ZWARE METALEN IN FLUVIATIELE EN MARIENE ECOSYSTEMEN

Dr. A.J. de Groot, Hoofd afdeling scheikunde, Instituut voor Bodemvruchtbaarheid, Haren (Gr.)

Ir. E. Allersma, Hoofd afdeling Hydrodynamica en morfologie, Waterloopkundig Laboratorium, Delft

Dr. W. van Driel, Scheikundige, Instituut voor Bodemvruchtbaarheid, Haren (Gr.)

SAMENVATTING

Een aantal rivieren voert grote hoeveelheden zware metalen af naar de zee. Voor de Nederlandse delta geldt dit in het bijzonder voor de Rijn en de Maas.
Stroomopwaarts van de rivier zijn vele metalen overwegend aan het in het water gesuspendeerde slib gebonden. Zeewaarts gaan de metalen voor een groot deel in oplossing in het omringende water.
In dit overzicht wordt het vóórkomen en het gedrag van een 9-tal zware metalen in een aantal rivieren, in het bijzonder die van de Nederlandse delta, besproken, evenals de betekenis hiervan voor het onder invloed van de rivieren staande kustwater.
Verder wordt aandacht besteed aan de wijze waarop de aanleg van grote civieltechnische werken (afsluitdammen en havens) het gedrag en de verspreiding van zware metalen kunnen beïnvloeden.
In het overzicht wordt tevens ingegaan op de invloed van de zware metalen op de fluviatiele en mariene ecosystemen. Afgezien van het accumuleren van kwik in de voedselketen zijn, ondanks de sterke belasting van het milieu met de metalen, nog geen verontrustende feiten bekend.
Naast de aquatische ecosystemen wordt ook een deel van de agrarische biosfeer, nl. de uiterwaarden met het hierop grazende vee, door de zware metalen van de rivieren bedreigd. Dit laatste wordt tevens uitvoerig besproken.

INLEIDING

De verontreiniging van rivieren met afbreekbaar organisch afval, persistente stoffen zoals zware metalen en gechloreerde koolwaterstoffen, alsmede olie vormt een actueel probleem, dat in West-Europa in het bijzonder voor de Rijn de aandacht heeft. Met betrekking tot de Nederlandse delta geldt dit ook, zij het in mindere mate, voor de Maas en de Schelde.
Van de genoemde stoffen nemen de zware metalen een belangrijke plaats in. Zij kunnen ten opzichte van het natuurlijke, niet gecontamineerde milieu, in relatief hoge concentraties voorkomen en schadelijke invloeden uitoefenen binnen het fluviatiele ecosysteem en na afvoer naar zee eveneens op de voedselketens in het mariene milieu. Deze schadelijke werking hangt samen met de accumulatie van de metalen in biologische systemen, zelfs in de laagste vormen van hun ontwikkeling.
Voor de Nederlandse delta is inmiddels een aantal inzichten verkregen betreffende het vóórkomen en het chemisch gedrag van een 9-tal zware metalen. Van de betekenis van deze metalen voor de levensgemeenschappen onder fluviatiele en mariene omstandigheden is veel minder bekend.
De verontreinigingen in de rivieren zijn slechts in beperkte mate in opgeloste toestand in het water aanwezig. In het bijzonder de zware metalen hechten zich aan de fijnere vaste deeltjes die van nature door de stroom worden meegevoerd. Deze bestanddelen, het zgn. slib (de fractie met een korreldoorsnede < 20 µm), zijn in het algemeen in een concentratie van 40-80 mg/l in het rivierwater aanwezig. Ondanks deze betrekkelijk geringe concentraties zijn vele metalen door hun sterke binding aan het slib overwegend aan het gesuspendeerde materiaal gebonden.
In dit overzicht zal de zware metaalsamenstelling van een aantal slibsoorten en de veranderingen die hierin optreden bij verplaatsing van het materiaal met de stroom in zeewaartse richting worden behandeld. Gezien de grote betekenis van het slib als drager en derhalve als verspreider van zware metalen gaat aan deze behandeling een uiteenzetting over de wegen waarlangs het slib zich verplaatst vooraf, in het bijzonder geldend voor het Nederlandse deltagebied. Daarnaast wordt iets meegedeeld over de

gehalten van enkele zware metalen in rivier- en zeewater. Door de hoeveelheden door een rivier afgevoerd slib en water te combineren met de gehalten aan metalen in deze componenten kunnen schattingen worden gemaakt van de totale metaalbelastingen van de rivier.
Verder worden enkele beschouwingen, aangevuld met recente waarnemingen, gewijd aan de effecten van de zware metalen op het fluviatiele ecosysteem en op de buitendijkse gebieden langs de rivieren. Daarnaast wordt in dit verband aandacht besteed aan de estuaria en het mariene kustmilieu.
Tenslotte worden de bedreigingen voor volksgezondheid en milieu samengevat.

HERKOMST EN TRANSPORT VAN SLIB

Bij de verplaatsing van slib met de rivier- en zeestromingen kunnen we onderscheid maken tussen transporten over lange en korte afstanden.
Het transport over de lange afstanden speelt o.a. een rol in het vraagstuk van de verspreiding van het slib van de rivieren langs de kustgebieden van de zee.
De belangrijkste bron van slib in het Nederlandse deltagebied is de Rijn die gemiddeld per jaar rond 3,5 Mt slib transporteert in 75 km^3 water. Ruim 10% daarvan gaat via de IJssel naar het IJsselmeer; de rest beweegt zich door de Waal en de Neder-Rijn naar het zuidwestelijke deltagebied en de Noordzee. De Maas, met een afvoer van 6,5 km^3/jaar, en de Schelde, met 2,5 km^3/jaar, zijn van minder grote betekenis, evenals de Eems die bijna 3,5 km^3/jaar afvoert (Ref. 1).
Transporten over korte afstanden worden bestudeerd in verband met aanslibbingsproblemen in havens en de toevoerwegen hiervan.
Naar schatting komt van het fluviatiele materiaal ongeveer 1 Mt tot afzetting in de Rotterdamse havens bovenstrooms van Maassluis. De rest van de ruim 3 Mt die jaarlijks in deze havens wordt gebaggerd is van mariene oorsprong. In dit laatste verband wordt aandacht besteed aan de verspreidingsgebieden van gestort slib, nadat dit uit havens is gebaggerd.
Het lange afstandstransport van slib in het Westeuropese kustgebied werd aan het eind van de vijftiger jaren uitvoerig bestudeerd op grond van de vergelijking van de sterk uiteenlopende Mn-gehalten van de slibsoorten van verschillende herkomst (Ref. 2). Hierbij werd het Theemsslib als standaard gekozen en konden de Mn-gehalten van de andere slibsoorten als veelvoud hiervan worden uitgedrukt (vgl. Fig. 1).
In het hierna volgende zullen wij ons voornamelijk bezighouden met de samenstelling van Rijn-, Maas-, Schelde- en Eemsslib en de veranderingen van deze afzettingen op weg van de rivier naar zee. Het slib van de Schelde heeft slechts een beperkt verspreidingsgebied en komt voornamelijk tot afzetting in het oosten van de Wester Schelde (Land van Saaftinge). In het mondingsgebied van de Wester Schelde is de invloed van de Schelde nog slechts gering en is de betekenis van het slib dat vanuit het zuiden wordt aangevoerd overheersend. Het Rijnmateriaal (vergelijk Fig. 1), vermengd met het qua hoeveelheid minder belangrijke Maasslib, verplaatst zich bij uitmonding via Haringvliet (sinds de afsluiting hiervan in 1970 in mindere mate) en Nieuwe Waterweg in de Noordzee slechts in geringe hoeveelheden in zuidelijke richting. De hoofdmassa beweegt zich met de noordelijk gerichte reststroom met een gemiddelde snelheid van 0,05 à 0,10 m/s (Ref. 1) in een vrij nauwe zone (ten dele bezinkend in havens) langs de Zuid- en Noordhollandse kust om daarna de westelijke Waddenzee te bereiken. Vervolgens verplaatst zij zich in oostelijke richting over het wad, waarbij het slib ten dele op landaanwinningsgebieden langs de Friese en Groningse kust sedimenteert; een deel van het Rijnmateriaal bereikt tenslotte de Dollard.

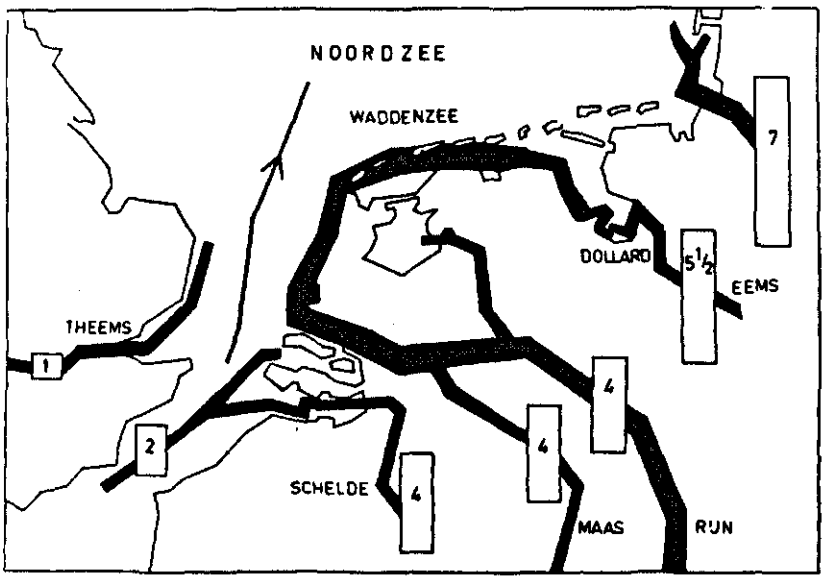

Fig. 1. Mangaangehalten en transportwegen van slib in West-Europa

De Eems voert belangrijk minder slib af dan de Rijn, zodat de afzetting hiervan tot een gedeelte van de Dollard (in het bijzonder aan Duitse zijde) beperkt blijft (Ref. 2). Toch kan de invloed van de Eems ook nog in de oostelijke Nederlandse jonge Dollardpolders worden vastgesteld blijkens de aldaar gevonden hoge Mn-gehalten.
Het gebruik van Mn als natuurlijke tracer is gebaseerd op de eigenschap van dit element in slib om gedurende het transport van dit materiaal in geaëreerd water onverbrekelijk hieraan te zijn verbonden (aanwezig in de vorm van onoplosbare hogere oxyden). Ten tijde van deze onderzoekingen was Mn het enige element met deze eigenschap dat analytisch voldoende toegankelijk was. Inmiddels zijn onze inzichten in het gedrag van metalen in slib sterk verdiept, terwijl de analytische mogelijkheden om een grote scala van metalen te bepalen sterk zijn toegenomen. Verder in dit overzicht wordt ingegaan op de veranderingen in de zware metaalsamenstelling van slib, die in het bijzonder onder estuariene omstandigheden kunnen optreden. Er zijn nu een aantal metalen bekend die evenals Mn onverbrekelijk aan het slib zijn gebonden en in slibsoorten van verschillende herkomst in gehalte aanmerkelijk kunnen variëren.

Tabel 1. Metalen in gebruik voor sedimenttransportstudies met behulp van de multicomponentenanalyse

Atoomnummer	Element
21	Scandium
57	Lanthaan
(58-71)	(Zeldz. aarden)
58	Cerium
62	Samarium
63	Europium
70	Ytterbium
72	Hafnium
90	Thorium

In Tabel 1 worden de tot nu toe door ons onderzochte elementen van deze groep, waarvan een aantal tot de zeldzame aardmetalen behoren, vermeld. De bepaling van deze elementen geschiedt volgens de later te behandelen activeringsanalyse. Dit kan voor de genoemde 8 metalen in één analysegang worden uitgevoerd en wordt door ons als multicomponentenanalyse voor modern slibtransportonderzoek gepropageerd. Het ligt voor de hand dat het gebruik van een groter aantal natuurlijke tracers in slib meer waarborgen biedt voor de betrouwbaarheid van het onderzoek.
Het transport van slib over korte afstanden kan minder goed worden onderzocht met Mn of hiermee in de relevante eigenschappen vergelijkbare elementen als natuurlijke tracers en zeker niet wanneer in het desbetreffende gebied sprake is van slib van één herkomst. Men is in dit verband aangewezen op het merken van slib met een stof die hierin van nature niet of in zeer geringe mate voorkomt. Het gebruik van radioactieve merktechnieken, die vele voordelen hebben, is uit veiligheidsoverwegingen veelal bezwaarlijk. Door het Waterloopkundig Laboratorium, het Instituut voor Bodemvruchtbaarheid en het Interuniversitair Reactor Instituut werden dan ook in een gemeenschappelijk project enkele methoden ontwikkeld waarbij niet-radioactieve merkelementen worden gebruikt met toepassing van de activeringsanalyse als detectiemethode (Ref. 3).
Aan het slib van het te onderzoeken havenbekken of van een hiermee in verbinding staande rivier- of zeearm wordt het merkelement gefixeerd. Het gemerkte materiaal wordt in de stroom gebracht, waarna het zich onder de natuurlijke omstandigheden verspreidt. Na bepaalde tijden worden op bepaalde plaatsen, uiteraard afhankelijk van het lokale slibbewegingsprobleem, monsters genomen. Hierin wordt het merkelement, dat inmiddels door vermenging van gemerkt en natuurlijk materiaal sterk is verdund, door activeringsanalyse bepaald. Op deze wijze kan een gedetailleerd inzicht in het slibverplaatsingsprobleem worden verkregen.
Aan het merkelement worden naast een gering natuurlijk gehalte nog een aantal eisen gesteld, zoals stevige hechting aan het slib, geringe beïnvloeding van het natuurlijke bezinkgedrag, goede detecteerbaarheid en aanvaardbaarheid in prijs.
De gezamenlijke eisen beperken in hoge mate de selectie van elementen. Voor onze doeleinden toepasbaar zijn Co en Ta (tantaal), waarbij Ta de voorkeur verdient.
Het element Co heeft als nadelen dat het van nature in slib toch noch in beduidende concentraties aanwezig is (in Rijnslib afhankelijk van de korrelgrootte 20-40 dpm) en dat het niet aan iedere slibsoort gebonden kan worden.
Het Ta is in natuurlijk slib niet of slechts in geringe mate aanwezig en kan aan ieder materiaal zeer hecht gekoppeld worden. De detectiegrens voor de activeringsanalyse ligt laag ($\pm$ 1 dpm), waardoor dit element ondanks de vrij hoge prijs voor het gestelde doel goed bruikbaar is. Zowel Co als Ta kunnen tot meerdere gewichtsprocenten aan slib gebonden worden, zonder dat de sedimentatie-eigenschappen van dit materiaal te zeer veranderen.
De uitvoering van onderhoudsbaggerwerk aan havens leidt steeds weer tot de vraag waar men de gebaggerde specie moet storten opdat niet een aanzienlijk deel binnen korte tijd weer in de havens zal terugkeren. Het gebruik van het slib voor de ophoging van terreinen is uiteraard een afdoende oplossing. Deze werkwijze stuit echter op een (toenemend) aantal bezwaren.
Technisch is het relatief eenvoudig het gebaggerde materiaal op een "geschikte" plaats in het estuarium of in de zee te storten. In het algemeen is de kans dat een deel terugkeert naar de havens kleiner naarmate de transportafstand groter is, maar daarmee nemen ook de kosten toe.

Door het gestorte materiaal te merken kan men nagaan welk percentage daarvan later weer deel uitmaakt van de afzettingen op de bodems van de havens en ook hoe het zich verder in de omgeving verspreidt. Het laatstgenoemde aspect is van belang als het slib stoffen bevat die een gevaar kunnen opleveren voor het milieu. Dergelijke experimenten zijn in het Rotterdamse havengebied uitgevoerd en in voorbereiding; zowel met radioactieve als niet-radioactieve merkstoffen.

METHODEN VAN ONDERZOEK

Onder slib werden in het voorgaande die deeltjes verstaan, die een korrelgrootte hebben < 20 µm; bij de verzameling van vers afgezet materiaal langs rivier- en zeeoevers verkrijgt men echter sedimenten die in granulometrische samenstelling sterk variëren en in alle gevallen tevens deeltjes bevatten die grotere afmetingen hebben dan 20 µm. Bij bestudering van co-genetische afzettingen, d.w.z. materiaal van eenzelfde lokatie en eenzelfde type sedimentatiemilieu, blijken nu bij variaties in granulometrische samenstelling lineaire verbanden te bestaan tussen de gehalten aan een bepaald metaal en de gehalten aan de fractie < 16 µm; voor een aantal metalen is dit in het geval van Eemsafzettingen weergegeven in Fig. 2. Het gehalte aan een bepaald metaal in slib kan nu worden weergegeven door extrapolatie van het desbetreffende lineaire verband naar 100% van de fractie <16 µm; de aldus verkregen waarden worden in het vervolg van dit artikel gehanteerd.

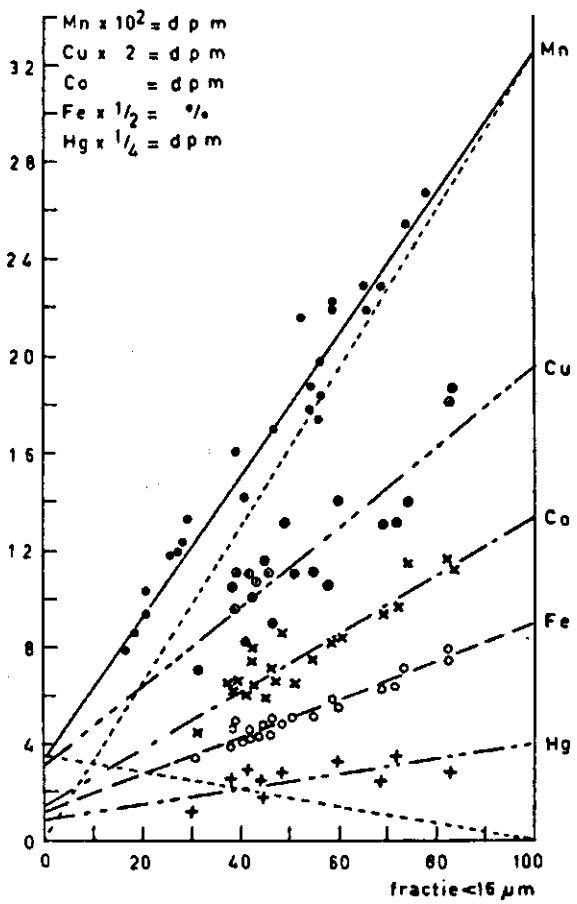

Fig. 2. Lineaire betrekkingen tussen de gehalten aan metalen en het percentage van de fractie <16 µm voor Eemsafzettingen

De analyse van metalen in slib vond met behulp van verschillende technieken plaats. Oorspronkelijk werden vele metalen spectrofotometrisch bepaald. De spectrofotometrie is thans volledig vervangen door de atoomabsorptiespectrofotometrie. Hiermee worden thans de elementen Cd, Cr, Cu, Ni, Pb en Zn bepaald. Voor Hg, As, Sb, alsmede voor de in Tabel 1 vermelde elementen (multicomponentenanalyse) wordt gebruik gemaakt van de activeringsanalyse, die door prof. J.P.W. Houtman en medewerkers van het Interuniversitair Reactor Instituut in het geochemisch deltaonderzoek werd geïntroduceerd (Ref. 4, 5, 6).

ZWARE METALEN IN RIVIERAFZETTINGEN

In het onderstaande wordt aandacht besteed aan de zware metaalsamenstelling van de afzettingen van Rijn, Maas, Schelde en Eems, vervolgens aan de metalen in slib dat bij hoge stroomsnelheden van de rivier op de uiterwaarden sedimenteert en tenslotte wordt iets medegedeeld over de slibsamenstelling van enkele tropische rivieren.

Rijn, Maas, Schelde en Eems

Binnen West-Europa is de Rijn, zoals bekend, het prototype van een rivier waarop industrieafval en andere verontreinigingen in grote hoeveelheden worden geloosd. Van de vier rivieren die het Nederlandse deltagebied beheersen speelt dan ook de Rijn uit een oogpunt van vervuiling een overheersende rol. De Eems met haar zijrivieren stroomt daarentegen door een dunbevolkt gebied, waarbinnen de industrialisatie pas gedurende de laatste jaren op gang komt. De Maas en de Schelde houden in dit verband het midden tussen Rijn en Eems.
Afzettingen uit het zoete gedeelte van Rijn, Maas en Eems (voor de Rijn en de Maas ter hoogte van de Biesbosch en voor de Eems bij Diele) werden op de samenstelling aan een aantal metalen onderzocht; voor de Schelde werden de afzettingen onderzocht van het reeds eerder genoemde Land van Saaftinge, gelegen in het brakwatergetijdengebied van de rivier. De resultaten zijn weergegeven in Tabel 2.

Tabel 2. Naar 100% van de fractie < 16 µm geëxtrapoleerde gehalten aan zware metalen (in dpm) van Rijn-, Maas-, Schelde- en Eemssedimenten uit 1970

	Rijn	Maas	Schelde	Eems
Zink	2900	2500	800	1100
Chroom	1240	620	380	180
Koper	600	340	140	160
Nikkel	103	83	53	79
Lood	800	600	-	-
Cadmium	45	45	-	-
Kwik	23	-	-	-
Arseen	220	-	-	-
Antimoon	18	-	-	-

Uit deze tabel volgt dat het slib van de Rijn, in vergelijking met dat van de Eems, zeer hoge gehalten aan Zn, Cr en Cu bevat. In mindere mate geldt dit voor Ni. Hoewel dit niet in Tabel 2 wordt vermeld werd reeds in de jaren vóór 1970 geconstateerd dat ook voor de elementen Pb, Hg en As de gehalten in het Rijnslib veel hoger zijn dan in dat van de Eems (Ref. 6, 7).

Hoewel de Maas in mindere mate met zware metalen is belast dan de Rijn, zijn ook hier de gehalten voor de onderzochte elementen hoog. Opvallend is hierbij dat de zeer hoge Cd-gehalten van het Rijnslib door de Maas worden geëvenaard.
Afgezien van Cr is de belasting van het Scheldeslib, verzameld in het oosten van de Wester Schelde, niet hoger dan dat van de Eems. We moeten hierbij echter in aanmerking nemen dat de slibmonsters van de Schelde verzameld werden in het brakwatergetijdengebied van deze rivier. Door Wollast (Ref. 8) werd vastgesteld dat meer stroomopwaarts in de Schelde de zware metaalgehalten van het slib aanmerkelijk hoger zijn. Dit is in overeenstemming met hetgeen verderop in dit overzicht wordt vermeld over het in oplossing gaan van metalen uit slib in het estuarium van een rivier (paragraaf over mobilisatie van metalen).
Gedurende de laatste jaren is, in het bijzonder in de dagbladpers, geregeld sprake van een snelle toename van de belasting van onze grote rivieren met zware metalen, in het bijzonder van de Rijn. Door onze reeds vrij lange ervaring met het onderzoek over zware metalen waren wij in de gelegenheid voor de in Tabel 2 genoemde rivieren een vergelijking te maken over de jaren 1960 en 1970. Voor de Rijn is dit weergegeven in Tabel 3.

Tabel 3. Veranderingen van de zware metaalgehalten van het Rijnslib van 1960-1970, uitgedrukt in % van de gehalten in 1960

	1960	1970
As	100	66
Zn	100	77
Pb	100	85
Sb	100	89
Cu	100	110
Cr	100	125
Hg	100	129
Ni	100	147
Cd	100	194

Afgezien van het element Cd is voor de overige 8 elementen gemiddeld geen sprake van een sterke toename gedurende het afgelopen decennium. De gehalten aan As, Zn en Pb vertonen een duidelijke afname, terwijl Cu, Cr, Hg en Ni toenemen. Verontrustend is de zeer sterke toename van het Cd-gehalte van Rijnslib, welke zich ook na 1970 duidelijk voortzet. In 1960 waren de Hg- en Cd-gehalten van dezelfde orde van grootte, in 1970 was Cd reeds twee maal zo hoog als Hg. In dit verband zij opgemerkt dat het industriële Cd-verbruik sterk toeneemt als bestanddeel van rubber, verfpigmenten, kunststoffen, metaallegeringen, batterijen enz.
Ook voor de Maas en de Schelde werd een dergelijke vergelijking uitgevoerd, waarbij in het algemeen per metaal gedurende de zestiger jaren dezelfde trend aanwezig is als bij de Rijn.

Uiterwaarden

Alle hiervoor genoemde gehalten aan zware metalen in het met het Rijnwater afgevoerde slib hebben betrekking op sedimenten die onder omstandigheden van een normale waterafvoer met de rivier worden meegevoerd. De zwevende bestanddelen zijn dan voornamelijk afkomstig uit de brongebieden van de rivier. Bij een grote waterafvoer treedt tevens erosie van de bodem

en van de oevers van de rivier op. De fysische en chemische eigenschappen van het dan afgevoerde erosieslib wijken duidelijk af van het onder normale omstandigheden afgevoerde z.g. oorspronkelijk slib. Tengevolge van de reeds ingetreden bodemgenetische processen op de rivierbodem blijft het materiaal na erosie zodanig geconglomereerd dat het opnieuw tot afzetting komt zodra de hoge stroomsnelheden enigszins afnemen. Vooral op de overstroomde uiterwaarden doen zich dergelijke situaties van afnemende stroomsnelheden voor. Het materiaal dat na het droogvallen op de uiterwaarden achterblijft en waaruit deze in de loop der jaren zijn opgebouwd, bestaat dan ook voor een zeer groot gedeelte uit dit erosieslib.
In Tabel 4 zijn de gehalten aan enkele zware metalen in het erosieslib dat in 1970 na extreem hoge waterstanden op de uiterwaarden langs de Rijn en de Waal was achtergebleven weergegeven in vergelijking met de gehalten van de in 1970 onder omstandigheden van normale waterafvoer afgezette Rijnsedimenten (oorspronkelijk slib). Tevens zijn in de tabel de gehalten in de laag 0-5 cm van de uiterwaarden vermeld.

Tabel 4. Naar 100% van de fractie <16 µm geëxtrapoleerde zink-, koper-, chroom- en kwikgehalten (in dpm) in oorspronkelijk slib en erosieslib uit de Rijn, benevens in de laag 0-5 cm van de uiterwaarden langs Rijn en Waal

	Zn	Cu	Cr	Hg
Oorspronkelijk slib	2900	600	1240	23
Erosieslib	1300	270	530	9
	(900-1500)	(140-370)	(280-760)	(3-13)
Uiterwaarden 0-5 cm	1600	280	-	-
	(1400-1800)	(200-350)	-	-

Uit deze tabel blijkt dat de metaalgehalten in het erosieslib op een duidelijk lager niveau liggen dan de gehalten in het oorspronkelijke Rijnslib. Opmerkelijk is dat in het erosieslib grote regionale verschillen in de metaalgehalten voorkomen (aangegeven tussen haakjes in de tabel). Op eenzelfde locatie is het materiaal echter uniform van samenstelling. De belasting met zware metalen is op de locaties met de laagste gehalten overigens nog belangrijk groter dan de gehalten in het slib dat langs de noordelijke Waddenkust tot afzetting komt.
Ook in de bovenlaag van de uiterwaarden vinden we de fluctuaties in de metaalgehalten, zij het in minder mate, terug. De schommelingen in de 2 groepen materiaal van de uiterwaarden lopen daarbij opvallend parallel. De oorzaak in de regionale verschillen moet worden gezocht in de sedimentatie van materiaal met een verschillende samenstelling. De hoogteligging van de percelen zal een belangrijke rol spelen bij deze selectieve sedimentatie.

Tropische rivieren

Zowel door ons als door Houtman werd aandacht besteed aan de zware metaalsamenstelling van slib uit enkele tropische rivieren.
In het algemeen zijn de natuurlijke gehalten aan zware metalen in slib van tropische rivieren laag. In Tabel 4 is dit weergegeven voor de Chao Phya in Thailand (Ref. 4) en de Tji Tarum op Java (Ref. 9) in vergelijking met de Eems.
Het valt hierbij op dat ook het niveau van de metalen die als spoorelementen (Zn, Cu, Co) landbouwkundig van betekenis zijn bedenkelijk laag is. Zo zou aan het zeer lage Zn-gehalte in de Chao Phya in verband met de verbouw van rijst in de door deze rivier bevloeide Centrale Rijstvlakte aandacht moeten worden besteed.

Tabel 5. Gehalten aan metalen, uitgedrukt in dpm, in afzettingen van Eems, Chao Phya en Tji Tarum (geëxtrapoleerd naar 100% van de fractie < 16 µm)

	Zn	Cu	Cr	Co	Pb	Hg	As
Eems	1100	160	180	40	100	3	60
Chao Phya	30	50	100	20	30	-	50
Tji Tarum	80	37	40	27	-	20	7

Opvallend zijn de zeer hoge natuurlijke Hg-gehalten in het slib van de Tji Tarum. Deze gehalten zijn van dezelfde orde van grootte als die van de sterk met Hg gecontamineerde Rijn. De hoge gehalten van de Tji Tarum moeten worden verklaard uit het vulkanisch materiaal waaruit het oorsprong-gebied van deze rivier bestaat. Goldschmidt (Ref. 10) vermeldt in dit verband dat alle commercieel belangrijke afzettingen van Hg-ertsen gevonden worden in gebieden met actief of voormalig vulkanisme.
Behalve lage gehalten aan zware metalen in tropische rivieren, is ook het gedrag van deze metalen in de estuaria van deze rivieren afwijkend van dat onder gematigde klimaatsomstandigheden. Wij komen hierop later terug.

TOTALE AFVOEREN AAN ZWARE METALEN DOOR DE RIJN

In het voorgaande zijn gegevens vermeld over de gehalten aan zware metalen in o.a. Rijnslib. Om de totale afvoeren van een rivier als de Rijn aan zware metalen te leren kennen moeten we tevens beschikken over gegevens van de water- en slibafvoer door de rivier en over de gehalten aan de metalen in het water.
Van de Rijkswaterstaat, Directie Bovenrivieren, ontvingen we gegevens over de water- en slibafvoer. De gemiddelde waterafvoer van de Rijn is 2200 m^3/s. De gemiddelde slibconcentratie bedraagt 45 mg/l (fractie < 50 µm). Deze concentratie kan worden herleid op de fractie < 16 µm (waarin de gehalten aan zware metalen zijn uitgedrukt). Door het Rijksinstituut voor de Volksgezondheid, het Rijksinstituut voor Zuivering van Afvalwater en het Rijksinstituut voor Drinkwatervoorziening werden ons gegevens verstrekt over de periodieke bepaling van een aantal zware metalen in gefiltreerd Rijnwater. Hieruit werden door ons gemiddelde gehalten berekend. Door combinatie van de hiervoor genoemde gegevens konden schattingen worden gemaakt van de totale belasting van de Rijn, verdeeld over water en slib, met een 8-tal zware metalen. De resultaten zijn weergegeven in Tabel 6.

Tabel 6. Belasting van de Bovenrijn met zware metalen bij een gemiddelde waterafvoer van 2200 m^3/s.

metaal	in het water	aan slib gebonden (fractie < 16 µm)	metaal in water : metaal aan slib
Lood	695 t/j	1830 t/j	1 : 2,6
Chroom	1250 t/j	2820 t/j	1 : 2,3
Koper	765 t/j	1355 t/j	1 : 1,8
Arseen	375 t/j	500 t/j	1 : 1,3
Kwik	42 t/j	53 t/j	1 : 1,3
Cadmium	125 t/j	105 t/j	1 : 0,8
Zink	11380 t/j	6705 t/j	1 : 0,6
Nikkel	765 t/j	235 t/j	1 : 0,3

In deze tabel wordt aangetoond dat de metalen Pb, Cr, Cu, As en Hg in het bovenstroomse gedeelte van de Rijn overwegend aan het slib zijn gebonden. De metalen Cd, Zn en Ni worden daarentegen in hoofdzaak in opgeloste vorm met het water afgevoerd.

MOBILISERING VAN METALEN IN DE GETIJDENGEBIEDEN DER DELTA'S

Zolang een rivier niet de invloed van de zee ondergaat blijven de metalen aan het in het water zwevende slib verbonden. Vanaf het zoetwatergetijdengebied (voor de Rijn was dit voorheen o.a. de Biesbosch) wordt een aantal van de metalen meer of minder gemobiliseerd; deze gaan gedeeltelijk als metaalorganische verbindingen in het omringende water in oplossing. Voor de Rijn wordt dit, gemeten naar de omstandigheden in 1960, gedemonstreerd in Fig. 3: hieruit blijkt dat de mobilisatie van de metalen zich ook nog in het volmariene gebied voortzet en dat het laagste niveau wordt bereikt bij aankomst van het slib in de Waddenzee.

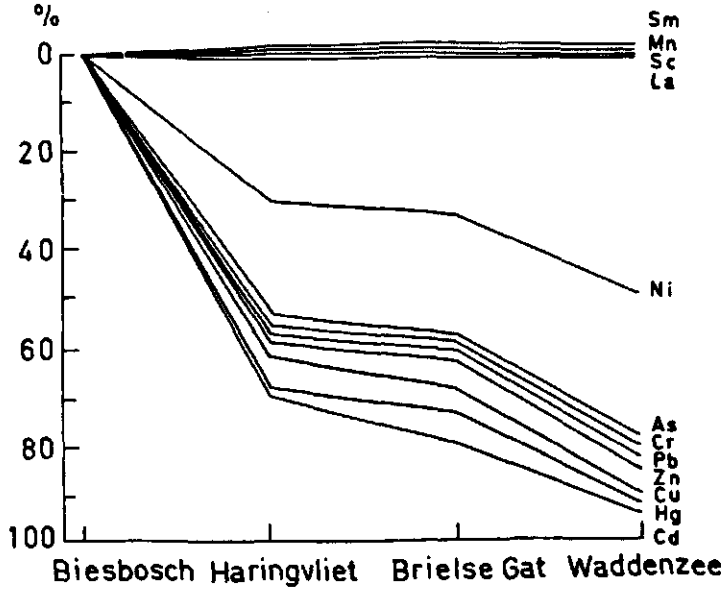

Fig. 3. Mobilisatie van metalen uit slib in de Rijndelta, uitgedrukt als percentages van de oorspronkelijke gehalten (1960)

Er zijn grote verschillen in de mate waarin de diverse elementen worden gemobiliseerd, de meest mobiele zijn Cd en Hg, gevolgd door Cu, Zn, Pb, Cr en As. De elementen Mn, La, Sc en Sm zijn daarentegen niet beweeglijk. Met dit laatste wordt de bruikbaarheid van Mn als geleidelement voor slibbewegingsstudies nog eens onderstreept, alsmede het gebruik van La, Sc, Sm en in dit verband aanverwante elementen voor de eerder vermelde multicomponentenanalyse.
De belangrijkste oorzaak van de mobilisatieprocessen is de intensieve ontleding van de organische stof uit het gesuspendeerde materiaal, in het bijzonder in het getijdengebied van de rivier. De organische stoffen veranderen hierbij ook in kwalitatieve zin, getuige de C/N-verhoudingen hiervan in Biesbosch, Haringvliet en Waddenzee van resp. 21, 14 en 11 (sinds 1960 is het organische stofregiem van de Rijn drastisch veranderd; de dalingen in de C/N-verhoudingen zijn minder extreem geworden, doch het mobiliteitsgedrag van de zware metalen werd hierdoor niet beïnvloed).

In laboratoriumonderzoekingen kon worden vastgesteld dat de ontledingsprodukten van de organische stof oplosbare metaalorganische verbindingen vormen met de metalen uit het gesuspendeerde materiaal. De mate van mobilisatie hangt af van de stabiliteitsconstante van het desbetreffende metaal met het organische ligand (de groep in het molecuul dat een metaalcomplex kan vormen). Tevens kan voor sommige metalen (Cu en Hg) de mobilisatie worden bevorderd door de mogelijkheid dat met organische liganden zowel positief als negatief geladen stabiele complexen kunnen worden gevormd. Tenslotte kunnen ook anorganische ionen, zoals het Cl^--ion, een rol spelen bij de mobilisatieprocessen (Ref. 6). Zo is bekend dat Hg met Cl^--ionen zeer stabiele complexen vormt (o.a. $HgCl_2$ en $HgCl_4^{2-}$), die wat stabiliteit betreft zeker kunnen concurreren met verschillende organische Hg-verbindingen.
Gedurende de laatste tijd werd door ons aandacht besteed aan de aard van de organische verbindingen die voor de mobilisatieprocessen verantwoordelijk zijn. Het bleken in het bijzonder de zgn. fulvozuren te zijn en wel die met molecuulgewichten variërend van 1000-10.000. De belangrijkste functionele groepen hierin waren carboxyl, fenol en carbonyl. Bij vergelijking van de fulvozuurfracties van afzettingen uit de Rijn met die van de Eems bleek verder dat de fulvozuren van de Rijn overwegend alifatisch van aard waren, terwijl de mobiliserende verbindingen van de Eems grotendeels uit fenolen bestonden. Het laatste is een gevolg van het stromen van de Eems door veengebieden.
De mobilisatieprocessen in de Rijndelta hebben tot gevolg dat de stroomopwaarts aanwezige buitensporige hoeveelheden zware metalen in slib in het Waddengebied tot meer normale waarden zijn gereduceerd; men kan in dit verband van een zelfreiniging van de Rijn spreken. Deze processen zijn dermate ingrijpend dat voor b.v. Cu (waarvan de gehalten in de uiterwaarden de gezondheidstoestand van schapen in hoge mate bedreigen) de verliezen in het benedenstroomse gedeelte van de delta zo groot zijn, dat langs de Friese en Groningse waddenkust in bepaalde gevallen weidegras en sommige tarwerassen in jonge bedijkingen onvoldoende Cu kunnen opnemen (Ref. 11). Reeds eerder werd vermeld dat in het algemeen de gehalten aan zware metalen in slib van tropische rivieren gering zijn. Een tweede belangrijk verschil met rivieren uit de koudere zône is het gedrag van de metalen in het slib op de weg van het zoetwatergetijdengebied van de rivier naar zee. De mobilisatie van de metalen blijft hier nl. volledig achterwege, zodat het metalenbestand van het slib gedurende de gehele af te leggen weg hetzelfde blijft. De oorzaak hiervan is dat het organische stofniveau van slib in tropische rivieren reeds in het zoete gedeelte laag is en zich ook niet meer wijzigt tot in het mariene gebied. Door het achterwege blijven van de ontleding van organische verbindingen kan dan ook geen mobilisatie van metalen plaatsvinden (Ref. 4).

ZWARE METALEN IN RIVIER- EN KUSTWATER

De zware metalen, die het slib verlaten bij de mobiliseringsprocessen, gaan in oplossing in het water. In het zoete getijdengebied betekent dit dat het water vrijwel zonder verdunning met deze metalen wordt belast. Verder in het brakwatergebied treedt echter verdunning op met zout water uit de zee. Zo bestaat het water in de mond van de Rotterdamse Waterweg voor omstreeks 3/4 uit zeewater (Ref. 12).
Buiten op zee vindt een verdere vermenging met het water van de Noordzee plaats. Onder invloed van het getij en de wind is het zeewater voortdurend in beweging. Door het Nauw van Calais komt per jaar 1500 tot 2000 km^3 water in de Noordzee binnen (Ref. 13). Deze massa beweegt zich met een ge-

middelde snelheid van 0,05 à 0,1 m/s langs de oostelijke kusten van de Noordzee.
De orde van grootte van de snelheid waarmee opgeloste stoffen zich in de kustwateren van de Noordzee verspreiden kan worden afgeleid uit de resultaten van enkele tracer-metingen (Ref. 14). Daaruit blijkt dat een injectie van een kilogram zich in 12 uur verspreidt over een gebied van ongeveer 1 km^2 met een maximale concentratie van 10^{-6} kg/m^2. Die concentratie neemt verder af met toenemende tijd (t^{-2} à t^{-3}) terwijl de oppervlakte van het gebied evenredig toeneemt.
De verdunning van het rivierwater (Rijnwater, 75 km^3 per jaar) met het via Calais aangevoerde zeewater zal uiteraard niet kleiner zijn dan de verhouding van hun debieten 75/1750 = 1:20 à 1:25. Eerst na enige weken zal een verdere vermenging met de totale watermassa van de Noordzee kunnen worden verwacht.
De grote hoeveelheden metalen die ten gevolge van de mobilisatieprocessen vanuit het slib aan het water worden toegevoerd worden ten gevolge van de verdunningseffecten dan ook niet in het water van de Noordzee voor de kust van Zuid- en Noordholland teruggevonden, getuige de in Tabel 7 weergegeven concentraties van enkele metalen in gefiltreerd zeewater.

Tabel 7. Metaalgehalten in gefiltreerd water in µg/l

Locatie	Bron	Zn	Cu	Cr	Ni	Pb	Cd	Hg
Rijn	RIV, RIZA, RID	164	11	18	11	10	1,8	0,6
Noordzee (kust)	RID	31	21	-	-	-	0,9	0,1
Noordzee	Elskens (Ref. 15)	6	6	-	-	2	0,3	0,1
Waddenzee	RIZA	30	2	-	1	2	<0,1	-
Ketelmeer	RIV	75	7	7	10	4	0,4	0,2
IJsselmeer	RIV, RID	31	5	4	5	3	0,3	<0,1
Zeewater (gemiddeld)	Riley-Chester (Ref. 16)	5	3	1	2	<0,1	<0,1	<0,1

Deze tabel kwam voor een belangrijk deel tot stand door aan ons verstrekte gegevens door het Rijksinstituut voor de Volksgezondheid (RIV), het Rijksinstituut voor Zuivering van Afvalwater (RIZA) en het Rijksinstituut voor Drinkwatervoorziening (RID).
De gehalten in het Noordzeewater zijn over de gehele linie aanmerkelijk lager dan de gehalten in het gefiltreerde water uit de Rijn. Dat de gehalten voor de Noordzee van het RID hoger zijn dan die van Elskens kan althans ten dele worden verklaard uit monstername dichter bij de kust door het RID. Bovendien kunnen de resultaten zijn beïnvloed door plaatselijke lozingen van zware metalen in het onderzochte gebied. In het bijzonder bij de door het RID gevonden hoge Cu-gehalten moet hiermee rekening worden gehouden.
In de metaalgehalten van het water uit de Waddenzee maakt het verdunningseffect zich nog sterker merkbaar.
Alhoewel in het zoete Ketelmeer nauwelijks sprake is van mobilisering van zware metalen zijn ook hier de metaalgehalten in het water duidelijk lager dan de gehalten in het Rijnwater. Ook hier is een verdunning met IJsselmeerwater, met lagere gehalten, duidelijk waarneembaar.

INVLOED VAN CIVIELTECHNISCHE WERKEN OP HET GEDRAG VAN ZWARE METALEN IN SLIB

De hiervoor beschreven mobilisatieprocessen van zware metalen in de fluviatiele en mariene getijdengebieden zijn klaarblijkelijk aan het bestaan van het getij verbonden, in het bijzonder in de mondingsgebieden van de rivieren. De intensieve afbraak van organische stof in de estuaria zal veroorzaakt worden door een microbiële activiteit, die in het zoete en brakke gedeelte van een getijdengebied optimaal tot ontwikkeling kan komen.
In dit verband is de vraag van belang welke de consequenties zijn van de uitwerking van civieltechnische maatregelen waarbij de getijwerking aan rivier- of zeearmen wordt onttrokken of waarbij anderszins de hydrologie wordt verstoord.
Grote ingrepen worden in dit verband gedaan bij de uitvoering van het deltaplan, waardoor de getijwerking aan één van de belangrijkste Rijnarmen is ontnomen. Reeds veel langer bestaat een dergelijke situatie in het IJsselmeer: gedurende de laatste 40 jaar bereikt ongeveer 10% van het Rijnwater zonder een getijdengebied te passeren het IJsselmeer. De stuw in het Haringvliet blokkeert grotendeels deze weg naar zee en dirigeert meer water (en sedimenten) naar de Nieuwe Maas, de Oude Maas, de Rotterdamse Waterweg en de daaraan gelegen havens.
Onderstaand wordt nu verder aandacht besteed aan de invloed van de genoemde ingrepen op de zware metaalhuishouding in het Deltagebied (Hollands Diep - Haringvliet), het IJsselmeer en de havens van Rotterdam.

Deltagebied

Aan het eind van 1970 werd door de afsluiting van het Haringvliet de getijwerking ontnomen aan de belangrijke afvoer van Rijn en Maas via het traject Biesbosch-Hollands Diep-Haringvliet. Reeds nu is bekend dat aanmerkelijke hoeveelheden slib, die vroeger via het Haringvliet naar zee werden afgevoerd, door het wegvallen van het getij binnen de afsluiting tot bezinking komen. Momenteel komt dit in de Nieuwe Merwede tot uiting. In het kader van de studie van de zware metaalhuishouding van het slib wordt thans in samenwerking met de afdeling Milieuonderzoek van de Deltadienst van de Rijkswaterstaat een onderzoek ingesteld naar veranderingen als gevolg van de afsluiting in de mobiliteit van de metalen in het genoemde traject. Door het ontbreken van voldoende recente afzettingen in het benedenstroomse gedeelte hiervan (waarschijnlijk mede een gevolg van de lage Rijnafvoer van de laatste tijd) konden de verwachte veranderingen nog niet worden geconstateerd.

IJsselmeer

De getijloze uitstroming van de IJssel in het IJsselmeer gedurende reeds een groot aantal jaren, bood goede perspectieven om de betekenis hiervan voor het in het IJsselmeer uitstromende Rijnslib na te gaan. Inmiddels werd een onderzoek (mede op verzoek van de Dienst Zuiderzeewerken van de Rijkswaterstaat) in het mondingsgebied van de IJssel in het Ketelmeer voor een 5-tal metalen voltooid. De resultaten hiervan in vergelijking met Rijnslib uit 1960 en 1970 zijn weergegeven in Tabel 8.
In het Ketelmeer werden de afzettingen in 3 lagen bemonsterd: de recent afgezette uiterst slappe bovenlaag, de hieronder liggende reeds enigszins geconsolideerde laag en vervolgens de Zuiderzeeafzetting, zoals die voor de afsluiting van de Zuiderzee in het Ketelmeer tot stand kwam.
Uit de tabel blijkt dat de samenstelling van bovenlaag en geconsolideerde laag die van de Rijnafzettingen van 1960-1970 nabij komt en dat zelfs in de enigszins geconsolideerde laag mobilisatie niet in een mate van betekenis heeft plaats gevonden. De Pb- en Cd-gehalten in het Ketelmeer hebben in

het bijzonder waarden die niet geheel passen tussen die van 1960 en 1970 van de Rijn. In dit verband kunnen we echter bedenken dat de Pb-gehalten in de Rijn sinds 1970 nog dalende zijn, terwijl Cd gedurende de laatste jaren in het slib van deze rivier nog sterk is gestegen.

Tabel 8. Zware metalen in Ketelmeerslib (1972), uitgedrukt als percentage van het Rijnslib in 1970

	Zn	Cu	Cr	Pb	Cd
Rijn 1960	130	91	80	118	52
Rijn 1970	100	100	100	100	100
Ketelmeer (bovenlaag)	114	92	86	81	115
Ketelmeer (geconsolideerde laag)	112	86	87	81	104
Zuiderzeeafzetting	4	10	3	5	1

Ter vergelijking zijn verder in Tabel 8 de waarden voor de Zuiderzeeafzetting opgenomen, die ver beneden die van de Rijn liggen.
Ten aanzien van de verspreiding van (gecontamineerd) IJsselslib buiten het Ketelmeer worden hier nog de volgende opmerkingen gemaakt.
De afsluiting van de Zuiderzee heeft tot gevolg dat het water van de IJssel (rond8 km^3/jaar) zijn slibvracht (ca. 0,3 Mt/jaar) in het zoete IJsselmeer verliest voordat het via de sluizen in de Afsluitdijk de zee bereikt. Het huidige IJsselmeer heeft een volume van rond 7,5 km^3. De verblijftijd van het water van de IJssel en de andere rivieren is dus gemiddeld 0,5 tot 1 jaar. De stroomsnelheden die door de afvoeren van deze rivieren in het meer worden veroorzaakt zijn te gering om aanzienlijke hoeveelheden slib te eroderen. Bij kalm weer (Ref. 17) bevat het meer ongeveer 0,1 Mt slib in suspensie zodat er weinig wordt getransporteerd.
Bij ruw weer zorgen de golven voor een sterke erosie van de bodem; vooral in de ondiepe delen van het meer. De gesuspendeerde hoeveelheid slib kan dan wel toenemen tot meer dan het tienvoudige. De wind veroorzaakt (afhankelijk van zijn richting en kracht) driftstromen in het meer. Onder deze omstandigheden kunnen grote hoeveelheden slib worden verplaatst. Het slib zet zich dan bij voorkeur af in de diepere delen (de vroegere getijgeulen) waar de eroderende werking van de golven aanzienlijk minder is. In deze diepe gebieden hebben zich sinds de afsluiting enige tientallen megatonnen slib afgezet terwijl er in ondiepe delen verdiepingen in de orde van grootte van een decimeter zijn geconstateerd (Ref. 18). Ruw geschat is de hoeveelheid slib die door de sluizen het meer verlaat een kwart van de aanvoer door de rivieren.
De beschrijving van deze processen doet vermoeden dat een relatief groot deel van het door de IJssel aangevoerde slib in het Ketelmeer zal bezinken en zal blijven liggen. Van de sedimenten die langs de Kamperhoek het eigenlijke IJsselmeer bereiken mag men verwachten dat ze sterk zullen worden verspreid, maar dat er een voorkeur zal bestaan voor afzetting in de diepe delen van het meer.

Rotterdamse havens

Aan de zware metaalsamenstelling van het in de Rotterdamse havens bezinkende slib werd uitvoerig aandacht besteed. Een overzicht van deze havens is weergegeven in Fig. 4.
Teneinde de resultaten van dit onderzoek in verkorte vorm weer te geven zijn de havens, gaande van oost naar west, in drie groepen ingedeeld:
I Rijn-, Maas- en Waalhaven; II Eemshaven, Petroleumhavens en Botlek; III Europoort.

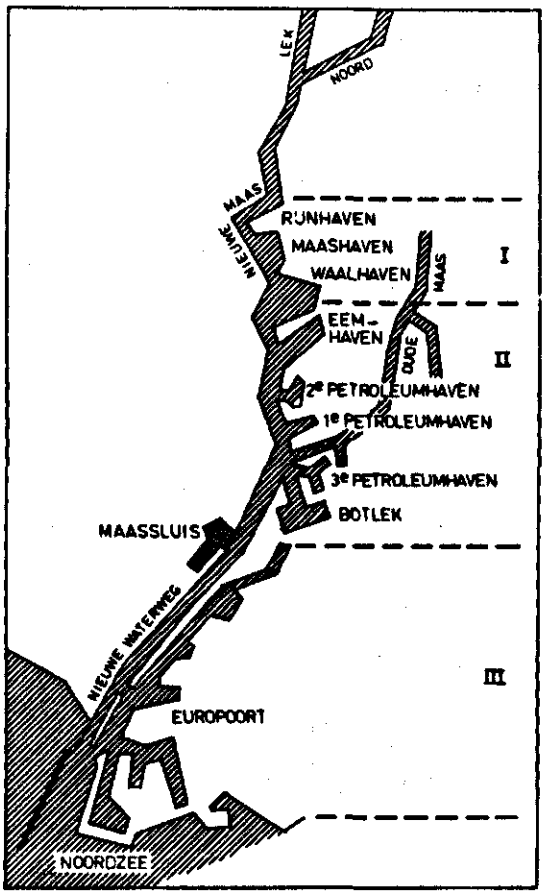

Fig. 4. Schema van de Rotterdamse havens

De gemiddelde gehalten aan een aantal zware metalen in deze groepen van havens zijn weergegeven in Tabel 9, uitgedrukt in percentages van het Rijnslib.

Tabel 9. Zware metalen in slib uit de havens van Rotterdam (1972), uitgedrukt als percentage van het Rijnslib in 1970

	Zn	Cu	Cr	Pb	Cd
I Rijn-, Maas- en Waalhaven	74	74	70	68	79
II Eemshaven, Petroleumhavens en Botlek	45	41	35	38	42
III Europoort	12	9	15	12	6

Er is duidelijk een afname van de gehalten te constateren gaande van de Rijn (100%) via groep I (68-79%) en groep II (35-45%) naar groep III, de Europoort (6-15%). De gehalten die in de laatstgenoemde haven zijn waargenomen komen geheel overeen met die van de mariene sedimenten in de Noordzee en de Waddenzee.

De vraag doet zich voor in welke mate deze afname van de concentraties moet worden toegeschreven aan mobilisatieprocessen en in welke mate er

menging van fluviatiel en marien materiaal plaatsvindt.
De veronderstelling dat de decontaminatie alleen het gevolg zou zijn van de mobilisatie van de zware metalen is niet houdbaar, omdat in de havens aanzienlijk meer wordt gebaggerd dan er door de rivier wordt aangevoerd; naar schatting ruim 4 Mt/jaar baggerwerk tegen rond 1 Mt/jaar aangevoerd door de rivier.
Op grond van de andere extreme veronderstelling (in het geheel geen mobilisatie) kan worden berekend welke percentages van de afzettingen in de havens van fluviatiele oorsprong zijn en daarna (met behulp van de bekende baggercijfers) hoeveel fluviatiel materiaal zich in totaal in de beschouwde havens heeft afgezet. De resultaten van deze berekeningen zijn weergegeven in Tabel 10.

Tabel 10. Schatting van de hoeveelheden fluviatiel en marien materiaal in de baggerspecie van de Rotterdamse havens, op grond van de veronderstelling dat er geen mobilisatie van zware metalen optreedt

Havens (vgl. Fig. 4)	Gehalte aan zware metalen (uit Tabel 8) %	Percentage fluviatiel slib %	Baggerwerk Mt/jaar	Samenstelling Fluviatiel Mt/jaar	Samenstelling Marien Mt/jaar
I	73	70	0,4	0,3	0,1
II	40	33	2,1	0,7	1,4
III	11	0	1,0	0	1,0
Totaal			3,5	1,0	2,5

Uit Tabel 9 zijn per groep van havens de gemiddelde gehalten aan zware metalen berekend. Daaruit is afgeleid welk percentage fluviatiel materiaal in het slib op de bodem van deze havens voor zou moeten komen om (zuiver door menging) deze gehalten te verklaren. Vervolgens zijn uit de baggergegevens de hoeveelheden fluviatiel en marien sediment berekend die dan per jaar in de havens zouden moeten neerslaan.
Allereerst blijkt dat de gehalten die in de Europoort voorkomen doen vermoeden dat het materiaal dat zich daar afzet vrijwel uitsluitend van mariene oorsprong is. De waterbeweging in dit gebied maakt deze conclusie niet onaannemelijk.
De overige havens (groepen I en II) omvatten ongeveer 80% van het totale baggerwerk in de havens bovenstrooms van Maassluis. De langs bovenstaande weg berekende hoeveelheid afgezet fluviatiel materiaal is dus ruim 1 Mt/jaar. Dit komt, binnen de nauwkeurigheid waarmee de gegevens bekend zijn, vrijwel overeen met de hoeveelheid sedimenten die door de rivieren wordt aangevoerd. Ook de hoeveelheid marien materiaal (rond 1,5 Mt/jaar) komt goed overeen met andere schattingen van de hoeveelheid sedimenten die door de mond van de Waterweg naar binnen worden getransporteerd.

Uit het voorgaande blijkt dat de vermindering van het gehalte aan zware metalen in het slib op de bodem van de Rotterdamse havens vrijwel geheel kan worden verklaard uit de vermenging van sedimenten van fluviatiele en mariene oorsprong. Dit betekent dat in dit gebied de mobilisatieprocessen een aanzienlijk kleinere rol spelen dan vroeger het geval was op de weg naar zee via de Biesbosch en het Haringvliet. Hiervoor kunnen verschillende redenen worden aangegeven:

1. Het gebied met zeer grote organische activiteit (ontleding van organische stoffen) in het zoete getijgebied (de Biesbosch) ontbreekt,
2. De kwaliteit van het water is verder afgenomen, en
3. De verblijftijd van het water, en dus van het slib, is op de weg door de Nieuwe Maas, de Oude Maas en de Waterweg aanzienlijk korter dan voorheen op het traject Biesbosch-Haringvliet.

De inhoud van het beschouwde gebied is in de orde van 0,5 km^3. De toevoer van zoet water is 0,1 à 0,15 km^3/dag terwijl ongeveer even veel zout water vanuit de zee het estuarium binnendringt. De verblijftijd is dus enkele dagen hetgeen kort is in vergelijking met destijds een maand in de Biesbosch, het Hollands Diep en het Haringvliet.
De hoeveelheden zware metalen die met het slib van de rivieren naar het Rotterdamse gebied worden gevoerd zetten zich dus voor het overgrote deel, met dit slib , af op de bodems van de havens. Ze worden daaruit door baggeren verwijderd en komen terecht op de stortplaatsen van de baggerspecie. Specie die in zee wordt gedeponeerd zal daar snel zijn zware metalen verliezen aan het zeewater.

EFFECTEN VAN ZWARE METALEN OP FLUVIATIELE EN MARIENE ECOSYSTEMEN

De laatste jaren heeft zich een toenemende ongerustheid ontwikkeld over de mogelijk schadelijke gevolgen van de hoge zware metaalafvoeren van de grote rivieren. Deze schade kan tot uiting komen in de verstoring van de natuurlijke ecosystemen die onder invloed staan van de rivieren, en in de verhoging van de zware metaalbelasting van de menselijke en agrarische biosfeer.
Over de effecten van de zware metalen op de fluviatiele en mariene ecosystemen is nog niet veel systematisch onderzoek verricht, hoewel een ieder zonder onderzoek kan constateren dat in de grote rivieren de natuurlijke levensgemeenschappen ernstig verstoord zijn.
Meer is bekend over die aspecten van de metalen in het riviersysteem waar de mens zich zelf meer bij betrokken voelt, zoals de drinkwatervoorziening, de kwaliteit van vis en schelpdieren en de zware metaalbelasting van het in de uiterwaarden grazende vee.
Enkele aspecten van deze problematiek zullen hieronder worden besproken.

EFFECTEN VAN ZWARE METALEN IN HET FLUVIATIELE MILIEU

De fysiologische effecten van zware metalen in een riviersysteem worden bepaald door de plaats (oplossing, suspensie, sediment) en de bindingsvorm van de betreffende metalen. Door fysische, chemische en microbiologische reacties kunnen zowel de plaats als de bindingsvorm worden gewijzigd. Zo concludeert Hueck (Ref. 19) uit waarnemingen over koper in het aquatische milieu dat de toxiciteit van vers geloosde koperionen groter is dan die na een verblijf van een week in het water.
De laatste jaren is veel onderzoek verricht over de bindingsvorm en omzettingen van kwik in het aquatische milieu. Gegevens over de bindingstoestand van de overige zware metalen in oplossing en in de vaste fase zijn bijzonder schaars. Het in een organisme waargenomen gehalte van een element wordt veelal gebruikt als maatstaf voor de beschikbaarheid van dit element in het onderzochte substraat. De op deze wijze verkregen resultaten zijn echter sterk afhankelijk van de keuze van het (deel van het) organisme en van het tijdstip en stadium van bemonstering.

Andere milieu-verstorende factoren

In een sterk gecontamineerd en druk bevaren riviersysteem als de Rijn is het moeilijk de specifieke invloed van de zware metalen te onderscheiden van die van andere verstorende invloeden zoals de belasting met gemakkelijk afbreekbare organische stof, met persistente organische verbindingen (pesticiden, organohalogeenverbindingen, olie) en van fysische factoren als temperatuur, zuurstofgehalte en lichtdoorlaatbaarheid. Zo worden voor het verdwijnen van de zalm uit de Rijn verschillende oorzaken aangewezen: het verminderen van het aantal geschikte paaiplaatsen, het voorkomen van fenolen in het water en de gevoeligheid van deze vissoort voor koper en zink (Ref. 20).

Effecten van zware metalen in rivierwater

De concentratie van in het water opgeloste zware metalen is zelfs in de Rijn gemiddeld niet zeer hoog (Tabel 11) en blijft nog onder de grenswaarden die door de Wereld Gezondheidsorganisatie (W.H.O.) en de gezondheidsautoriteiten in de Verenigde Staten (U.S.P.H.S.) voor drinkwater zijn vastgesteld.

Tabel 11. Vergelijking van de zware metaalsamenstelling van Rijnwater met enkele grenswaarden (in µg per liter)

	Rijnwater (gemiddeld)	Grenswaarden drinkwater WHO	USPHS	Grenswaarde voor zelfreinigend vermogen (Ref. 21)
Zn	164	5000	5000	100
Cu	11	1000	1000	10
Cr	18	50	50	300
Ni	11	-	-	100
Pb	10	50	50	100
Cd	1,8	10	10	100
Hg	0,6	-	-	18
As	-	50	50	-

Ook met betrekking tot de microbiologische processen die de oxydatie van de afbreekbare organische stof in het oppervlaktewater beheersen, het 'zelfreinigend vermogen', worden de grenswaarden (Ref. 21) niet of nauwelijks overschreden. Dat deze grenswaarden gemiddeld niet overschreden worden betekent niet dat alle organismen in het rivierwater wat de zware metalen betreft in optimale conditie verkeren.
Adema (Ref. 22) vermeldt dat bij de watervlo Daphnia Magna reeds bij 0,01 mg Cu per liter toxische effecten worden waargenomen. Er is dus alle reden om deze grenswaarden met voorzichtigheid te hanteren.
De in Tabel 11 vermelde gemiddelde zware metaalgehalten in de Rijn vertonen grote spreidingen, die mede bepaald worden door de rivierafvoer en door de activiteiten van vuillozers. Plaatselijk zullen, bij uitmondingen van rioleringssystemen, bij lozingspunten van industrieën en bij calamiteiten de grenswaarden wel worden overschreden. Deze plaatselijke hoge concentraties worden afhankelijk van de aard van het metaal door verdunning met rivierwater of door adsorbtie aan slibdeeltjes weer genivelleerd. Zo werd in meerdere rivieren gevonden dat 40-60 km voorbij een kwiklozende industrie het kwikgehalte van het water weer tot normale waarden was gedaald; het kwik was vastgelegd in bodemsedimenten (Ref. 23). Chroom-(VI) daarentegen, afkomstig van een kernreactor, werd vrijwel niet vastgelegd en kon tot

ca. 500 km stroomafwaarts tot in zee nog in oplosbare vorm worden aangetoond. Chroom-(III) werd daarentegen wèl aan slibdeeltjes gebonden (Ref. 24). Het is duidelijk dat de schade voor het aquatische milieu sterk afhankelijk is van het gedrag van het metaal in het systeem water-slib.
Een tweede uiterst belangrijk microbiologisch proces vindt, zoals eerder opgemerkt, plaats in het zoetwatergetijdengebied. Onder ontleding van een deel van de organische stof wordt een groot aantal zware metalen uit het rivierslib voor een belangrijk deel gemobiliseerd. Dit mobilisatieproces wordt klaarblijkelijk niet gestoord door de in het slib en in het rivierwater aanwezige zware metalen. Als gevolg van dit proces moet verwacht worden dat hierdoor de concentraties in oplossing alsmede de biologische beschikbaarheid in dit deel van het estuarium zullen toenemen. Dit verschijnsel wordt echter gemaskeerd door de in het traject van het zoetwatergetijdengebied naar zee optredende verdunning van het rivierwater met zeewater.

Mobilisatie van aan sedimenten gebonden metalen door hogere organismen

Behalve de opgeloste zware metalen vormen de in het water zwevende of afgezette slib aanwezige metalen een potentiële bedreiging van het milieu. De microörganismen die in dit slibmilieu leven kunnen met hun uitscheidingsprodukten metalen in oplossing brengen. Ook verschillende bodembewonende organismen als wormen, mollusken, insectenlarven en wortelende hogere waterplanten (Ref. 28, 29, 30) zijn in staat om slecht oplosbare metalen uit de sedimenten weer in omloop te brengen. Zoetwatermossels en bepaalde wormen (resp. Anodonta en Tubifex) brengen het zeer onoplosbare kwik (II) sulfide in oplossing waardoor het kwikgehalte van vrijzwemmende organismen verhoogd wordt (Ref. 28). Deze biologische nalevering van zware metalen uit het bodemsediment kan, ook als de vervuilingsbron is weggenomen, nog geruime tijd voortduren.

Ophoping van zware metalen in de voedselketen

Door de accumulatie van persistente stoffen (pesticiden, zware metalen) in de voedselketen is de laatste jaren sterk de aandacht gevestigd op de potentiële gevaren verbonden aan het voorkomen van deze stoffen in lage concentraties in het waterige milieu. Wij wijzen op de fatale gevolgen die DDT, PCB's en kwik op visetende hogere dieren bleken te hebben (Ref. 25).
Het fytoplankton is in staat zware metalen ten opzichte van het omringende water tot een factor 10^3-10^5 te concentreren (Ref. 26). Voorzover de hiermee bereikte zware metaalconcentraties voor de betreffende organismen nog niet fataal zijn, kan een verdergaande accumulatie in het zooplankton en in de vertegenwoordigers van de hogere trofische niveaus optreden. Zo werden in het IJsselmeer, waarin ca. 10% van het Rijnwater terechtkomt, in vis 300-400% hogere kwikgehalten aangetroffen dan in oppervlaktewater dat niet onder invloed staat van de grote rivieren (Ref. 27).

Effecten van zware metalen op moerasvegetaties

Op de overgang van water naar land bevinden zich plaatselijk moerasvegetaties die voortdurend in intensief contact staan met zowel het rivierwater als het slib. De zware metaalgehalten van riet verzameld uit de Waal bij Tolkamer, uit de Biesbosch (Nieuwe Merwede) en uit de Eems bij Diele, vertonen duidelijke verschillen die samenhangen met de zware metaalniveaus in deze groeigebieden (Tabel 12).
Het riet van de Waal heeft opvallend hogere Cu, Cd, Hg en As-gehalten dan dat van de Eems, terwijl het riet van de Biesbosch weer hogere Zn, Pb, Cd en As-gehalten heeft dan het riet uit de Waal. Uiteraard hangen de gevonden

Tabel 12. Zware metaalgehalten van riet uit Waal, Biesbosch en Eems (in dpm)

		Zn	Cu	Ni	Pb	Cd	Hg	As
Waal	wortel	55	16	1,3	0,2	0,20	0,10	2,7
	blad	54	7	0,2	0,01	0,01	0,03	0,2
Biesbosch	wortel	120	16	1,0	4,0	0,90	0,14	5,4
	blad	110	8	0,3	1,5	0,07	0,05	0,4
Eems	wortel	41	6	0,7	0,6	0,07	0,03	0,50
	blad	32	6	0,2	0,01	0,01	0,03	0,14

verschillen ook samen met de beschikbaarheid van deze metalen onder de plaatselijke groeiomstandigheden. Het zware metaalniveau in het blad is zelfs in de Biesbosch niet bijzonder hoog, ondanks de hoge gehalten in het bodemmateriaal. De plaatselijk rijke en karakteristieke natuurlijke flora van de uiterwaarden en van de Biesbosch wijst erop dat deze planten hetzij zeer tolerant zijn ten opzichte van de hoge metaalniveaus, of dat hier zware metaalresistente rassen en soorten voorkomen, zoals uit andere met zware metalen belaste gebieden bekend is (Ref. 31). De beschikbaarheid van de zware metalen voor de plant is niet zeer gering zoals blijkt uit het optreden in de Biesboschpolders van mangaangebreksverschijnselen in verschillende gewassen, veroorzaakt door zinkovermaat. Hoewel deze gronden zelf over voldoende opneembaar mangaan beschikken wordt aan de wortels van de planten de opname van dit element door de grote overmaat zink geremd.

Effecten van zware metalen in de uiterwaarden

Niet alleen het waterige milieu van de grote rivieren is blootgesteld aan de zware metalen die met water en slib worden aangevoerd. Ook ruim 25.000 ha buitendijks cultuurland wordt regelmatig overstroomd en daarbij bedekt met een meer of minder dik laagje slib. Uit onderzoek is gebleken dat de laag waarin de grasvegetatie wortelt geheel bestaat uit recent afgezet rivierslib. De uiterwaarden zijn grotendeels in gebruik als grasland voor het weiden van rundvee. De zware metaalbelasting van dit vee komt tot stand door het eten van gecontamineerd gras, eventueel met aangehechte gronddeeltjes. De opname van zware metalen uit als drinkwater gebruikt rivierwater is verwaarloosbaar ten opzichte van die uit het gras. Om tot een betrouwbaar gemiddeld zware metaalgehalte van het gras te komen is een uitgebreide bemonstering uitgevoerd, op vele plaatsen langs de rivieren en gedurende het gehele weideseizoen. Het gras is geanalyseerd in de toestand waarin het vee het aangeboden krijgt (niet gewassen).
De op deze wijze verkregen gehalten zijn vergeleken met die van gras uit de uiterwaarden van de niet gecontamineerde Eems, en met gras uit het Land van Maas en Waal, een rivierkleigebied dat sinds het begin van de eeuw niet meer onder invloed van de rivieren staat, en ook als weinig of niet gecontamineerd kan worden beschouwd (Tabel 13).
De gehalten van de elementen Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, As en Sb van het gras van de uiterwaarden van de Rijn zijn 2-10 x zo hoog als die van de Eems. De Cr- en Ni-gehalten zijn slechts weinig hoger. In vergelijking met het gras uit het Land van Maas en Waal blijkt het uiterwaardengras slechts voor de elementen Cu, Zn en Cd duidelijk verhoogd te zijn. De verschillen in zware metaalgehalten van Rijn en Eems-gras komen overeen met de verschillen in de samenstelling van de grond. De verschillen in de zware metaalconcentraties in het gras tussen Rijn en Land van Maas en Waal zijn echter veel ge-

ringer dan die in de grond. Blijkbaar is de beschikbaarheid van de zware metalen in de uiterwaardenbodem aanzienlijk geringer dan in de kleibodem van Maas en Waal.

Tabel 13. Gemiddelde zware metaalgehalten van gras van de uiterwaarden van de Rijn, de Eems en van het Land van Maas en Waal (in dpm, niet gewassen)

	Zn	Cu	Cr	Ni	Pb	Cd	Hg	As	Sb
Rijn	99	14	3,6	1,8	5,1	0,27	0,06	0,57	0,21
Eems	31	7	2,4	1,1	1,5	0,04	0,02	0,20	0,04
Maas en Waal	48	11	3,5	2,6	2,8	0,16	0,03	0,35	0,19

De belasting met zware metalen van het vee in de uiterwaarden

Van de in uiterwaardengras aangetroffen zware metalen is koper het enige metaal waarvan in de gevonden concentratie een nadelig effect bekend is. Schapen zijn zeer gevoelig voor een overmaat koper in het voedsel, en sterven bij de 15 ppm die in het uiterwaardengras gevonden wordt aan chronische kopervergiftiging. Er worden dan ook geen schapen meer gehouden in de uiterwaarden. Rundvee is aanzienlijk toleranter wat dit element betreft. Wel worden de grenswaarden van de EEG voor veevoeder (Ref. 32) voor Cr, Hg en Sb benaderd of overschreden, maar volgens de gegevens van Rosenberger (Ref. 33) zijn bij deze concentraties geen nadelige effecten te verwachten. Behalve de absolute concentraties kunnen echter ook de verhoudingen tussen de minerale bestanddelen een rol spelen (Ref. 34).
Het effect van zware metalen in het gras en in de aanhangende gronddeeltjes wordt voornamelijk bepaald door de opneembaarheid (verteerbaarheid) voor het dier. Een maatstaf hiervoor is het gehalte aan deze bestanddelen in de verschillende organen en lichaamsvloeistoffen. In samenwerking met het Instituut voor Veterinaire Farmacologie en Toxicologie te Utrecht, de afdeling Toxicologie van de Landbouwhogeschool te Wageningen en de Gezondheidsdienst voor Dieren voor Gelderland zijn zware metaalgehalten bepaald in organen van runderen die in de uiterwaarden gegraasd hebben, vergeleken met runderen uit het Land van Maas en Waal (Tabel 14).

Tabel 14. Zware metaalgehalten van organen van runderen die een seizoen in de uiterwaarden geweid hebben, vergeleken met runderen in het Land van Maas en Waal (in dpm, vers gewicht)

		Cu	Cd	Hg	As	Sb
Uiterwaarden Waal (Millingen)	-lever	50	0,19	0,003	0,027	0,004
	-vlees	2	0,04	0,002	0,009	0,002
Land van Maas en Waal (Afferden)	-lever	22	0,11	0,003	0,016	0,004
	-vlees	2	0,01	0,001	0,007	0,003

Voor geen van de onderzochte negen elementen wordt een merkbare ophoping gevonden; de gehalten in de organen vallen, voorzover bekend, binnen de 'normale' spreiding uit de literatuur (Ref. 33). De Cu- en Cd-gehalten

van de levers van de runderen uit de uiterwaarden zijn wat hoger dan die uit Afferden.
De geruststellende conclusie is dus gerechtvaardigd dat het eten van vlees van koeien uit de uiterwaarden van de grote rivieren geen grote bijdrage zal leveren tot de accumulatie van de genoemde metalen in de mens.

EFFECTEN VAN ZWARE METALEN IN HET MARIENE MILIEU

De zware metaalsituatie in het estuarium en in de Noordzee wijkt sterk af van die in het gebied van de grote rivieren. Door de sterke verdunning van het rivierwater met zeewater treedt een verlaging op in de concentratie van de zware metalen (Tabel 7). Het percentage zwevende deeltjes neemt ook sterk af, evenals het zware metaalgehalte van de zwevende en gesedimenteerde slibdeeltjes (vergelijk de samenstelling van het Europoortslib, Tabel 9). De zware metaalbelasting van het kustwater per volume-eenheid is dus aanzienlijk geringer dan in het rivierwater. De zware metaalgehalten van het water van de open Noordzee en van de Atlantische oceaan zijn echter weer lager dan die van het kustwater.

Omzettingen van zware metalen in zeewater. De biologische activiteit van de zware metalen in zeewater is sterk afhankelijk van de chemische vorm waarin zij daarin voorkomen. Een deel is aanwezig als vrij ion, daarnaast komen vooral in het mariene milieu chloro-complexen voor ($CdCl^+$, $CuCl^+$, $HgCl^+$) en complexen met organische bestanddelen (Ref. 35). Het is duidelijk dat door de verschillen in lading, redoxtoestand en lipofiel karakter van deze complexen de biologische beschikbaarheid in het bijzonder voor het fytoplankton sterk wordt beïnvloed.
Veranderingen in de bindingstoestand kunnen onder meer optreden bij een verhoogde toevoer van organische bestanddelen, zoals bij het storten van riool- en havenslib, en bij het lozen van rioolwater in zee.
Bodembewonende organismen zoals weekdieren en wormen en andere dieren die hun voedsel verkrijgen door het filtreren van zeewater ('filter-feeders') staan ook bloot aan verhoogde belasting met zwevende slibdeeltjes, die ten opzichte van water sterk verhoogde zware metaalgehalten vertonen. Bovendien treedt in het gesedimenteerde slib een verdere mobilisatie op van zware metalen (Ref. 36). Verschillende organismen zijn in staat dit mobiliseringsproces te versnellen. Een voorbeeld hiervan vormen de diatomeeën, die op het wad een belangrijk deel van het mangaan uit het vers gesedimenteerde slib mobiliseren (Ref. 2).

Ophoping van zware metalen in mariene ecosystemen. De accumulatie van zware metalen in de voedselketen is het meest uitgesproken in het fyto- en zooplankton; voor beide groepen organismen worden concentratiefactoren (ten opzichte van zeewater) gevonden van 100-6000 (Ref. 37). De ophoping in de hogere trofische niveaus is zeer ongelijk. Veelal zijn de verschillen in concentratie binnen één taxonomische groep groter dan die tussen de trofische niveaus (Ref. 38). Een uitzondering vormt het element kwik, waarvan vooral het methylkwik reeds in meerdere gevallen een fatale accumulatie heeft getoond, zoals geïllustreerd wordt in Tabel 15 (Ref. 39).
Behalve in de grote stern zijn ook lethale methylkwikconcentraties aangetroffen in de zeehond.
Behalve de ophoping van methylkwik in de voedselketen zijn nog geen concrete voorbeelden gevonden van aanwijsbare schade als gevolg van de toenemende zware metaalbelasting van het kustmilieu. Wel is het duidelijk dat organismen uit het kustmilieu hogere zware metaalgehalten vertonen zoals voor kwik in mosselen geïllustreerd wordt in Tabel 16 (Ref. 40).

Tabel 15. Concentraties van totaalkwik en methylkwik in enkele trofische niveaus in het mariene ecosysteem (Ref. 39) (in dpm, vers gewicht)

Waddenzee	totaalkwik	methylkwik
Plankton	0,40	0,012
Garnaal	0,12	0,067
Sprot, haring	0,18	0,08
Schol	0,21	0,12
Grote stern	1,4	1,1

Het zeewier, Fucus vesiculosus, in 1961 en 1970 aan de Britse Noordzeekust verzameld bleek in deze periode geen toename te vertonen van de metalen Zn, Cu, Ni en Pb, terwijl het Cd-gehalte zelfs significant was gedaald (Ref. 41).

Tabel 16. Totaalkwikconcentraties in mosselen (Ref. 40) (in dpm, vers gewicht)

Noord- en Zuidhollandse kust	(april)	0,130 - 0,200
Westelijke Waddenzee	(april)	0,100 - 0,230
Oostelijke Waddenzee	(april	0,075 - 0,160
Noordzee		0,025 - 0,034
Hebriden		0,032 - 0,038

Potentiële gevaren van de zware metalen in het mariene milieu

Volksgezondheid: Bij het huidige consumptieniveau van de West-europese bevolking is geen gevaar te duchten van de verhoogde zware metaalgehalten van vis, garnalen en ander voedsel uit het mariene milieu.

Ecosystemen: De verhoogde zware metaalniveaus van water en sedimenten in de kustzone blijken door te werken in de in dit milieu levende organismen. Het is denkbaar dat dit enige invloed heeft op de kwalitatieve samenstelling van plankton en andere gevoelige organismen. Andere factoren, zoals de belasting met afbreekbare en persistente organische stof en de verhoging van de voedselrijkdom van het zeewater spelen hier echter een veel belangrijker rol in.

PERSPECTIEVEN VOOR VERDER ONDERZOEK

Enkele belangrijke problemen voor verder onderzoek in de nabije toekomst over het voorkomen en gedrag van zware metalen in het aquatische milieu betreffen de mobilisatieprocessen in de getijdengebieden, de binding van de metalen aan de in het water gesuspendeerde vaste delen en de betekenis van de opname en accumulatie van zware metalen in de biosfeer.

Mobilisatieprocessen

De mobilisatie van zware metalen, is een van de meest opvallende processen die in enkele estuaria van de gematigde klimaatzône is aangetroffen. Het is niet zeker dat deze processen in alle estuaria rondom de Noordzee optreden.

Het zou interessant zijn om na te gaan in hoeverre er in dit opzicht contrasterende estuaria bestaan.
Over het mechanisme van de mobilisatieprocessen is slechts ten dele onderzoek verricht. Gedetailleerd onderzoek over de aard van deze processen en over de omstandigheden waaronder micro-organismen hiertoe bijdragen kunnen inzicht verschaffen in de consequenties van een verdergaande vervuiling van de estuaria.
In dit verband is het tevens gewenst om het verdere lot van de gemobiliseerde metalen te leren kennen. Kennis over de bindingsvorm waarin deze onder de diverse natuurlijke omstandigheden optreden is van groot belang voor studies over de bioaccumulatie.

Binding van metalen aan gesuspendeerd materiaal

De belangrijkste resultaten van onderzoek over het vóórkomen en het chemisch gedrag van zware metalen werden verkregen door analyse van onder normale stroomsnelheden van de rivier gesedimenteerd slib. Bij de bespreking van de zware metaalbelasting van de uiterwaarden werd het z.g. "erosieslib" ter sprake gebracht. Dit erosieslib bleek minder zware metalen te bevatten (bij overigens vergelijkbare korrelverdeling) dan het onder normale stroomsnelheden van de rivier getransporteerde "oorspronkelijk slib".
Bij de bemonstering van het oorspronkelijk slib, als vers gesedimenteerde oppervlakkige laagjes, werd min of meer aangenomen dat deze afzetting representatief waren voor het in het water gesuspendeerde materiaal. Inmiddels is ons door analyse van een aantal slibmonsters, die vanuit de gesuspendeerde toestand uit het water werden verzameld ("zwevend slib"), gebleken dat dit ten aanzien van de belasting met zware metalen niet geheel het geval is. Het zwevende materiaal blijkt hogere gehalten aan metalen te hebben dan het gesedimenteerde slib (bij overigens vergelijkbare korrelsamenstelling).
Mede hieruit mag worden geconcludeerd dat er sprake is van een proces van selectieve sedimentatie, waarbij een aantal bestanddelen binnen de normale sedimentatiegebieden niet tot bezinking komen. Het moet zelfs mogelijk worden geacht dat er zeer sterk gecontamineerde deeltjes bestaan die in het geheel niet tot afzetting komen.
Uit het voorgaande moge blijken dat de onderscheiding van rivierslib naar "oorspronkelijk" en "erosieslib" onvolledig is en dat er behoefte bestaat aan een meer gedifferentieerde benadering. De contaminatie is het sterkst van die delen welke het moeilijkst tot bezinking komen en derhalve het verst in het milieu kunnen worden verspreid. In dit verband heeft nader onderzoek over het verband tussen fysische eigenschappen van slib en de contaminatie hiervan binnen ons werkprogramma een hoge prioriteit.

De biologische betekenis van de accumulatie van zware metalen

Onze kennis betreffende de effecten van zware metalen op aquatische ecosystemen is nog gering. Mede in verband met vragen uit de praktijk, zoals de uitvoering van de besluiten van de Oslo-conferentie, is het nodig dat op korte termijn algemeen aanvaarde bepalingsmethoden van toxiciteit en persistentie tot stand komen. Toxiciteitsgegevens, vooral met betrekking tot lange termijneffecten, moeten verzameld worden over kenmerkende vertegenwoordigers van alle trofische niveaus, zowel uit het mariene als uit het fluviatiele gebied. Ook moet aandacht geschonken worden aan de interacties tussen de zware metalen onderling en tussen zware metalen en andere milieuverstorende invloeden zoals eutrofiëring, anaerobie, temperatuurverhoging van het water en belasting met persistente organische verbindingen.
In verband met de volksgezondheid is het van belang de zware metaalgehalten in relevante voedingsmiddelen voortdurend te toetsen aan de grenswaarden

die door de bevoegde autoriteiten worden vastgesteld. Daarnaast is dringend kennis vereist over de opneembaarheid van niet in opgeloste toestand aanwezige zware metalen in rivierafzettingen.

LITERATUUR

1. Koninklijke Mariene, Some oceanographic and meteorological data of the southern North Sea. Dienst der Hydrografie, Den Haag 1965.
2. Groot, A.J. de, Mangaantoestand van Nederlandse en Duitse holocene sedimenten in verband met slibtransport en bodemgenese. Versl. Landbk. Onderz. 1963, 69.7, 164 blz.
3. Groot, A.J. de, Allersma, E., Bruin, M. de, and Houtman, J.P.W., Cobalt and tantalum tracers measured by activation analysis in sediment transport studies. Isotope hydrology, IAEA Wenen 1970, 885-898.
4. Groot, A.J. de, Zschuppe, K.H., Bruin, M. de, Houtman, J.P.W., and Amin Singgih, P., Activation analysis applied to sediments from various river deltas. Modern trends activation analysis, Gaithersburg 1968, 62-71.
5. Groot, A.J. de, Geochemisch onderzoek in deltagebieden. Natuurk. Voordr., Den Haag 1970. Nieuwe reeks 48, 61-75.
6. Groot, A.J. de, Goey, J.J.M. de, and Zegers, C., Contents and behaviour of mercury as compared with other heavy metals in sediments from the rivers Rhine and Ems. Geol. Mijnbouw 1971, 50, 393-398.
7. Groot, A.J. de en Fonds, A.W., Voorkomen en gedrag van zware metalen in de Nederlandse delta. Ingenieur 1972, 84 (11), G 19 - G 23.
8. Wollast, R., Discharge of particulate pollutants in the Nort Sea by the Scheldt. North Sea Science, Working papers II, Aviemore 1971, 9 blz.
9. Houtman, J.P.W., Trace element behaviour in soil of some Indonesian sawah's and in sludge of an Indonesian river. Delft Progress Report 1973, 1 (2), ter perse.
10. Goldschmidt, V.M., Geochemistry. Oxford 1954, 274-277.
11. Groot, A.J. de, Mobility of trace elements in deltas. Trans. Comm. II and IV, Int. Soc. Soil Sci., Aberdeen 1966, 267-279.
12. Driemaandelijkse berichten der Deltawerken, Den Haag.
13. Fairbridge, R.W., The encyclopedia of oceanography. New York 1966.
14. Dam, G.C. van, Dispersie van opgeloste en zwevende stoffen in zee gebracht ter hoogte van Wijk aan Zee op 3 km uit de kust. Rijkswaterstaat 1968, Nota MFA 6812.
15. Elskens, I., Les métaux et les métabolites de pesticides. Programme national sur l'environnement physique et biologique, Projet mer, Modèle mathématique, Rapport de synthèse, Luik 1971, 123-137.
16. Riley, J.P. and Chester, R., Introduction to marine chemistry. New York 1971, blz. 465.
17. Postma, H., Observations on the hydrochemistry of inland waters in the Netherlands. Proc. I.B.P. Symp. Amsterdam en Nieuwersluis 1966, 30-38.
18. Thijsse, J.Th., Een halve eeuw Zuiderzeewerken. Groningen 1972.
19. Hueck, H.J., Koper in het Nederlandse milieu. T.N.O.-Nieuws 1972, 27, 414.
20. Roskam, P.T., De verontreiniging van de zee. Chem. Weekblad 1970, 66, 56-61.
21. Liebmann, H., Handbuch der Frischwasser- und Abwasserbiologie II. München 1960, 975.

22. Adema, D.M.M., en de Groot-van Zijl, Th., De invloed van koper op de watervlo Daphnia magna. T.N.O.-Nieuws 1972, 27, 474-481.
23. Jenne, E.A., Atmospheric and fluvial transport of mercury. Mercury in the environment, Geol. Survey, Prof. Paper 1970, 713, 40-45.
24. Osterberg, C., Cutshall, N., and Cronin, J., Chromium-51 as a radioactive tracer of Columbia river water at sea. Science 1965, 150, 1585-1587.
25. Koeman, J.H., (ed.) Side-effects of persistent pesticides and other chemicals on birds and mammals in the Netherlands. T.N.O.-Nieuws 1972, 27, 527-632.
26. Ljunggren, K., and Sjöstrand, B., Activation analysis of mercury and other environmental pollutants in water and aquatic ecosystems. Nuclear techniques in environmental pollution, IAEA, Wenen 1971, 373-405.
27. Greve, P.A., en Wit, S.L., (Totaal)kwikgehalte van zoetwater- en zeevis. T.N.O.-Nieuws 1971, 26, 395-399.
28. Jernelöv, A., Release of methylmercury from sediments with layers containing inorganic mercury at different dephts. Limnol. Oceanog. 1970, 15, 958-960.
29. Lee, G.F., Studies on the iron, manganese, sulfate and silica balances and distribution for Lake Mendota, Madison, Wisconsin. Trans. Wisc. Acad. Sci. 1962, 51, 141-155.
30. Dolar, S.G., Keeney, D.R., and Chesters, G., Mercury accumulation by Myriophyllum spicatum (L.) Envir. Letters 1971, 1, 191-198.
31. Turner, R.G., Heavy metal tolerance in plants. Ecological aspects of the mineral nutrition of plants. 1968, 399-410.
32. Publikatieblad van de E.E.G., 1971, C 34/2.
33. Rosenberger, G., Krankheiten des Rindes. Berlin 1970.
34. Parizek, J., Toxicological studies involving trace elements. Nuclear activation techniques in the life sciences, IAEA Wenen 1972, 177-194.
35. Philips, J., Chemical processes in estuaries. The estuarine environment, Applied Science Publ. London 1972.
36. Olausson, E., Water-sediment exchange and recycling of pollutants through biogeochemical processes. FAO-Technical conference on marine pollution and its effects on living resources and fishing. Rome 1970.
37. Martin, J.H., and Knauer, G.A.A., A comparison of inshore vs offshore levels of 21 trace and major elements in marine plankton. Baseline studies of pollutants in the marine environment, Brookhaven 1972.
38. Windom, H.L., Arsenic, cadmium, copper, lead, mercury and zinc in marine biota - North Atlantic Ocean, Baseline studies of pollutants in the marine environment, Brookhaven 1972.
39. Koeman, J.H., c.s., Kwik in het Nederlandse kustmilieu. T.N.O.-Nieuws 1971, 26, 402-409.
40. Wolf, P. de, en Lewis, W.E., Een meetnet voor zware metalen langs de Nederlandse kust. T.N.O.-Nieuws 1972, 27, 504-510.
41. Preston, A., c.s. British isles coastal waters: The concentrations of selected heavy metals in sea waters, suspended matter and biological indicators - a pilot survey. Envir. Pollut. 1972, 3, 69-82.

Gebruikte afkortingen

µm	micrometer
mg/l	milligram per liter
Mt	mega-ton
m/s	meter per seconde
dpm	delen per miljoen
t/j	tonnen per jaar
µg/l	microgram per liter