

MO 88-02

HET VOORKOMEN VAN ZWARE METALEN IN  
BODEMORGANISMEN IN DE NOORDZEE ALS  
GEVOLG VAN TITTAANDIOXIDEAFVALZUUR-  
LOZINGEN.

M. Tajthy *bible*

*mo 88-02*

# RIJKSINSTITUUT VOOR VISSERIJONDERZOEK

Haringkade 1 - Postbus 68 - 1970 AB IJmuiden - Tel.: +31 2550 64646

BIBLIOTHEEK  
RIJKSINSTITUUT VOOR  
VISSERIJONDERZOEK

**Afdeling:** Milieu Onderzoek

**Rapport:** MO 88-02

HET VOORKOMEN VAN ZWARE METALEN IN  
BODEMORGANISMEN IN DE NOORDZEE ALS  
GEVOLG VAN TITANDIOXIDEAFVALZUUR-  
LOZINGEN.

**Auteur:** M. Tajthy *biblc*

**Project:** 108  
**Projectleider:** Drs. A.D. Vethaak  
**Datum van verschijnen:** augustus 1988

**Inhoud:**

<b>Dankwoord</b> .....	3
<b>Samenvatting</b> .....	4
<b>1. Inleiding</b> .....	5
<b>2. Achtergronden</b> .....	6
2.1 Effecten van verontreinigingen op organismen .....	6
2.2 Het lozingsgebied .....	6
2.3. De referentiegebieden .....	6
2.4 Het migratie gedrag van de onderzochte organismen.....	7
<b>3. Uitvoering van het onderzoek.</b> .....	8
3.1 De keuze van de parameters waarop de organismen onderzocht zijn. ....	8
3.2 Bemonstering .....	8
3.2.1. Het vangen van scharren, zeesterren en heremietkreeften .....	8
3.2.2. Samenstelling van de monsters .....	8
3.2.3. Voorbereiding en analyse van de monsters.....	8
3.2.4. Leeftijdsbepaling van schar .....	8
<b>4. Resultaten</b> .....	10
4.1 Resultaten van de bemonstering .....	10
4.2 Betrouwbaarheid van de analyses .....	10
4.3. Vergelijking van metaalgehalten in de organismen op de verschillende locaties.....	10
4.4 Leeftijdssamenstelling van de gevangen scharren.....	10
<b>5. Discussie</b> .....	11
5.1 Algemeen.....	11
5.2 Metaalgehalten in de organismen in relatie tot de monsterlocaties. ....	11
5.3 Leeftijdsbepaling bij schar.....	11
5.4 Migratie van schar.....	12
<b>6. Conclusies en aanbevelingen</b> .....	13
<b>Literatuur.</b> .....	14
<b>Tabellen en figuren</b> .....	16
<b>Appendix: vergelijking van twee methoden         voor de leeftijdsbepaling bij schar</b> .....	23

## DANKWOORD

Dit rapport is het resultaat van een 5-maands-praktijkstage in het kader van mijn doctoraalstudie biologie aan de Universiteit van Amsterdam.

Dank ben ik verschuldigd in het bijzonder aan Dick Vethaak voor zijn begeleiding. Verder aan dr. J. Luten, die verantwoordelijk was voor de chemische analyses op het Instituut voor Visprodukten (TNO-IVP). Jan Apeldoorn en Piet van Leeuwen waren zo vriendelijk om mij te adviseren met betrekking tot de leeftijdsbepaling van scharren. Tenslotte wil ik alle anderen, op het RIVO en daarbuiten, die aan het tot stand komen van het onderzoek en dit verslag hebben bijgedragen ook hartelijk bedanken.

## SAMENVATTING

Het onderhavige deelonderzoek vond plaats in het kader van een onderzoeksproject, over de relatie tussen het voorkomen van visziekten en zeevervuiling, dat wordt uitgevoerd op het Rijksinstituut voor Visserijonderzoek. Het onderzoek was gericht op het voorkomen van een aantal zware metalen afkomstig uit titaandioxide-afvalzuurlozingen in mariene organismen. De concentraties van chroom in lever en kieuwen van scharren en ter vergelijking, en tevens ter aanvulling, de concentraties van chroom, vanadium, ijzer en titanium in zeester en heremietkreeft werden bepaald. Voor zover het de schar betreft is bij de uitvoering van het onderzoek rekening gehouden met een aantal factoren die van invloed kunnen zijn op de metaalgehalten in het weefsel, met name leeftijd, lengte, geslacht en migratiegedrag. Er is in twee seizoenen gemonsterd in het Nederlandse lozingsgebied voor titaandioxide-afvalzuur en in twee referentiegebieden.

De onderzoeksresultaten leveren geen eenduidig beeld op. Er zijn aanwijzingen gevonden voor een mogelijk lozingseffect van titaandioxide-afvalzuur op zeester en heremietkreeft. Over de chroom-concentraties in lever en kieuwen van schar kunnen echter geen uitspraken gedaan worden vanwege de slechte reproduceerbaarheid van de chemische analyses. Vergroting van de kennis over de biologie van de onderzochte organismen en van de sedimentsamenstelling en vervuilingsgraad van de bemonsterde gebieden is gewenst voor het verkrijgen van een beter inzicht in de mogelijke effecten van zware metalen, afkomstig uit titaandioxide-afvalzuur, op de onderzochte organismen.

## I. INLEIDING

Sinds 1983 wordt op het Rijksinstituut voor Visserijonderzoek (RIVO) een multidisciplinair onderzoek verricht naar de relatie tussen het voorkomen van visziekten en zeevervuiling. Het project wordt uitgevoerd in samenwerking met de Directie Noordzee en de Dienst Getijdewateren van de Rijkswaterstaat. In het kader van dit onderzoek is de aandacht onder andere gericht op het verkrijgen van meer inzicht in de mogelijke effecten van lozingen van titaandioxide-afvalzuur op de platvis schar (*Limanda limanda*). Het geloosde afval bestaat uit een mengsel van zware metalen (voornamelijk ijzer, chroom, titanium en vanadium) opgelost in zuur (tabel 1).

In het lozingsgebied worden bij bovengenoemde vissoort al enige jaren hoge frequenties van huidinfecties en leveraandoeningen gevonden. Hierbij valt op, dat hier de ziektefrequenties hoger zijn dan in twee referentiegebieden ten noorden van het lozingspunt (Vethaak 1986, 1987). Een en ander in overweging nemende leek het wenselijk om voor de verschillende gebieden de vervuilingsgraad in schar, veroorzaakt door stoffen die met de lozingen verband houden, nader te bepalen. Dit onderzoek is gericht op het voorkomen van chroom in lever en kieuwen van deze vissoort. Verder is enige aandacht besteed aan de leeftijdsbepaling van schar, gezien de mogelijke invloed van leeftijd op het chroomgehalte in de vis. Ter vergelijking, en tevens als aanvulling, zijn concentraties van chroom, ijzer, titanium en vanadium bepaald in zeesterren (*Asterias rubens*) en heremietkreeften (*Eupagurus bernhardus*). De keuze van de monsterlocaties sluit aan bij de monsterpunten van het visziekteproject Noordzee, en de keuze van zeester en heremietkreeft als target-organisme komt overeen met de soorten die in het kader van het titaandioxide-monitoring programma zijn onderzocht (Spaans 1982). Op deze manier is vergelijking mogelijk met eerdere onderzoeksresultaten. Helaas werd ook dit onderzoek beperkt door een krap budget, waardoor slechts een beperkt aantal chemische analyses konden worden uitgevoerd. De in dit verslag gepresenteerde resultaten moeten dan ook gezien worden als een eerste aanzet tot een beter inzicht in het mogelijke effect van titaandioxide-afvalzuurlozingen op bodemorganismen en in het bijzonder schar.

## 2. ACHTERGRONDEN

### 2.1 Effecten van verontreinigingen op organismen.

Zware metalen kunnen al in lage concentraties toxisch zijn, en bovendien de neiging hebben zich op te hopen in het organisme. Hierdoor kan in principe een stress-toestand ontstaan voor het organisme, waardoor onder andere ziekteverschijnselen bij het organisme geïnduceerd kunnen worden (zie onder andere Sindermann 1980). Bij een onderzoek naar effecten van verontreiniging op vissen moet niet alleen de vervuilingsgraad van de vis en zijn omgeving onderzocht worden, maar dient bovendien rekening gehouden te worden met een groot aantal factoren die de vervuilingsgraad kunnen beïnvloeden. Dergelijke factoren hebben betrekking op de dynamische karakteristieken van de onderzochte organismen en die van de gebieden waar bemonsterd wordt. Factoren die van invloed kunnen zijn op de belasting van het visweefsel zijn met name: het migratie-gedrag van de vissoort, lengte, leeftijd en geslacht. In verband met het migratie-gedrag kunnen seizoensinvloeden optreden: gecontamineerde vissen kunnen gevangen worden in relatief onvervuilde gebieden, omdat ze in een eerdere levensfase aan sterkere vervuiling waren blootgesteld in andere gebieden. De vergelijkbaarheid van de onderzoeksresultaten wordt dan ook in hoge mate bevorderd door steeds in hetzelfde seizoen te monstern. Voorts is de "beschikbaarheid" van de verontreinigingen voor het organisme van belang. De beschikbaarheid van metalen wordt beïnvloed door speciatie (chemische vorm) van het metaal, de concentratie ervan in het voedsel, temperatuur, pH, redoxpotentiaal en dergelijke (Waldichuk 1985). Tenslotte is het noodzakelijk inzicht te hebben in de verspreiding van de verontreiniging na lozing. Afhankelijk van onder andere stroomsnelheden zal de verontreiniging ter plaatse accumuleren (accumulatie van verontreinigingen wordt geassocieerd met een korrelgrootte, kleiner dan 100  $\mu\text{m}$ , van het sediment (zie Creutzberg e.a. 1984), of juist met de zee stroming mee getransporteerd worden en elders bezinken. Gebieden, waarvan op grond van hun afstand tot het lozingspunt aangenomen wordt dat ze relatief onvervuild zijn, kunnen op deze manier evengoed verontreinigende effecten hebben op organismen.

### 2.2 Het lozingsgebied

Het Nederlandse lozingsgebied voor titaandioxide-afvalzuur ligt ongeveer 20 zeemijl uit de kust, ter hoogte van Scheveningen (figuur 1). Het gebied wordt sinds 1983 als zodanig gebruikt; vóór 1983 was een meer naar de kust gelegen gebied in gebruik, maar met het oog op de mogelijke schadelijke effecten van de lozingen is het gebied verplaatst naar de huidige locatie. Jaarlijks wordt hier totaal ongeveer 1.1 miljoen ton afvalzuur geloosd (Waterkwaliteitsplan Noordzee 1985). Voor de samenstelling van het afvalzuur wordt verwezen naar tabel 1. De stroomsnelheden in het lozingsgebied zijn relatief hoog (maximaal 1.5 zeemijl/uur) waardoor de kans op ophoping van stoffen in de waterfase niet erg groot is. Ook vindt door turbulentie menging plaats, zodat de geloosde stoffen snel verdund worden. In het sediment zijn deeltjes met een gemiddelde korrelgrootte van 250  $\mu\text{m}$  het meest aanwezig (de Ruyter 1985). Adsorptie van zware metalen uit de lozingen aan sedimentdeeltjes zal hier beperkt zijn, aangezien dit vooral plaatsvindt aan deeltjes kleiner dan 100  $\mu\text{m}$  (de Ruyter 1985). Tabel 2 geeft de metaalgehalten in de sedimentfracties van het lozingsgebied.

### 2.3 De referentiegebieden

De referentiegebieden 1 en 2 staan eveneens in figuur 1 aangegeven. De keuze voor deze gebieden lag van tevoren vast in het kader van het lopende visziekteonderzoek. In het algemeen is de keuze van referentiegebieden gebaseerd op het uitgangspunt dat deze gebieden, gezien hun afstand tot het lozingspunt, relatief onvervuild zijn. Aan deze voorwaarde is hier weliswaar voldaan, maar enige opmerkingen over de karakteristieken van deze gebieden zijn noodzakelijk. De figuren 2a en 2b geven de stroomsnelheden en sedimentsamenstellingen in deze gebieden.

Referentiegebied 1 wordt, net als het lozingsgebied gekenmerkt door hoge stroomsnelheden en een relatief grofkorrelig sediment. Waarschijnlijke achtergrond-

waarden voor chroom zijn hier 0,50 mg/m<sup>3</sup> in de waterfase en 1126 mg/m<sup>3</sup> in het sediment (Waterkwaliteitsplan Noordzee 1985). Het gebied wordt beïnvloed door het stromingspatroon van het zeewater over onze kust (de Ruyter 1985). De reststroom is in noordoostelijke richting, met convergentiestromen in de omgeving van de Waddenzee. In de winter verplaatst het zeewater zich snel ten gevolge van de hogere windsnelheden en het getij, waarbij de geloosde stoffen sneller worden meegevoerd. 's Zomers is het gebied dat onder invloed staat van de lozingen groter dan in de winter, omdat de snelheid waarmee de stoffen afgevoerd worden lager is door de lagere zomer-windsnelheden. Dispersie van de geloosde stoffen neemt dan toe. Door de afgenomen verplaatsings-snelheden van het zeewater kunnen continue lozingen in het lozingsgebied leiden tot hogere concentraties van geloosde stoffen. Een en ander betekent dat het zuidelijke deel van referentiegebied 1 beïnvloed kan worden door lozingen van titaandioxide-afvalzuur. Het theoretische model van de Ruyter (de Ruyter 1985) voor de concentratieverdeling van het geloosde titaandioxide-afvalzuur geeft voor de winter concentraties kleiner dan 0,01 mg/m<sup>3</sup> in gebied 1, en voor de zomersituatie concentraties tussen 0,01 en 0,1 mg/m<sup>3</sup> in het zelfde gebied.

Referentiegebied 2 grenst aan een slibrijk gebied (de Oestergronden). Het sediment van gebied 2 bestaat hoofdzakelijk uit deeltjes met een korrelgrootte tussen 125 en 250 µm. De stroomsnelheid bedraagt hier maximaal 1,0 zeemijl/uur. Gebieden waar de stroomsnelheid niet boven deze waarde uitkomen worden gekenmerkt door het voorkomen van slib; de kans dat in gebied 2 opeenhoping van verontreinigingen plaats vindt is waarschijnlijk groter dan in het lozingsgebied, waar de maximale stroomsnelheid hoger is (zie figuur 2a). De achtergrondwaarde voor chroom in het sediment is in dit gebied 141 mg/kg (van Alphen 1986). Het blijkt dat in de bovenste laag van het sediment op de Oestergronden (tot 1 meter) een hogere concentratie aan zware metalen aanwezig is, die toe te schrijven is aan antropogene invloeden van de afgelopen honderd jaar (Behre e.a. 1982). Dit kan een indicatie zijn dat in gebied 2, een overgangsgebied tussen slibarme en slibrijke bodems, inderdaad accumulatie plaatsvindt van verontreinigde slib. Bovendien kan volgens het model van de Ruyter (zie hierboven) ook in dit gebied sprake zijn van een seizoenseffect, waarbij in de zomer de concentraties in het water hoger kunnen zijn (0,2-0,3 mg/m<sup>3</sup>) dan in de winter (0,1-0,2 mg/m<sup>3</sup>) (de Ruyter 1985).

#### **2.4 Het migratie gedrag van de onderzochte organismen**

Het belang van de schar als target-organismen ligt daarin, dat deze vissoort algemeen voorkomt in de Noordzee, en met name in het centrale en zuidelijke deel daarvan. Omdat het een gezichtsjaager is, houdt deze soort zich vooral op op zanderige gronden (van de Veer 1973). In het algemeen wordt aangenomen dat scharren niet migreren, maar recent Belgisch onderzoek (de Clerck 1984) wijst erop dat deze vissoort daar wel enige migratie vertoont: gemerkte scharren uit de Belgische kustwateren bleken gedurende de tweede helft van het jaar in noordelijke richting te trekken tot in de wateren van de Bruine Bank en de Oestergronden: in het voorjaar keerden de scharren in het algemeen weer terug naar gebied van uitzetten. Op grond hiervan is een beperkte migratie van scharren ook voor de Hollandse kust niet ondenkbaar, en zal hiermee rekening gehouden moeten worden, in verband met de representativiteit van de gevangen vissen voor het betrokken gebied. Wat de representativiteit van zeesterren en heremietkreeften betreft zijn er geen moeilijkheden: deze organismen worden gekarakteriseerd door een sterke plaatstrouw. Zeesterren en heremietkreeften zijn bovendien veel voorkomende soorten in de Noordzee, zodat de keuze van deze dieren als target-organisme gerechtvaardigd is.



### 3. UITVOERING VAN HET ONDERZOEK

#### 3.1 De keuze van de parameters waarop de organismen onderzocht zijn

Gekozen is om lever en kieuwen van scharren aan chemische analyse te onderwerpen omdat kieuwen in direct contact staan met het omringende water en omdat de lever een belangrijke ontgiftende functie heeft. Bepalend voor deze keuze was bovendien het feit dat parallel aan dit onderzoek ook pathologisch onderzoek is verricht aan dezelfde vissen in het kader van het visziekte-project Noordzee, waarbij kieuwen en lever het meest geschikt zijn voor histopathologisch onderzoek, omdat eventuele afwijkingen het eerst aan deze organen te verwachten zijn (dit onderzoek is nog in uitvoering en resultaten zijn nog niet beschikbaar). In scharren is alleen chroom bepaald, omdat chroom een belangrijk metaal is met betrekking tot effecten van verontreinigingen, gezien haar toxische eigenschappen (van der Putte 1981, Mearns 1976). Analyse op ijzer zou een onbetrouwbaar beeld opleveren, aangezien dit metaal ook van nature in relatief hoge concentraties in het bloedweefsel voorkomt. Voorts leek bepaling van vanadium en titanium in het visweefsel weinig zinvol, omdat deze metalen bij eerder onderzoek (Spaans 1982) in concentraties werden waargenomen die rond de detectielimiet lagen. Om toch een indicatie te krijgen van de verontreinigingsgraad van ijzer, vanadium en titanium, afkomstig van de titaandioxide-afvalzuurlozingen, zijn behalve chroom ook deze metalen bepaald in zeester en heremietkreeft.

#### 3.2 Bemonstering

Ten behoeve van dit onderzoek heb ik zelf veldonderzoek verricht, en daarnaast is gebruik gemaakt van door anderen verzameld materiaal. Er is in twee seizoenen gemonsterd, namelijk in het najaar (augustus 1985) en in het voorjaar (maart 1986 en maart 1987), om ook de eventuele invloed van het seizoen in het onderzoek te betrekken (zie Hoofdstuk 2).

##### 3.2.1 Het vangen van scharren, zeesterren en heremietkreeften

De monstertochten werden uitgevoerd met het m.s. Small Agt, beschikbaar gesteld door de Directie Noordzee van de Rijkswaterstaat. De organismen werden gevangen met behulp van een zes meter boomkor, waaraan bevestigd een standaard tongenet met een maaswijdte in de kuil van 4 cm. De duur van een trek was ongeveer een half uur en het aantal trekken per locatie werd afhankelijk gesteld van de grootte van de vangst, met een minimum van 10 per locatie.

Scharren werden geselecteerd op grond van hun lengte, om de invloed van lengte op de contaminanten concentraties in het visweefsel te elimineren; daarnaast werden ook de geslachten gescheiden, om de invloed van het geslacht op de contaminanten concentraties te elimineren. Er werd een monsteromvang van 25 vissen van één bepaalde lengteklasse (20 - 25 cm) gehanteerd. In het algemeen wordt aangenomen dat dit een betrouwbaar resultaat oplevert voor wat betreft de vervuilingsgraad van de vis. De selectie van vissen met een lengte tussen de 20 en 25 cm berust op het feit dat deze lengte-groepen het meest voorkomen. Nadat het geslacht was bepaald werden otolieten, lever en kieuwen uitgerepareerd en voorzien van een registratienummer. Lever en kieuwen werden ingevroren voor verdere bewerking en uiteindelijke analyse. Per locatie werden alle gevangen zeesterren en heremietkreeften in aparte zakken opgeslagen en ingevroren voor verdere bewerking.

##### 3.2.2 Samenstelling van de monsters

Van het verzamelde materiaal van zowel schar als zeester en heremietkreeft werden mengmonsters gemaakt om zoveel mogelijk informatie te verkrijgen uit het beperkte aantal chemische analyses die konden worden uitgevoerd (bovendien kon alleen door samenvoegen van monsters voldoende materiaal verkregen worden om betrouwbare chemische analyses uit te voeren). Het mengmonster van scharren tussen de 20 en 25 cm is onderverdeeld naar centimeterklasse voor beide geslachten afzonderlijk. Het levermateriaal werd steeds zo bewerkt dat per monster steeds vijf (stukken) lever van gelijk gewicht ontstonden. Van de kieuwen werd het overtollige kraakbeen verwijderd, en vervolgens werden mengmonsters van vijf volledige kieuwlamellen gemaakt. Zowel de

lever als de kieuwmonsters zijn samengesteld uit het materiaal van vijf vissen per monster per centimeterklasse. Om een evenwichtig mengmonster te verkrijgen van respectievelijk zeester en heremietkreeft werden de exemplaren per locatie ingedeeld naar grootte. Van de heremietkreeften werden alleen de (weke) achterlijven gebruikt en van de zeesterren het complete organisme. Zo ontstond per locatie een mengmonster van steeds 50 tot 75 zeesterren, waarin even grote hoeveelheden zeesterren van elke grootteklasse werden opgenomen en per locatie een mengmonster van minimaal 50 heremietkreeften, eveneens op bovengenoemde wijze samengesteld met uitzondering van het monster van voorjaar 1986 waarin slechts 13 achterlijven van middelmatige grootte werden opgenomen. Alle mengmonsters werden vervolgens naar het Instituut voor Visproducten (CIVO-TNO) gebracht voor de verwerking van de monsters en de chemische analyse daarvan.

### *3.2.3 Voorbewerking en analyse van de monsters*

De lever- en kieuwmonsters van schar werden gehomogeniseerd en vervolgens opgelost in 70% salpeterzuur en ingedampt. De bepalingen van het chroomgehalte werden uitgevoerd door middel van Atomaire Adsorptie Spectrometrie (A.S.S.), volgens de koolstoftechniek. Bij zeesterren en heremietkreeften zijn naast chroom ook de gehalten aan ijzer, titanium en vanadium bepaald, eveneens met A.A.S.

### *3.2.4. Leeftijdsbepaling van schar*

In eerste opzet zijn alle otolieten in water afgelezen volgens de schol-methode, met behulp van een projectina apparaat met doorvallend licht. Aan de hand van deze resultaten zijn voor alle vangsten lengte-leeftijds-sleutels opgesteld om de leeftijdssamenstelling van de vangst te kunnen bepalen. Dit leverde echter twijfelachtige resultaten op, omdat hierin geen leeftijdsverschillen tussen mannetjes en vrouwtjes tot uiting kwamen. In het algemeen wordt verondersteld dat vrouwtjes sneller groeien dan mannetjes (Bohl 1957, van de Veer 1973), waardoor mannetjes van een bepaalde lengte ouder zijn dan vrouwtjes van dezelfde lengte. Daarom is op een beperkt aantal otolieten een andere afleesmethode toegepast om te zien of de aanvankelijk gevonden afwijkende resultaten veroorzaakt werden door onnauwkeurigheid van de schol-methode. Deze methode van Möller-Christensen houdt in dat de otolieten geslepen en gebrand worden waardoor het contrast tussen de jaarringen groter wordt. De otolieten worden afgelezen onder een microscoop bij opvallend licht (zie Möller-Christensen, 1964). Voor een vergelijking van de resultaten van deze twee methoden wordt verwezen naar de appendix. In dit verslag is verder alleen gebruik gemaakt van de gegevens verkregen met de brand-methode.

## 4. RESULTATEN

### 4.1 Resultaten van de bemonstering

Over het algemeen zijn op de monsterpunten in alle periodes voldoende target-organismen gevangen, met uitzondering van de referentie-gebieden 1 en 2 in maart 1986, waar geen mannetjesscharren zijn gevangen, en maar weinig heremietkreeften. Desondanks laten de overige vangstresultaten een zinvolle vergelijking toe.

### 4.2 Betrouwbaarheid van de analyses

De chemische analyses van alle monsters zijn minimaal in duplo uitgevoerd. De analytische spreiding is voor alle vier metalen gering bij de zeester- en heremietkreeftenmonsters. De spreiding van de duplo's op chroom aan scharkieuw is echter in sommige gevallen zo groot (tussen 1 en 45 %), dat daarmee rekening gehouden moet worden bij de interpretatie van de chroom gegevens. De grote analytische spreiding hangt waarschijnlijk samen met de moeilijkheden bij het homogeniseren van de kraakbenige kieuwlamellen, want bij scharlevers, evenals het maagdarmkanaal van zeesterren en de achterlijven van heremietkreeften bestaande uit zacht weefsel, is de analytische spreiding te verwaarlozen.

### 4.3 Vergelijking van metaalgehalten in de organismen op de verschillende locaties

De resultaten van de metaalanalyses zijn voor schar in tabel 3 en voor heremietkreeft en zeester in tabel 4 weergegeven. Het blijkt dat chroomconcentraties gevonden in kieuwlamellen in het algemeen tot een factor 10 hoger liggen dan die in levers. De gehalten in levers liggen dikwijls rond de detectie-limiet voor chroom (detectie-limiet chroom = 0,03 mg/kg). In enkele gevallen kon aan de levermonsters geen chemische analyse uitgevoerd worden door ontoereikend monstermateriaal. Gezien de zeer lage concentraties in de levermonsters zijn deze gegevens bij verdere vergelijking buiten beschouwing gelaten. Allereerst blijkt dat noch voor schar, noch voor zeester en heremietkreeft een seizoenverschil tussen de resultaten te vinden is.

Ten aanzien van verschillen tussen de metaalconcentraties op de monsterlocaties is voor de gegevens van de scharmonsters weinig te zeggen vanwege de analytische onbetrouwbaarheid van de gegevens. Voor zeester en heremietkreeft is in het voorjaarsbeeld (zie tabel 3) echter een interessant verloop van metaalgehalten te onderscheiden. Met betrekking tot het metaal ijzer geldt voor beide organismen dat er sprake is van afnemende concentraties in de referentie-gebieden ten opzichte van het lozingsgebied. Wat betreft de metalen titanium, vanadium en chroom is eveneens een dergelijk verloop gevonden, maar dan alleen voor heremietkreeft. Bovendien valt hierbij op, dat de concentraties van vanadium en chroom in referentie-gebied 2 hoger zijn dan die in het lozingsgebied.

### 4.4 Leeftijdssamenstelling van de gevangen scharren

Een indicatie van de leeftijdssamenstelling van scharren wordt gegeven in figuur 3. Deze gegevens zijn beperkt, omdat de afleesmethode die in tweede instantie is gebruikt slechts is toegepast op een serie van vijftig otolieten van één locatie (het lozingsgebied, maart 1986). Hoewel er vanuit is gegaan dat er geen belangrijke leeftijdsverschillen zijn tussen vissen van verschillende locaties, lijkt het toch nuttig om, met het oog op leeftijdsbepaling van de vissen, deze gegevens hier op te nemen. Uit de grafieken blijkt, dat de gemiddelde leeftijd van vrouwtjesscharren tussen de vier en vijf jaar ligt, en die van mannetjes tussen de zes en zeven jaar. Het leeftijdsverschil is in overeenstemming met het verschil in groeisnelheid tussen de geslachten en wordt bevestigd door de literatuur (van de Veer 1973), waar voor scharren tussen de 20 en 25 cm leeftijdsverschillen worden gevonden tussen mannetjes en vrouwtjes van 1 tot 2,5 jaar.

## **5. DISCUSSIE**

### **5.1 Algemeen**

In het algemeen kan gesteld worden dat er geen eenduidige relatie is gevonden tussen de metaalgehalten in de organismen en de verschillende locaties. De resultaten hebben echter wel een indicatieve waarde met betrekking tot een lozingseffect.

Hoewel getracht is meer inzicht te krijgen in de relatie tussen de vervuilingsgraad van de organismen en een aantal factoren die hierop van invloed kunnen zijn, zijn de resultaten met betrekking tot deze problematiek beperkt (zie hieronder). Bovendien is bij dit onderzoek de speciatie van zware metalen voor de organismen, buiten beschouwing gelaten. Voor een beter begrip van de effecten van titaandioxide-afvalzuurlozingen op organismen is kennis hierover wenselijk.

### **5.2 Metaalgehalten in de organismen in relatie tot de monsterlocaties**

De interpretatie van de chroom gegevens van schar wordt bemoeilijkt door de analytische onbetrouwbaarheid van de scharkieubepalingen en de zeer lage waarden bij scharlever. Indien in de toekomst weer dergelijke bepalingen zullen worden uitgevoerd zal hiermee rekening gehouden moeten worden en zal de analysemethode, zo mogelijk, moeten worden aangepast.

Op grond van het feit dat zeester en heremietkreeft betrouwbare indicator-organismen zijn (geen migratie), kan het trendmatige verloop van afnemende metaalconcentraties in de referentie-gebieden ten opzichte van het lozingsgebied gezien worden als een indicatie voor een lozingseffect. Dit geldt voor het metaal ijzer voor beide organismen en voor de metalen chroom, vanadium en titanium alleen voor heremietkreeften (zie resultaten). De voor beide organismen gevonden concentraties liggen in dezelfde orde van grootte als de concentraties die bij eerder onderzoek aan dezelfde organismen gevonden zijn (Spaans 1982). Toetsing van de trend in de metaalgehalten is helaas niet mogelijk, omdat in het genoemde onderzoek geen vergelijking is gemaakt tussen het lozingsgebied en referentie-gebieden.

De in het voorjaarsbeeld opvallende hoge concentraties voor chroom en vanadium in heremietkreeft van referentiegebied 2 zouden verklaard kunnen worden door de mogelijkheid dat gebied 2 als accumulatie-gebied fungeert voor verontreinigingen (zie hoofdstuk 2.3). De vraag blijft open waarom iets dergelijks niet is gevonden bij zeester.

Het najaarsbeeld is voor zeester en heremietkreeft veel onsamenhangender dan het voorjaarsbeeld. Een verklaring hiervoor zou kunnen zijn dat het gebied dat beïnvloed wordt door de lozingen in de zomer bij lagere transportsnelheden groter is dan in de winter, waardoor referentiegebied 1 zich ook gedeeltelijk in deze invloedssfeer zou kunnen bevinden. Nader onderzoek naar de sedimentsamenstelling en de verontreinigingsgraad in gebieden 1 en 2 is noodzakelijk om te toetsen of deze gebieden ook werkelijk als referentie-gebieden in aanmerking komen.

Tenslotte kan vermeld worden dat de uitkomsten van de ijzergehaltes interessant zouden kunnen zijn met betrekking tot de mogelijke relatie tot het optreden van visziekten. Uit experimenteel onderzoek blijkt dat door ijzer infectieziekten kunnen worden bevorderd (Weinberg 1974).

### **5.3 Leeftijdsbepaling bij schar**

Indien schar ook in de toekomst als indicator-organisme gebruikt zal worden, is het ontwikkelen van een juiste methode om schar-otolieten af te lezen dringend gewenst. De leeftijdsbepalingen door middel van de brandtechniek van Möller-Christensen leveren andere uitkomsten dan aflezing volgens de scholmethode (zie figuur 3 en 4), en naar het zich laat aanzien zijn deze uitkomsten betrouwbaarder. Om zekerheid te hebben over de juistheid van de resultaten verkregen met de brandtechniek zullen otolieten afgelezen moeten worden van scharren van uiteenlopende lengte, waarbij tevens terugberekeningen van lengtes worden uitgevoerd (zie bijvoorbeeld van Leeuwen 1986). Zo kan ter ondersteuning van de leeftijdsbepalingen een beeld verkregen worden van de seizoensgroei van deze vissoort.

#### **5.4 Migratie van schar**

Ten aanzien van de representativiteit van schar voor het betrokken gebied valt nog het een en ander op te merken . Ten eerste zou de locale migratie van scharren, die op basis van recente gegevens aannemelijk lijkt, de representativiteit van scharvangsten in de tweede helft van het jaar in het lozingsgebied en in referentiegebied 1 kunnen beïnvloeden. De mogelijkheid bestaat dat de scharren dan in noordoostelijke richting weggetrokken zijn (zie Hoofdstuk 2.4). Ten tweede is het in theorie mogelijk dat vissen die na een strenge winterperiode in het voorjaar gevangen worden niet representatief zijn omdat de vissen gedurende de winter van de kustgebieden wegtrekken naar dieper (relatief warmer) water (van de Veer 1973), waar de invloed van lozingen gering is. Gezien het bovenstaande zou het zinvol zijn nader onderzoek te doen naar het migratie-gedrag van scharren.

## 6. CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

Met dit onderzoek zijn aanwijzingen gevonden voor een mogelijk lozingseffect van titaandioxide-afvalzuur op zeester en heremietkreeft met betrekking tot de metalen ijzer (zeester en heremietkreeft), chroom, vanadium en titanium (heremietkreeft). De resultaten leveren echter geen eenduidig beeld op. Om deze aanwijzingen te toetsen is meer kennis over de sedimentsamenstelling en de vervuilingsgraad van de bemonsterde gebieden noodzakelijk. Daarbij dient in het bijzonder aandacht besteedt te worden aan de verhouding tussen de verschillende sedimentfracties onderling. Voor een dergelijke toetsing dient voorts de monsteromvang van zeester en heremietkreeft vergroot te worden. Over de resultaten voor het metaal chroom in scharren kunnen geen uitspraken gedaan worden vanwege de slechte reproduceerbaarheid van de chemische analyses.

Tot slot dient opgemerkt te worden dat kennis van de biologie van de bemonsterde soorten van groot belang is voor dergelijk onderzoek. Zoals bij schar de migratie de interpretatie van de gegevens verstoort, zo kan ook bij de meer plaatsgebonden organismen de vergelijkbaarheid tussen monsters afhankelijk zijn van de jaarcyclus in de reproductie.

## LITERATUUR

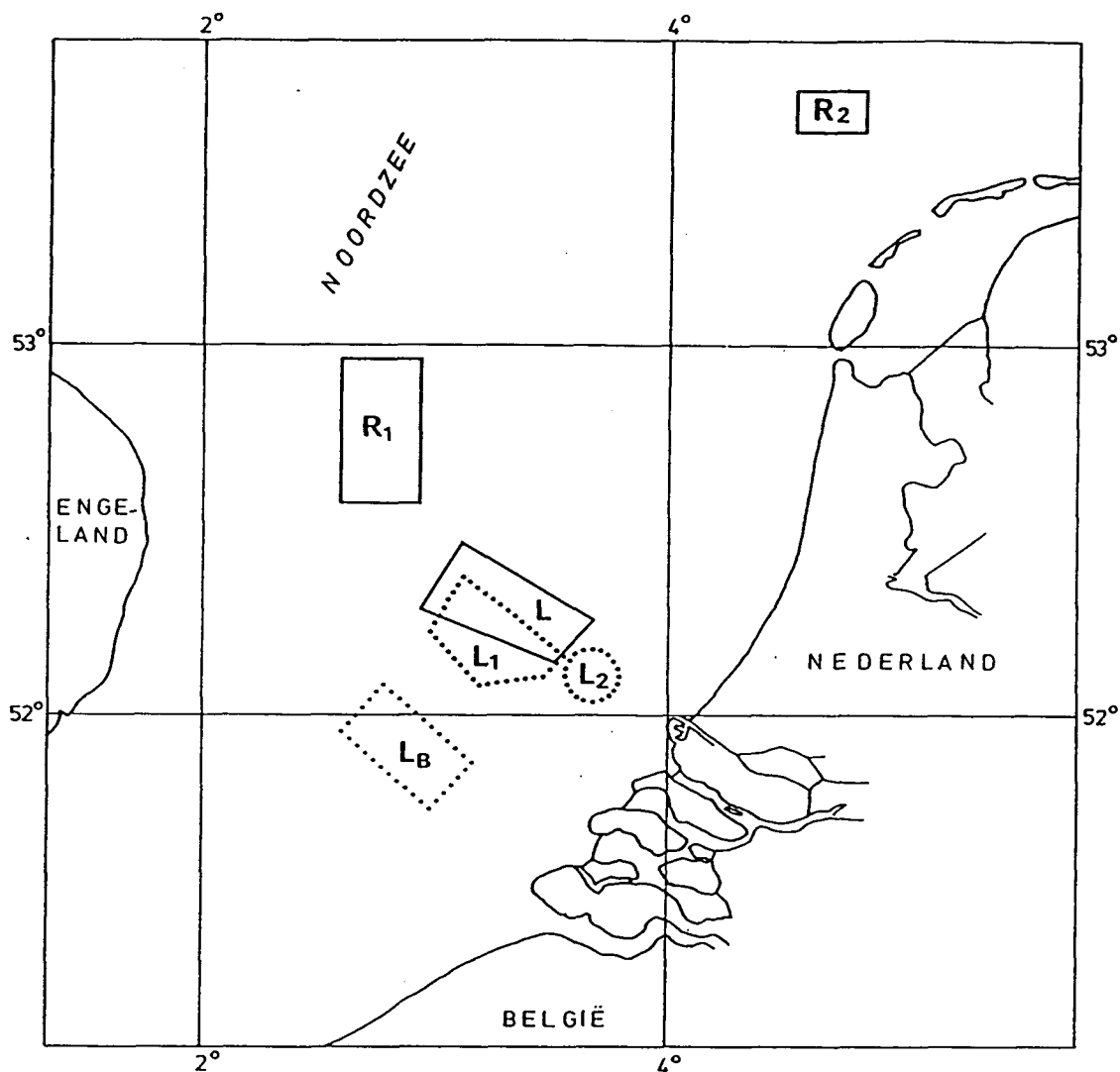
- Anonymus, 1986. The Dutch monitoring programme on T102 acid waste discharges; surveys and data from 1980 to 1985. Directie Noordzee Rijkswaterstaat, Rijswijk. pp. 69.
- Alphen van J, 1986. Het slibvoorkomen van de Oestergronden; omvang, samenstelling en ouderdom. Persoonlijke nota.
- Behre K.E., Dörjes J., Irion G., 1986. Ein datierter Sedimentskern aus dem Holozän der Südlichen Nordsee. Probleme der Küstenforschung im Südlichen Nordseegebiet, Band 15, pp. 135-148.
- Bohl H., 1957. Die Biologie der Kliesche (*Limanda limanda*) in die Nordsee. Ber. dt. wiss. Kommn. Meeresforsch., 15, pp. 1-57.
- Clerck de R., 1984. Tagging results of mature dab in the Southern Bight. I.C.E.S., C.M., G:11; DEM. Fish. Comm.
- Creutzberg F., Wapenaar P., Duineveld G., Lopez Lopez N., 1984. Distribution and density of the benthic fauna in het Southern North Sea in relation to bottom characteristics and hydrographic conditions. Rapp. Reun. Cons. Int. Explor. Mer 183, pp. 101-110.
- Leeuwen van P., 1986. Seizoensgroei van Noordzeetarbot en terugberekeningen van lengten door middel van otolieten. R.I.V.O. rapport nr. ZE 86-02.
- Mearns A., Oshida P., Sherwood M., Young D., Reish D., 1976. Chromium effects on coastal organisms. J. Water Pollution Controll Federation 48, pp. 1929-76.
- Möller-Christensen J., 1964. Burning of otoliths, a technique for age determination of soles and other fish. J. Cons. Perm. Int. Explor. Mer, 29, pp. 73-81.
- Putte van der I., Brinkhorst M., Koeman J., 1981. Effect of pH on the acute toxicity of hexavalent Chromium for rainbow trout. Aquatic Toxicology, 1, pp. 129-142.
- Ruyter de W., 1985. Advies inzake de relatie tussen lozingsgebied en verspreiding van afvalzuren uit de Titaandioxide produktie. Nota Rijkswaterstaat, nr. WWKZ-85G004,
- Sindermann, C.J., 1983. An examination of some relationships between pollution and disease. Rapp. P. v. Réun. Cons. int. Explor-Mer 182, 37-43.
- Spaans L., 1982. Study of the effects of discharges of acidwaste from titaniumdioxide production on the marine environment. Interim report on the available data from 1980, 1981 and 1982. Rapport Directie Noordzee, Rijkswaterstaat, nr. NZ-N-82.3.
- Veer van de G., 1973. De biologie van de schar (*Limanda limanda*) in het bijzonder in de Nederlandse kustwateren. Doctoraalverslag R.I.V.O.
- Vethaak A.D., 1986. Onderzoek naar het voorkomen van visziekten in relatie tot specifieke vervuilingsbronnen in Nederlandse kustwateren. Interim rapport mei 1985-maart 1986. R.I.V.O. Ijmuiden pp. 32.
- Vethaak A.D., 1987. Fish diseases, signals for a diseased environment? In: Proceedings of the 2nd North Sea Seminar '86, Rotterdam, 1-3 Oct. Reasons for concern. Vol 2. pp. 41-61. Peet G. (ed.). Werkgroep Noordzee, Amsterdam.

Waldichuk M., 1985. Biological availability of metals to marine organisms. Mar. Poll. Bull., 16 no. 1, pp. 7-11.

Waterloopkundig Laboratorium/Rijkswaterstaat, 1985. Waterkwaliteitsplan Noordzee, achtergrond document 2A, pp. 2.57.

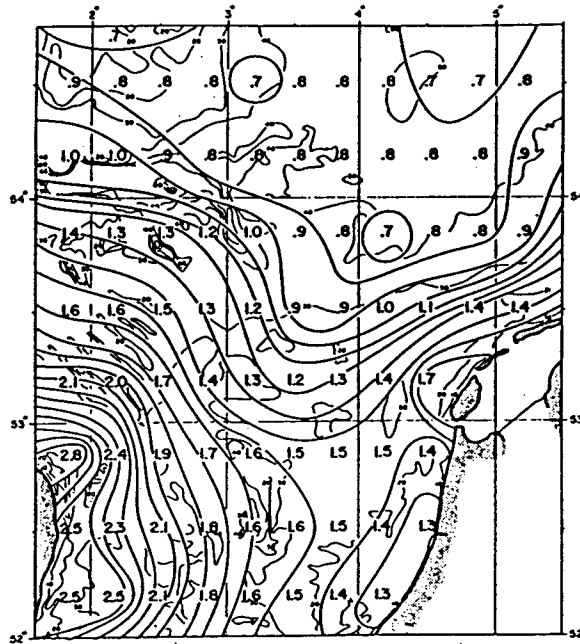
Weinberg E.D., 1974. Iron and susceptibility to infectious disease. Science, 184, pp. 952-956.



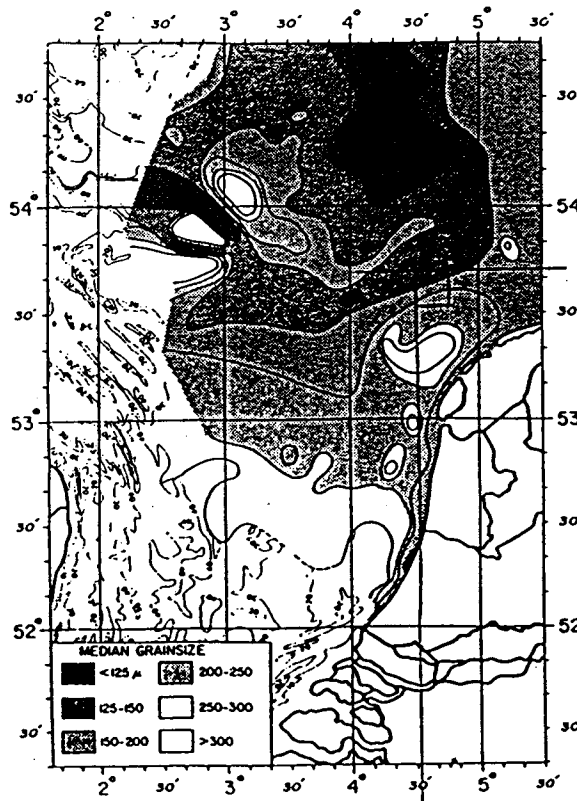


Figuur 1 : Kaart van de lozingsgebieden voor Titaandioxide-afvalzuur en de ten behoeve van dit onderzoek bemonsterde locaties.

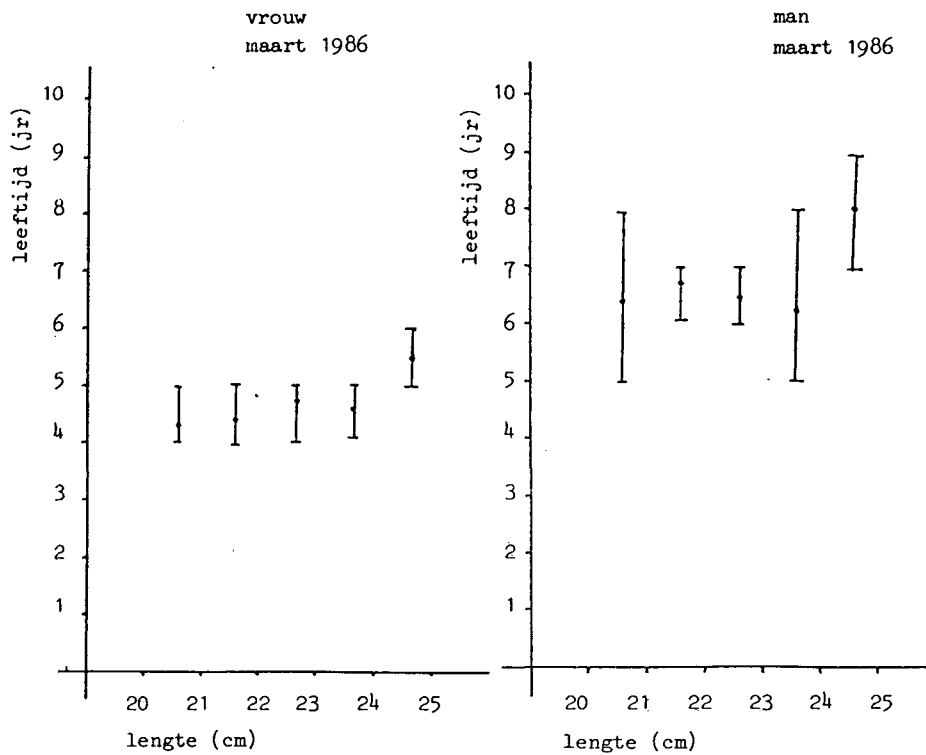
- L = Het Nederlandse lozingsgebied sinds 1983
- L1 = Het Nederlandse lozingsgebied tussen 1980 en 1983
- L2 = Het Nederlandse lozingsgebied tussen 1963 en 1980
- R1 = Referentiegebied 1
- R2 = Referentiegebied 2
- LB = Het Belgische lozingsgebied



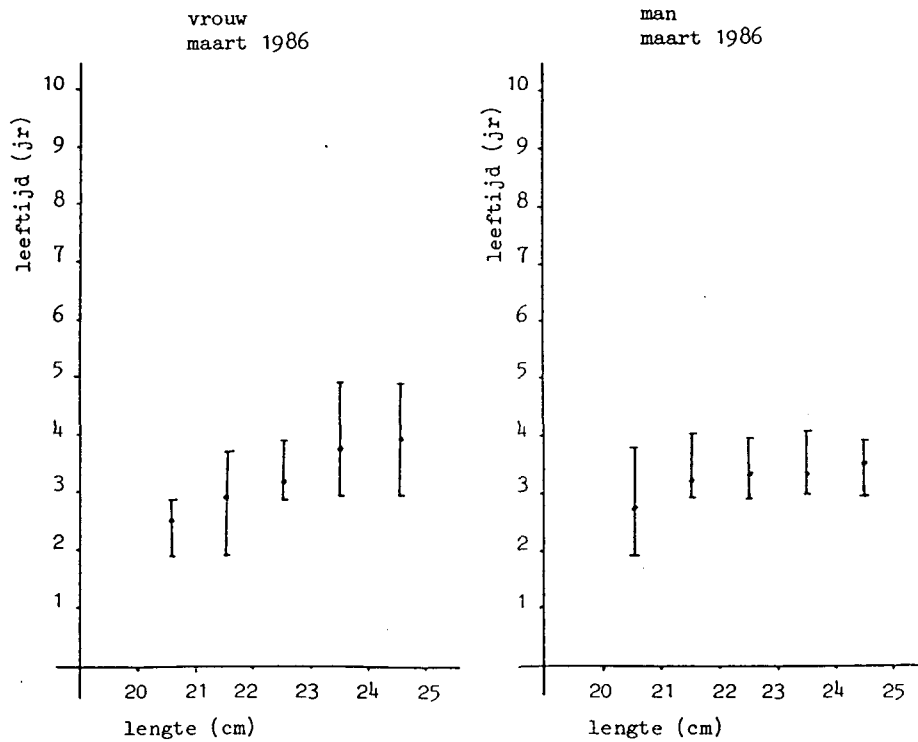
Figuur 2a: Maximale getij-stromingen (gemiddeld springtij in knopen; Deutsches Hydrographisches Institut, Hamburg, 1963).



Figuur 2b: Verspreiding van bodem sedimenten aan de hand van deeltjesgroottesamenstelling (Bron: Creutzberg e.a. 1984).



Figuur 3 : Leeftijdssamenstelling van scharren, bepaald met de brandtechniek. Aangegeven is de gemiddelde leeftijd (.) en de spreiding (-)



Figuur 4 : Leeftijdssamenstelling van scharren, bepaald met de scholmethode. Aangegeven is de gemiddelde leeftijd (.) en de spreiding (-).

Tabel 1 : Volgens de Nederlandse vrijstelling (april 1982) toegestane hoeveelheid te lozen TiO<sub>2</sub> afvalzuur. ( Titanium Dioxide case book International Water Tribunal, 1982; Stichting Werkgroep Noordzee, Stichting Natuur en Milieu, Ward Dosche.)

Voorbeeld : Kronos Titan GmbH, Duitsland. \*

Totaal : 450.000 ton max.

Comp. :	sulfaat	395	kg/m <sup>3</sup>
	ijzer	44,6	kg/m <sup>3</sup>
	titanium	3,5	kg/m <sup>3</sup>
	vanadium	0,55	kg/m <sup>3</sup>
	chromium	0,22	kg/m <sup>3</sup>
	nikkel	0,03	kg/m <sup>3</sup>
	zink	0,025	kg/m <sup>3</sup>
	kleinere hoeveelheden van andere metalen		

\* Kronos gebruikt voornamelijk Ilmeniet als grondstof, en zuivert dit erts volgens het "natte" proces. Sinds 1982 wordt ook Rutiel gebruikt en gezuiverd door middel van het chloride proces.

Tabel 2 : Jaarlijkse gemiddelde zware metalen gehalten van gefractioneerde sedimentmonsters uit het Nederlandse TiO<sub>2</sub>-dumpgebied (mg/kg) ( Anomynus, 1986)

metaal, fractie	1980	1981	1982	1983	1984
Fe <16	23167	45300	44723	49416	51532
16 - 63	-	-	43613	37162	42411
210 - 300	3044	3109	2099	1941	2056
Ti <16	3450	2547	3562	4286	4285
16 - 63	-	-	3862	3393	3867
210 - 300	180	307	137	126	132
V <16	116	95	169	192	202
16 - 63	-	-	153	142	170
210 - 300	9,4	10	5,8	5,8	7,1
Cr <16	77	73	216	223	236
16 - 63	-	-	254	179	185
210 - 300	7,0	8,0	< 2,6	4,3	4,6

Tabel 3: Gemiddelde gehalte aan chroom (mg/kg natgewicht) in kieuw en lever van schaar voor het TiO<sub>2</sub>-lozingsgebied en de twee referentiegebieden in het najaar 1985 en het voorjaar 1986 en 1987.

	najaar 1985		voorjaar 1986			voorjaar 1987		
	lozings- gebied	referentie gebied 1	lozings- gebied	referentie- gebied 1	referentie- gebied 2	lozings- gebied	referentie gebied 1	referentie gebied 2
kieuw (man)	0,52 (±0,20)	0,30 (±0,09)	0,23 (±0,06)	0,51 (±0,33)	0,32 (±0,07)	0,11 (±0,01)	-	0,26
kieuw (vrouw)	0,51 (±0,54)	0,36 (±0,21)	0,69 (±0,83)	0,51 (±0,33)	0,32 (±0,07)	0,10	-	0,29
lever (man)	0,08 (±0,27)	0,08 (±0,05)	0,06 (±0,03)	-	-	-	-	-
lever (vrouw)	0,12	0,08 (±0,06)	0,08	0,04 (±0,03)	0,04 (±0,01)	-	-	-

Tabel 4: Gemiddelde gehalte aan zware metalen (mg/kg natgewicht) in heremietkreeft en zeester voor het TiO<sub>2</sub> lozingsgebied en de twee referentiegebieden in het najaar 1985 en het voorjaar 1986 en 1987.

HEREMIETKREEFT

<u>najaar 1985</u>			<u>voorjaar 1986</u>			<u>voorjaar 1987</u>		
Lozings gebied	Referentie gebied 1		lozings gebied	referentie gebied 1	referentie gebied 2	lozings gebied	referentie gebied 1	gebied 2
Fe	98	252	158	115	81,5	132	89	101
V	0,35	0,32	0,48	0,17	0,28	0,40	0,22	0,22
Cr	0,18	0,21	0,34	0,13	0,60	0,24	0,18	0,10
Ti	6,0	10,2	12,15	7,8	4,35	8,2	4,0	5,0

ZEESTER

Fe	445	234	89	57	58	-	-	-
V	0,13	0,27	0,10	0,10	0,15	-	-	-
Cr	0,10	0,21	0,09	0,07	0,13	-	-	-
Ti	1,1	0,9	0,2	0,1	0,3	-	-	-

## APPENDIX

### Vergelijking van twee methoden voor leeftijdsbepaling bij schar.

Bij dit onderzoek is voor het aflezen van het aantal jaarringen in schar-otolieten in eerste instantie gebruik gemaakt van een methode die gewoonlijk voor schol-otolieten gebruik wordt. De otoliet wordt daarbij afgelezen in water onder een projectina apparaat met doorvallend licht. Voor schol werkt dit bevredigend: de winterringen zijn duidelijk gescheiden van de zomerringen. Bij schar-otolieten is het echter moeilijker om de ringen te onderscheiden, omdat de otolieten relatief kleiner zijn dan die van schol, waardoor de ringen steeds dichter op elkaar liggen naarmate de vis ouder is. De kans dat een jaarring gemist wordt bij het aflezen is daardoor groot.

De brandtechniek van Möller-Christensen, die in tweede instantie is toegepast op een beperkt aantal otolieten, vergroot het contrast tussen de jaarringen, zodat deze beter van elkaar te onderscheiden zijn. Voordat de otolieten gebrand worden, dienen ze overdwars geslepen te worden totdat het slijpvlak door de kern van de otoliet (0 jaar) loopt. Het is van cruciaal belang voor het aflezen dat op de dwarsdoorsnede ook de kern te zien is, aangezien het dan zeker is dat ook alle jaarringen te zien zijn.

Bij het branden dient erop gelet te worden dat niet licht wordt gebrand. Te licht branden geeft niet het gewenste effect van vergroting van het contrast tussen de jaarringen.

Na deze voorbereiding, waarvoor precisie een vereiste is, wordt de otoliet met het slijpvlak naar boven in een stukje plasticine gezet en vervolgens onder een microscoop met opvallend licht afgelezen. Het gebruik van dispersie olie is hierbij noodzakelijk. Heeft men de beschikking over een microscoop met tekenspiegel, dan kan het beeld van het slijpvlak uitgetekend worden. Aan de hand van de afstanden tussen de jaarringen kunnen de lengtes van de vis terugberekend worden tot het 0-de jaar (de kern van de otoliet). Zo kan getoetst worden of de bepaalde leeftijd van de schar juist is. In de figuren 3 en 4 worden de resultaten verkregen met de schol-methode vergeleken met de gegevens die de brandtechniek opleverden. Ten eerste valt op, dat de leeftijden, bepaald door middel van de schol-methode, lager liggen dan de leeftijden, bepaald met behulp van de brandtechniek. Ten tweede blijkt dat met de brandtechniek de door anderen gevonden leeftijdsverschillen tussen mannetjes en vrouwtjes worden bevestigd, dit in tegenstelling tot de schol-methode. Mannetjesscharren met een lengte tussen de 20 en de 25 cm zijn gemiddeld 2 jaar ouder dan vrouwtjes van dezelfde lengtes. Dit beeld wordt bevestigd door de literatuur (van de Veer 1973).

Alvorens uitspraken te kunnen doen over de nauwkeurigheid van de gehanteerde afleesmethodes dient men zich er eerst van te vergewissen dat er per jaar inderdaad maar 1 ring wordt afgezet. Desondanks kan hier de conclusie getrokken worden dat voor de leeftijdsbepaling bij scharren de brandtechniek zeer waarschijnlijk betere resultaten oplevert dan de schol-methoden.