

VERSPREIDING VAN VLAMVERTRAGERS IN NOORDZEE EN SCHELDE



Het estuarium van de Westerschelde is de economischeader die de Noordzee verbindt met de Antwerpse Zeehaven en zijn industriële hinterland. Het estuarium en het gebied eromheen staan bloot aan tal van vervuilende invloeden, zoals de scheepvaart, de industrie en de urbanisatie. Wetenschappelijk onderzoek toonde al aan dat het Schelde-estuarium dan ook sterk vervuild is door zware metalen (Coteur, 2003), vluchtlige organische stoffen (Huybrechts, 2003), en tal van persistente organische producten, zoals polygechlooreerde bifenylen (PCB's) en pesticiden (Voorspoels, 2004). Onlangs kwam ook een 'nieuwe vervuiler' in het spel, nl. gebromeerde vlamvertragers. Rond deze laatste toxische stoffen gebeurde de laatste jaren wereldwijd heel wat onderzoek. Voor het eerst in België werd gekeken naar de pollutiegraad met deze vlamvertragers van verschillende mariene organismen. De resultaten van de studie rond benthische invertebraten, vissen en bruinvissen worden hier voorgesteld en vergeleken met resultaten die werden gevonden over de rest van de wereld. De resultaten komen jammer genoeg erg overeen met waarden die zijn gevonden op locaties waarvan men weet dat er een ernstig pollutieprobleem met vlamvertragers is.

ADRIAN COVACI, STEFAN VOORSPOELS, PAUL SCHEPENS
Toxicologisch Centrum | Universiteit Antwerpen

De productie en/of het gebruik van polygechlooreerde bifenylen (PCB's) en organochloorpesticiden (OCP's) is sedert de jaren 70 ofwel streng gereglementeerd ofwel verboden in de meeste landen. DDT wordt nog wel gebruikt tegen malaria-overbrengende muggen in tropische en subtropische gebieden (bv. Zuid-Afrika) en de PCB's, die nu nog in gesloten systemen (bv. transformatoren) mogen worden gebruikt, zullen volledig verboden zijn vanaf 2010. Daartegenover staat dat gebromeerde vlamvertragers (brominated flame retardants of BFR's) en vooral de polygebromeerde difenyl ethers (PBDE's) steeds meer worden gebruikt in concentraties tot 30 gewichtsprocent in producten voor zowel industrieel als huishoudelijk gebruik. Zoals de naam al doet vermoeden, wor-

den deze producten gebruikt om de brandveiligheid te verhogen. Vlamvertragers worden vooral toegepast in de plastic behuizingen van radio's, TV's en computers, maar ook in auto-interieurs, kleding, gordijnen, enz. In 2001 bedroeg het geschatte gebruik van PBDE's 68.000 ton, waarvan 56.000 ton bestond uit de volledig gebromeerde (decabroom) difenyl ether molecule (BDE 209).

Gebromeerde vlamvertragers komen in het milieu terecht vanaf hun productie tot hun uiteindelijke verwijdering. De Europese wetgeving voorziet momenteel geen regeling voor recyclage, zodat 88% van het broomhoudend plastic afval gewoon op het stort belandt, ongeveer 10% wordt verbrand en minder dan 3% wordt gerecycleerd. Na 2004 zou 94% van alle plastic met vlamvertragers moeten worden gerecycleerd. Maar zelfs in dit geval zullen de vlamvertragers het milieu blijven bereiken, oa. tijdens productie, transport en gebruik. Recyclage zal het probleem dus allerminst oplossen. Aangezien gebromeerde vlamvertragers niet chemisch zijn gebonden in het plastic-materiaal kunnen ze te allen tijde vrijkomen.

Het praktisch alom aanwezig zijn van die polluenten, is ook het gevolg van hun extreme chemische stabiliteit en hun vetoplosbaarheid waardoor ze bioaccumuleren in de voedselketen. Dit alles heeft tot gevolg dat de gebromeerde vlamvertragers tot de meest voorkomende milieupolluenten behoren. Ze zijn terug te vinden in zowel het biotische (van invertebraten tot de mens) als in het abiotische (lucht, water, sediment, bodem) compartiment.

De gebromeerde vlamvertragers en organische chloorverbindingen zoals PCB's en sommige pesticiden zijn zeer resistente verbindingen die nagenoeg niet worden afgebroken in het milieu. Bovendien zijn ze ook vetoplosbaar, waardoor ze zich gaan opstapelen in de vetfractie van levende organismen en worden doorgegeven doorheen de voedselketen. Dit is voornamelijk van belang voor dieren die bovenaan de voedselketen staan, aangezien deze dieren zeer grote hoeveelheden van deze producten kunnen opstapelen.

Uit studies is gebleken dat de acute toxiciteit van gebromeerde verbindingen eerder gering is, maar het gevaar schuilt in de chronische blootstelling. Gezien de structurele verwantschap met PCB's, zal de toxiciteit erg vergelijkbaar zijn met die van PCB's. De toxicische effecten situeren zich dan ook vooral op hetvlak van de schildklier, de lever, het neurologische systeem en voor sommige PBDE's is ook kanker een mogelijk

gevolg. Studies op muizen hebben aangetoond dat zelfs zeer lage doses van deze verbindingen in staat zijn om ernstige neurologische en gedragsstoornissen te veroorzaken.

Het eerste onderzoek naar de aanwezigheid van gebromeerde vlamvertragers in België was gericht op de Noordzee en de Westerschelde. In die studie werden verschillende invertebraten, vissoorten en bruinvissen verzameld waarna er werd gekeken hoeveel vlamvertragers (meer bepaald PBDE's) er in deze dieren konden worden teruggevonden.

STAALNAME EN ANALYSE

Voor de staalname werden 7 locaties gekozen in de Noordzee (BNS) en 9 in het Schelde-estuarium (SE) (zie figuur 1). De locaties werden gekozen in functie van de aanwezigheid van een broomverwerkende

Instituut voor de Zee (VLIZ). Dit instituut zet zich al jaren in voor de logistieke ondersteuning van Belgische wetenschappers. Ten slotte werden ook 21 bruinvissen onderzocht die aan de Belgische kust gestrand waren tussen 1997 en 2000. Deze bruinvissen werden verzameld door het Departement van Oceanografie van de Universiteit van Luik. Analyse gebeurde op gepoolde en gehomogeniseerde stalen (1 tot 10) met behulp van gaschromatografie-massaspectrometrie.

GECONTAMINEERDE VIS?

Er werd gezocht naar de aanwezigheid van 7 PBDE's (vlamvertragers) waarvan geweten is dat ze in het milieu kunnen worden teruggevonden. Daarnaast werden dezelfde stalen ook onderzocht op 18 verschillende PCB's en 15 organochloreerde pesticiden.



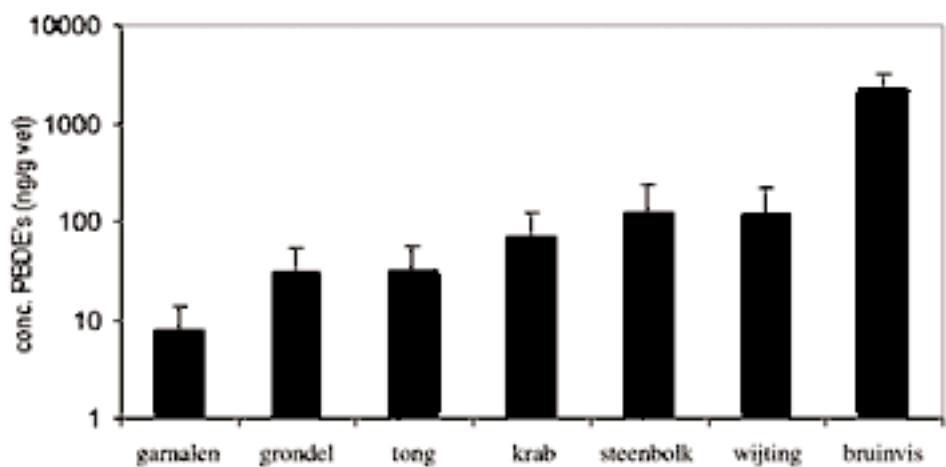
Figuur 1: De staalname-locaties in de Belgische Noordzee en de Schelde

fabriek in Terneuzen (Nederland), de intense industrialisatie van de Antwerpse haven, de textielindustrie meer stroomopwaarts aan de Schelde en natuurlijk de stad Antwerpen zelf. Polluenten zoals zware metalen en organische verbindingen komen via het Schelde-water in het zuidelijke gedeelte van de Noordzee terecht, waar ze accumuleren.

Benthische invertebraten, zoals krabben, zeesterren en garnalen werden bemonsterd omdat die een idee geven van de lokale pollutie door hun sedentaire karakter. Verder werden op dezelfde locaties grondels, platvissen (schar, tong en pladijs) en kabeljauwachtigen (steenbolk en wijting) gevangen. Staalname gebeurde met het onderzoeksschip 'Zeeleeuw', dat gratis ter beschikking werd gesteld door het Vlaams

Uit het onderzoek is gebleken dat de Schelde duidelijk veel sterker vervuild is met deze chemicaliën dan de Noordzee; de hoogste concentraties werden gevonden in de levers van de bruinvissen. Ook de vissen vertoonden hoge waarden. Gezien hun lagere positie in de voedselketen waren invertebraten zoals verwacht minder verontreinigd dan de vissen; krabben en zeesterren zijn, als aaseters, meer verontreinigd dan garnalen.

In de Noordzee werden gebromeerde difenyl ethers teruggevonden in alle stalen van invertebraten en grondels, en dit in concentraties van 3,3- 90 ng/g vet. Voor dezelfde locaties werden in de levers van vissen waarden tussen 12,4-200 ng/g vet teruggevonden en in de levers van bruinvissen van de Noordzee zelfs



■ Fig. 2. De concentraties van PBDE's (gemiddelde ± 2 SE; logaritmische schaal) in verschillende compartimenten van de voedselketen

	Locatie	PBDEs		Locatie	PCBs
vissenlever	Belgische Noordzee	10-190	vissenlever	Belgische Noordzee	400-3.500
vissenlever	Noordzee (N. deel)	6-180	zalm	Verenigde Staten	300
vis	Groenland	15-45	zalm	N. Atlantische Oceaan	100-460
kabeljauwlever	Noordzee	10-360	witvis	Verenigde Staten	4.000
vissenlever	Schelde estuarium	150-2.200	vissenlever	Schelde estuarium	600-14.500
forel	Michigan meer	3.000	bot	Nederland	500-10.000
snoek	Zweden	130-4.600	karper	Verenigde Staten	14.000
vissenlever	Tees rivier (VK)	100 -10.000			
bruinvissen	Belgische Noordzee	410-5.800	bruinvissen	Belgische Noordzee	1.900-404.000
bruinvissen	VK Noordzee	100 -6.900	bruinvissen	VK Noordzee	1.200-50.000

■ Tabel 1. Concentraties van PBDE's en PCB's in aquatische organismen van Noordzee en Schelde en van andere delen van de wereld.

waarden tot 5 800 ng/g vet (Covaci et al., 2002).

In de Schelde waren de resultaten gelijklopend, maar de waarden waren aanzienlijk hoger. Invertebraten en grondels vertoonden ook hier de laagste concentraties, gaande van 33 – 1 580 ng/g vet. In de leveren van vissen varieerden de gemeten waarden tussen 54-2 200 ng/g vet (Voorspoels et al., 2003).

De concentratieverschillen tussen de diersoorten onderling zijn duidelijk merkbaar. Net zoals vele andere vetoplosbare organische producten zijn ook vlamvertragers duidelijk onderhevig aan biomagnificatie. Dieren die hoger staan in de voedselketen, dragen een hogere belasting van vlamvertragers dan dieren die lager staan (zie figuur 2). In dit concrete geval worden garnalen bijvoorbeeld opgegeten door de kabeljauwachtigen, die op hun beurt deel uitmaken van het menu van de bruinvissen. De bruinvissen zal op deze manier alle polluenten die aanwezig zijn in zowel de garnalen als de vissen accumuleren, waardoor er biomagnificatie, of aanraking doorheen de voedselketen, optreedt.

NORMEN VOOR CONSUMPTIE

Tot op heden zijn er nog geen normen vastgesteld wat betreft de vlamvertragers waaraan voedingsmiddelen moeten voldoen. Er zijn wel normen voor PCB's, die zowel qua chemische structuur en mogelijke toxiciteit erg op de PBDE's lijken. De huidige norm voor PCB's bedraagt 200 ng/g vet voor vlees en 100 ng/g vet voor zuivelproducten. Voor vis geldt een norm van 75 ng/g vis. Let wel dat voor vis een norm wordt gehanteerd die niet is gebaseerd op vetgewicht, maar op versgewicht. Dit heeft tot gevolg dat voor magere vis ($\pm 2\%$ vet) de norm eigenlijk vastgelegd is op 3.750 ng/g vet. Als we deze norm ook zouden hanteren voor vlamvertragers, zijn alle vissen van deze studie geschikt voor consumptie. Voorlopig, want recente studies uit andere landen wijzen op de enorme jaarlijkse toename van vlamvertragers in het milieu.

Deze studies hebben jammer genoeg ook aangetoond dat de concentraties van vlamvertragers in het milieu deze van PCB's weldra zullen evenaren en zelfs overtreffen. Dit is voornamelijk te wijten aan het feit dat deze producten, in tegenstelling tot de PCB's, nog steeds worden aangemaakt en in grote hoeveelheden worden verbruikt. Indien de trend van de stijgende milieupollutie met vlamvertragers zich doorzet zoals vandaag, zullen weldra ook normen nodig zijn voor deze verbindingen.

Het is moeilijk te zeggen of te voorspellen of de con-

centraties aan vlamvertragers die zich nu in onze vis bevinden die op ons bord belandt enige schadelijke effecten tot gevolg zouden kunnen hebben; dat kan enkel de tijd uitwijzen. Meer waarschijnlijk is dat de vissen zelf eerder schadelijke effecten zullen ondervinden van de hoge belasting van vlamvertragers in hun lichaam, zoals al eerder is aangetoond voor PCB's.

BELGIË VS. DE WERELD

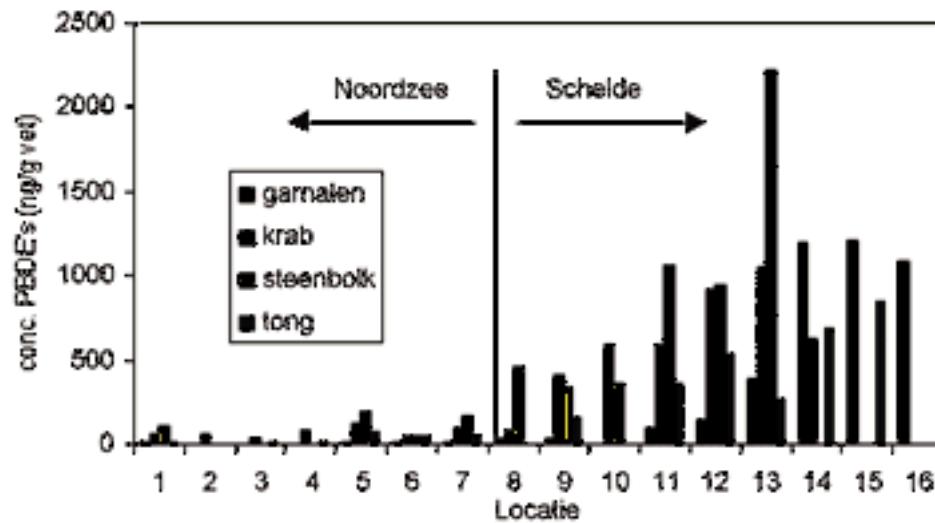
Als we deze resultaten vergelijken met deze die werden bekomen bij gelijkaardige studies doorheen de rest van de wereld, moeten we tot de vaststelling komen dat de contaminatie met vlamvertragers in de Belgische Noordzee vergelijkbaar is met wat werd gemeten in het noordelijke deel van de Noordzee. Globaal bekeken positioneert de pollutiegraad van de Belgische Noordzee zich in de middenmoet van laag-gecontamineerde locaties. Dit is verklaarbaar doordat elke influx van polluenten dadelijk wordt verduld door de enorme watermassa.

De Schelde is echter een ander verhaal. De pollutiegraad in dit gebied kan zich eerder meten met gebieden waarvan is geweten dat ze te kampen hebben met een eerder grote milieubelasting, ook voor wat betreft de vlamvertragers. Het gaat hier dan onder meer om de Baltische Zee in Noord-Europa en de Grote Meren in de verenigde Staten. De concentraties die in deze gebieden worden gemeten in vis zijn vergelijkbaar met de waarden in vis van de Schelde. Ook de Tees-rivier in Groot-Brittannië is zwaar belast met vlamvertragers. Wederom liggen de waarden gevonden in het Schelde-estuarium in dezelfde grootteorde (zie tabel 1).

MOGELIJKE BRONNEN

Het Schelde-estuarium is duidelijk sterk vervuild met vlamvertragers. Opvallend hierbij is dat de concentraties toenemen in de richting van Antwerpen (zie figuur 3). Deze trend is het duidelijkst zichtbaar bij de invertebraten en grondels, aangezien deze een meer sedentaire levensstijl hebben dan de grotere vissen. Ondanks het feit dat het Schelde-estuarium een grote getijdenwerking kent, was deze geografische trend erg uitgesproken.

Wat eventueel de bron zou kunnen zijn van deze vervuiling blijft tot op heden onopgehelderd, maar het is duidelijk dat de mogelijke bron(nen) meer stroomopwaarts moet(en) worden gezocht. Gebaseerd op analyses van sedimenten zijn zelfs redenen om aan te nemen dat een bron zich in de buurt van de Belgisch-Nederlandse grens bevindt. Daarnaast zijn de haven



■ Figuur 3: PBDE-concentraties in enkele organismen grafisch in beeld gebracht. De concentraties in de Noordzee zijn eerder laag, terwijl ze toenemen naarmate de afstand tot Antwerpen kleiner wordt. Niet alle soorten waren voor alle locaties beschikbaar.

van Antwerpen, de industrie aldaar en de stad zelf ook mogelijke emissiebronnen van vlamvertragers in het Schelde-milieu.

Wat de Noordzee betreft, werden rond de haven van Zeebrugge ook verhoogde concentraties gevonden in vergelijking met de rest van de Belgische Noordzee. Deze verhoogde waarden kunnen worden veroorzaakt door de activiteiten in de haven, maar kunnen evenzeer afkomstig zijn van het vervuilende spoor van de Schelde, dat kan worden waargenomen tot in Oostende.

BESLUIT

De Schelde positioneert zich op wereldschaal tussen de meer vervuilde gebieden voor wat betreft vlamvertragers. Waarschijnlijk zijn één of meerdere bronnen in het estuarium of meer stroomopwaarts hiervoor verantwoordelijk. Vlamvertragers zijn producten die onderhevig zijn aan biomagnificatie. Hoe hoger in de voedselketen, hoe hoger de belasting. Door de aanmaak en door het gebruik, dat nog steeds blijft toenemen, zullen de concentraties die worden gevonden in het milieu de komende jaren enkel maar stijgen. Indien deze stijgende trend zich nog even voortzet, zullen de vlamvertragers de PCB's van de toekomst zijn wat betreft het pollutieprobleem.■

LITERATUUR

- Coteur G., Gosselin P., Wantier P., Chambost-Manciet Y., Danis B., Pernet P., Warnau M., Dubois P. (2003) *Echinoderms as bioindicators, bioassays, and impact assessment tools of sediment associated metals and PCBs in the North Sea*. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 45, 190-202.
- Covaci A., Van de Vijver I., De Coen W., Das K., Bouquegneau J.M., Blust R., Schepens P. (2002) *Determination of organohalogenated contaminants in liver of harbour porpoises stranded on the Belgian North Sea coast*. Mar. Pollut. Bull. 44, 1156-1164.
- Huybrechts T., Dewulf J., Van Langenhove H. (2003) *State-of-the art of gas chromatography-based methods for analysis of anthropogenic volatile organic compounds in estuarine waters, illustrated with the river Scheldt as an example*. J. Chromatogr. A 1000, 283-297.
- Voorspoels S., Covaci A., Schepens P. (2003) *Polybrominated diphenyl ethers in marine species from the Belgian North Sea and the Western Scheldt Estuary: levels, profiles, and distribution*. Env. Sci. Technol. 37, 4348-4357.
- Voorspoels S., Covaci A., Maervoet J., De Meester I., Schepens P. (2004) *Levels and profiles of PCBs and OCPs in marine benthic species from the Belgian North Sea and the Western Scheldt Estuary*. Mar. Pollut. Bull., in press.