 en 100) 3,5 ng/g ds. Dit ligt een factor 2 onder de norm.

Tabel 11
Nederlandse en OSPAR stofnormen sediment en de gemeten concentraties in sediment van de Westerschelde.

Stof	Soort Norm	Eenheid	Norm	Huidige studie
Fluoranteen	MTR	mg/kg ds	0,5	0,04-0,33
	Streefwaarde	mg/kg ds	0,005	
	EAC	mg/kg ds	0,5-5 (p)	
Som 7 PCB	CTT-norm	µg/kg ds	100	1,7-22
	EAC	µg/kg ds	1-10 (p)	
HBCD	Voorlopige MTR	mg/kg ds	54-74	0,001-0,141
TBBPA	Voorlopige MTR	mg/kg ds	1578	<0,001
TBT	MTR	µg TBT ⁺ /kg ds (5% OC)	0,7	35-191
	Streefwaarde	µg TBT ⁺ /kg ds (5% OC)	0,007	
	CTT	µg Sn/kg ds	100-250	2 - 22
	EAC	µg/kg ds	5-50	5 - 53
TFT	MTR	mg/kg ds	1	0 – 0,069
	Streefwaarde	mg/kg ds	0,01	
Koper	MTR	mg/kg ds	73	4-21
	Streefwaarde	mg/kg ds	36	
	CTT	mg/kg ds	60	
	EAC	mg/kg ds	5-50 (p)	

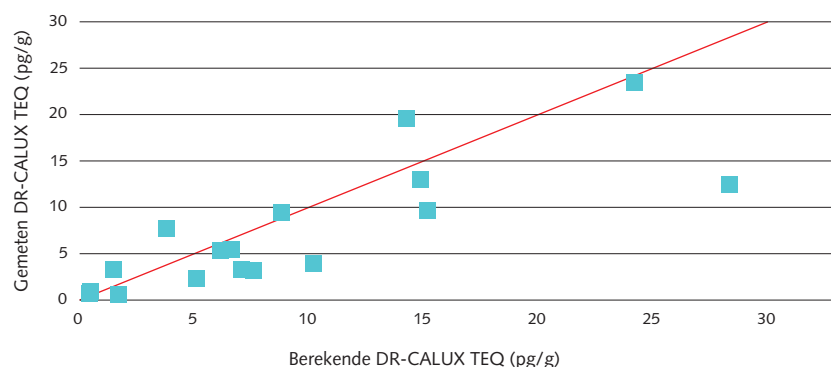
EAC= Ecotoxicological Assessment Criteria vastgesteld door OSPAR, p = provisional.
CTT = Chemie Toxiciteits Test voor zoute baggerspecie.

3.4 Biologische test: DR-CALUX

3.4.1 Correlatie meting en berekening DR-CALUX activiteit

De correlatie tussen de chemische meting en activiteit van de DR-CALUX bioassay wordt bepaald door de selectie van de analysestappen die de monsters ondergaan. In de opwerking van de monsters is het mogelijk om voornamelijk de dioxinen, dibenzofuranen en dioxine-achtige PCB's te selecteren als voor de zuivering van de sedimentextracten gebruik wordt gemaakt van een zogenaamde multi-layer silica (MLS) protocol. Het MLS protocol werd in deze studie toegepast. De procedure is vastgelegd in Nederland in het zogenaamde SPECIE-07E protocol (Felzel en Besselink, 2004). Er kunnen goede correlaties tussen de chemische (GC-HRMS) en DR-CALUX bepaalde TEQ-gehalten worden gevonden (o.a. Murk e.a., 1998; Windal e.a., 2005; Van Overmeire e.a., 2004; Van Wouwe e.a., 2004). Ook in het huidige

Figuur 16
Gemeten en berekende DR-CALUX TEQ-gehalten op basis van de chemische metingen van dioxinen, furanen en PCB-gehalten en relatieve potenties (REP) van deze verbindingen voor de DR-CALUX assay.



onderzoek wordt een goede correlatie tussen de DR-CALUX metingen en de chemische metingen gevonden (figuur 16). Deze goede correlatie is niet altijd aanwezig. In de studie van Stronkhorst e.a. (2001) varieerde het percentage van de DR-CALUX activiteit dat met chemisch metingen verklaard kon worden tussen de 2 en 125%.

3.4.2 Vergelijking met resultaten van de Vrije Universiteit Brussel

In het afstudeerrapport van de Vrije Universiteit Brussel (Sanctorum e.a., in prep.) is de DR-CALUX assay ingezet om de dioxine-achtige toxiciteit van sediment van het zuidelijk deel van de Noordzee inclusief de monding van de Westerschelde te bepalen. Het sediment is in 2002/2003 bemonsterd en niet gezeefd. In het onderzoek zijn de monsters met twee typen methoden opgewerkt. In de eerste methode is een extract gemaakt dat voornamelijk dioxinen en PCB's bevat door gebruik te maken van het MLS-protocol en een koolstofkolom. Met deze methode zijn de hoogste DR-CALUX gehalten in de monding van de Schelde (9 tot 42 pg DR-CALUX TEQ/g ds) en bij Nieuwpoort (10 tot 20 pg DR-CALUX TEQ/g ds) gevonden. Opvallend is de hoge spreiding in de DR-CALUX activiteit die wordt waargenomen voor het Scheldemonster. Er is een dubbele meting gedaan in hetzelfde monster, een zogenaamde duplobepaling. De ene meting gaf een activiteit van 9 pg DR-CALUX TEQ/g ds, terwijl de andere een uitslag gaf van 42 pg DR-CALUX TEQ/g ds. Het hoogste gehalte ligt dicht tegen de Nederlandse baggerspecie norm van 50 pg TEQ/g voor ongezeefde baggerspecie aan, waarbij moet opgemerkt worden dat Sanctorum e.a. (in prep) een andere opwerkingsmethode van het sediment gebruikt dan diegene die wordt gebruikt voor de beoordeling van baggerspecie.

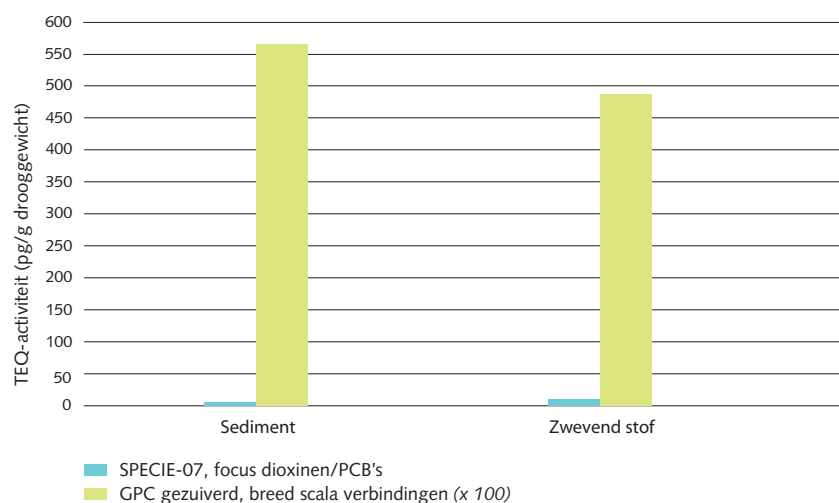
In de onderhavige studie is een lagere DR-CALUX activiteit waargenomen in sediment van de Westerschelde: 2 tot 6 pg TEQ/g droge stof. Deze resultaten liggen vlak onder die van de laagste duplometing van de Vrije Universiteit Brussel. Het verschil in activiteit tussen het huidige onderzoek en die van Sanctorum e.a. (in prep) kan mogelijk een gevolg zijn van verschillen in organisch stof van de sediment monsters. In de Belgische studie zijn echter geen OC-gehalten gerapporteerd en daarom kan voor deze factor niet gecorrigeerd worden. De in dit onderzoek gevonden activiteit ligt dus ver van de hoogst gerapporteerde activiteit van de Vrije Universiteit Brussel.

De tweede methode die door Sanctorum e.a. (in prep) is toegepast, is gebaseerd op een totale extractie van het sediment waarbij geen verdere zuivering van het extract wordt uitgevoerd. De extracten hebben nu een veel hogere DR-CALUX activiteit (maximum van 7200 pg TEQ/g), wat wordt toegeschreven aan de aanwezigheid van PAK's. Deze bevinding komt overeen met eerder gepubliceerde studies van Klamer e.a. (2002, 2004, 2005), waarbij werd aangetoond dat PAK's inderdaad een belangrijke rol kunnen spelen om de DR-CALUX respons te verklaren. Er is echter wel een verschil tussen de Sanctorum en Klamer studies. In het onderzoek van Klamer werden sedimenten na extractie gezuiverd met een niet-destructieve methode (gelpermeatie chromatografie, GPC). Gemiddeld bleek de DR-CALUX activiteit van de niet-destructief behandelende monsters 75 maal hoger dan de activiteit in de destructief behandelde monsters (voornamelijk dioxinen, dibenzofuranen en PCB's) dat voor een klein deel kon worden verklaard door de aanwezigheid van PAK's. Tevens moet nog gezegd worden dat op de open Noordzee een factor 1000 tussen een destructieve behandeling (zure silica procedure) en de niet-destructieve behandeling (GPC) werd gemeten (Akerman, 2004). Tenslotte zijn de DR-CALUX gehalten in de sedimenten in de studies van Klamer en Sanctorum niet direct met elkaar vergelijkbaar omdat in de Klamer studie de 63 µm fractie van sediment werd onderzocht en in de Sanctorum studie totaal sediment werd geanalyseerd.

De boven beschreven observaties worden bevestigd in de huidige studie. In figuur 17 is de DR-CALUX activiteit weergegeven van sediment en zwevend stof (locatie Terneuzen) waarbij de monsters opgewerkt werden volgens het destructieve protocol (SPECIE-07E MLS protocol, met de focus op dioxinen, dibenzofuranen en PCB's) (Fetzel en Besselink, 2004) en volgens het zogenaamde niet-destructieve protocol (GPC) waarbij een veel breder scala aan verbindingen wordt geselecteerd. Voor het sediment is de DR-CALUX activiteit ca. 100 maal hoger voor het niet-destructieve behandelde monster dan voor het sediment dat met de destructieve methode werd behandeld; voor zwevend stof is de ratio ca. 50.

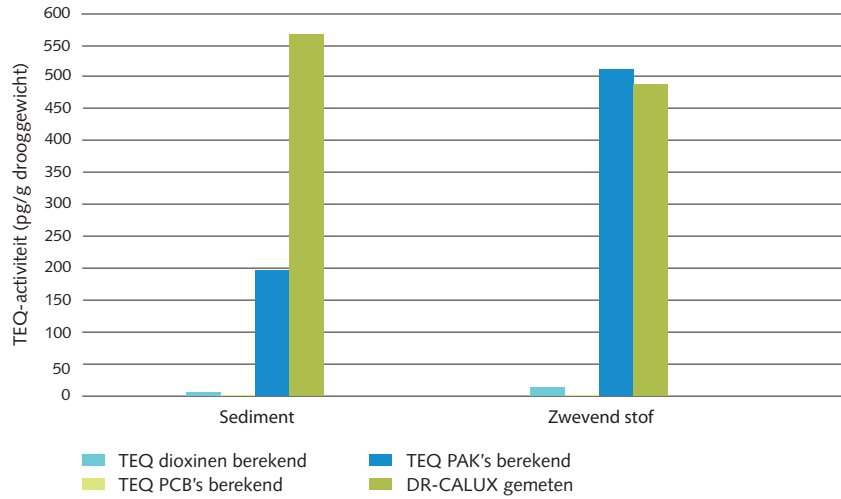
Om na te gaan of PAK's een bijdrage kunnen leveren aan de verklaring van DR-CALUX activiteit van de niet-destructief behandelde monsters zijn de TEQ-gehalten berekend met behulp van chemische metingen en de relatieve potenties (REP) van dioxinen, furanen, PCB's en PAK's ten opzichte van 2,3,7,8-dioxine (zie tabel 2). In figuur 18 is het resultaat van deze berekening weergegeven. PAK's lijken een groot deel van de DR-CALUX activiteit te kunnen verklaren. Hierbij moet wel opgemerkt worden dat de DR-CALUX assay gebruik maakt van levende cellen die in staat zijn om PAK's te metaboliseren (Machala e.a., 2001). Aangenomen wordt dat bijna alle PAK's gemetaboliseerd kunnen worden door de DR-CALUX cellen en daarom een beperkte bijdrage kunnen leveren aan de DR-CALUX activiteit. Deze aanname dient echter verder te worden onderzocht. Het onderzoek zou zich kunnen richten op de bepaling van de DR-CALUX activiteit van PAK's (en mogelijk andere stoffen) na 6 en 24 uur, zoals eerder door Machala e.a. (2001) werd uitgevoerd. Op deze wijze kan een inschatting worden gemaakt van hoe persistent stoffen zijn. Ook al zijn PAK's metaboleerbaar, dan nog kunnen PAK's een grote rol spelen als de concentraties in het oorspronkelijke monster zeer hoog zijn. In het geval dat de aanname juist is, dat PAK's maar een geringe rol spelen, dan zijn er dus andere stoffen in het sediment en zwevend stof aanwezig die een dioxine-achtige werking bezitten die momenteel onbekend zijn.

Figuur 17
DR-CALUX activiteit (pg TEQ/g) van sediment en zwevend stof (locatie Terneuzen) waarbij de monsters opgewerkt werden volgens SPECIE-07^E MLS protocol, waarbij de focus op dioxinen, dibenzofuranen en PCB's lag, en een opwerking met GPC waarbij een breed scala aan verbindingen wordt geselecteerd.



Figuur 18

TEQ-gehalten van sediment en zwevend stof van locatie Terneuzen. Weergegeven zijn berekende TEQ-gehalten aan de hand van de chemische metingen van dioxinen/furanen ("TEQ dioxinen berekend"), PCB's ("TEQ PCB's berekend") en PAK's ("TEQ PAK's berekend") gehalten in de monsters. Bij deze berekening werd gebruik gemaakt van de relatieve potenties (REP waarden) van deze verbindingen voor de DR-CALUX (zie tabel 2). Daarnaast zijn de gemeten TEQ-gehalten met de DR-CALUX weergegeven waarbij het sediment en zwevend stof volgens het zogenaamde niet-destructieve protocol (GPC) werden opgewerkt. Bij deze niet-destructieve methode wordt een veel breed scala aan verbindingen geselecteerd.





.....
Schaar van Oude Doel
© Anita Eijlers - Schelde Informatie-
Centrum

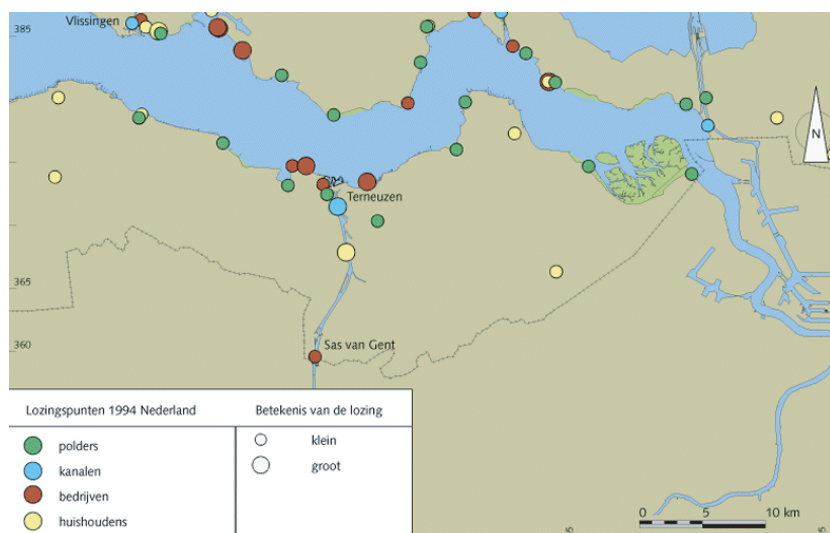
4 Bronnen: waar en hoe ontstaat de vervuiling?

Het doel van dit hoofdstuk is om de belangrijkste bronnen te beschrijven van dioxinen, dioxine-achtige stoffen en andere mogelijke probleemstoffen in de Westerschelde.

De in dit onderzoek geanalyseerde stoffen zijn, met uitzondering van koper, selenium en een aantal broomhoudende stoffen, van nature niet in het milieu aanwezig. Het merendeel van de stoffen heeft dus een antropogene oorsprong.

In figuur 19 is een algemeen beeld weergegeven van lozingspunten op de Westerschelde in 1994.

Figuur 19
Lozingspunten op de Westerschelde in 1994 (Schelde InformatieCentrum, 1999).



4.1 Oorsprong van dioxinen

De dioxineconcentraties in de waterbodemmonsters van de Westerschelde geven een redelijk homogene verspreiding weer, met een piek bij Terneuzen (fig. 14-A).

Algemene bronnen van dioxinen zijn directe lozingen van verbrandingsprocessen (waaronder afvalverbrandingsinstallaties en kabelbranderijen), papier- en chloorindustrie en atmosferische depositie (Leonards e.a., 2005). Industrie en afvalverbrandingsinstallaties bedragen door effectieve maatregelen nog slechts 1% van de totale dioxinebelasting in Nederland. Sinds 2000 is 90% van de dioxinen, die via atmosferische depositie in Nederland terechtkomen, afkomstig uit het buitenland. De emissiebron is daarmee moeilijk direct door nationale overheidsmaatregelen te beïnvloeden (Leonards e.a., 2005).

Dioxinen zijn sterk hydrofoob en hierdoor voornamelijk gebonden aan deeltjes in het sediment en zwevend slib van aquatische systemen. Op deze wijze kunnen aquatische systemen aanzienlijke verspreidingsbronnen (via rivieren) dan wel opslagplaatsen (meren en sedimentatiegebieden, bijvoor-

beeld in estuaria) voor dioxinen zijn (Leonards e.a., 2005). Resuspensie en nalevering van gecontamineerde sedimenten kunnen hiermee tevens een substantiële bron voor dioxinen vormen.

Voor de Voordelta is volgens modelberekeningen atmosferische depositie de belangrijkste transportroute voor dioxinen, naast toevoer vanuit Het Kanaal tussen Engeland en Frankrijk, het Haringvliet en de scheepvaart. De aanvoer van dioxinen via de Schelde is in de periode 1990-2000 min of meer gelijk gebleven (12 g TEQ/jaar) (Evers e.a., 1996b).

4.2 Oorsprong van PCB's

De verspreiding van PCB's in sedimentmonsters van de Westerschelde laten stroomopwaarts een duidelijke toename zien (fig. 14-B en 14-D).

PCB's kennen hun toepassing in warmte-wisselaars, in de elektrische industrie, in transformatoren, adhesieven, plastics, inkt en verven (Staatscourant, 2004). De productie van PCB's is echter sinds 1985 verboden (OSPAR, 2004). Op 19 augustus 1998 is de Regeling verwijdering PCB's van kracht geworden als implementatie van richtlijn 96/59/EG betreffende de uitfasering van o.a. PCB's.

PCB's zijn persistente stoffen, die nog steeds in aanzienlijke concentraties in het milieu worden aangetroffen. Vanwege de chemische eigenschappen zal ook hier resuspensie van verontreinigende sedimenten een rol kunnen spelen.

Op basis van de aangetroffen concentraties in sedimenten van de Westerschelde vindt de voornaamste toevoer van PCB's vanaf stroomopwaarts plaats. De concentraties in de Westerschelde worden vooral bepaald door de wijze waarop uit het stroomgebied afkomstig organisch materiaal met hoge gehalten in de Westerschelde wordt gemengd met uit de Noordzee afkomstig organisch materiaal dat veel lagere gehalten heeft (Schelde InformatieCentrum, 1999). In de Scheldeatlas (1999) is een kaart opgenomen met bronnen en toevoer van PCB-153 voor de Westerschelde in 1991. Hieruit blijkt dat de aanvoer vanuit het Scheldestroomgebied de belangrijkste toevoer is in vergelijking tot zijdelingse belastingen op de Westerschelde.

4.3 Oorsprong van PAK's

De PAK-gehalten in gemeten sedimenten in de Westerschelde laten een redelijk homogene verspreiding zien met pieken bij Schaar van Ouden Doel en Terneuzen (fig. 15-A).

Algemene PAK-emissies naar het milieu vinden plaats via olielozingen, verbrandingsprocessen, en industriële processen zoals koolteerprocessing, petroleumverfijning, kool- en cokeprocessing en productie van kerosine (Staatscourant, 2004). PAK's kunnen vervolgens verspreid worden via atmosferische depositie en nalevering uit sedimenten.

Er zijn diverse industriële lozers nabij de Westerschelde en diverse diffuse bronnen (Staatscourant, 2004). Ook zijn er in Vlaanderen diverse industriële lozers aanwezig (Staatscourant, 2004). In 1991 was de aanvoer van fluorantheen vanuit het Scheldestroomgebied stroomopwaarts het belangrijkste, gevolgd door de industrie bij Vlissingen en het Kanaal van Gent naar Terneuzen. De belasting van fluorantheen is in de jaren tachtig en negentig

aanzienlijk verminderd door sanering in het stroomgebied (Schelde InformatieCentrum, 1999).

4.4 Oorsprong van gebromeerde vlamvertragers

De verspreiding van gebromeerde vlamvertragers in sedimentmonsters van de Westerschelde laten evenals bij PCB's stroomopwaarts een duidelijke toename zien (fig. 15-B). In het aalmonster bij Terneuzen is een verhoogd HBCD gehalte aangetroffen in vergelijking tot gehalten in aal bij Vlissingen en Hansweert (fig. 7).

Over het algemeen zijn bronnen van gebromeerde vlamvertragers de chemische industrie (productie en verwerking van broomhoudende producten), de consument (gebruik van broomhoudende producten), riolering en afvalwaterzuiveringsinstallaties (KRW factsheets stoffen).

Bij Terneuzen zijn verhoogde gehalten aan gebromeerde vlamvertragers in regenwater aangetroffen (Bleeker & Duyzer, 2003).

Op basis van de aangetroffen concentraties in sedimenten van de Westerschelde vindt de voornaamste toevoer van gebromeerde vlamvertragers stroomopwaarts plaats.

4.5 Oorsprong van geperfluoreerde verbindingen

De gehalten aan geperfluoreerde verbindingen in de Westerschelde zijn te laag om er een zinvol patroon uit te kunnen opmaken. Wel zijn er hoge gehalten PFOS aangetroffen in biotamonsters bij Terneuzen en vooral in visdiefeieren bij Saeftinge.

Geperfluoreerde verbindingen komen onder andere vrij bij de productie, verwerking, het gebruik en de afvalfase van textiel, vloerbedekking en leerindustrie (waar de verbindingen worden gebruikt als waterafstotend middel) (OSPAR, 2005). Ook worden de verbindingen toegepast in brandblusmiddelen.

Bekend is dat er een fluorochemisch industrieconcern staat vlakbij Antwerpen aan de Schelde (Hof e.a., 2005).

Omdat het stoffen betreft waarover nog relatief weinig bekend is over milieu- en verspreidingskarakteristieken en er hoge gehalten in vooral visdiefeieren zijn aangetroffen, is het van belang om aanvullend onderzoek uit te voeren naar de belangrijkste bronnen van geperfluoreerde verbindingen in de Westerschelde.

4.6 Oorsprong van organotinverbindingen

De verspreiding van organotinverbindingen in sedimentmonsters van de Westerschelde laten stroomopwaarts een duidelijke toename zien (fig. 15-C).

Over het algemeen zijn de belangrijkste bronnen van tributyltinverbindingen aangroeiwerende verven op grote zeegaande schepen en nalevering uit waterbodems. Trifenyln (TFT) is een verwante verbinding, die vooral als bestrijdingsmiddel in de landbouw wordt gebruikt. In Nederland is het

gebruik van TFT sinds 2004 verboden, maar in het buitenland is het gebruik nog wel toegestaan.

Bekend is dat een producent van TFT loost in het Scheldebekken (Staatscourant, 2004).

Op basis van de aangetroffen concentraties in sedimenten van de Westerschelde vindt de voornaamste toevoer van organotinverbindingen stroomopwaarts plaats.

4.7 Oorsprong van koper en selenium

De verspreiding van koper in sedimentmonsters van de Westerschelde laten stroomopwaarts een duidelijke toename zien (fig. 15-C). Selenium lijkt op basis van de gemeten sedimenten een redelijk homogene verspreiding zien in de Westerschelde (fig. 15-C).

Koperverbindingen worden op grote schaal toegepast in verschillende takken van de industrie en in de landbouw en komen daardoor als milieuvontreinigende stoffen terecht in oppervlaktewater en waterbodem. Verdere bijdragen zijn afkomstig van landbouwbedrijven en veehouderijen (via uitspoeling van meststoffen, groeibevorderaars, en bestrijdingsmiddelen). Ook speelt instroom met vervuild water een grote rol. Een andere belangrijke bron is de toepassing van koperoxide in aangroeiwerende scheepsverven en houtverduurzamingsmiddelen, waardoor via uitloging het koper uiteindelijk in het oppervlaktewater komt. De aanwezigheid van het resterende deel van het in het milieu aanwezige koper is toe te schrijven aan afvalstoffen, zoals vliegias, kolenslakgrit, zuiveringsslib en baggerspecie (Karakterisering stroomgebied Schelde, 2004; KRW-factsheets stoffen; www.lenntech.com/elementen-periodiek-systeem/Cu.htm).

Over het algemeen zijn belangrijke bronnen voor selenium uitspoeling van (seleenrijke) meststoffen in de landbouw en dumpplaatsen van gevaarlijke afval dat via irrigatie in de waterbodem of het oppervlaktewater terecht komt. Ook zijn industrie (metaalindustrie, seleenterugwinnende industrie en verfindustrie) en uitloging van bouwstoffen zoals vliegias mogelijke bronnen (www.lenntech.com/elementen-periodiek-systeem/Se.htm).

Op basis van de aangetroffen concentraties in sedimenten van de Westerschelde vindt de voornaamste toevoer van koper stroomopwaarts plaats.



.....
Westerschelde water
© Rijkswaterstaat

5 Conclusies en aanbevelingen: indicaties vragen om nader onderzoek

Conclusies

De resultaten van dit onderzoek geven enkel een indicatie van de in de Westerschelde aanwezige gehalten aan dioxinen, dioxine-achtige stoffen en andere mogelijke probleemstoffen, aangezien slechts enkelvoudige metingen zijn uitgevoerd in tijd en ruimte. Deze beperking heeft tot gevolg dat geen harde conclusies getrokken kunnen worden over mogelijke risico's van de aangetroffen stoffen. Wel wordt op deze manier inzicht verkregen waar aanvullend onderzoek noodzakelijk is. Aanvullend onderzoek zal er op gericht zijn om met grotere nauwkeurigheid eventuele risico's en bronnen in kaart te brengen.

5.1 Belangrijkste conclusies

Op basis van deze verkennende studie kunnen de volgende voorzichtige conclusies worden getrokken:

- 1 Er zijn geen overschrijdingen geconstateerd van de Europese levensmiddelennorm op basis van dioxinen (4 pg TEQ/g versgewicht) in de bemonsterde visserijproducten uit de Westerschelde.
- 2 Er is geen aanleiding om aan te nemen dat het milieu van de Westerschelde een uitzondering vormt qua dioxinebelasting in vergelijking tot andere plekken in het Nederlandse kustgebied:
 - a De in dit onderzoek gemeten DR-CALUX activiteit in de Scheldemonding ligt in de buurt van de laagste activiteit, zoals gemeten door de Vrije Universiteit Brussel. De hoge activiteit, zoals vastgesteld door de Vrije Universiteit Brussel, wordt niet bevestigd in dit onderzoek.
 - b Op basis van de dioxine- en PCB-gehalten in vis en sediment afkomstig van Terneuzen worden er geen negatieve effecten verwacht op de gezondheid van de visdief en zeehond als toppredatoren van voedselketens in de Westerschelde.
 - c De dioxinegehalten hebben geen invloed op de zwemwaterkwaliteit van de Westerschelde.
- 3 Om de belangrijkste bronnen van dioxinen in de Westerschelde te achterhalen is er eerst verdergaand onderzoek nodig.
- 4 Stoffen die van belang zijn voor het behalen van een goede ecologische toestand en gezonde visserijproducten zijn: de prioritare stofgroep van de organotinverbindingen (vanwege relatief hoge gehalten in visserijproducten en het overschrijden van de MTR voor sediment); gebromeerde vlamvertragers (vanwege relatief hoge gehalten in visserijproducten, voedselketens en sediment); geperfluoreerde verbindingen (vanwege relatief hoge gehalten in visserijproducten en voedselketens); en PCB's (vanwege relatief hoge gehalten in visserijproducten).

5.2 Overige conclusies

5.2.1 Voedselveiligheid

- De dioxinegehalten in aal zijn het hoogst van alle onderzochte visserijproducten. Ze liggen net onder de vigerende EU-norm en voor wat betreft de locaties Terneuzen en Hansweert boven het Europese

actieniveau. Ze zijn vergelijkbaar met gehalten die worden aangetroffen in aal afkomstig van Volkerak, Lek, IJsselmeer en Haringvliet-Oost en behoren tot de meer vervuilde plekken in Nederland.

- Per 4 november 2006 zal een nieuwe EU levensmiddelennorm voor dioxinen en dioxine-achtige PCB's in werking treden. De gehalten aan dioxinen en dioxine-achtige PCB's in alle drie de aalmonsters en het enkelvoudige garnaalmonster liggen boven deze nieuwe norm, terwijl het enkelvoudige sproutmonster er tegenaan ligt.
- Dioxinegehalten in de gemeten sprout- en garnaalmonsters zijn hoger dan verwacht op basis van eerdere data.
- De Nederlandse Warenwet norm voor de 7 standaard PCB's in de bemonsterde visserijproducten wordt niet overschreden, echter de stringenter Belgische norm voor de 7 standaard PCB's wordt voor sprout, garnalen en aal wel overschreden.
- Er zijn relatief hoge gehalten aan TBT, TFT en PFOS aangetroffen in een aantal visserijproducten uit de Westerschelde. Omdat er voor deze stoffen geen consumptienormen bestaan is het niet mogelijk een inschatting te maken van eventuele risico's voor de consument.
- HBCD is vijf tot negen keer verhoogd aangetroffen in het aalmonster bij Terneuzen in vergelijking tot aalmonsters uit de omgeving van Vlissingen en Hansweert. Er is geen ruimtelijke trend zichtbaar. Deze verhoging is echter niet gevonden in het waterbodemmonster bij Terneuzen.

5.2.2 Milieukwaliteit

- Dioxinen hopen zich niet op in de bemonsterde voedselketens van de Westerschelde, evenmin als PAK's en zware metalen.
- Lager gebromeerde PBDE's, HBCD (alpha-isomeer) en PFOS accumuleren wel in de bemonsterde voedselketens van de Westerschelde, vooral in de visdiefieren.
- Gehalten aan stoffen in vissen van de bemonsterde benthische voedselketen zijn over het algemeen een factor 2 verhoogd in vergelijking tot vissen uit de bemonsterde pelagische voedselketen.
- Bemonsterde visdiefieren uit Saeftinge bevatten hoge gehalten aan PFOS, PCB's en gebromeerde vlamvertragers.

5.2.3 Verspreiding in Westerschelde

- Dioxinen lijken, evenals PAK's, gelijkmatig verspreid te zijn in het bemonsterde sediment van de Westerschelde, met een piek bij Terneuzen (factor anderhalf tot twee hoger dan de laagste waarden bij Wielingen en Schaar van Ouden Doel).
- De huidige studie laat dioxineconcentraties zien van 8-18 pg TEQ/g ds (fractie <math><63 \mu\text{m}</math>) in sediment van de Westerschelde en is daarmee vergelijkbaar met het oostelijk deel van de Waddenzee, de noordelijke kust en de Oestergronden.
- Er is volgens metingen uit dit onderzoek een duidelijke trend waarneembaar voor PCB's, gebromeerde vlamvertragers (PBDE's en HBCD), organotinverbindingen en zware metalen in sediment van de Westerschelde met een hogere concentratie stroomopwaarts (oostelijk deel Westerschelde) dan stroomafwaarts (westelijk deel Westerschelde).
- Het gehalte aan gebromeerde vlamvertragers in bemonsterd sediment in de Westerschelde is voor het westelijk deel vergelijkbaar met andere kust- en zeelocaties in Nederland. Echter het oostelijk deel van de Westerschelde bevat veel hogere concentraties. De concentraties van BDE209 in sediment van de oostelijke Westerschelde behoren tot de hoogste die in Europa zijn gerapporteerd.
- PFOS gehalten in sediment van de Westerschelde zijn laag (hoogstens enkele nanogrammen per gram sediment). Er is geen ruimtelijke trend zichtbaar.

-
- De nationale norm voor tributyltin wordt in enkele waterbodemmonsters overschreden. (Inter-)nationale streefwaarden voor trifenylytin, fluorantheen, PCB's en koper worden in enkele waterbodemmonsters overschreden.

5.2.4 DR-CALUX

- Er is een lagere DR-CALUX activiteit (2-6 pg TEQ/g droge stof) waargenomen in de waterbodem van de Westerschelde dan gemeten door de Vrije Universiteit Brussel (9-42 pg TEQ/g droge stof). Behalve de grote spreiding in de duplometing van het Belgisch onderzoek en mogelijk een verschil in organisch stofgehalte van de sedimenten is er geen verklaring voor dit verschil.
- De DR-CALUX is geschikt als screeningstechniek voor voedsel- en milieukwaliteit. De huidige DR-CALUX methode richt zich vooral op de aanwezige dioxinen, dibenzofuranen en PCB's. PAK's en andere stoffen kunnen echter ook een aandeel hebben in de activiteit van milieumonsters.

5.2.5 Bronnen

- Voor de opname van dioxinen in voedselketens zijn de beschikbaarheid van dioxinen en mogelijkheid tot doorgifte van dioxinen de sturende processen.
- De waargenomen oost-west gradiënt in de Westerschelde met verhoogde gehalten in waterbodem in het oosten geeft aan dat het merendeel van de gemeten stoffen (PCB's, gebromeerde vlamvertragers, organotinverbindingen en zware metalen) afkomstig is van stroomopwaarts gelegen bronnen.

Aanbevelingen

5.3 Belangrijkste aanbevelingen

Op basis van dit onderzoek kunnen de volgende aanbevelingen worden gegeven:

- Het herbemonsteren en analyseren van aal uit de Westerschelde en het Kanaal Gent-Terneuzen in het voorjaar van 2006. De resultaten uit het vervolgonderzoek in 2006 zullen worden bezien in het licht van de gecombineerde nieuwe Europese norm voor dioxinen én dioxine-achtige PCB's (8-12 pg TEQ/g versgewicht), die ingaat per 4 november 2006.
- Een risicobeoordeling uitvoeren voor alle uit wildvangst verkregen aal van de meer vervuilde plekken in Nederland. Hierbij moeten ook andere gezondheidsaspecten (zoals Omega-3 vetten) worden meegenomen in een advies richting consument.
- Het herbemonsteren en analyseren van sprout en garnaal in 2006 en bezien in het licht van de gecombineerde nieuwe Europese norm voor dioxinen én dioxine-achtige PCB's.
- Het verder onderzoeken van stofstromen van dioxinen en andere mogelijke probleemstoffen in de Westerschelde, bij voorkeur aan de hand van modellen.

5.4 Overige aanbevelingen

5.4.1 Voedselveiligheid

- Aal herbemonsteren en analyseren op PCB's, gebromeerde vlamvertragers (vooral HBCD) en geperfluoreerde verbindingen om de gevonden trends uit dit onderzoek te bevestigen.

-
- Een levensmiddelen- dan wel consumptienorm laten opstellen voor organotinverbindingen, PFOS en gebromeerde vlamvertragers (HBCD). Dit is nodig omdat hoge gehalten zijn aangetroffen in visserijproducten uit de Westerschelde en andere Nederlandse wateren.

5.4.2 Milieukwaliteit

- Opnemen van sediment als compartiment in het onderzoeksprogramma van de Westerschelde voor het monitoren van PBT-stoffen (PCB's, gebromeerde vlamvertragers, organotinverbindingen en geperfluoreerde verbindingen).
- Onderzoek (laten) uitvoeren naar mogelijke effecten en effectniveaus van bioaccumulerende stoffen als gebromeerde vlamvertragers, HBCD en PFOS voor estuariene en mariene organismen. Dit kan aan de hand van gestandaardiseerde biologische testen in het laboratorium of via gerichte toxiciteitsstudies.
- Vanwege de hoge gehalten aan PCB's, gebromeerde vlamvertragers en PFOS in visdiefieren in Saeftinge, deze locatie blijven monitoren op gehalten en eventuele effecten.
- Gehalten van alle gemeten stofgroepen van het huidige onderzoek gebruiken als validatie voor het doorvergiftigingmodel OMEGA-OMEVA en hiermee vervolgens aan de hand van sedimentgehalten een inschatting maken voor gehalten in voedselketens op de andere locaties in de Westerschelde.
- Onderzoek (laten) uitvoeren om de voedselbron voor gewone zeehonden in de Westerschelde beter in beeld te brengen, zodat een betere inschatting kan worden gemaakt van eventuele risico's voor de zeehond als top-predator in de Westerschelde.
- PFOA in het vervolg in water meten omdat in sediment en zwevende stof de stof vrijwel niet boven de detectiegrens te meten was.

5.4.3 Bronnen

- Van de meeste in deze studie onderzochte stoffen zijn in het algemeen de belangrijkste bronnen wel in beeld. Onderzoek is nodig om de specifieke bronnen voor de Westerschelde te achterhalen, met name voor de andere mogelijke probleemstoffen in de Westerschelde en de PCB's.

5.4.4 DR-CALUX

- Optimaliseren van de extractiemethode ten behoeve van de DR-CALUX bioassay voor het opsporen van een breder pakket aan dioxine-achtige stoffen in organismen. Op deze wijze kan een betere risico-evaluatie van dioxine-achtige stoffen voor organismen worden gemaakt. Ook dient de methode verder ontwikkeld te worden om de dioxine-achtige toxiciteit in biota aan te tonen.
- De spreiding in dioxine-achtige activiteit in de Westerschelde, met name in de buurt van Vlissingen, beter in kaart brengen. Dit is nodig omdat Belgisch onderzoek een grote spreiding in DR-CALUX activiteit laat zien in sediment van de monding van de Schelde.

Referenties

- Albalat, A., J. Potrykus, J., Pempkowiak, C. Porte (2002). Assessment of organotin pollution along the Polish coast (Baltic Sea) by using mussels and fish as sentinel organisms. *Chemosphere* 47: 165-171.
- Akerman, J., J. H. Klamer, C. Schipper, J. Bakker, B. Bellert, J. Pijnenburg (2004). Stoffen in de Noordzee en de Nederlandse kustzone in 2003: ftalaten, vlamvertragers, organotin- en geperfluoreerde verbindingen en effectgerichte metingen. RIKZ rapport 2004.040. Rijkswaterstaat/Rijksinstituut voor Kust en Zee, Den Haag.
- Anonymus (2006). VERORDENING (EG) Nr. 199/2006 VAN DE COMMISSIE, van 3 februari 2006: tot wijziging van Verordening (EG) nr.466/2001 tot vaststelling van maximumgehalten aan bepaalde verontreinigingen in levensmiddelen, wat betreft dioxinen en dioxine-achtige PCB's. Publicatieblad van de Europese Unie, 4.2.2006.
- Bakker, J.F., M. van den Heuvel-Greve, D. Vethaak (2005). Xenobiotics. IN: Wadden Sea. Quality Status Report 2004. WADDEN SEA ECOSYSTEM No. 19, Chapter 4.3. eds K. Essink e.a., Common Wadden Sea Secretariat (CWSS), Wilhelmshaven, Germany.
- Berg, M van den, e.a. (1998). Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and for wildlife. *Environ. Health Perspect.* 106 (12): 775.
- Bleeker, A., J.H. Duyzer (2003). Belasting oppervlaktewater door atmosferische depositie. TNO-MEP rapport 2003/476, Den Helder.
- Boer, J. de, T.E. Van der Zande, H. Pieters, F. Ariese, C.A. Schipper, T. van Brummelen, A.D. Vethaak (2001). Organic contaminants and trace metals in flounder liver and sediment from the Amsterdam and Rotterdam harbours and off the Dutch coast. *J. Environ. Monit.* 3: 386-393.
- Boon, J.P., W.E. Lewis, M.R. Tjoen-A-Choy, C.R. Allchin, R.J. Law, J. de Boer, C.C. ten Hallers-Tjabbes, B.N. Zegers (2002). Levels of Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) flame retardants in animals representing different trophic levels of the North Sea Food Web. *Environ. Sci. Technol.* 36: 4025-4032.
- Bosveld, A.T.C., J. Graneder, A.J. Murk, A. Brouwer, M. van Kampen, E.H.G. Evers, M. van den Berg (1995). Effects of PCBs, PCDDs, and PCDFs in common tern (*Sterna hirundo*) breeding in estuarine and coastal colonies in the Netherlands and Belgium. *Environ. Toxicol. Chem.* 14: 99-115.
- Evers, E.H.G., H.J.C. Klamer, R.W.P.M. Laane, H.A.J. Govers (1993). Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofuran residues in estuarine and coastal North Sea sediments: sources and distribution. *Environ. Toxicol. Chem.* 12: 1583-1598.
- Evers, E.H.G., R.W.P.M. Laane, G.J.J. Groeneveld, K. Olie (1996a). Levels, temporal trends and risk of dioxins and related compounds in the Dutch aquatic environment. *Organohal. Comp.* 28: 117-122.
- Evers, E.H.G., S. Stolwijk, A. de Vries (1996b). Verspreidingsberekeningen verontreinigingen voor WSV*ANALYSE en SPECIMEN: invoergegevens en randvoorwaarden Nederlandse zoute watersystemen. RIKZ werkdocument OS-96.114X. Rijkswaterstaat/Rijksinstituut voor Kust en Zee, Den Haag.

-
- Felzel, E.C., H.T. Besselink (2004). Vriesdrogen, extractie en opschoning van sedimentmonsters ter bepaling van 2,3,7,8-TCDD Toxische Equivalenten (TCDD-TEQs) met behulp van de DR-CALUX bioassay van BDS. RIKZ standaardvoorschrift, SPECIE-7-E. Rijkswaterstaat/Rijksinstituut voor Kust en Zee, Den Haag.
- Francken, J.M. (2000). Warenwetregeling Verontreinigingen in Levensmiddelen, Regeling van de Minister van Volksgezondheid, Welzijn en Sport.
- Goemans, G., C. Belpaire, M. Raemaekers, M. Guns (2003). Het Vlaamse palingpolluentenmeetnet, 1994-2001: gehalten aan polychloorbifenylen, organochloorpesticiden en zware metalen in paling. IBW. Wb.V.R.2003.99. Instituut voor Bosbouw en Wildbeheer, Hoeilaart, België.
- Graveland, J. (2005). Fysische en ecologische kennis en modellen voor de Westerschelde; wat is er beleidsmatig nodig en wat is beschikbaar voor de m.e.r. Verruiming Vaargeul? RIKZ rapport 2005.018. Rijkswaterstaat/Rijksinstituut voor Kust en Zee, Middelburg.
- Grinwis G.C.M., A.D. Vethaak, P.W. Wester, J.G. Vos (2006). Chronic aqueous exposure to bis(tri-n butyltin)oxide (TBTO) causes thymotoxicity in European flounder (*Platichthys flesus*) IN: Grinwis, G. Health effects of some major aquatic pollutants in European flounder: laboratory experiments with emphasis on histological and immunological aspects. Academisch proefschrift, Universiteit van Utrecht.
- Hauck, M., K. Veltman, C. Moermond, A.A. Koelmans, M.J. van den Heuvel-Greve, A.D. Vethaak, A.J. Hendriks (in prep). Estimations of bioaccumulation of PAHs in marine, fresh water and terrestrial invertebrates including sorptions to black carbon.
- Hekster, F.M., P. de Voogt, A.M.C.M. Pijnenburg, R.W.P.M. Laane (2002). Perfluoroalkylated substances. Aquatic environmental assessment. RIKZ rapport 2002.043. Rijkswaterstaat/Rijksinstituut voor Kust en Zee, Den Haag.
- Heuvel-Greve, M.J. van den, M.S.J. Hoekstein, F.O.B. Lefèvre, P.J. Meininger, A.D. Vethaak (2003). Mogelijke oorzaken van slecht broedsucces in de visdiefkolonie bij Terneuzen. Stand van zaken en aanbevelingen. RIKZ rapport 2003.037. Rijkswaterstaat/Rijksinstituut voor Kust en Zee, Middelburg.
- Hof, P.T., K. van Campenhout, K. van de Vijver, A. Covaci, L. Bervoets, L. Moens, G. Huyskens, G. Goemans, C. Belpaire, R. Blust, W. de Coen (2005). Perfluorooctane sulfonic acid and organohalogen pollutants in liver of three freshwater fish species in Flanders (Belgium): relationships with biochemical and organismal effects. Environ. Pollut. 137: 324-333.
- Holmstrom, K.E., U. Jarnberg, A. Bignert (2005). Temporal trends of PFOS and PFOA in guillemot eggs from the Baltic Sea, 1968-2003. Environ. Sci. Technol. 39 (1): 80-84.
- Karakterisering stroomgebied Schelde (2004). Rapportage van Nederland over de invulling van de kaderrichtlijn water in het stroomgebied Schelde conform artikel 5 (www.kaderrichtlijnwater.nl).
- Kater, B.J. (2005). Ontwikkelingen in de kennis van de morfologie en ecologie van de Westerschelde. RIKZ rapport 2005.034. Rijkswaterstaat/Rijksinstituut voor Kust en Zee, Middelburg.
- Klamer, H.J.C., P.E.G. Leonards, M.H. Lamoree, and J.F. Bakker (2002). Chemical and toxicological risk assessment of North Sea surface sediments. Brominated flame retardants and dioxin-type toxicity. Organohal. Comp. 59, 111-114.
- Klamer, H.J.C., J. Jorritsma, L. van Vliet, F. Smedes, J.F. Bakker (2004). Dioxine-achtige toxiciteit in baggerslib van het zeehavenkanaal, Delfzijl: Toxiciteit Identificatie en Evaluatie (TIE) met DR-CALUX, RIKZ rapport 2004.013. Rijkswaterstaat/Rijksinstituut voor Kust en Zee, Haren.

-
- Klamer, H.J.C., P.E.G. Leonards, M.H. Lamoree, L.A. Villerius, J. Åkerman, J.F. Bakker (2005). A chemical and toxicological profile of Dutch North Sea surface sediments. *Chemosphere* 58 (11): 1579-87.
- KRW factsheets stoffen: <http://www.kaderrichtlijnwater.nl/publicaties/documentennl/factsheets/factsheets/>.
- Kuel, D.W., P.M. Cook, A.R. Batterman, D. Lothenbach, B.C. Butterworth (1987). Bioavailability of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from contaminated Wisconsin river sediment to carp. *Chemosphere* 16: 667-679.
- Leeuwen, S.P.J. van, W.A. Traas, L.A.P. Hoogenboom, G. Booij, M. Lohman, Q.T. Dao, J. de Boer (2002). Dioxines, furanen en PCB's in aal. Onderzoek naar wilde aal, gekweekte aal, geïmporteerde en gerookte aal. RIVO rapport C034/02. Rijksinstituut voor Visserijonderzoek, IJmuiden.
- Leonards, P.E.G., M. Lohman, M.M. de Wit, G. Booy, S.H. Brandsma, J. de Boer (2000). Actuele situatie van gechloroerde dioxinen, furanen en polychloorbifenylen in visserijproducten: quick en full scan. RIVO rapport C034/00. Rijksinstituut voor Visserijonderzoek, IJmuiden.
- Leonards, P. (2002). Organotinverbindingen in visserijproducten. RIVO rapport CO13/02. Rijksinstituut voor Visserijonderzoek, IJmuiden.
- Leonards, P.E.G., W.J. Dulfer, E.H.G. Evers, C. van de Guchte (2005). Inventarisatie en evaluatie dioxinen in het Nederlandse aquatische milieu: status 2005. RIVO/RIKZ/RIZA rapport C061/05-A. Rijksinstituut voor Visserijonderzoek, IJmuiden.
- Lindberg, P., U. Sellström, L. Häggberg, C.A. de Wit (2004). Higher brominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane found in eggs of peregrine falcons (*Falco peregrinus*) breeding in Sweden. *Environ. Sci. Technol.* 38(1): 93-96.
- Machala, M., J. Vondráček, L. Bláha, M. Ciganek, J.V. Nedza (2001). Aryl hydrocarbon receptor-mediated activity of mutagenic polycyclic aromatic hydrocarbons determined using in vitro reporter gene assay. *Mutation Research, Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis* 497 (1-2): 49-62.
- Ministerie van V&W - Zoutwaterplatform (2005). Beschrijving goede chemische toestand zoute en brakke wateren KRW. Document ZWP 2005.01. Ministerie van Verkeer en Waterstaat, Rijkswaterstaat.
- Morris, S., C.R. Allchin, B.N. Zegers, J.J.H. Haftka, J.P. Boon, C. Belpaire, P.E.G. Leonards, S. P.J. van Leeuwen, J. de Boer (2004). Distribution and Fate of HBCD and TBBPA Brominated Flame Retardants in North Sea Estuaries and Aquatic food webs. *Environ. Sci. Technol.* 38(21): 5497-5504.
- Murk, A.J., A.T.C. Bosveld, M. van den Berg, A. Brouwer (1994). Effects of polyhalogenated aromatic hydrocarbons (PHAHs) on biochemical parameters in chicks of the common tern (*Sterna hirundo*). *Aquat. Toxicol.* 30 (2), 91-116.
- Murk, A.J., P.E.G. Leonards, B. van Hattum, R. Luit, M.E.J. van der Weiden, M. Smit (1998). Application of biomarkers for exposure and effect of polyhalogenated aromatic hydrocarbons in naturally exposed European otters (*Lutra lutra*). *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 6 (2): 91-102.
- Oehme, M., J. Klungsoyr, A. Biseth, M. Schlabach (1993). Quantitative determination of ppq-ppt levels of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in sediments from the Arctic (Barents Sea) and the North Sea. *Analyt. Meth. Instrum.* 3: 153-163.
- Oost, R. van der, J. Beyer, N.P.E. Vermeulen (2003). Fish bioaccumulation and biomarkers in environmental risk assessment: a review. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 13 (2): 57-149.
- OSPAR (2004). Polychlorinated Biphenyls (PCBs). Hazardous Substances Series 2001 (2004 update). OSPAR Commission, London.

-
- OSPAR (2005). Perfluorooctane Sulphonate (PFOS). Hazardous Substances Series 2005. OSPAR Commission, London.
- Overmeire, I. van, J. van Loco, P. Roos, S. Carbonnelle, L. Goeyens (2004). Interpretation of CALUX results in view of the EU maximal REQ level in milk. *Talanta* 63 (5): 1241-1248.
- Palstra, A.P., V.J.T. van Ginniken, A.J. Murk, G.E.E.J.M. van den Thillart (2006). Are dioxine-like contaminants responsible for the eel (*Anguilla anguilla*) drama? *Naturwissenschaften* 93 (3): 145-148.
- Peters, A.K. (2006). Polybrominated Diphenyl Ethers. Aspects of the mechanism of action. Academisch proefschrift, Universiteit van Utrecht. 155 pp.
- Pieters, H., S.P.J. van Leeuwen, J. de Boer (2001). Verontreinigingen in aal en snoekbaars: monitorprogramma ten behoeve van de Nederlandse sportvisserij 2001. RIVO rapport C064/01, IJmuiden.
- Ruus A., J.A. Berge, O.A. Bergstad, J.A. Knutsen, K. Hylland (2006). Disposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) in two Norwegian epibenthic marine food webs. *Chemosphere* 62 (11): 1856-68.
- Safe, S. (1990). Polychlorinated-biphenyls (PCBs), dibenzo-para-dioxins (PCDDs), dibenzofurans (PCDFs), and related-compounds – Environmental and mechanistic considerations which support the development of toxic equivalency factors (TEFs). *Critic. Rev. Toxicol.* 21 (1): 51-88.
- Sanctorum, H., I. Windal, V. Hanor, L. Goeyens, W. Baeyens (in prep). Dioxin and dioxin-like activity in sediments of the Belgian coastal area (Southern North Sea).
- Schelde InformatieCentrum (1999). De Scheldeatlas, een beeld van een estuarium. Middelburg. www.scheldenet.nl.
- Schipper, C.A, P. Schout (2004). De weg naar implementatie van de Chemie-Toxiciteits-Toets. Rapport RIKZ/2003.036. Rijkswaterstaat/ Rijksinstituut voor Kust en Zee, Den Haag.
- Schrap, S.M., A.M.C.M. Pijnenburg, R.B. Geerdink (2004). Geperfluoreerde verbindingen in Nederlands oppervlaktewater; een screening in 2003 van PFOS en PFOA. RIKZ rapport 2004.037. Rijkswaterstaat/ Rijksinstituut voor Kust en Zee, Den Haag.
- Staatscourant (2004). Nummer 247, 22 december 2004: 34.
- Stronkhorst, J., C.A. Schipper, J. Honkoop, K. van Essen (2001). Baggerspecie in zee: hoe regelen we dat verantwoord. Een nieuw effectgericht beoordelingssysteem. RIKZ rapport 2001.030. Rijkswaterstaat/Rijksinstituut voor Kust en Zee, Den Haag.
- Vijver, K.I. van de, P.T. Hoff, W. Van Dongen, E.L. Esmans, R. Blust, W.M. De Coen (2003). Exposure patterns of perfluorooctane sulfonate in aquatic invertebrates from the Western Scheldt estuary and the southern North Sea. *Environ. Toxicol. Chem.* 22: 2037-41.
- Verslycke T.A., A.D. Vethaak, K. Arijs, C.R. Janssen (2005). Flame retardants, surfactants and organotins in sediment and mysid shrimp of the Scheldt estuary (The Netherlands). *Environ. Pollut.* 136:19-31.
- Vethaak, A.D., G.B.J. Rijs, S.M. Schrap, H. Ruiter, A. Gerritsen, J. Lahr (2002). Estrogens and Xeno-estrogens in the Aquatic Environment of The Netherlands: Occurrence, Potency and Biological Effects. RIZA Report no. 2002.001. Dutch National Institute of Inland Water Management and Waste Water Treatment, Lelystad, The Netherlands.
- Vethaak, A.D., J.P.F. Pieters, J.G. Jol (2004). Onderzoek naar ziekte bij bot (*Platichthys flesus*) voor en achter de Afsluitdijk. Eindrapport over de onderzoeksjaren 1988-2001. Rapport RIKZ 2004.003. Rijkswaterstaat/ Rijksinstituut voor Kust en Zee, Haren.

-
- Vlaamse Milieumaatschappij (VMM) (2004). MIRA; achtergronddocument 2004; verspreiding van PCB's. Milieu- en natuurrapport Vlaanderen (achtergronddocument).
- Wan, Y., J. Hu, M. Yang, L. An, W. An, X. Jin, T. Hattori, M. Itoh (2005). Characterisation of trophic transfer for polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, non and mono-ortho polychlorinated biphenyls in the marine food web of Bohai Bay, North China. *Environ. Sci. Technol.* 39 (8): 2417-25.
- Weide, M.E.J. van de, H.J. Kraane, E.H.G. Evers, R.M.M. Kooke, K. Olie, W. Seinen, M. van de Berg (1989). Bioavailability of PCDDs and PCDFs from bottom sediments and some associated effects in carp, *Caprius carpio*. *Chemosphere* 19: 1009-1016.
- Windal, I, N. van Wouwe, G. Eppe, C. Xhrouet, V. de Backer, W. Baeyens, E. de Pauw, L. Goeyens (2005). Validation and Interpretation of CALUX as a Tool for the Estimation of Dioxin-Like Activity in Marine Biological Matrixes. *Environ. Sci. Technol.* 39(6): 1741-1748.
- Withagen, L. (2000). Delta 2000; inventarisatie situatie Deltawateren. RIKZ rapport 2000.047. Rijkswaterstaat/Rijksinstituut voor Kust en Zee, Middelburg.
- WHO/IPCS. (1999a). Concise International Chemical Assessment Document nr. 14.
- WHO/IPCS. (1999b). Concise International Chemical Assessment Documentnr. 13.
- Wouwe, N. van, I. Windal, H. Vanderperren, G. Eppe, C. Xhrouet, A.-C. Massart, N. Debacker, A. Sasse, W. Baeyens (2004). Validation of a CALUX bioassay for PCDD-F analyses in human blood plasma and comparison with GC-HRMS. *Talanta* 63 (5): 1157-1168.

Afkortingenlijst

Ah	ArylHydrocarbon
PCB	Poly Chloor Bifenyl
GS	Gedeputeerde Staten
LNV	Ministerie van Landbouw, Natuur en Voedselkwaliteit
RIKZ	Rijkswaterstaat - Rijksinstituut voor Kust en Zee
IMARES	Institute for Marine Resources & Ecosystem Studies
KRW	Kaderrichtlijn Water
PAK	Polycyclische Aromatische Koolwaterstof
DR-CALUX	Dioxine Responsive Chemical Activated LUciferase gene eXpression (bioassay met cellijn)
TEQ	Toxische dioxine EQuivalent
EU	Europese Unie
PZC	Provinciale Zeeuwse Courant
PBDE	Poly Broom Difenyl Ether
PBT	Persistent Bioaccumulerend Toxisch
PFOS	PerFluorOctylSulfonzuur
PFOA	PerFluorOctAanzuur
HBCD	HexaBroomCycloDodecaan
TBBA	TetraBroomBisfenol-A
PCDD	Dibenzo-p-dioxine
PCDF	Dibenzofuraan
REP	RElatieve Potentie
WHO	World Health Organisation
TEF	Toxische Equivalentie Factor
TDI	Totale Dagelijkse Inname
RWS	Rijkswaterstaat
TBT	Tributyltin
TFT	Trifenyln
MTR	Maximaal Toelaatbaar Risico
EAC	Ecotoxicological Assessment Criteria (OSPAR)
OSPAR	Oslo Parijs Commissie
MLS	Multi Layer Silica (zuiveringstechniek)
GPC	Gel Permeatie Chromatografie

Eindversie 17 maart 2005
M.J. van den Heuvel-Greve en A.D. Vethaak

Doel statusrapport

Beschrijven welke informatie er beschikbaar is over dioxinen in de Westerschelde, die mogelijk een probleem vormen voor het milieu en humane consumptie van visserijproducten uit de Westerschelde. Daarnaast het vaststellen welke informatie ontbreekt om een goede risico-evaluatie van dioxinen in de Westerschelde te kunnen maken. Op basis van de aanwezige informatie nagaan of er reeds enkele conclusies te trekken zijn. Tot slot een voorstel doen voor vervolgonderzoek, indien mogelijk voorzien van een kostenschatting.

Aanleiding

Een publicatie in de Provinciale Zeeuwse Courant (PZC) over een mogelijk dioxineprobleem in de Westerschelde gebaseerd op een afstudeerrapport van de Vrije Universiteit Brussel en hierop gebaseerd vragen door het statenlid Marten Wiersma van de Fractie GroenLinks aan het College van Gedeputeerde Staten van de Provincie Zeeland. Dioxinen staan momenteel breed in de belangstelling door de vergiftiging van de Oekraïense president Joetsjenko met een hoge dosis dioxinen en de gevolgen hiervan. Gemeentes in Zeeland worden op basis van de publicaties in de PZC nu regelmatig bestookt met vragen door sportvissers, die willen weten of vissen uit de Westerschelde nu eetbaar zijn of niet.

Status informatie rondom dioxinen in de Westerschelde

1 Dioxineproblematiek in Nederland

Dioxinen is de verzamelnaam voor een groep van 75 nauw verwante stoffen die bestaan uit 2 benzeenringen die verbonden zijn met twee zuurstofmoleculen. Op deze benzeenringen zijn meerdere chloormoleculen geplaatst (meervoudig gechloteerde dibenzo-p-dioxinen). Vaak worden de vrijwel identieke meervoudig gechloteerde dibenzofuranen (één i.p.v. twee zuurstofmoleculen, 135 verschillende stoffen) ook tot de groep van de dioxinen gerekend. Deze 210 "dioxinen" behoren tot de groep van de organochloorverbindingen. Hiertoe behoren ook de PCB's (polychloor bifenyleen - groep van 209 verschillende producten). De 12 giftigste PCB's zijn veel minder giftig dan 2,3,7,8-TCDD, de giftigste dioxine.

Momenteel hebben we geen goed beeld van de mogelijke problematiek rond dioxinen en dioxine-achtige PCB's in Nederland voor het aquatische milieu, en de huidige stand van zaken betreffende maatregelen en effecten van de maatregelen op de emissies van deze stoffen. Daarom ontbreekt een risico-evaluatie van deze stoffen voor lokale gebieden in Nederland in relatie tot de functie van het water. De problematiek is complex doordat:

-
- 1 dioxinen moeilijk meetbaar zijn en bij zeer lage concentraties giftig kunnen zijn;
 - 2 zowel humane als ecotoxicologische risico's, die een onderlinge relatie vertonen, een rol spelen;
aquatische normen grotendeels ontbreken;
 - 4 tenminste drie ministeries bij de dioxineproblematiek een rol spelen, te weten VenW, LNV en VROM.

Onderstaande informatie is afkomstig uit een conceptrapport van LNV-RWS uit 2001 (Leonards e.a., in concept) aangevuld met recente informatie.

Dankzij een aantal nationale en internationale richtlijnen en verdragen, zoals de Rijn- en Noordzee actieprogramma's (RAP, NAP), zijn de emissies van dioxinen door de verbranding van afval en vanuit de industrie drastisch verminderd. Puntbronnen in Nederland dragen nog maar 1% bij aan de totale vracht van dioxinen in de Nederlandse oppervlaktewateren. De belangrijkste bron van dioxinen in Nederlands oppervlaktewater is de instroming van met dioxinen vervuild water en sediment vanuit het buitenland. Afstemming met het buitenland om de dioxinevracht verder te reduceren is noodzakelijk. Voor de Noordzee is een belangrijke dioxinebron het opwervelen van oude sedimenten in Nederlandse rivieren en estuaria, waardoor dioxinen weer vrij komen in het milieu en verder de zee in worden vervoerd. De hoeveelheid dioxinen die op deze manier de Noordzee bereikt, is twee tot drie maal hoger dan de vracht die Nederland nieuw binnenkomt via de grote rivieren. Door de sterke vermindering van nieuwe emissies is er nu de mogelijkheid om aan sanering van vervuilde waterbodems te gaan denken. De Zeehaven van Delfzijl is inmiddels gesaneerd en voor de meeste andere zwaar verontreinigde locaties zijn op dit moment sanerings- of isolatieprogramma's in de maak.

Op basis van de gehalten berekend voor de situatie in 2000 werd een afnemend gehalte in het sediment van de Rijn sinds 1960 geconstateerd en blijken de TEQ (toxiciteits equivalent) gehalten in zout- en zoetwater vis sinds de 90-jaren afgenomen, voornamelijk veroorzaakt door een afname van het gehalte aan dioxine-achtige PCB's.

Het grootste blootstellingsrisico voor de mens vormt de consumptie van paling uit sterk verontreinigde gebieden zoals de grote rivieren (Rijn, Waal en Maas). Verwacht wordt dat paling, afkomstig uit sommige locaties van de grote rivieren, de Europese norm voor visserijproducten zal overschrijden (4 picogram TEQ/gram op productbasis). De aangetroffen gehalten in sediment en vis van diverse locaties in Nederland liggen boven de veilige grenswaarden voor visetende vogels en zoogdieren, zoals visdief en otter, en negatieve effecten op de gezondheid van deze soorten zijn niet uit te sluiten.

Recente gegevens betreffende de gehalten aan dioxinen en dioxine-achtige verbindingen in sediment ontbreken waardoor moeilijk een inschatting van trends, vrachten en het risico voor mens en ecosysteem gemaakt kan worden.

Dioxinen maken geen deel uit van de prioritair stoffenlijst van de Kaderrichtlijn Water. Wel heeft de Europese Commissie de stelling dat stoffen die een probleem vormen voor de voedselveiligheid moeten worden aangepakt. Dioxinen zijn opgenomen in de lijst van "priority action substances" onder de OSPAR conventie (verdragen van Oslo en Parijs over het terugdringen van vervuiling in de Noordzee en de Noord-Atlantische Oceaan). In het kader van de OSPAR is afgesproken om de uitstoot van

niet-afbreekbare, persistente en giftige stoffen, dus ook van dioxinen, over een periode van een jaar of twintig terug te brengen tot nul of de natuurlijke achtergrondwaarde. OSPAR zal in 2006/7 een achtergronddocument over dioxinen uitbrengen. Het RIKZ is hier deels bij betrokken.

2 DR-CALUX-metingen in sedimentmonsters in de Westerschelde

In de Westerschelde zijn in een tweetal studies een aantal sedimenten geanalyseerd met behulp van een DR-CALUX bioassay. Deze test bepaalt op een eenvoudige wijze de totale hoeveelheid dioxine-achtige stoffen in het sediment. Van zo'n 340 verschillende stoffen is bekend dat ze een respons kunnen geven in deze test. Dit zijn onder andere dioxinen, enkele PCB's en enkele PAK's (Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen). Hierbij moet worden opgemerkt dat de extractie- en zuiveringsmethode erg bepalend is voor welke stoffen er in het te analyseren extract zitten, die een respons in de bioassay kunnen geven.

In de Belgische studie (Sanctorum, 2004) kwam naar voren dat er een hele hoge DR-CALUX respons gemeten werd in de monding van de Schelde. Ook in de Nederlandse studie (Akerman e.a., 2004) werd een duidelijke DR-CALUX respons gemeten in de Westerschelde: in de geul van Hansweert en bij Appellak 20. In de Belgische studie werd een verklaring gezocht in het feit dat een riviermonding als de Schelde een afzetgebied is voor fijn slib met organisch materiaal. Juist aan dergelijk materiaal kunnen vervuilende stoffen als dioxine-achtige stoffen goed hechten en zich ophopen. De dioxine-achtige stoffen zijn mogelijk afkomstig van lozingen door industrie, landbouw, het rioleringsstelsel van steden aan de Schelde, andere vervuilde riviertjes (zoals de Zenne) die op de Schelde uitkomen en wellicht de intensieve scheepvaart naar Antwerpen. De daadwerkelijke bron is echter moeilijk te achterhalen, m.n. omdat je alleen een somparameter van dioxine-achtige stoffen meet met behulp van de DR-CALUX bioassay en niet de stoffen zelf. Een klein diepergaand onderzoek wees erop dat wellicht benzo(b)fluorantheen en benzo(k)fluorantheen (beide PAK's) een deel van de respons konden verklaren. In de studie kon niet verklaard worden welk aandeel daadwerkelijk van dioxinen afkomstig was, al duiden metingen erop dat dit mogelijk slechts een heel klein deel betrof.

3 Dioxinemetingen in organismen uit de Westerschelde

In onderzoek van het Nederlands Instituut voor Visserijonderzoek (RIVO) in 1999-2000 is gebleken dat mosselen uit de Oosterschelde en garnalen uit de Westerschelde niet de norm voor dioxinen overschreden. Verdere dioxinegehalten in organismen uit de Westerschelde zijn niet bekend.

De Vlaamse Milieumaatschappij heeft in 2001 verschillende ongewervelden (krabben en garnalen), platvissen en kabeljauwachtigen bemonsterd en geanalyseerd op PCB- en gechlloreerde pesticiden (OCP's) (VVM, 2004). Uit deze studie bleek dat de gehalten in de Schelde hoger waren in het oostelijk deel van de Westerschelde dan in het gedeelte westelijk van Vlissingen. De laagste PCB- en OCP-waarden werden in garnalen aangetroffen. In de vissen konden alle onderzochte in eniger mate worden aangetoond. Vermoed wordt wederom dat Antwerpen stad en/of haven en/of het Scheldebassin hiervan de oorzaak is.

4 Metingen dioxinen en dioxine-achtige stoffen in paling uit de Westerschelde

Op basis van metingen door Nederlandse instituten is er nog geen concrete reden om visserijproducten uit de Westerschelde te mijden. Hierbij moet worden opgemerkt dat deze metingen niet specifiek gericht zijn op visserijproducten uit de Westerschelde, maar binnen Nederland in het

algemeen. Een goede indicatorsoort voor het analyseren van dioxine-achtige stoffen in visserijproducten is de paling. Deze vissoort is erg vet en dioxine-achtige stoffen hopen zich makkelijk op in het vet.

De Keuringsdienst van Waren (de Vries, 2002) heeft 123 palingmonsters, afkomstig van de markt (dus onbekend van welke locaties binnen Nederland ze exact komen), geanalyseerd op PCB's, dioxinen en furanen. Van die 123 monsters werden er 7 als verdacht aangemerkt na screening met bovenbeschreven DR-CALUX-methode. Deze monsters zijn chemisch geanalyseerd op dioxinen en furanen. Geen van de monsters overschreed de toen vigerende limiet van 8 pg TEQ per gram product. Vergeleken met de nieuwe Europese norm van 4 pg TEQ per gram product (van kracht per 1 juli 2002) overschreden 4 palingmonsters de norm. De norm voor indicator PCB's werd bij 9 monsters overschreden.

IMARES heeft op verzoek van sportvissers in 2004 een tiental palingmonsters uit het Kanaal Gent-Terneuzen geanalyseerd op indicator PCB's. Geen van deze monsters overschreed de norm voor deze stoffen. Op basis van de warenwet (met enkel normen voor PCB's en zware metalen) is er geen reden tot het ontraden van het eten van paling uit het Kanaal Gent-Terneuzen. In België komen ze echter bij een uitgebreidere analyse van chemische stoffen in paling tot een andere conclusie. In Vlaanderen bestaat er een zogenaamd palingpolluentenmeetnet (Goemans, 2004), dat o.a. 11 meetplaatsen in de Schelde kent waarvan 4 in de Zeeschelde. Het is niet bekend hoe vaak dit meetnet wordt bemonsterd. In alle palingmonsters werd de norm voor de indicator PCB's wel overschreden, in de Zeeschelde meestal met een factor 10. Hierbij moet worden aangetekend dat de norm voor PCB's in België wellicht strenger is dan de Nederlandse norm. Andere stoffen die in verhoogde mate in palingmonsters van de Zeeschelde werden aangetroffen waren selenium en gebromeerde vlamvertragers. Gegevens over dioxinen zijn niet opgenomen. De Belgen concluderen aan de hand van deze metingen wel degelijk dat het eten van paling uit de Zeeschelde moet worden afgeraden!

Conclusie

Geconcludeerd kan worden dat voor een goede risico-evaluatie van dioxinen en dioxine-achtige stoffen in de Westerschelde nog cruciale informatie ontbreekt om uitspraken te kunnen doen over mogelijke risico's voor het mariene milieu en de voedselveiligheid van visserijproducten uit de Westerschelde. Ontbrekende informatie betreft gehalten in zowel sediment, voedselketens als visserijproducten.

Aanbevolen wordt om de gehalten aan dioxinen en dioxine-achtige PCB's in sedimenten van de Rijkswateren te bepalen om een betere inschatting van de risico's van deze stoffen voor het aquatische milieu te kunnen maken. Verder wordt aanbevolen een gericht onderzoek uit te voeren in de Westerschelde, waarbij naast gehalten in sediment en zwevende stof, de gehalten in vette vis en doorvergiftiging van deze stoffen in een relevante voedselketen wordt onderzocht. Op deze manier kunnen naast een betere inschatting van milieurisico's ook eventuele humane risico's voor de consumptie van visserijproducten uit de Westerschelde worden ingeschat. Indien mogelijk zou er ook naar stofstromen en bronnen van dioxinen en dioxine-achtige stoffen moeten worden gekeken. Omdat een groot deel van de DR-CALUX respons niet verklaard kan worden door dioxinen en PCB's wordt tenslotte aanbevolen om meer inzicht te krijgen welk aandeel de verschillende dioxine-achtige stoffen nu hebben in de respons van deze bioassay.

Voorstel voor vervolg

1 Afronden en updaten van het concept LNV-RWS-rapport

Het afronden en updaten van het LNV-RWS rapport (Leonards e.a., 2001). In de update komt een overzicht en analyse van nieuwe gegevens over concentraties van dioxinen en dioxine-achtige stoffen in sediment, zwevende stof, schelpdieren, schaaldieren en vis in Nederlandse en Belgische wateren. Daarnaast wordt er indien beschikbaar een toetsing toegevoegd van de milieu- en visproductconcentraties aan de huidige Europese en Nederlandse normen.

2 Baseline studie dioxinen en dioxine-achtige stoffen in sediment en voedselketens van de Westerschelde

De baseline studie betreft een eenmalig onderzoek met aandacht voor het ruimtelijk voorkomen van dioxineconcentraties in sediment en in twee voedselketens, te weten:

- benthische voedselketen: sediment, benthische algen, zeepier, tong
- pelagische voedselketen: zwevende stof, garnaal, nonnetje, haringachtige (sprot, zandspiering), paling, visdief (eieren)

Organismen die tegelijkertijd voor de voedselveiligheid worden geanalyseerd zijn: tong, garnaal, haringachtige en paling.

In de baseline studie is er aandacht voor grensoverschrijdende input en resuspensie uit kustsedimenten. Optimale monsternamen zijn in mei als de visdieven hun eieren uitbroeden.

De analyses betreffen dioxinen, dioxine-achtige PCB's, dioxine-achtige PAK's, DR-CALUX-metingen, evenals benodigde standaardmetingen voor sediment (organisch koolstof) en organismen (vetgehalte). Aanbevolen wordt om een ruime hoeveelheid materiaal te verzamelen.

Waar mogelijk zal worden aangehaakt bij activiteiten in het kader van internationale projecten als MODELKEY (identificatie en modellering van sleuteltoxicanten in sediment), FIRE (onderzoek naar effecten van gebromeerde vlamvertragers) en ENDIS-RISK (onderzoek naar effecten van hormoonverstorende stoffen in de Schelde) om kosten te drukken en extra informatie te kunnen verzamelen.

Daarnaast kan erover worden gedacht om tegelijk met deze baseline studie voor een aantal andere prioritaire stoffen voor de Westerschelde te laten analyseren om een verdere risico-inschatting van mogelijke probleemstoffen te kunnen maken. Dit zijn gebromeerde vlamvertragers, een aantal zware metalen (koper, zink en selenium), organotins, alkylfenolen, PFOS/PFOA.

Referenties

- Akerman, J., H. Klamer, C. Schipper, J. Bakker, B. Bellert & J. Pijnenburg (2004). Stoffen in de Noordzee en de Nederlandse kustzone in 2003.' RIKZ-rapport 2004.040.
- Goemans, G. (2004). 'Verontreinigende stoffen in de Schelde (vissen).' Mondelinge presentatie informatienamiddag IBW-KUL, 3 december 2004.
- Leonards, P.E.G. e.a. (in concept) is geworden: Leonards, P.E.G., W.J. Dulfer, E.H.G. Evers, C. van de Guchte (2005). Inventarisatie en evaluatie dioxinen in het Nederlandse aquatische milieu: status 2005. RIVO/RIKZ/RIZA rapport C061/05-A. Rijksinstituut voor Visserijonderzoek, IJmuiden.
- RIVO (2004). 'Analyseresultaten aal uit kanaal Gent-Terneuzen.' Analyserapport.
- Sanctorum, H. (2004). 'Dioxineverontreiniging in de Schelde; hoofdstuk 4 resultaten en bespreking'. Afstudeerrapport Vrije Universiteit Brussel.

Vlaamse Milieumaatschappij (2004). 'MIRA; achtergronddocument 2004; verspreiding van PCB's'. Milieu- en natuurrapport Vlaanderen (achtergronddocument).

Vries, J. de (2002). 'Handhaving dioxinenorm in paling'. Keuringsdienst van Waren Oost, project OT 0205.

Bijlage statusrapport

Indicator PCB's met norm van warenwet:

PCB-congeneer	Microgram per kilogram product
.....
PCB 28	500
PCB 52	200
PCB 101	400
PCB 118	400
PCB 138	500
PCB 153	500
PCB 180	600

PCB's met een bekende TEF-waarde:

PCB-congeneer
.....
PCB 77
PCB 81
PCB 105
PCB 114
PCB 118
PCB 123
PCB 126
PCB 156
PCB 157
PCB 167
PCB 169
PCB 170
PCB 180
PCB 189

Bijlage B Achtergrondinformatie over eigenschappen, herkomst en effecten van de geselecteerde stoffen en stofgroepen

De hieronder beschreven informatie over dioxinen en dioxine-achtige PCB's en PAK's is deels afkomstig uit een recentelijk uitgebracht inventariserend rapport over de aanwezigheid van dioxinen in het Nederlandse milieu en de humane en ecotoxicologische risico's hiervan (Leonards e.a. 2005). Voor het vergaren van informatie over prioritair en een aantal overige relevante stoffen is sterk geput uit de KRW-project factsheets stoffen (<http://www.kaderrichtlijnwater.nl/publicaties/documentennl/factsheets/factsheets>).

Dioxinen

Dit betreffen de zogenaamde Dibenzo-p-dioxinen (PCDD's) en Dibenzofuranen (PCDF's). PCDD's en PCDF's worden niet commercieel geproduceerd, maar worden gevormd als ongewenst bijproduct bij o.a. verbrandingsprocessen en industriële processen waarbij chloor aanwezig is. Ook in vuilverbrandingsinstallaties kunnen dioxinen ontstaan, bijvoorbeeld als PVC op een te lage temperatuur wordt verbrand.

Dioxinen worden in het milieu nauwelijks afgebroken en zullen sterk accumuleren in waterbodems en in organismen. Dioxinen behoren tot de zeer giftige stoffen. Ze bezitten een platte (planaire) structuur en kunnen interacties aangaan met de arylhydrocarbon (Ah) receptor, wat ten grondslag ligt aan hun specifieke toxiciteit. De vergiftigingsverschijnselen kunnen huidafwijkingen, leverbeschadiging, schade aan het immuunstelsel en impotentie veroorzaken. Dioxinen zijn ook kankerverwekkend voor de mens. Dioxinen kunnen samen met andere dioxine-achtige stoffen (waaronder planaire PCB's) negatieve effecten hebben op de voortplanting van vooral visetende toppredatoren als visdief en zeehond. Ook kunnen ze leiden tot ontwikkelingsstoornissen bij mens en dier.

Dioxine-achtige PCB's

Hiertoe behoren de polychloorbifenylen (PCB's) met een platte structuur: non-ortho PCB's (PCB 77, PCB 81, PCB 126, PCB 169) en mono-ortho PCB's (PCB 105, PCB 114, PCB 118, PCB 123, PCB 156, PCB 157, PCB 167, PCB 189). Ze kunnen net als dioxinen interacties aangaan met de arylhydrocarbon (Ah) receptor, waardoor ze dioxine-achtige activiteit bezitten. Hoewel de toxiciteit van individuele PCB's weliswaar lager is dan die van dioxinen, kunnen de platte PCB's aan de totale dioxine-achtige activiteit aanzienlijk bijdragen.

PCB's worden door de mens gefabriceerd en komen niet van nature voor. PCB's zijn onder andere toegepast als isolatievloeistof in transformatoren, als hydraulische vloeistof, koelvloeistof en weekmaker in kunststoffen. Het op de markt brengen van PCB's is in Nederland sinds 1983 geheel verboden. PCB's zijn zeer slecht afbreekbaar en kunnen zich daardoor ophopen in de voedselketen. PCB's kunnen zeer schadelijk zijn voor de gezondheid. Ze kunnen leiden tot chlooracne (een huidafwijking), aantasting van het immuunstelsel en van de lever, en vermindering van de vruchtbaarheid. PCB's kunnen verder de voortplanting verstoren en de vorming van tumoren bevorderen. Belangrijkste bronnen van PCB's zijn dezelfde als genoemd voor dioxinen.

Niet-dioxine-achtige PCB's.

Hiertoe behoren de multiple-ortho PCB's met een niet-platte structuur. Voor bepaling van de milieuconcentraties van deze groep worden vaak de 7 zogenaamde standaard PCB's gemeten. Deze groep bevat de volgende zeven congenen: PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-118, PCB-138, PCB-153 en PCB-180. Uitgezonderd PCB-118 (mono-ortho PCB) bezitten deze PCB's geen dioxine-achtige werking en hebben geen affiniteit voor de Ah-receptor en veroorzaken andere toxische effecten. Voor bronnen van niet-dioxine-achtige PCB's zie onder dioxinen.

Dioxine-achtige PAK's

Polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK's) komen vrij bij een grote verscheidenheid aan processen. Dominante bronnen zijn hout conservering, verbrandingsemissies van fossiele brandstoffen in vaste installaties (van groot industrieel naar klein huishoudelijk) en verkeer en vervoer (verbrandingsemissies en scheepshuidconservering). De verbrandingsemissies leiden tot afspoeling van wegen en tot atmosferische depositie. Zolang de verbranding van fossiele brandstoffen de basis blijft van vele processen zal er in principe sprake blijven van de uitstoot van polycyclische aromatische koolwaterstoffen.

Verschillende PAK's kunnen verschillende effecten hebben zoals non-polaire narcosis, genotoxiciteit, fotochemische activiteit en verstoring van de voortplanting en het immuunsysteem. Bepaalde PAK's (bijv. benzo(b)fluorantheen, benzo(k)fluorantheen en dibenzo(ah)antraceen) oefenen hun toxische werking uit via de Ah-receptor en dragen daarom bij tot de totale dioxine-achtige activiteit van milieumengsels. Het bekendste effect van PAK's is hun kankerverwekkend vermogen bij mens en dier. Zo kunnen bepaalde PAK's levertumoren bij platvissen veroorzaken.

Gebromeerde vlamvertragers (BFR's)

Deze groep bestaat uit polybroomdifenylethers (PBDE's) en de relatief nieuwe aandachtstoffen hexabroomcyclododecaan (HBCD) en tetrabroombisfenol-A (TBBPA). Vlamvertragers worden sinds de jaren zeventig veelvuldig gebruikt als brandvertragende toevoegingen aan bijvoorbeeld plastics van computers, tv's, isolatiemateriaal, maar ook in kleding en matrassen. De EU heeft in 2004 commerciële PBDE mengsels Penta-BDE en Octa-BDE van de markt gehaald. De Deca-BDE mix blijft voorlopig toegestaan in Europa. Ook HBCD en TBBPA worden momenteel nog in grote hoeveelheden geproduceerd; de Europese unie voert momenteel een risk assessment uit van deze stoffen. PBDE's zijn net als PCB's en dioxinen goed oplosbaar in vet en kunnen bioaccumuleren in voedselketens. Doordat PBDE's moeilijk afbreekbaar zijn en het gebruik van deze stoffen de komende jaren nog zal voortduren, blijven deze stoffen voorlopig nog meetbaar in milieu en voedselketens aanwezig. Sinds de tachtiger jaren is er weliswaar sprake van een mondiale afname in concentraties van PBDE's, maar een toename van HBCD (Bernes, 2005). HBCD bestaat uit een mengsel van drie zogenaamde diastereomeren (α -, β -, γ -HBCD) waarbij het technisch product voornamelijk γ -HBCD bevat.

Recentelijk is bekend geworden dat PBDE's niet of nauwelijks aan de Ah-receptor binden en daarom geen dioxine-achtige toxiciteit vertonen (Peters, 2006). Er zijn echter aanwijzingen dat ze de Ah-receptor geassocieerde effecten van dioxine-achtige stoffen in geringe mate juist kunnen afremmen en hierdoor neutraliserend zouden kunnen werken. PBDE's kunnen wel schadelijk zijn voor mens en dier, doordat ze bijvoorbeeld de schildklierhormoonhuishouding en leercapaciteit aantasten. PBDE's zijn vooral toxisch voor algen en kreeftachtigen. Eerste resultaten van

het EU-project FIRE laten geen belangrijke nadelige effecten zien op de hormoonhuishouding en het immuunsysteem van vissen (Vethaak e.a., 2005).

Geperfluoreerde verbindingen

Deze groep omvat perfluorooctylsulfonzuur (PFOS) en perfluorooctaanzuur (PFOA). Deze stoffen bezitten bijzondere fysische en chemische eigenschappen, waardoor ze uitermate geschikt zijn voor velerlei toepassingen zoals bescherming voor tapijt, textiel, leer en papier en als toevoegingen in brandblusmiddelen. Dit zijn nieuwe aandachtstoffen waarvan de gehalten en verspreiding in het milieu sterk toenemen de laatste paar jaren.

PFOS/PFOA zijn zeer persistent en sterk bioaccumulerend. Het grootste risico van deze stoffen en vooral PFOS voor het milieu is de ophoping in de voedselketen. Over de manier waarop de verspreiding in het milieu plaatsvindt bestaat nog veel onduidelijkheid. Een eerste RIKZ-survey geeft aan dat PFOS/PFOA wijdverspreid zijn in de Nederlandse zoute wateren (Schrap e.a., 2004). Resultaten van een Belgisch onderzoek duiden op een mogelijk verhoogd voorkomen van deze stoffen in het Schelde-stroomgebied (Van de Vijver e.a., 2003).

Over de toxiciteit van deze stoffen is nog weinig bekend. Het thans lopende EU onderzoeksproject PERFORCE (<http://www.science.uva.nl/perforce/>), levert de komende jaren nieuwe gegevens op over blootstelling, bronnen en routes en fysisch-chemische parameters van deze stoffen.

Organotins

Onder de organotins vallen stoffen als tributyltin (TBT) en Trifenylytin (TFT). Tributyltin (TBT) is veel toegepast als biocide in aangroeiwerende verven op zee gaande schepen. Het is daardoor vooral een probleemstof van het mariene milieu. Inmiddels is er een Europees verbod op het voorkomen van TBT op scheepshuiden (2003) en een internationale doelstelling (International Maritime Organization, IMO) om de emissies na 2008 geheel te beëindigen.

TBT en in mindere mate TFT zijn zeer toxisch voor mariene algen, schaaldieren, kreeftachtigen en vissen, en mogelijk ook voor zeezoogdieren en vogels. Het bekendste effect is dat van de ontwikkeling van imposex of intersex bij zeeslakken dat wereldwijd heeft geleid tot het verdwijnen van honderden slakkensoorten. Dit verschijnsel bij alikruiken wordt ook lokaal (vooral in de omgeving van havens) in de Westerschelde waargenomen (de Wolf e.a. 2001). TBT kan bij milieurelevante concentraties het immuunsysteem bij platvissen aantasten (Grinwis e.a., 2006).

Koper en selenium

Koper (Cu) en Seleen (Se) komen van nature in grote mate en zeer uitgebreid in het Nederlandse watermilieu voor en zijn zelfs nodig voor bepaalde natuurlijke processen. In hogere concentraties zijn ze echter meestal giftig. Dit betekent, dat voor beide elementen er een concentratiegebied is dat optimaal is voor alle organismen die in een ecosysteem aanwezig zijn. Het benodigde gehalte en toxische gehalte seleen en koper verschillen maar een factor 2 tot 3. Vooral jonge levensstadia van waterorganismen zijn extreem gevoelig voor kopervergiftiging. De toxische effecten van koper variëren van acute sterfte tot embryonale afwijkingen en remming van fotosynthese en groei.

Seleen komt vooral als gevolg van de verbranding van kool en olie in de vorm van seleendioxyde in de lucht terecht. Deze stof wordt in het water

omgezet in seleenzuur. Opname van seleen door waterorganismen gaat vooral via het voedsel. Seleen heeft een groter vermogen dan koper om zich op te hopen in de voedselketen. In veel gebieden is het gehalte seleen in waterorganismen relatief hoog als gevolg van irrigatiewater dat een hoog gehalte seleen bevat en in het oppervlaktewater terechtkomt. De toxische effecten met de laagste drempelwaarde van selenium zijn effecten op groei en overleving van jonge vis en effecten op jonge levensstadia. Selenium kan bij waterdieren ook reproductiestoornissen en skeletafwijkingen veroorzaken.

Bijlage C Veldwerkgegevens

Tabel 1

Overzicht van de monsters sediment, zwevend stof en organismen.

RIVO LIMS nr.	Compartiment	Locatie	Type matrix voor analyse	Volume	Vangst-methode (referentie)
2005/1124	Sediment	Terneuzen	Totaal sediment	~6 kg	Van Veen happer
2005/1126	Sediment	Schaar van Oude Doelen	Totaal sediment	~6 kg	Van Veen happer
2005/1127	Sediment	Hansweert	Totaal sediment	~6 kg	Van Veen happer
2005/1128	Sediment	Vlissingen	Totaal sediment	~6 kg	Van Veen happer
2005/1125	Sediment	Wielingen	Totaal sediment	~6 kg	Van Veen happer
2005/1131	Zwevend stof	Terneuzen	Geheel	~500g	MWTL methode
2005/1121	Benthische algen	Terneuzen	Geheel	mg-g	NIOO-CEME methode
2005/1119	Zeepier	Terneuzen	Weefsel gepooled	~1,5 kg	Met riek, verwaterd ~12 uur
2005/1130	Kokkels	Terneuzen	Weefsel gepooled	~1 kg	Handmatig, verwaterd ~12 uur
2005/1120	Kleine tong	Terneuzen	Hele vissen gepooled	~1 kg	Maaswijdte 14 mm
2005/1123	Zandspiering	Terneuzen	Hele vissen gepooled	~1 kg	Maaswijdte 14 mm – 8 cm
2005/1113	Visdief eieren	Terneuzen	Pool van eieren	n=10	Handmatig
2005/1114	Visdief eieren	Saeftinge	Pool van eieren	n=10	Handmatig
2005/1132	Garnalen	Terneuzen	Gepelde garnalen	~4 kg	Maaswijdte 14 mm
2005/1115	Grote tong	Terneuzen	Filet gepooled	~1 kg	Maaswijdte 14 mm – 8 cm
2005/1122	Sprot	Terneuzen	Filet gepooled	~3,5 kg	Maaswijdte 14 mm – 8 cm
2005/1116	Aal (rode aal)	Terneuzen	Filet gepooled	~5 kg	Fuiken en netten
2005/1117	Aal (rode aal)	Sloehaven	Filet gepooled	~5 kg	Fuiken en netten
2005/1118	Aal (rode aal)	Hansweert	Filet gepooled	~5 kg	Fuiken en netten

Tabel 2

Overzicht van geanalyseerde parameters in de monsters.







Gechloreerde dioxinen	
2,3,7,8-TCDD	1,2,3,7,,9-HCDD
1,2,3,7,8-PCDD	1,2,3,4,6,7,8-HCDD
1,2,3,4,7,8-HCDD	OCDD
1,2,3,6,7,8-HCDD	
Gechloreerde furanen	
2,3,7,8-TCDF	1,2,3,7,8,9-HCDF
1,2,3,7,8-PCDF	2,3,4,6,7,8-HCDF
2,3,4,7,8-PCDF	1,2,3,4,6,7,8-HCDF
1,2,3,4,7,8-HCDF	1,2,3,4,7,8,9-HCDF
1,2,3,6,7,8-HCDF	OCDF
Planaire PCB's	
<i>Non-ortho PCB's</i>	
CB-77	<i>Mono-ortho PCB's</i>
CB-126	CB-105
CB-169	CB-118
	CB-156
7 standaard PCB's	
CB-28	CB-138
CB-52	CB-153
CB-101	CB-180
CB-118	
PAK's	
Acenafteen	Peryleen
Fluorantheen	Benzo[b]fluorantheen
Anthraceen	Benzo[k]fluorantheen
Fluoreen	Benzo[ghi]peryleen
Pyreen	Indeno[1,2,3-cd]pyreen
Benz[a]pyreen	Dibenz[a,h]anthraceen
Fenanthreen	Benzo[a]anthraceen
Chryseen	
DR-CALUX	
Gebromeerde vlamvertragers	
BDE-28	BDE-100
BDE-47	BDE-119
BDE-66	BDE-138
BDE-71	BDE-153
BDE-75	BDE-154
BDE-77	BDE-183
BDE-85	BDE-190
BDE-99	BDE-209
a,b,g-HBCD	
TBBP-A	Dime-TBBP-A
Geperfluoreerde verbindingen	
PFOS	PFOA
Organotinverbindingen	
TBT, DBT, MBT	TFT, DFT, MFT
Algemene parameters	
Vetgehalte (alleen biota)	Fractie <63 µm (sediment, zwevende stof)
Organisch koolstof sediment, zwevende stof	Black Carbon (sediment, zwevende stof)

Tabel 3
Overzicht voorbereiding, analyse-
methode en uitvoerend lab.

Stofgroep	Monstertype	Vorbewerking	Analysemethode	Uitvoerend lab
Dioxinen	Sediment	Soxhlet, Powerprep (MLS, Al ₂ O ₃ , Koolstof)	GC-HRMS	RIKILT Wageningen
	Biota	Soxhlet, Powerprep (MLS, Al ₂ O ₃ , Koolstof)	GC-HRMS	RIKILT Wageningen
PCB's	Sediment	Soxhlet, Powerprep (MLS, Al ₂ O ₃ , Koolstof)	GC-MS	RIKILT Wageningen
	Biota	Soxhlet, Powerprep (MLS, Al ₂ O ₃ , Koolstof)	GC-MS	RIKILT Wageningen
PAK's	Sediment	Soxhlet, zuivering	HPLC	RIVO IJmuiden
	Biota	Soxhlet, zuivering	HPLC	RIVO IJmuiden
DR-CALUX	Sediment	Soxhlet, MLS of Soxhlet en GPC	DR-Calux assay	BDS, Amsterdam
	Biota	Soxhlet, MLS	DR-Calux assay	BDS, Amsterdam
BFR's	Sediment	Soxhlet, zuivering	GC-MS, LC-MS	RIVO IJmuiden
	Biota	Soxhlet, zuivering	GC-MS, LC-MS	RIVO IJmuiden
PFOS/PFOA	Sediment	Schudextractie, zuivering	LC-MS	RIVO IJmuiden
	Biota	Schudextractie, zuivering	LC-MS	RIVO IJmuiden
Organotin- verbindingen	Sediment		GC-AED	RIKZ Haren
	Biota		GC-AED	RIKZ Haren
Zware metalen	Sediment	Volledige destructie	ICP-MS	RIVO IJmuiden
	Biota	Volledige destructie	ICP-MS	RIVO IJmuiden

Gegevensblad RIKZ rapporten

Opdrachtgevers / contactpersonen	RWS Zeeland / Kees-Jan Meeuse Provincie Zeeland / Michiel Bil Ministerie van LNV / Mauro de Rosa
Titel	Dioxineonderzoek Westerschelde; meting van gehalten aan dioxinen, dioxine-achtige stoffen en andere mogelijke probleemstoffen in visserijproducten, sediment en voedselketens van de Westerschelde
Rapportnummer	RIKZ/2006.011
Samenvatting	<p>Begin 2005 zijn vragen gesteld aan de Gedeputeerde Staten van de Provincie Zeeland over een mogelijke dioxinevervuiling van de Westerschelde. Aangezien weinig bekend is over het voorkomen van dioxinen in dit estuarium, heeft in 2005 een verkennend onderzoek plaatsgevonden. Monsters zijn genomen van een aantal visserijproducten, voedselketens en waterbodems in de Westerschelde. Doel van het onderzoek was om de gevonden gehalten te toetsen aan bestaande normen om te bepalen of er sprake is van een dioxineprobleem in de Westerschelde. Tegelijkertijd zijn gehalten aan andere mogelijke probleemstoffen voor de Westerschelde bepaald en getoetst aan bestaande normen.</p> <p>Het blijkt dat op basis van dit onderzoek géén overschrijdingen zijn aangetroffen van de vigerende levensmiddelennorm voor dioxinen in visserijproducten. Ook is er op basis van deze resultaten geen aanleiding om aan te nemen dat het milieu van de Westerschelde een uitzondering vormt qua dioxinebelasting in vergelijking tot andere kustlocaties in Nederland. Aanbevolen wordt om een aantal visserijproducten uit de Westerschelde opnieuw te bemonsteren, analyseren en te bezien in het licht van een nieuwe gecombineerde Europese norm voor dioxinen en dioxine-achtige PCB's (in werking per 4 november 2006). Daarnaast wordt geadviseerd om een risicobeoordeling te laten uitvoeren voor het consumeren van in Nederland uit wildvangst verkregen aal.</p>
Summary	<p>In 2005 the Provincial Executive of the Province of Zeeland, the Netherlands, received a question about the current status of dioxin pollution in the Western Scheldt environment. At the time little was known about the occurrence of dioxins in this estuary. Therefore, a baseline study was conducted in 2005 to obtain the required information. Samples of several fishery products, food chains and sediments were taken from de Western Scheldt. The observed dioxin concentrations were compared to known (inter)national standards in order to assess the dioxin status. At the same time concentrations of other possible pollutants were determined and assessed.</p> <p>Findings of the study conclude that no current standards for dioxins were exceeded in fishery products. Furthermore there is, based on this study, no reason to believe that the Western Scheldt estuary is more polluted with dioxins than other coastal areas in the Netherlands. It was recommended to resample a selection of fishery products in 2006 and compare the results to a new European standard for dioxin and dioxin-like compounds in fishery products (coming into force November 4, 2006). Besides it was advised to conduct a risk assessment for the consumption of non-cultured eel from all reasonably polluted areas within the Netherlands.</p>

Versie	Eigenaar (= 1 ^{ste} auteur)	Datum	Opmerking	Beoordeeld	Goedgekeurd
0	M.J. van den Heuvel-Greve 	13/06/2006	Eindconcept	B. van Eck 	B. Dauwe 
1	M.J. van den Heuvel-Greve 	31/07/2006	Definitief	R. Jorissen 	B. Dauwe 
Project ID	Zeeland*Advies S.01500.0003 4010779				
Vertrouwelijk	<input checked="" type="checkbox"/> JA, tot aanbidding aan GS Provincie Zeeland				<input type="checkbox"/> NEE
Status	<input type="checkbox"/> Startversie <input type="checkbox"/> Eindconcept <input checked="" type="checkbox"/> Definitief				

