

De invloed van biotische en abiotische parameters op zware metalen in aquatische macro-evertebraten

Inleiding

Waterbodems vormen een biologisch belangrijke habitat voor een grote verscheidenheid aan organismen. Tevens vormen waterbodems een uiteindelijke bezinkplaats van contaminanten, zowel voor zware metalen als voor organische microverontreinigingen. In dit artikel zullen wij ons richten op de vragen hoe biotische en abiotische parameters invloed uitoefenen op de concentratie van cadmium, zink, lood en koper in verschillende aquatische macro-evertebraten.



K. R. TIMMERMANS
Sectie Aquatische Oecologie
Universiteit van Amsterdam
Huidig adres: Nederlands
Instituut voor Onderzoek der
Burg, Texel



B. VAN HATTUM
Instituut voor
Milieuvraagstukken
Vrije Universiteit

Door natuurlijke en anthropogene emissies kunnen hoge concentraties zware metalen in sedimenten voorkomen. De Nederlandse waterbodems vormen hierop geen uitzondering. Door aanvoer via de grote rivieren, diffuse lozingen en atmosferische depositie zijn uiteindelijk grote hoeveelheden van zware metalen in onze waterbodems terecht gekomen. Een groot aantal bodems van Nederlandse oppervlaktewateren, bijvoorbeeld Haringvliet, Ketelmeer, kan derhalve als ernstig verontreinigd worden beschouwd [Salamons en Kerdijk, 1985, Derde Nota Waterhuishouding, 1990]. De grenswaarden voor de bescherming van het aquatische milieu werden tot voor kort alleen gebaseerd op bulk-chemische analyses, dat wil zeggen op de totale concentratie van stoffen in het sediment. Deze benadering houdt geen rekening met de hoeveelheid contaminanten in sediment waaraan de organismen werkelijk blootstaan, daar de totale concentratie in het algemeen weinig relatie heeft met de biologische beschikbaarheid en dus relatief weinig bescherming zal bieden aan organismen. Vrijwel nooit wordt een eenvoudig verband aangetoond tussen de totale concentraties van zware metalen in het milieu en in de organismen [Luoma, 1989]. De opname door organismen en de eventuele doorgifte naar hogere trofische niveaus wordt beïnvloed door zowel de

Samenvatting

Vele factoren zijn van invloed op de uiteindelijke concentraties van cadmium, zink, lood en koper in aquatische macro-evertebraten. In dit artikel wordt, aan de hand van residuconcentraties in 39 soorten benthische macro-evertebraten en concentraties in sediment en water, aangegeven welke invloed de verschillende biotische en abiotische parameters hebben op de interne concentraties in de organismen. De organismen, het sediment en het water waren afkomstig uit de Grote en Kleine Maarsseveense Plas en de rivier De Dommel.

De belangrijkste biotische factoren waren lichaamsgrootte (grotere organismen hadden lagere lood- en koper-concentraties dan kleinere), de aanwezigheid van haemocyanine, een koper-bevattende bloedpigment (organismen met dit pigment hadden een hogere koperconcentratie dan organismen zonder dit pigment) en het trofische niveau van het organisme (predatoren hadden hogere zinkconcentraties dan hun prooien). De belangrijkste abiotische factoren waren gerelateerd aan de beschikbaarheid van de metalen in het sediment (onder andere bepaald met een sequentiële extractie) en de in het water opgeloste metalen.

Tenslotte wordt in het artikel een multiple lineair regressiemodel besproken, waarin de bovengenoemde element-specifieke parameters opgenomen zijn. Met dit model is het mogelijk voorspellingen te doen over de metaalconcentraties in de macro-evertebraten.

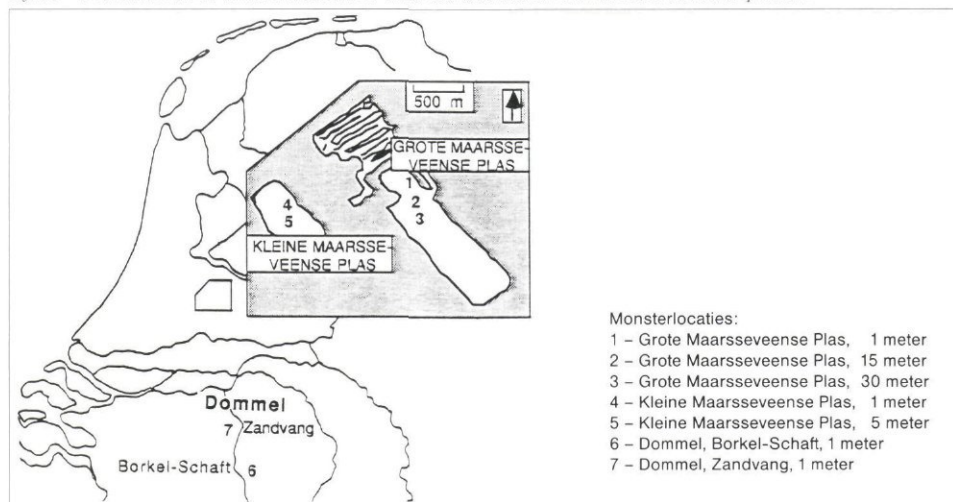
geochemische karakteristieken in het milieu (biologische beschikbaarheid) als door fysiologische/morfologische eigenschappen van het organisme. Voor het opstellen van stof-gerelateerde sediment kwaliteitscriteria, die het leven in het aquatische milieu en de waterkwaliteit duurzaam moeten waarborgen, is de voorspelling van de biologische beschikbaarheid van metalen van groot belang.

De biologische beschikbaarheid van sediment gebonden stoffen kan benaderd worden op basis van een verondersteld dynamische evenwichtsverdeling tussen sediment, water en organismen [Chapman, 1989]. Uitgaande van de veronderstelling dat organismen stoffen hoofdzakelijk uit de waterfase opnemen, kunnen op waterconcentraties uitgedrukte No Observable Effect Concentrations (NOEC's) vertaald worden naar sediment

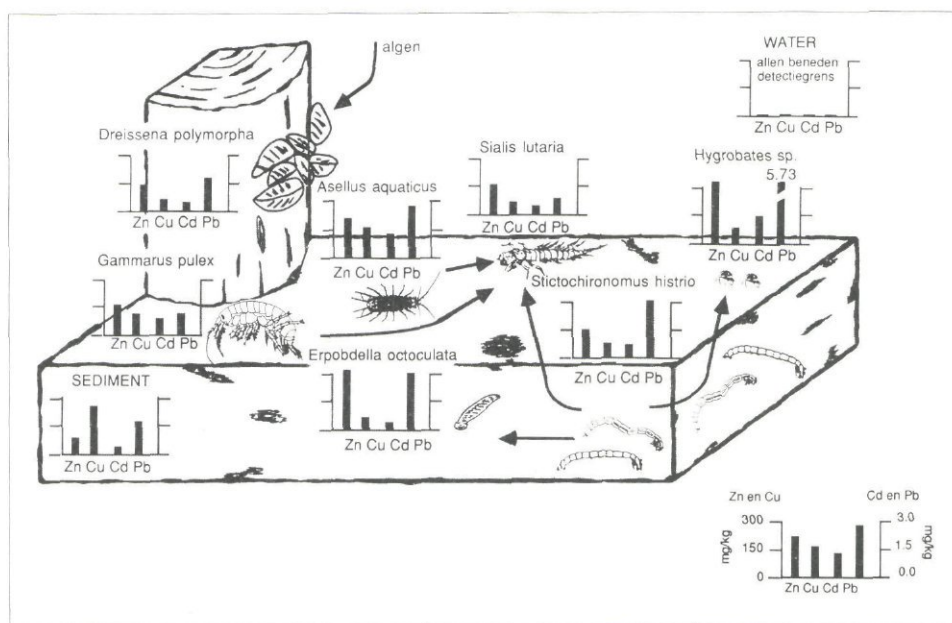
gehalten, rekening houdend met de aanwezigheid van bindende compartimenten in het sediment, bijvoorbeeld organisch koolstof (voor organische microverontreinigingen) en/of lutumfractie (voor zware metalen). Deze methode wordt onder andere gebruikt bij het opstellen van sediments-kwaliteitscriteria.

Een andere mogelijkheid is om met behulp van zogenaamde sequentiële extractietechnieken een indruk te krijgen van binding van metalen aan sediment [Luoma and Bryan, 1982, Tessier *et al.*, 1984]. Het principe van deze laatste methode is dat door toevoeging van steeds sterker extraherende chemicaliën, eerst de zwak gebonden en als laatste de sterk gebonden metalen van het sediment komen. De makkelijk uitwisselbare metalen geven dan een indruk van de meer biologisch beschikbare metalen.

Afb. 1 - Overzicht van de monsterlocaties. De inzet toont een detail van de Maarsseveense plassen.



De fracties kunnen helaas alleen operationeel worden gedefinieerd [De Groot *et al.*, 1982]. In een aantal studies in Engeland en de Verenigde Staten zijn met deze methode goede resultaten geboekt met zoetwater en mariene mollusken (voor een recent review zie [Campbell *et al.*, 1989]. Het grote nadeel van beide bovengenoemde benaderingswijzen blijft, dat de theoretische concepten die eraan ten grondslag liggen vaak moeilijk te toetsen zijn onder veldomstandigheden. Telkens weer blijken mathematische beschrijvingen en milieuchemische modellen op wezenlijke punten af te wijken van de reële veldsituatie. Naast de bovengenoemde, vooral abiotische, benaderingswijzen biedt biomonitoring met organismen die blootgesteld zijn aan de metalen een andere mogelijkheid inzicht te krijgen in de opgehoopte concentraties. De biologische beschikbaarheid kan dan bepaald worden in de strikte definitie van het begrip, namelijk: 'a metal is considered to be in a biologically available chemical state when it can be taken up by the organism and can react with its metabolic machinery' [Campbell *et al.*, 1989]. Meting in een organisme, bijvoorbeeld langs een gradiënt van vervuiling, kan zo inzicht geven in de biologische beschikbaarheid van metalen. Hierbij moet wel rekening worden gehouden met het feit dat de uiteindelijke concentraties van zware metalen in organismen beïnvloed kunnen worden door een veelheid van biotische factoren zoals voedingswijze, trofisch niveau, lichaamsgrootte, fysiologische staat, competitie, tolerantie, enzovoort. Een zorgvuldige selectie van organismen in monitoring studies is derhalve van groot belang [Nottrot en Joesse, 1985]. Welke van de bovengenoemde benaderingswijzen ook wordt gekozen, de onbekendheid met de te onderzoeken ecosystemen of het grote aantal uit te voeren (betrouwbare) analyses vormen altijd grote problemen bij het vaststellen van de rol van de biotische en abiotische factoren op de concentratie van zware metalen in aquatische macro-evertrebraten. De problemen zijn eigenlijk alleen op te lossen door een multidisciplinaire aanpak. Deze aanpak werd nagestreefd door een gemeenschappelijk onderzoeksproject van het Instituut voor Milieuvraagstukken (Vrije Universiteit) en de Sectie Aquatische Oecologie (Universiteit van Amsterdam). Aan beide instellingen wordt sinds enkele jaren gewerkt aan de bio-accumulatie en effecten van zware metalen in aquatische macro-evertrebraten [Timmermans *et al.*, 1989, Timmermans



Afb. 2 - Vereenvoudigd voedselweb in de littorale zone van de Grote Maarsseveense Plas. Weergegeven zijn de gemiddelde concentraties van cadmium, lood, zink en koper voor enkele dominante macro-evertrebraten, sediment- en water-concentraties in de littorale zone. De waarden zijn gebaseerd op de bemonstering in december 1988. De schalen van de histogram-assen zijn rechtsonder aangegeven.

and Walker, 1989, Van Hattum *et al.*, 1989, Van Hattum *et al.*, 1991]. In het onderzoeksproject werden drie aquatische ecosystemen bemonsterd, namelijk de Grote en Kleine Maarsseveense Plas, en de rivier Dommel. De Maarsseveense Plassen zijn reeds jaren het onderzoeksgebied van de Sectie Aquatische Oecologie, en vooral in de littorale zone zijn voedselwebrelaties goed bekend [Ten Winkel, 1987]. In de Dommel werden de bemonsteringen uitgevoerd in overleg met de GTD-Oost Brabant. De bemonsteringen werden gedaan gedurende twee opeenvolgende winters. In totaal werden zeven locaties bezocht, waar de dominante aquatische organismen, sediment en water bemonsterd werden. Drie locaties lagen langs een dieptegradiënt in de Grote Maarsseveense Plas, twee langs een dieptegradiënt in de Kleine Maarsseveense Plas. In de Dommel werden de locaties Borkel-Schaft en Zandvang bezocht (afb. 1). Naast het beschrijvende aspect van deze studie (het vaststellen van de ranges van zware metalen in organismen) had het onderzoek duidelijk ook een verklarend doel: namelijk, inzicht te geven in de factoren die aan de verschillen in concentraties van de metalen cadmium, zink, lood en koper in de macro-evertrebraten ten grondslag liggen. Gangbare ecotoxicologische theorieën werden hiervoor in beschouwing genomen. Tevens is getracht een model te construeren, waarmee, als een minimale

hoeveelheid voorspellers van abiotische en biotische factoren bekend zijn, algemeen geldende voorspellingen gedaan kunnen worden over de concentraties zware metalen in organismen.

Organismen

In totaal werden negenendertig soorten voornamelijk bentische macro-evertrebraten verzameld, waaronder depositfeeders, filterfeeders, prooien en predatoren. Nadat de organismen verzameld en gedetermineerd waren kregen ze gedurende 24 uur de gelegenheid hun darmen te legen. Voor de bepaling van de metalen cadmium, zink, lood en koper in de individuele organismen werd een geminiaturiseerde analyseprocedure gebruikt. In reactievaatjes (2,2 ml polyethyleen of 1,5 ml pyrex glas) werden de organismen opgelost in een mengsel van HNO_3 en HClO_4 . De opgeloste organismen werden, op individuele basis, doorgemeten met behulp van vlam- of grafietoven-AAS. Procedure blanco's en synchrone destructie van referentiemonsters (garnalen MAA-3/TM, W4 simulated riverwater, beide van het International Atomic Energy Agency, en SRM 1645 Rivier Sediment van het National Bureau of Standards) werden gebruikt bij de kwaliteitscontrole van de analyses. Niet alle soorten waren op alle plaatsen aanwezig. In totaal werden niet minder dan 116 gemiddelden van zware-metaal-concentraties in de organismen verkregen. In afb. 2 is een vereenvoudigd voedselweb

weergegeven zoals dat in littorale zone van de Grote Maarsseveense Plas voorgesteld kan worden. De weergegeven waarden zijn gebaseerd op de bemonstering van 1988. De depositfeeders (*Gammarus pulex*, *Assellus aquaticus* en de chironomidenlarven) leven in nauwe associatie met het sediment. Ze zijn daar (direct of indirect) betrokken bij de afbraak van dood organisch materiaal. Als de metaalconcentraties in deze drie depositfeeders vergeleken worden valt op dat, een enkele waarde daargelaten, de niveaus dicht bij elkaar liggen. De predatoren (*Hygrobatas* sp., *Erpobdella octoculata*, en *Sialis lutaria*) hebben met uitzondering van de laatste, alle hogere zinkconcentraties in hun lichaam dan de prooien (depositfeeders) die zij eten. Bij de overige metalen liggen deze, met uitzondering van lood, in dezelfde orde van grootte. In het voedselweb was één filterfeeder-soort aanwezig, de driehoeksmossel (*Dreissena polymorpha*). Ondanks de bijzonder lage metaalconcentraties in de waterkolom (zowel in gefilterde als ongefilterde monsters, zie tabel IV) kunnen in de mosselen aanzienlijke hoeveelheden lood en cadmium worden aangetroffen (uitschieter tot 16,55 mg/kg!). Een volledig overzicht van de ranges van gemiddelde cadmium, zink, lood en koper concentraties van de afzonderlijke soorten in de beide Maarsseveense Plassen en de Dommel is weergegeven in tabel I. Er is een duidelijk waarneembare trend van verhoogde metaalconcentraties in de macro-evertebraten afkomstig uit de Dommel. Dit geldt voor alle metalen. De Tubificiden werden in alle ecosystemen gevonden. De in de Dommel aanwezige exemplaren hadden uitzonderlijk hoge concentraties van cadmium, zink en lood. De slakken en mosselen hadden over het algemeen gemiddelde waarden van de vier metalen. Enkele, niet verwachte uitschieters werden aangetroffen in de vorm van verhoogde cadmium- en loodconcentraties in de slak *Potamopyrgus jenkinsi* in de Kleine Maarsseveense Plas, *Physa fontinalis* had een hoge loodconcentratie in de Dommel, en de driehoeksmossel *Dreissena polymorpha* een hoog cadmiumgehalte in Grote Maarsseveense Plas. De bloedzuigers hadden op alle locaties opvallende hoge zinkconcentraties, vooral de waarden in de Dommel waren bijzonder hoog. In de Dommel werden bij deze organismen tevens hoge lood- en cadmiumgehalten gemeten. Van de kreeftachtigen werden alleen *Gammarus pulex* en *Asellus aquaticus* op alle locaties aangetroffen. Met uitzondering van zink,

TABEL I – Zware metaal-concentratie (µg·g⁻¹ droog gewicht) in macro-evertebraten aanwezig in Maarsseveense Plassen en Dommel. Aangegeven zijn de ranges van de gemiddelde concentraties op de verschillende locaties binnen elk van de ecosystemen.

	Grote Maarsseveense Plas				Kleine Maarsseveense Plas				Dommel			
	Cadmium	Koper	Zink	Lood	Cadmium	Koper	Zink	Lood	Cadmium	Koper	Zink	Lood
Oligochaeta												
<i>Tubifex</i> sp.	0,02-0,24	3-23	103-267	1,65-13,40	0,03	7	222	2,70	1,09-147	11-48	109-659	9,27-74,42
Mollusca												
(weekdieren)												
Gastropoda												
slakken												
<i>Potamopyrgus jenkinsi</i> (E. A. Smith)	0,80	96	75	4,72	7,56	108	87	10,68	–	–	–	–
<i>Lymnaea ovata</i> [Draparnaud]	–	–	–	–	0,10	24	78	0,79	0,32	14	78	0,68
<i>Physa fontinalis</i> L.	–	–	–	–	–	–	–	–	0,51-3,15	79-108	70-89	1,99-9,60
Bivalvia (mosselen)												
<i>Dreissena polymorpha</i> (Pallas)	0,08-16,55	11-15	106-113	1,07-1,46	0,01-0,09	11-12	74-103	0,26-1,12	–	–	–	–
Hirudinae												
(bloedzuigers)												
<i>Erpobdella octoculata</i> (L.)	0,07-0,36	23-26	307-336	2,64-2,88	0,00-0,06	10-34	213-438	0,37-3,47	–	–	–	–
<i>Piscicola geometra</i> (L.)	0,43-0,90	9-26	324-462	1,01-2,15	0,15-1,65	21-23	433-453	0,58-0,84	1,15	51	740	13,08
<i>Glossiphonia complanata</i> (L.)	0,17	15	553	1,60	0,36	15	229	3,26	2,74-31,45	10-13	786-1.622	0,98-15,31
<i>G. heteroclita</i> (L.)	–	–	–	–	–	–	–	–	5,04-13,49	17-21	1.249-1.723	4,69-6,45
<i>Haemaphys sanguisuga</i> L.	–	–	–	–	–	–	–	–	2,60-11,13	14-20	797-986	4,31-7,66
Crustacea												
Cyclopidae												
<i>Cyclops</i> sp.	–	–	–	–	0,21-0,47	29-160	119-154	4,41-33,59	–	–	–	–
Diaptomidae												
<i>Diaptomus</i> sp.	1,51	25	129	67,80	1,92	126	133	62,50	–	–	–	–
Cladocera												
<i>Euryceerus</i> sp.	–	–	–	–	0,29	28	103	12,63	–	–	–	–
Amphipoda												
<i>Gammarus pulex</i> (L.)	0,17-0,53	68-82	79-130	0,77-2,52	0,02-0,11	40-60	71-132	0,74-1,43	4,26	111	110	11,16
Isopoda												
<i>Asellus aquaticus</i> (L.)	0,13-0,80	86-131	170-185	2,56-2,80	0,07-0,24	55-69	101-135	2,06-3,06	3,18-12,51	99-136	201-267	10,81-15,59
Hydrachnellae												
(watermijten)												
<i>Hygrobatas trigonicus</i> Koenike	1,09-1,19	40-51	265-325	2,36-5,73	0,28-0,29	3-14	213-230	1,56-2,99	–	–	–	–
<i>H. nigro-maculatus</i> Lebert	–	–	–	–	0,33	36	279	4,15	–	–	–	–
<i>H. longipalpis</i> Hermann	1,76	33	267	1,08	0,37-1,31	19-28	328-346	0,39-1,18	–	–	–	–
<i>Hydrodroma despicens</i> Müller	–	–	–	–	0,00-1,43	16-184	390-1.202	1,50-6,26	–	–	–	–
<i>Mideopus orbicularis</i> Müller	1,49	65	272	11,60	–	–	–	–	–	–	–	–
Aranea												
(waterspinnen)												
<i>Argonecta aquatica</i> Cl.	–	–	–	–	0,00	2	2	0,29	–	–	–	–
Insecta												
Odonata (libellen)												
<i>Ischnura elegans</i> (v. d. Linden)	0,12-0,44	24-25	103-107	2,18-3,96	0,04-0,26	12-13	98-106	1,17-5,06	1,66	29	163	15,34
Hemiptera (wantsen)												
<i>Micronecta minutissima</i> (L.)	–	–	–	–	0,07-0,10	0-11	111-112	1,87-2,08	–	–	–	–
<i>Sigara striata</i> (L.)	–	–	–	–	–	–	–	–	0,73	47	303	2,68
Ephemeroptera (haften)												
<i>Clocon dipterum</i> (L.)	–	–	–	–	–	–	–	–	4,42	26	317	48,88
Megaloptera (slijkvlieg)												
<i>Sialis lutaria</i> L.	0,03	24	127	0,48	0,10	28	125	0,29	–	–	–	–
Trichoptera (kokerjuffers)												
<i>Limnephilus marmoratus</i> Curtis	0,38-1,07	18-21	184-304	2,19-6,78	0,14-0,26	11-19	200-402	3,68-8,25	–	–	–	–
<i>Holocentropus picicornis</i> (Stephens)	–	–	–	–	0,01-0,08	9-12	112-121	1,26-1,32	–	–	–	–
<i>Mystacides</i> sp.	–	–	–	–	0,17	20	94	2,58	–	–	–	–
Coleoptera (kevers)												
<i>Gyrinus marinus</i> Gyll.	0,00	9	56	1,77	–	–	–	–	–	–	–	–
<i>Ilybius fuliginosus</i> (F.)	–	–	–	–	–	–	–	–	0,83-5,43	22-32	162-426	5,48-50,68
Diptera (muggen)												
<i>Stenochironomus histrio</i> (Fabricius)	0,10-0,16	22-32	102-118	2,73-5,47	0,00-0,24	13-46	91-171	2,05-11,85	–	–	–	–
<i>Glyptotendipes pallens</i> (Meigen)	–	–	–	–	0,04-0,06	15-16	90-111	0,44-2,48	1,66	39	279	8,32
Chironomus (muggen)												
<i>Chironomus muratoris</i> (Ryser, Scholl, Wülker)	–	–	–	–	0,09-0,63	15-27	106-209	1,21-2,14	–	–	–	–
<i>C. anthracinus</i> Zett.	0,64-1,56	8-32	98-135	3,05-13,29	–	–	–	–	–	–	–	–
<i>Psephotanyptus varius</i> (Fabricius)	–	–	–	–	–	–	–	–	0,95	27	123	6,03
<i>Macropelopia</i> sp.	–	–	–	–	–	–	–	–	4,59	26	205	6,92
<i>Procladius</i> sp.	–	–	–	–	–	–	–	–	5,25	19	128	16,52
<i>Tanytarsus</i> sp.	1,83-2,37	42-101	87-143	12,60-26,88	–	–	–	–	–	–	–	–
<i>Chironomus</i> sp.	0,05	19	136	2,08	0,43	11	189	4,15	–	–	–	–
<i>Chaoborus</i> sp.	–	–	–	–	–	–	–	–	0,50	20	88	1,51

– = soort niet aanwezig.

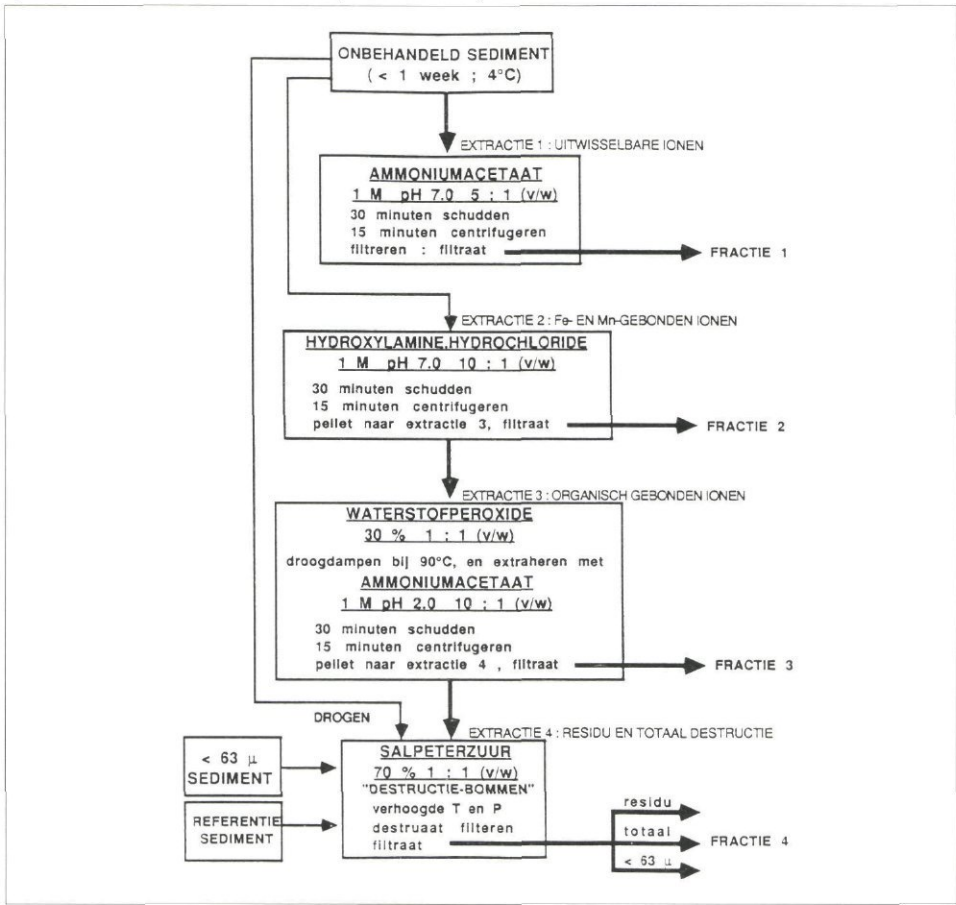
waarvan de concentraties in deze soorten op de verschillende locaties in dezelfde orde van grootte was, waren de concentraties van de overige drie metalen in de Dommel duidelijk hoger dan die in de Maarsseveense Plassen. Bij de overige Crustaceae vallen hoge concentraties koper en lood op. De watermijten werden alleen in de Maarsseveense Plassen gevonden. In alle aangetroffen watermijtsoorten werden hoge concentraties zink gemeten. De insecten waren zeer ruim vertegenwoordigd op alle bezochte locaties, hetzij in volwassen, hetzij in larvaal stadium. Bij de libellelarven (*Ischnura elegans*) waren de zink- en loodgehalten hoog in de Dommel. Dit kan ook gezegd worden voor zink in wantsen (Hemiptera) en haftenlarven (*Cloeon dipterum*) aanwezig in de Dommel.

De zinkconcentraties in de kokerjufferlarven (Trichoptera), die overigens alleen in de Maarsseveense Plassen werden aangetroffen, waren hoog. De kevers (Coleoptera) in de Dommel hadden hoge cadmium-, zink- en loodgehalten. Bij de Diptera hadden de dansmuglarven (chironomiden) waarden zoals die gemiddeld bij de overige aquatische organismen gevonden worden, alleen het

TABEL II – Gemiddelde concentratie cadmium, lood, koper en zink (µg/g drooggewicht) in sediment, bepaald met een sequentiële extractietechniek en een totaal extractie (geanalyseerd in afzonderlijke monsters). Elke waarde is het gemiddelde van negen bepalingen. De monsterlocaties zijn genummerd volgens afb. 1. De aangegeven fracties corresponderen met die weergegeven in afb. 3.

Monsterlocatie	Grote Maarsseveense Plas			Kleine Maarsseveense Plas		Dommel	
	1	2	3	4	5	6	7
Cadmium							
Fractie 1	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Fractie 2	0,010	0,007	0,006	0,010	0,005	0,010	0,020
Fractie 3	0,13	0,19	0,29	0,10	0,16	32,00	69,40
Fractie 4	0,14	0,09	0,35	0,06	0,08	1,20	1,40
Totaal	0,20	0,23	0,83	0,13	0,35	31,00	23,90
Lood							
Fractie 1	0,03	0,08	0,26	0,05	0,08	0,09	0,11
Fractie 2	0,01	0,01	0,03	0,36	0,04	0,01	0,12
Fractie 3	5,30	4,00	12,25	2,97	3,30	20,20	90,20
Fractie 4	5,00	7,70	28,05	3,83	3,00	7,80	24,50
Totaal	11,37	14,95	159,45	6,43	5,20	–	–
Koper							
Fractie 1	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,001	0,001
Fractie 2	0,03	0,05	0,05	0,02	0,02	0,001	0,001
Fractie 3	1,03	2,20	9,10	1,37	1,35	9,70	50,10
Fractie 4	2,90	4,35	12,75	2,53	1,95	1,80	8,60
Totaal	2,73	7,15	22,25	2,50	2,20	14,50	22,80
Zink							
Fractie 1	0,07	0,09	0,09	0,07	0,08	1,50	1,30
Fractie 2	0,81	0,72	1,44	2,26	1,31	11,10	27,90
Fractie 3	17,63	11,45	22,95	12,83	12,40	287,00	2.402,00
Fractie 4	16,63	19,90	40,40	9,53	10,95	25,00	143,00
Totaal	37,60	36,05	72,90	19,30	21,15	407,00	1.037,00

Afb. 3 – Schematisch overzicht van de sequentiële extractieprocedure.



zinkgehalte van in de Dommel aanwezige individuen lijkt verhoogd.

Sediment

De sedimentmonsters werden verzameld met perspex steekbuizen (littorale locaties) of Friedinger bodenhapper (profundale locaties). Van de monsters werden alleen met de bovenste 5 cm totaal-extracties (PTFE bommen) en sequentiële extracties gedaan. De gebruikte sequentiële extractie was een aanpassing van de methode zoals deze door De Groot *et al.*, [1982] en Tessier & Campbell [1987] is gegeven. De, slechts operationeel te definiëren, fracties zijn de volgende (afb. 3): F₁: uitwisselbare metalen, geëxtraheerd met ammoniumacetaat (pH7); F₂: reduceerbare metalen, geëxtraheerd met hydroxylamine-HCl; F₃: organisch gebonden metalen, geëxtraheerd met ammoniumacetaat (pH2) na een waterstofperoxyde-destructie, en tenslotte de bepaling van de F₄: residufractie, totaal ontsluiting met behulp van PTFE-bommen (HNO₃, 170°C). Naast de metaalanalyses werden ook basale sedimentkarakteristieken vastgesteld, zoals bepaling van de korrelgrootteverdeling, calciumcarbonaatconcentratie, en hoeveelheid organische stof.

De resultaten van de metaalbepalingen zijn opgenomen in tabel II. Voor alle metalen werden de hoogste concentraties aangetroffen op de Dommellocaties. Vooral de zinkconcentraties waren zeer hoog in de Dommel, waarbij opvalt dat de grootste hoeveelheid in de organische fractie (F₃) aangetroffen wordt. Voor cadmium, lood en koper is eenzelfde verschijnsel waarneembaar. Op de overige locaties zijn de hoeveelheden niet alleen lager, daar wordt doorgaans de grootste hoeveelheid in de residufractie (F₄) aangetroffen. Dit duidt op een hogere beschikbaarheid van de metalen in de Dommel en dit is goed in overeenstemming te brengen met de verhoogde metaalconcentraties in de organismen uit de Dommel. In de Grote Maarsseveense Plas werden de hoogste gehalten gemeten in de fijne sedimenten op grote diepte (25 meter). Tussen de locaties in de Kleine Plas waren weinig verschillen aanwezig.

De resultaten van de bepaling van de overige sedimentkarakteristieken zijn weergegeven in tabel III. In de Grote Maarsseveense Plas neemt, volgens verwachting, met toenemende diepte de gemiddelde grootte van de sedimentdeeltjes af. De verschillen tussen de monsterpunten op 15 en 30 meter waren echter kleiner dan verwacht. In het littoraal van de beide Maarsseveense Plassen en in de Dommel overheersten grovere fracties.

Water

Behalve de concentraties zware metalen in ongefilterd en gefilterd water (0,45 µm) werd de waterchemie onderzocht (pH, hardheid, anionen, kationen, enzovoort). De resultaten zijn weergegeven in tabel IV. De concentraties van zware metalen waren, volgens verwachting, in het water afkomstig uit de Dommel hoger dan in de monsters afkomstig uit de Maarsseveense Plassen. Vooral op locatie 7 (Borkel-Schaft) kwamen hoge cadmium- en zinkconcentraties voor.

TABEL III – Sedimentkarakteristieken en monsterlocatie data.

Monsterlocatie	Meer	Diepte (m)	Korrelgrootte (%)*					Org. C (%)	CaCO ₃ (%)
			< 2	< 16	< 63	< 220	> 220		
1	GMP	1,0	0,1	0,7	2,3	25,7	74,3	0,5	3,6
2	GMP	15,0	5,0	17,5	69,5	97,0	3,0	1,9	13,6
3	GMP	30,0	4,0	17,0	46,5	92,5	7,5	3,3	14,5
4	KMP	1,0	0,1	0,8	1,5	27,7	69,0	0,6	2,9
5	KMP	5,0	0,1	0,5	1,4	64,0	26,0	1,0	4,6
6	Dommel	1,0	0,1	0,4	1,0	52,0	48,0	0,6	< 0,1
7	Dommel	0,5	1,0	3,0	10,0	60,0	40,0	1,7	< 0,1

* Cumulatief % (drooggewicht van carbonaat-vrije minerale fractie).
GMP = Grote Maarsseveense Plas
KMP = Kleine Maarsseveense Plas

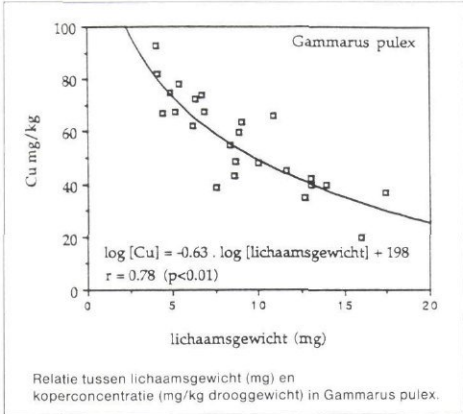
TABEL IV – Ranges van zware-metaalconcentraties en overige waterkarakteristieken. Alle bepalingen in gefilterde monsters (0,45 µ), tenzij anders aangegeven.

Parameter	Eenheid	GMP (n = 5)	KMP (n = 7)	Dommel (n = 2)
Cd	µg/l	< 0,02-0,20	< 0,02-0,11	0,11-1,53
Pb	µg/l	≤ 0,2	< 0,2-0,6	≤ 0,2
Cu	µg/l	< 0,3-0,8	< 0,3-1,1	0,9-1,0
Zn	µg/l	< 2	< 2	128-256
ongefiltreerd				
Cd	µg/l	< 0,02-0,30	< 0,02-0,2	5-9
Pb	µg/l	< 0,2-0,8	< 0,2-0,8	4-5
Cu	µg/l	< 0,3-1,1	< 0,3-1,8	4-7
Zn	µg/l	< 2	< 2	260-340
O ₂	mg/l	6,5-10,3	6,0-7,7	9,3-8,6
	% verz.	63-73	47-56	60-69
T	°C	5,2-6,5	4,8-6,0	5,2-7,1
geleidbaarheid	µS/cm	344-400	438-511	357-367
DOC	mg/l	3,0-6,5	3,5-8,2	4,3-4,4
Ca	mg/l	63-67	63-65	41-42
Mg	mg/l	5,8-6,0	8,0-8,2	6,2-7,5
Na	mg/l	18-20	36-40	18-21
K	mg/l	1,1-1,3	6,0-6,4	7,3-7,9
Fe	µg/l	< 10-13	< 10-38	300-700
Cl	mg/l	37-41	63-74	35-37
SO ₄	mg/l	16-17	35-37	76-79
PO ₄ -P	mg/l	< 0,01	0,78-0,99	< 0,01
NO ₃ -N	mg/l	3-4	1-2	16-17
NH ₄ -N	mg/l	0,1-0,2	< 0,01	1,8-1,9

De algemene waterkarakteristieken binnen ieder van de watersystemen vertoonde verder weinig variatie op de verschillende locaties.

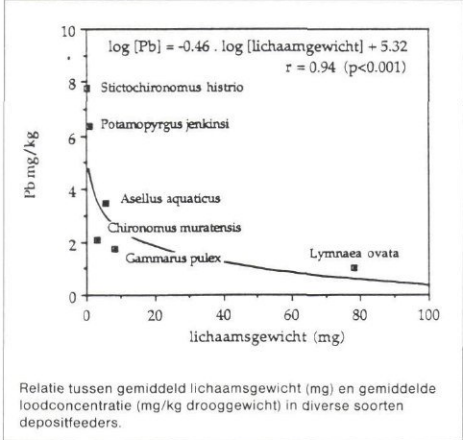
Biotische parameters

Als eerste verklaring voor de verschillen in metaalconcentraties in organismen zal biomagnificatie besproken worden. Dallinger *et al.*, [1987] definiëren biomagnificatie als volgt: 'metal levels increase progressively along the trophic pyramid'. Dat wil zeggen, predatoren hebben een hogere concentratie dan hun prooien, en dit is te herleiden naar opname via het voedsel. Het begrip biomagnificatie mag zich in de belangstelling verheugen van velen, niet alleen binnen de wetenschap, maar ook in vele populaire publikaties. In de wetenschappelijke literatuur is het al dan niet voorkomen van biomagnificatie controverseel (zie voor review [Dallinger *et al.*,



Afb. 4 a - Relatie tussen lichaamsgewicht en metaalconcentratie.

Afb. 4 b - Relatie tussen lichaamsgewicht en metaalconcentratie.



Relatie tussen gemiddeld lichaamsgewicht (mg) en gemiddelde loodconcentratie (mg/kg drooggewicht) in diverse soorten depositfeeders.

1987]). Soms worden er aanwijzingen voor gevonden, dikwijls wordt geen toename van stoffen in voedselketens gerapporteerd. In het geval van zink zijn er duidelijke aanwijzingen van biomagnificatie (tabel V a) in ons onderzoek. In alle drie de bemonsterde ecosystemen hebben predatoren een significant hogere concentratie zink dan hun prooien. Dit geldt niet alleen voor de predatoren gezamenlijk, maar ook in afzonderlijke gevallen, bijvoorbeeld de watermijten en hun prooien, de chironomiden (zie afb. 2). Echter, voorzichtigheid is op zijn plaats. Biomagnificatie is slechts een beschrijvend begrip, en het kan niet uitgesloten worden dat het waargenomen verschijnsel in plaats van met biomagnificatie met de fysiologische behoefte van deze diergroepen te maken heeft, of met het onvermogen de opgenomen metalen weer uit te scheiden. Deze waarnemingen zijn echter aanleiding geweest om experimenteel onderzoek naar de doorgifte van zware metalen van prooien naar predatoren te doen [Timmermans *et al.*, in prep.]. Het zal duidelijk zijn dat, als sommige

organismen in staat zijn bepaalde essentiële zware metalen te reguleren, dit grote invloed kan hebben op de uiteindelijke concentratie in hun lichaam. Voor dit fenomeen werden sterke aanwijzingen gevonden. Vooral de kreeftachtigen als *Gammarus pulex* en *Asellus aquaticus*, waarvan bekend is dat ze het koper bevattende bloedpigment haemocyanine bevatten, werden duidelijk hogere concentraties koper aangetroffen (tabel V b). De fysiologische verschillen tussen de in dit onderzoek betrokken organismen geven daarom een deelverklaring voor de aangetroffen verschillen in zware metaal concentraties. In tabel V a en b is overigens goed te zien dat bovengenoemde factoren in de afzonderlijke tabellen terugkomen. De organismen zonder haemocyanine hebben een duidelijk hogere concentratie zink dan de organismen met haemocyanine. Dit kan goed verklaard worden als gekeken wordt welke organismen wel en welke géén haemocyanine hebben. Dan blijkt dat de (+) haemocyanine-organismen hoofdzakelijk niet predatoren zijn, en de (-) haemocyanine-organismen de

predatoren bevatten. Het feit dat predatoren meer zink hebben, werkt dus door in het onderscheid naar (-) of (+) haemocyanine. Een derde biotische factor, die in de literatuur genoemd wordt voor de verklaring van verschillen in zware-metaalconcentraties in organismen, is de lichaamsgrootte. Over de invloed van lichaamsgrootte bestaan twee, conflicterende theorieën. De ene theorie stelt dat hoe groter het organisme is hoe geringer de uitscheiding en hoe hoger de interne concentratie, zowel binnen de populatie van één soort als tussen soorten [Griesbach *et al.*, 1982]. De andere theorie gaat er van uit dat kleinere organismen een ongunstiger oppervlakte/inhoudrelatie hebben, een hogere stofwisseling, kleinere voedseldeeltjes eten en, als resultante van dit alles, een hogere concentratie zware-metalen in hun lichaam kunnen hebben dan grotere organismen (zowel binnen als tussen soorten). Binnen deze theorie zijn zowel positieve, negatieve als niet-significante regressie coëfficiënten tussen lichaamsgrootte en interne metaalconcentratie gemeld, binnen één soort [Strong and Luoma, 1981] en tussen verschillende soorten [Smock, 1983, Van Straalen and Van Wensem, 1986, Rainbow *et al.*, 1989, Timmermans *et al.*, 1989]. Ervan uitgaande dat het lichaamsgewicht een goede maat is voor de grootte van het organisme, is met de data-set onderzocht of er in dit onderzoek sprake was van een verband tussen lichaamsgrootte en interne metaalconcentratie. Een deel van de resultaten is weergegeven in afb. 4a en b. In het geval van koper in *Gammarus* (maar ook voor *Asellus aquaticus* en *Limnephilus marmoratus*) is het duidelijk dat er een negatief verband bestaat tussen het lichaamsgewicht en de interne concentratie. Hetzelfde kan gezegd worden voor lood in de groep van de depositfeeders (afb. 4 b). Voor andere metalen en diergroepen werden niet van dergelijke verbanden aangetoond. Evenals biomagnificatie en aan- of afwezigheid van haemocyanine lijkt dus ook de lichaamsgrootte een deelverklaring te geven voor de gevonden verschillen in metaalconcentratie van de macro-evertebraten. Voor een uitgebreidere uiteenzetting van de rol die biotische factoren spelen bij de verschillen van spoormetaalconcentraties in aquatische evertebraten wordt verwezen naar Timmermans *et al.*, [1989].

Abiotische parameters

Het verband tussen de totale externe spoormetaalconcentraties in het sediment

TABEL V a – Gemiddelde concentratie cadmium, lood, koper en zink (µg/g drooggewicht) ± SE in depositfeeders, filterfeeders en predatoren in de Grote Maarsseveense Plas (GMP), Kleine Maarsseveense Plas (KMP) en Dommel.

	GMP	KMP	Dommel
Cadmium			
depositfeeders	0,75 ± 0,19	0,59 ± 0,41	16,62 ± 13,08
filterfeeders	4,75 ± 3,95	0,40 ± 0,31	1,66 ± 0,00
predatoren	0,63 ± 0,14	0,32 ± 0,09	6,24 ± 2,38
Lood			
depositfeeders	7,13 ± 1,49	3,50 ± 0,78	14,82 ± 6,14
filterfeeders	17,94 ± 16,62	13,24 ± 10,04	8,32 ± 0,00
predatoren	3,37 ± 0,71	3,73 ± 1,26	13,62 ± 4,65
Koper			
depositfeeders	46,15 ± 7,84	38,07 ± 5,97	61,64 ± 13,86
filterfeeders	16,35 ± 2,98	34,63 ± 18,33	39,00 ± 0,00
predatoren	26,77 ± 3,64	28,46 ± 8,51	24,77 ± 3,45
Zink			
depositfeeders	129,69 ± 10,03	134,12 ± 11,50	185,36 ± 50,85
filterfeeders	114,40 ± 4,97	102,20 ± 8,08	279,00 ± 0,00
predatoren	267,06 ± 32,76	259,59 ± 45,13	718,77 ± 152,24

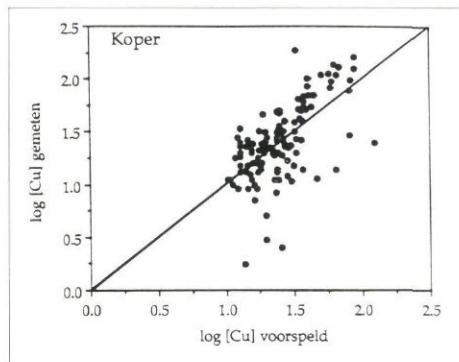
TABEL V b – Gemiddelde concentratie cadmium, lood, koper en zink (µg/g drooggewicht) ± SE in organismen met (+) en zonder (-) haemocyanine in de Grote Maarsseveense Plas (GMP), Kleine Maarsseveense Plas (KMP) en Dommel.

	GMP	KMP	Dommel
Cadmium			
+ haemocyanine	2,16 ± 1,60	0,84 ± 0,58	3,99 ± 1,82
- haemocyanine	0,75 ± 0,14	0,28 ± 0,06	12,72 ± 7,64
Lood			
+ haemocyanine	8,67 ± 6,58	9,57 ± 5,07	8,31 ± 2,36
- haemocyanine	6,09 ± 1,09	3,11 ± 0,49	15,71 ± 4,56
Koper			
+ haemocyanine	59,81 ± 13,06	61,42 ± 12,43	91,17 ± 17,18
- haemocyanine	27,90 ± 3,46	22,55 ± 4,78	25,89 ± 2,86
Zink			
+ haemocyanine	119,29 ± 11,26	104,84 ± 7,71	135,83 ± 32,66
- haemocyanine	201,97 ± 21,47	227,40 ± 32,87	570,89 ± 117,69

en het water en de interne gehalten in de organismen is, volgens verwachting [Luoma, 1989], laag in de door ons onderzochte omstandigheden. Met de fracties verkregen in de sequentiële extractietechniek worden betere resultaten behaald. Bijvoorbeeld, voor cadmium is er sprake van een significante regressie tussen de sequentiële geëxtraheerde fracties $F1 + F2 + F3$ (gecorrigeerd voor ijzerconcentratie en korrelgroottefractie $< 63 \mu\text{m}$) en interne concentraties in organismen ($R^2 = 0,33$). Voor de overige metalen is een dergelijk verband er niet of slechts zeer zwak aanwezig. In de literatuur worden voorbeelden genoemd waarin met behulp van sequentiële extracties wel goede correlaties worden gevonden (bijvoorbeeld [Tessier *et al.*, 1984]). In het door ons uitgevoerde onderzoek kunnen, behalve procedurele factoren als gebruikte reagentia, zuurstofgehalten in de sedimenten, volgorde van extractie en monster conservering, de grote verscheidenheid aan organismen een rol hebben gespeeld. De omvang van de data-set heeft automatisch het gevolg dat het inzicht in detail afneemt. Echter voor *Asellus aquaticus* en de chironomiden, en mogelijk ook voor andere organismen, zal nog uitgezocht worden of de genoemde correlaties aanwezig zijn.

In ons onderzoek komt naar voren dat bepaling van de biologische beschikbaarheid van zware metalen in waterbodems voor de meeste soorten en locaties geen bevredigende verklaring geeft voor de aanwezige verschillen in metaalconcentraties in de macro-evertebraten. Slechts algemene trends worden duidelijk, bijvoorbeeld dat in de Dommel hogere concentraties organisch gebonden metalen resulteren in verhoogde concentraties in de organismen. Toch lijken

1. de chemische speciatie van de metalen in het water en
2. de bindende compartimenten van de metalen in het sediment de abiotische factoren te zijn die de meeste invloed hebben op de interne metaalconcentratie in de macro-evertebraten. Deze zijn in dit onderzoeksproject benaderd door rekening te houden met het opgeloste calciumcarbonaat en het opgeloste organische koolstof als de waterparameters, en de mild extraheerbare metalen (uit de sequentiële extractie) in combinatie met een correctie voor de ijzerconcentratie en korrelgroottefractie als de bindende compartimenten in het sediment. Het is bovendien uit de literatuur bekend dat deze factoren een grote invloed hebben op complexvorming/sorptie/precipitatie van de metalen [Campbell *et al.*, 1989]. Hoe meer



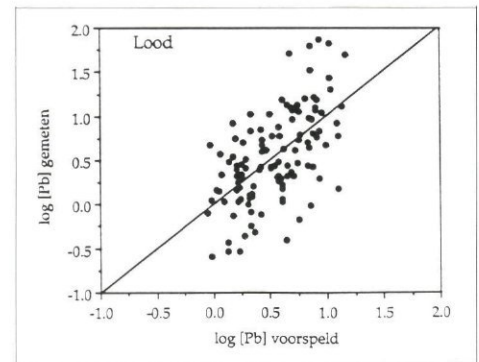
Afb. 5 a - Voorspelde en gemeten koperconcentraties (log-getransformeerd, in mg/kg drooggewicht) in 39 soorten aquatische macro-evertebraten afkomstig uit de Grote en Kleine Maarsseveense Plas en de Dommel. De getrokken lijn geeft het 100% voorspellingsniveau aan.

binding plaatsvindt, des te lager de biologische beschikbaarheid. Beïnvloeden de bovengenoemde factoren de biologische beschikbaarheid negatief, de concentratie opgeloste zware metalen heeft een duidelijk positieve invloed. Dit komt goed overeen met de algemene aanname dat vrije metaalionen makkelijk door aquatische organismen worden opgenomen [Luoma, 1983].

Lineair-regressiemodel

Zoals in de inleiding gesteld hebben de abiotische en biotische benaderingswijzen ter verklaring van de verschillen in metaalconcentratie in aquatische macro-evertebraten voor- en nadelen. De resultaten van dit onderzoek bevestigen dit. Per metaal, per soort zijn deelverklaringen te geven voor de verschillen in interne concentratie van de onderzochte metalen. Vanuit deze positie is het een logische stap om te kijken wat een combinatie van beide benaderingswijzen oplevert. Daartoe hebben we, uitgaande van de meest succesvolle voorspellers voor de interne concentratie van metalen in organismen, een lineair-regressiemodel opgesteld waarin zowel abiotische als biotische parameters geïncorporeerd zijn. Als responsvariabele is gebruikt de zware-metaalconcentratie (ng/mg droog gewicht) in het organisme (Me^{org}).

De volgende biotische predictorvariabelen werden gebruikt: het drooggewicht van de organismen (W) in mg drooggewicht [Strong and Luoma, 1981, Smock, 1983, Van Straalen and Van Wensen, 1986, Rainbow *et al.*, 1989, Timmermans *et al.*, 1989], en verder twee elementafhankelijke variabelen, namelijk de aanwezigheid van haemocyanine in het organisme (H) voor koper, en de voedingswijze van organisme (P), alleen voor zink [Timmermans, *et al.*, 1989].



Afb. 5 b - Voorspelde en gemeten loodconcentraties (log-getransformeerd, in mg/kg drooggewicht) in 39 soorten aquatische macro-evertebraten afkomstig uit de Grote en Kleine Maarsseveense Plas en de Dommel. De getrokken lijn geeft het 100% voorspellingsniveau aan.

Als abiotische variabelen werden de volgende gebruikt: de som van de uitwisselbare, reduceerbare en organische fracties van zware metalen in het sediment (mg/kg droog gewicht) gestandaardiseerd voor Fe-concentratie en korrelgrootteverdeling ($< 63 \mu\text{m}$) (Me^{sed}) [Campbell *et al.*, 1989], de opgeloste zware-metaalconcentratie ($\mu\text{g/l}$) (Me^{wat}) [Luoma, 1983], de opgeloste Ca-concentratie (mg/l) (Ca^{wat}), en tenslotte de opgeloste organisch-koolstofconcentratie (mg/l) op de verschillende monsterlocaties (DOC^{wat}) [Luoma, 1989, Campbell *et al.*, 1989]. Met deze abiotische en biotische variabelen werd het volgende multiple lineaire-regressiemodel opgesteld:

$$\begin{aligned} \text{Log}([Me^{org}]_{ij}) = & a_0 + a_1 \cdot \text{Log}(W_{ij}) + \\ & a_2 \cdot [Me^{sed}]_j + a_3 \cdot [Me^{wat}]_j + \\ & a_4 \cdot [Ca^{wat}]_j + a_5 \cdot [DOC^{wat}]_j + \\ & a_6 \cdot H_i + a_7 \cdot P_i \end{aligned}$$

(organismen $i = 1 - 116$ en monsterlocatie $J = 1 - 14$)
($a_0, a_1 - a_7$, respectievelijk constante en regressiecoëfficiënten)

Met dit model werd gekeken in welke mate de concentraties van de zware metalen in aquatische organismen kon worden voorspeld. Voorbeelden van de prestaties van het model zijn weergegeven voor koper en lood. In afb. 5 a en b staan de gevonden en op grond van het model voorspelde waarden aangegeven. Het zal duidelijk zijn dat de werking van het model zeker geen 100% is, maar rekening houdend met alle factoren die erbij van belang zijn, zijn de resultaten bemoedigend. Voor alle metalen werd door een combinatie van abiotische en biotische parameters een significante verhoging van de verklaarde variantie gevonden. Een uitgebreide beschrijving van het model en de mogelijkheden ervan zijn verder opgenomen in [Van Hattum *et al.*, (1991)].