

MINISTERIE VAN MIDDENSTAND EN LANDBOUW
Bestuur voor Onderzoek en Ontwikkeling

**CENTRUM VOOR ONDERZOEK IN DIERGENEESKUNDE
EN AGROCHEMIE**
Tervuren

RIJKSSTATION VOOR ZEEVISSERIJ (CLO-GENT)
Oostende

ZWARE METALEN EN ORGANOCHLOOR- VERBINDINGEN IN HET SEDIMENT VAN DE WESTERSCHELDE (1990-1995)

W. VYNCKE, P. ROOSE, H. HILLEWAERT (RVZ, Oostende)
M. GUNS, P. VAN HOEYWEGHEN, H. BAETEN, M. HOENIG
(CODA, Tervuren)



CENTRUM VOOR ONDERZOEK IN DIERGENEESKUNDE
EN AGROCHEMIE
Tervuren

RIJKSSTATION VOOR ZEEVISSERIJ (CLO-GENT)
Oostende

ZWARE METALEN EN ORGANOCHLOOR- VERBINDINGEN IN HET SEDIMENT VAN DE WESTERSCHELDE (1990-1995)

W. VYNCKE, P. ROOSE , H. HILLEWAERT (RVZ, Oostende)
M. GUNS, P. VAN HOEYWEGHEN, H. BAETEN, M. HOENIG
(CODA, Tervuren)



11/11/1941
Dear Mr. [Name]
[Faded text]

NO. 100-10000
-ADDITIONAL
[Faded text]

[Faded text]

100

Samenvatting

De resultaten van de analyses bekomen op acht stations in de Westerschelde, van Vlissingen tot Antwerpen, in de periode 1990-1995 worden besproken. Kwik, lood, koper, zink, chroom, nikkel, aluminium, gechloreerde bifenylen (CBs), α - en γ -hexachloorhexaan, hexachloorbenzeen, dieldrin, p,p'-DDE en p,p'-DDD werden geanalyseerd.

Met uitzondering van kwik en nikkel vertoonden de zware metalen op diverse plaatsen een dalende trend, die globaal gezien ca 14 % per jaar bedroeg. Voor organochloorverbindingen werden geen significante tijdtrends vastgesteld.

Geografisch gezien was er een duidelijke stijgende gradiënt kust \rightarrow Antwerpen waar te nemen. De markantste stijging begon hierbij ongeveer aan de Belgisch-Nederlandse grens. De CBs vertoonden eveneens een stijgende gradiënt

van Vlissingen tot Kallo, gevolgd door een daling in Antwerpen zelf. Voor de overige onderzochte organochloorverbindingen waren geen duidelijke geografische verschillen waar te nemen.

Uit vergelijking met achtergrondconcentraties uit de pre-industriële periode werden verrijgingsfactoren voor zware metalen berekend. Vooral de verrijking met kwik en cadmium bleek zeer sterk te zijn. Voor organochloorverbindingen werden referentiewaarden afkomstig van zgn. gawe gebieden gebruikt. Hier bleken CBs sterk in concentratie te zijn toegenomen.

Bij toepassing van ecotoxicologische beoordelingscriteria werden de NOEC ("No Observed Effect Concentration") voor zware metalen in de twee stations in het Antwerpse overschreden. Voor CBs was dit overal het geval. Vooral deze laatste verbindingen dienen verder gevolgd te worden.

1. INLEIDING

De Westerschelde staat bekend als een sterk verontreinigde stroom waar huishoudelijk en industrieel afvalwater van steden zoals Brussel, Antwerpen en Gent in terecht komt. Het verval bedraagt 4 tot 5 m en het debiet varieert van 40 tot 350 m³ per sec met een gemiddelde van 90 m³ per sec bij Antwerpen, hetgeen relatief laag is. Om deze reden spelen de getijden en de hiermee gepaard gaande variaties in zuurstof- en zoutgehalte een grote rol in dit gebied. Stijgende saliniteit veroorzaakt sedimentatie (met geadsorbeerde contaminanten) terwijl bij toevoer van zoet water desorptie optreedt.

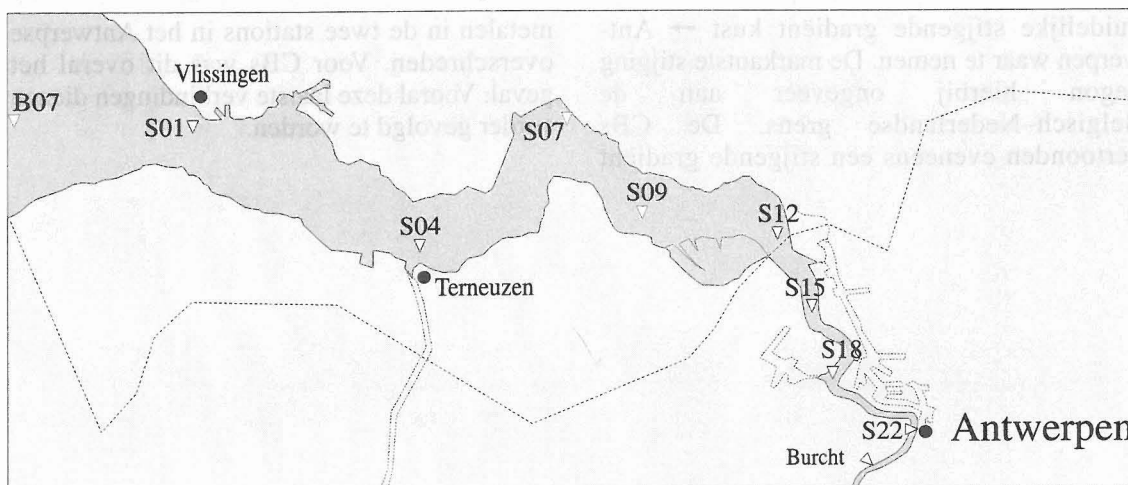


Fig. 1 Situering van de staalnamestations

(D'Hondt en Baeteman, 1987; Panutrakul en Baeyens, 1991). De Schelde is de voornaamste toevoerbron van contaminanten in de Belgische kustwateren (NSTF, 1993). Deze bedroegen in 1993: 3,5 t cadmium, 37 t lood, 124 t koper, 2,6 t kwik, 243 t zink, 207 kg PCB's en 58 kg lindaan (Paris Commission, 1995). De studie van deze stroom en zijn estuarium is dan ook voor de mariene ecologie en de visserij belangrijk te noemen.

Sedimenten kunnen belangrijke hoeveelheden contaminanten adsorberen. Dit is vooral het geval in de organische fase en de fijne korrelfracties. Zij vormen reservedepots voor deze stoffen (Skei, 1992). In het kader van ecologische monitoringprogramma's spelen de sedimenten een voorname rol.

In onderhavige studie werden de gehalten aan zware metalen en organochloorverbindingen in acht punten, lopende

van Vlissingen tot Antwerpen, bepaald. Dit onderzoek kadert in de monitoringprogramma's voorzien in de Verdragen van Oslo en Parijs ter voorkoming van de verontreiniging van de zee (zone J02). Het nam een aanvang in 1990 (zware metalen) en in 1991 (organochloorverbindingen).

2. EXPERIMENTELE METHODIEK

2.1. Bemonsteringsplaatsen en -techniek

De acht stations zijn in figuur 1 weergegeven. Op iedere monitoringzone werden met een Van Veengrijper in een straal van 100 m drie oppervlakte-monsters

genomen die werden gemengd en dan bij -28 °C tot verdere analyse werden bewaard. Na ontdooien werd het sediment gedroogd bij 105 °C om het drogestofgehalte te bepalen. De fractie kleiner dan 2 mm ("totale fractie") werd afgezeefd. Ook de fractie kleiner dan 63 µm (klei) werd bepaald. Hiervoor werd het sediment opnieuw in water gesuspenderd en in een ultrageluidsbad gedesaggregeerd. De < 63 µm-fractie werd dan door nat zeven uitgewassen en gedroogd.

Voor de zware metalen werden de fracties < 2000 en < 63 µm geanalyseerd. Voor de organische contaminanten werd alleen de fijne fractie ontleed, daar de analyse van de totale fractie niet gevoelig genoeg bleek te zijn.

Voor het bepalen van de tijdtrends werden de contaminanten, zoals door ICES (1994) aanbevolen, in de < 63 µm-fractie

bepaald, daar het grootste gedeelte hiervan in deze fractie wordt geadsorbeerd. Voor de geografische distributie werden de zware metalen in de totale fractie bepaald en, met uitzondering van ijzer, t.o.v. aluminium genormaliseerd. Er dient hierbij te worden opgemerkt dat ijzer zelf een normalisator is (Van Alsenoy *et al.*, 1993 ; ICES, 1994). De bepaling van de organochloorverbindingen gebeurde alleen op de fijne fractie en deze concentraties werden niet genormaliseerd.

2.2. Chemische analyse

2.2.1. Zware metalen

2.2.1.1. Kwikbepaling

Ca. 1 g gedroogd en gehomogeniseerd sediment wordt nauwkeurig afgewogen in een erlenmeyer van 250 ml. Men voegt 4 ml salpeterzuur 65%, 3 ml zoutzuur 37% en 2,5 ml water-stofperoxyde 30 % toe en men kookt het geheel gedurende 15 minuten onder reflux. Na afkoelen en filtreren lengt men met gedestilleerd water aan tot 100 ml. In deze oplossing wordt het kwik na reductie met tin(II)chloride gemeten d.m.v. vlamloze atoomabsorptiespectrometrie.

2.2.1.2. Bepaling van andere zware metalen

Ongeveer 0,5 g van het sediment wordt nauwkeurig afgewogen in een PTFE-proefbuis en er wordt langzaam 4 ml perchloorzuur toegevoegd. Men laat gedurende 4 uur op kamertemperatuur reageren en nadien voegt men 10 ml waterstoffluoride 48% en 1 ml salpeterzuur toe. Het geheel wordt over de nacht verwarmd op een zandbad bij 120 °C. Nadien wordt nog 1 ml perchloorzuur toegevoegd en men dampst uit tot droog. Na afkoelen wordt het residu opgenomen in 2 ml salpeterzuur en aangelengd tot 50 ml met gedestilleerd water. De bepaling van de elementen Cu, Zn, Pb, Cd, Cr, Ni en Al gebeurt met een inductief gekoppeld plasma-emissiespectrometer (ICP-OES) of met atoomabsorptie met grafietoven (GFAAS).

2.2.1.3. Kwaliteitscontrole (QA) van de gebruikte methoden

De methoden werden ook uitgevoerd op het standaard referentiemateriaal BCSS-1 (Marine sediment, National Research Council

Canada). In tabel 1 worden per element de vastgestelde en de gevonden waarden weergegeven.

Tabel 1. Analyse van standaardreferentie materiaal BCSS-1 (\pm standaard afwijking)

Element	Gevonden waarde	Referentiewaarde
Hg	0,134 mg/kg	0,129 \pm 0,012 mg/kg
Cu	19,3 mg/kg	18,5 \pm 2,7 mg/kg
Zn	110 mg/kg	119 \pm 12 mg/kg
Pb	20,5 mg/kg	22,7 \pm 3,4 mg/kg
Cd	0,29 mg/kg	0,25 \pm 0,4 mg/kg
Cr	92 mg/kg	123 \pm 14 mg/kg
Ni	53,6 mg/kg	55,3 \pm 3,6 mg/kg
Al	5,92%	6,27 \pm 0,4 %

2.2.2. Organochloorverbindingen

De volgende verbindingen werden geanalyseerd: de 10 polygechloroerde bifenylen CBs 28, 31, 52, 101, 105, 118, 138, 153, 156, en 180, α -HCH (hexachloorhexaan), γ -HCH (lindaan), HCB (hexachloorbenzeen), dieldrin, DDE (p,p'-dichloordifenyldichlooretheen) en DDD (p,p'-dichloordiphenyldichloorethaan).

2.2.2.1. Reagentia en gassen

Alle reagentia en gassen die voor de analyses gebruikt werden waren van analytische kwaliteit.

2.2.2.2. Extractie van de organochloorverbindingen

Vier tot twintig gram sediment werd gedurende 6 uur geëxtraheerd in een soxhlet apparaat met een hexaan/acetone mengsel (3/1). In de extractiekolf werden koperstaafjes aangebracht, vooraf behandeld met verdund salpeterzuur, teneinde de kookvertraging te elimineren en om een eerste hoeveelheid anorganisch zwavel neer te slaan. Het extract werd vervolgens ingedampt met een rotavapor onder een stroom van stikstofgas tot ongeveer 1 ml en op een kolom gebracht gevuld met 4 g ontzwavelingsreagens (Al_2O_3/Na_2SO_3). De verbindingen werden met 25 ml hexaan geëluëerd en het eluaat werd vervolgens ingedampt tot ongeveer 1 ml. Dit laatste werd opnieuw op een kolom gebracht ditmaal gevuld met SiO_2 (5 % H_2O). Een eerste fractie

van het extract werd geëluëerd met 17 ml hexaan (PCB fractie), gevolgd door een tweede geëluëerd met 20 ml hexaan/diëthylether (9/1) (OCP fractie). Aan beide fracties werd 1 ml iso-octaan toegevoegd met de inwendige standaard tetrachloronaftaleen (TCN). Beide fracties werden ingedampt, als hierboven, tot ongeveer 1 ml en gaschromatografisch geanalyseerd.

2.2.2.3. Gaschromatografie

Voor de analyses werd een Carlo Erba 8160 gaschromatograaf uitgerust met een DB-1701 of DB5 capillaire kolom (J&W Scientific) van 60 m met een interne diameter van 0,25 mm en een fase-dikte van 0,25 μm , een splitless injector en een ^{63}Ni "Electron Capture Detector" (ECD). De temperatuur van de injector was 230 $^{\circ}\text{C}$ en deze van de detector 410 $^{\circ}\text{C}$. Als draaggas werd waterstof gebruikt en als "make-up" gas stikstof of ArMe. Het temperatuurprogramma was als volgt: een temperatuur van 90 $^{\circ}\text{C}$ gedurende een tijd van 3 minuten. Vervolgens van 90 tot 150 $^{\circ}\text{C}$ met een snelheid van 15 $^{\circ}\text{C}$ per minuut en met een snelheid van 3 $^{\circ}\text{C}$ per minuut tot een temperatuur van 265 $^{\circ}\text{C}$. De laatste temperatuur werd gedurende 10 minuten aangehouden. Tenslotte werd verwarmd tot een temperatuur van 275 $^{\circ}\text{C}$ met een snelheid van 15 $^{\circ}\text{C}$ per minuut, die gedurende 10 minuten werd aangehouden.

2.2.2.4. Kwaliteitscontrole

Gedurende de periode van analyses werd deelgenomen aan verschillende internationale intercalibratie-oefeningen (ICES, QUASIMEME). De resultaten tijdens die oefeningen bekomen werden aangewend om de kwaliteit van de analytische methodologie te controleren. Bovendien werden interne referentiematerialen met een bekende concentratie op geregelde tijdstippen geanalyseerd. Verdere controle bestond erin om op regelmatige tijdstippen een procedure-blanco te analyseren en een standaard oplossing te behandelen als een monster.

2.3. Verwerking van de resultaten

Voor de trendanalyses werden regressies berekend. De significantie van de correlatiecoëfficiënten werd op minimum $p < 0,05$ gesteld, tenzij anders vermeld. Voor de geografische distributie werden de gemiddelden en hun standaardafwijkingen voor de jaren 1993-1995 bepaald en dit wegens de voorkomende variaties in concentraties. Deze werden als de "actuele" toestand qua belasting van de sedimenten met contaminanten beschouwd.

3. RESULTATEN EN DISCUSSIE

De globale resultaten zijn in tabellen 2 tot 5 vermeld. Figuur 2 geeft de gemiddelde percentages van de $< 63 \mu\text{m}$ fractie weer. Deze bleken sterk van de bemonsteringsplaats afhankelijk te zijn.

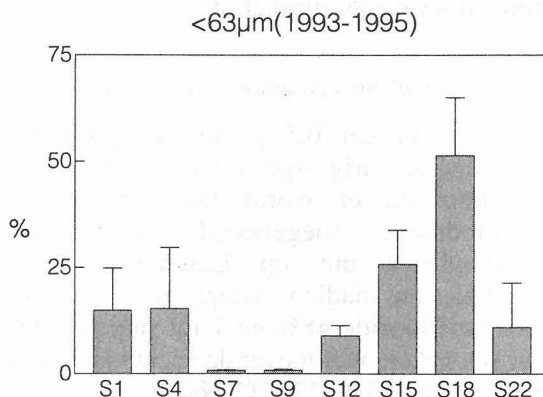


Fig. 2 Percentage $< 63 \mu\text{m}$ fractie op de diverse stations (gemiddelden 1993-95 en standaardafwijkingen).

Tabel 2. Zware metalen in sediment (< 2000 µm-fractie) 1990-95 (mg/kg droge stof, uitgenomen Fe en Al: %).

Kwik	S01	S04	S07	S09	S12	S15	S18	S22
90	0.03	0.02	0.01	0.01	0.36	0.25	1.18	0.16
91	0.01	0.01	0.01	0.01	0.04	0.10	0.94	0.17
92	0.12	0.02	0.01	0.01	0.01	0.40	1.41	0.17
93	0.04	0.06	0.03	0.03	0.08	0.22	1.32	1.10
94	0.04	0.04	0.07	0.01	0.1	0.36	1.55	
95	0.14	0.02	0.01	0.01	0.03	0.24	0.46	0.07
Lood								
90	1.9	7.3	5.6	6.8	35.0	11.0	139.0	130
91	10.0	14.3	5.7	7.4	22.2	25.1	35.0	35.2
92	21.1	11.8	5.5	7.6	10.2	49.6	127.0	43.1
93	8.8	9.8	1.9	2.8	4.5	21.7	137.0	78.3
94	9.0	5.9	4.5	3.6	12.1	36.8	181.0	
95	21.3	8.1	4.1	4.8	9.1	61.1	47.9	79.2
Cadmium								
90	0.19	0.38	0.16	0.10	2.46	0.05	8.69	0.37
91	0.05	0.11	0.02	0.03	0.32	0.63	2.36	2.44
92	0.37	0.16	0.08	0.83	0.18	2.01	9.73	0.73
93	0.21	0.17	0.06	0.15	0.24	0.56	11.90	8.70
94	0.14	0.15	0.73	0.03	0.65	2.50	10.70	
95	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	2.75	1.88	0.73
Koper								
90	2.8	5.0	1.5	1.8	47.9	6.7	82.0	27.4
91	1.2	2.3	0.7	1.6	11.0	11.1	27.7	25.9
92	8.0	4.8	2.9	7.2	3.8	35.0	96.7	11.1
93	3.9	7.7	0.2	0.4	2.2	9.8	122.0	30.6
94	3.1	2.4	5.4	0.5	7.3	31.4	94.0	
95	7.8	5.6	2.0	2.0	5.5	40.6	26.8	15.4
Zink								
90	26	26	19	21	239	48	479	208
91	19	33	14	16	66	75	457	531
92	82	64	42	36	64	238	605	196
93	46	58	18	23	46	120	739	312
94	22	14	39	7	41	107	658	
95	57	32	16	21	44	259	187	154
Nikkel								
91	3.3	5.6	2.1	2.2	10.1	6.8	40.4	10.6
92	7.4	3.9	1.7	2.3	5.2	10	37.4	5.0
93	13.0	32.0	8.1	8.4	13.8	32.6	158.0	49.0
94	5.4	4.5	6.2	2.4	7.8	23.4	38.2	7.2
95	8.0	4.4	1.9	5.8	4.3	16.5	13.4	7.7
Chroom								
91	29.2	28.0	22.3	9.7	49.0	67.2	42.8	39.0
92	45.3	54.5	17.8	8.5	30.0	66.8	164.0	49.3
93	21.8	44.1	19.3	9.8	24.2	37.7	195	54.4
94	16.6	17.7	20.0	7.8	19.9	40.2	96.3	
95	26.2	14.1	11.3	6.3	15.8	75.4	62.4	21.3
IJzer								
94	1.0	1.1	1.4	0.7	0.7	3.4	4.5	1.3
95	1.3	0.9	0.9	1.0	1.4	2.1	1.9	1.6
Aluminium								
90	1.3	0.9	1.5	1.1	2.7	3.5	2.6	0.9
91	0.8	0.6	0.5	0.5	1.0	1.4	1.1	0.8
92	3.3	2.3	1.3	1.1	2.0	2.9	6.0	1.1
93	1.4	3.2	0.6	0.5	1.0	3.3	5.9	1.7
94	1.3	1.2	1.2	0.51	1.4	2.1	5.6	
95	2.1	0.6	0.7	0.7	1.1	2.5	2.3	0.8

3.1. Tijdtrends

3.1.1. Zware metalen

De significante tijdtrends zijn in tabel 6 vermeld. Tabel 7 geeft de gemiddelde procentuele dalingen per jaar weer. Voor kwik en nikkel werden geen verschillen gevonden. Wat de zware metalen betreft, waren vooral de concentraties aan koper en chroom onderhevig aan dalingen.

Geografisch gezien bleek punt S22 (Antwerpen) de meeste dalende tijdtrends te vertonen. Globaal beschouwd bleken de meeste metalen ca 14 % per jaar te dalen, hetgeen in de lijn ligt van de waarden op diverse punten van het Belgisch Continentaal Plat, waar dalingen van 13 tot 19 % werden genoteerd (Guns *et al.*, 1997). De algemeen dalende trend kwam goed met de vastgestelde vermindering van de inputs vanuit de Schelde overeen (NSTF, 1993b).

3.1.2. Organochloorverbindingen

In tegenstelling tot zware metalen werden geen significante tijdtrends voor organochloorverbindingen vastgesteld. Op dit punt was dan ook geen duidelijke verbetering of verslechtering van de milieukwaliteit waar te nemen.

3.2. Geografische verschillen

3.2.1. Zware metalen

De gemiddelden voor 1993-1995 en de standaardafwijkingen zijn in figuur 3 weergegeven. Bij alle zware metalen was er een duidelijk stijgende gradiënt kust → Antwerpen. De grootste verschillen werden evenwel bij zink, kwik, lood, cadmium en koper genoteerd. De markantste stijging begon hierbij ongeveer aan station S12 (Belgisch-Nederlandse grens). Station S22 (Antwerpen), dat in het gebied met de grootste flocculatie ligt (D'Hondt en Baeteman, 1987), vertoonde de grootste

Tabel 3. Zware metalen in sediment (< 63 µm-fractie) 1990-1995 (mg/kg droge stof (Fe: %)).

Kwik	S01	S04	S07	S09	S12	S15	S18	S22
90	0.38	0.67	0.51	0.51	0.74	0.8	2.82	2.13
91	0.26	0.28	0.15		0.36	1.18	1.12	1.10
92	0.30	0.33		0.08	0.75	0.78	1.36	0.94
93	0.32	0.30	0.45	0.06	0.32	0.86	1.62	1.10
94	0.36	0.39	0.35		0.69	0.88	1.99	0.90
95	0.46	0.39	0.54	0.64	0.51	1.00	0.99	0.74
Lood								
90	46	64	28	52	88	130	250	250
91	55	59	52		146	217	197	169
92	11	42	74	64	79	101	189	250
93	31	29	8	16	34	80	147	110
94	34	30	19		65	89	244	73
95	28	69	43	60	60	104	103	90
Cadmium								
90	0.75	1.33	0.55	0.77	4.65	2.18	14.6	15.9
91	0.75	0.83	0.48		2.10	6.90	7.20	5.40
92	0.87	0.87	2.69	0.57	3.03	6.39	10.80	8.82
93	0.53	0.76	0.56	0.43	1.71	4.28	14.80	10.10
94	0.69	1.18	0.87		3.75	5.41	4.86	4.16
95	0.25	0.25	0.25	1.53	2.38	4.45	5.25	4.24
Koper								
90	25	33	41	133	94	83	144	179
91	21	23	28		83	129	145	135
92	12	26	26	24	52	77	102	119
93	15	23	11	12	29	54	112	100
94	11	26	21		50	81	118	62
95	12	26	30	34	40	77	79	59

Zink	S01	S04	S07	S09	S12	S15	S18	S22
90	159	226	153	308	389	430	859	1018
91	160	200	316		275	544	561	585
92	91	218	303	452	356	465	610	814
93	139	223	160	178	233	356	755	585
94	132	171	175		331	489	918	367
95	85	237	224	231	269	408	393	323
Nikkel								
91	29.3	31.3	47.2	34.2	50.0	52.0	56.1	51.9
92	7.0	18.6	21.3	26.6	23.3	27.6	30.2	44.3
93	23.8	22.8	10.8	26.3	26.2	43.0	57.9	41.6
94	34.2	40.1	29.0		61.0	46.3	45.7	49.8
95	12.9	28.9	20.8	25.4	22.3	28.0	28.3	24.4
Chroom								
91	94	118	154		157	220	252	203
92	27	100	120	95	116	165	123	110
93	63	66	30	85	91	107	176	134
94	94	76	61		102	103	121	93
95	47	60	66	83	85	97	84	78
IJzer								
94	2.4	2.5	3.8		7.7	3.4	3.4	3.2
95	1.6	2.9	2.7	2.9	5.1	2.8	2.9	2.5

Tabel 4. Concentraties aan CBs in Scheldesedimenten 1991 - 1995 (µg/kg droge stof).

Som CBs	S01	S04	S07	S09	S12	S15	S18	S22
91	7.82					57.15	54.21	
92	9.83		19.49	26.70	55.27	71.21	179.65	90.90
93	29.72	66.38	57.01	157.03	73.36	149.26	430.03	
94				17.22	34.84	79.65	35.76	72.73
95	10.78			46.03	44.93	45.91	67.49	
CB 153								
91	1.10					11.20	10.73	
92	2.04		3.81	5.61	12.37	14.95	32.05	18.97
93	4.97	13.29	10.60	32.01	14.76	30.08	92.04	
94				2.71	7.84	18.75	7.56	16.03
95	1.75			9.74	9.79	9.26	14.76	
CB 138								
91	1.72					11.24	11.65	
92	1.85		4.17	5.82	12.59	15.34	31.61	19.66
93	6.59	13.12	12.01	33.69	14.60	31.40	60.74	
94				2.72	6.89	15.77	6.52	12.44
95	1.44			8.36	7.65	7.34	11.18	
CB 52								
91	0.10					5.03	4.24	
92	0.65		1.21	1.40	0.60	5.22	17.59	6.61
93	1.11	4.64	3.77	9.93	5.51	10.60	42.32	
94				1.39	3.75	7.34	3.83	6.77
95	0.81			3.68	3.6	3.9	5.77	

Tabel 5. Concentraties aan organochloorverbindingen (uitgez. CBs) in Scheldesedimenten 1991-1995 ($\mu\text{g}/\text{kg}$ droge stof).

γ HCH	S01	S04	S07	S09	S12	S15	S18	S22
91	0.38					1.86	1.46	
92	0.49		1.08	2.46	2.40	1.97	3.72	3.69
93	1.52	1.30	1.33	2.78	2.03	2.46	3.66	
94							0.20	
95	0.66			1.45	0.82	0.57	0.45	
HCB								
91	0.32					0.50	0.36	
92	0.32		0.53	0.79	5.32	1.41	2.01	1.52
93	1.03	3.08	1.33	4.61	1.09	1.61	1.85	
94					0.39	0.79	0.43	
95	0.32			0.56	0.66	0.59	0.59	
DIELDRIN								
91	0.40					0.72	1.55	
92	0.21		0.30	0.45	0.82	0.88	1.50	0.32
93	1.18	1.44	1.64	1.93	1.36	1.73	2.59	
94							0.36	0.92
95	0.16			0.71	0.76	0.62	0.91	
αHCH								
91	0.21					0.27	0.38	
92	0.27		0.31	0.34	0.19	0.12	0.18	0.08
93	0.08	0.08	0.08	0.80	0.63	0.80	0.94	
94								
95	0.26			0.24	0.82	0.27	0.22	
DDE								
91	0.41					2.23	1.73	
92	0.34		0.69	0.67	2.07	2.45	23.45	4.35
93	1.73	3.03	2.80	11.93	3.47	5.81	2.59	
94				0.81	3.38	7.43	2.52	3.67
95	0.5			2.18	1.86	2.49	3.36	
DDD								
91	0.52					0.57	0.62	
92	0.20		0.28	0.38		1.96	1.07	0.84
93	0.08	0.08	0.08	1.60	0.08	0.08	1.74	
94								1.86
95	1.19			2.87	1.72	2.81	2.65	

contaminatie, met uitzondering van ijzer. Dit laatste was ongetwijfeld te wijten aan het kleinere kleigehalte in dit gebied (fig. 2), hetgeen een weerslag heeft op het aluminiumgehalte, als voornaamste bestanddeel van de aluminosilicaten (tabel 2), maar ook op de ijzerconcentratie, gezien er een vrij goede correlatie tussen aluminium en ijzer werd waargenomen (fig. 4).

Analoge gradiënten werden tussen locaties overeenkomend met punten S01 en S07 door Nederlandse onderzoekers vastgesteld (Heesen en van Zeijl, 1995). Ook in de Thames werd over een afstand van 110 km een dalende trend naar zee toe waargenomen (Attrill en Thomes, 1995).

3.2.2. Organochloorverbindingen

De PCB's vertoonden een stijgende gradiënt van Vlissingen (S01) tot Kallo (S18) gevolgd door een daling in Antwerpen zelf (fig. 5). Tussen punten S01 en S07 werd dit eveneens door Heesen en van Zeijl (1995) genoteerd. CB 153 is een van de meer persistente verbindingen en wordt vaak als de meest representatieve CB aangezien. Met uitzondering van CB 52 bleken de anderen in de Noordzeesedimenten goed met CB 153 gecorreleerd te zijn (NSTF, 1993; Rowlatt en Davies, 1995). Voor de Westerschelde bleek dit ook het geval te zijn. CB 153 vertoonde een hoge correlatie ($r=0,997$) met $\Sigma\text{CB}_{s_{10}}$ en andere CBs (bv. CB 138) (fig. 6). Alhoewel

CB 52 minder gechloroerd en minder persistent is door een hogere wateroplosbaarheid (lager chloorgehalte) werd voor de Schelde toch een hoge correlatie gevonden (fig. 6). Vergeleken met de open

Noordzee waren de gevonden CB-waarden hoog te noemen. Dit werd echter eveneens in andere estuaria (Ems, Elbe) vastgesteld (NSTF, 1993).

Tabel 6. Significante tijdtrends (regressies) voor zware metalen (1990 - 1995 ; < 63 µm-fractie)⁽¹⁾.

	Kwik	Lood	Cadmium	Koper	Zink	Nikkel	Chroom
S01	-	-	-0,731°	-0,859	-	-	-
S04	-	-	-	-	-	-	-0,908
S07	-	-	-	-	-	-	-
S09	-	-	-	-	-	-	-
S12	-	-	-	-0,830	-	-	-0,870
S15	-	-	-	-	-	-	-0,915
S18	-	-	-	-0,836	-	-	-0,820
S22	-	-0,831	-0,715°	-0,979	-0,880	-	-0,861

⁽¹⁾ p < 0,05, uitgenomen r° < 0,1

Tabel 7. Gemiddelde procentuele daling van de concentraties per jaar (1990-1995; < 63 µm fractie).

	Kwik	Lood	Cadmium	Koper	Zink	Nikkel	Chroom
S01	-	-	-10.1	-11.6	-	-	-
S04	-	-	-	-	-	-	-12.5
S07	-	-	-	-	-	-	-
S09	-	-	-	-	-	-	-
S12	-	-	-	-13.2	-	-	-11.3
S15	-	-	-	-	-	-	-15.4
S18	-	-	-	-15.4	-	-	-15.6
S22	-	-14.0	-14.4	-15.3	-13.5	-	-15.3
Gemiddeld	-	-14.0	-12.2	-13.9	-13.5	-	-14.0

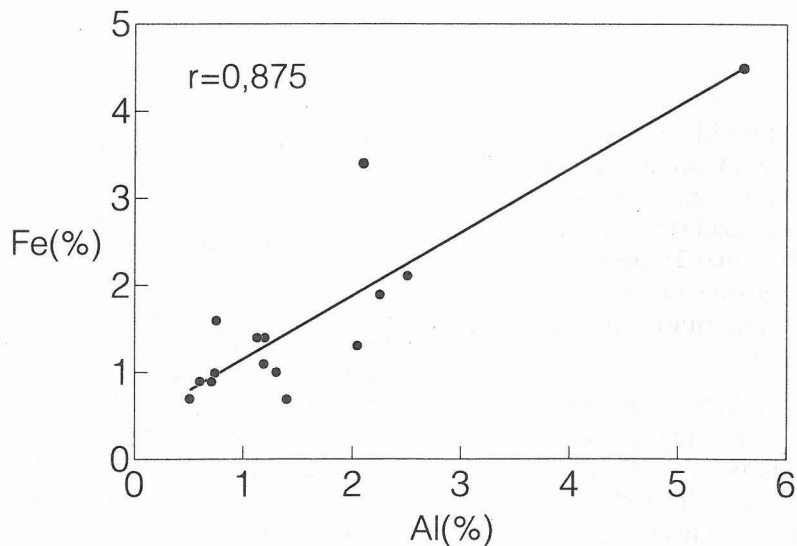


Fig. 4. Correlatie tussen ijzer en aluminium (<2000 µm fractie)

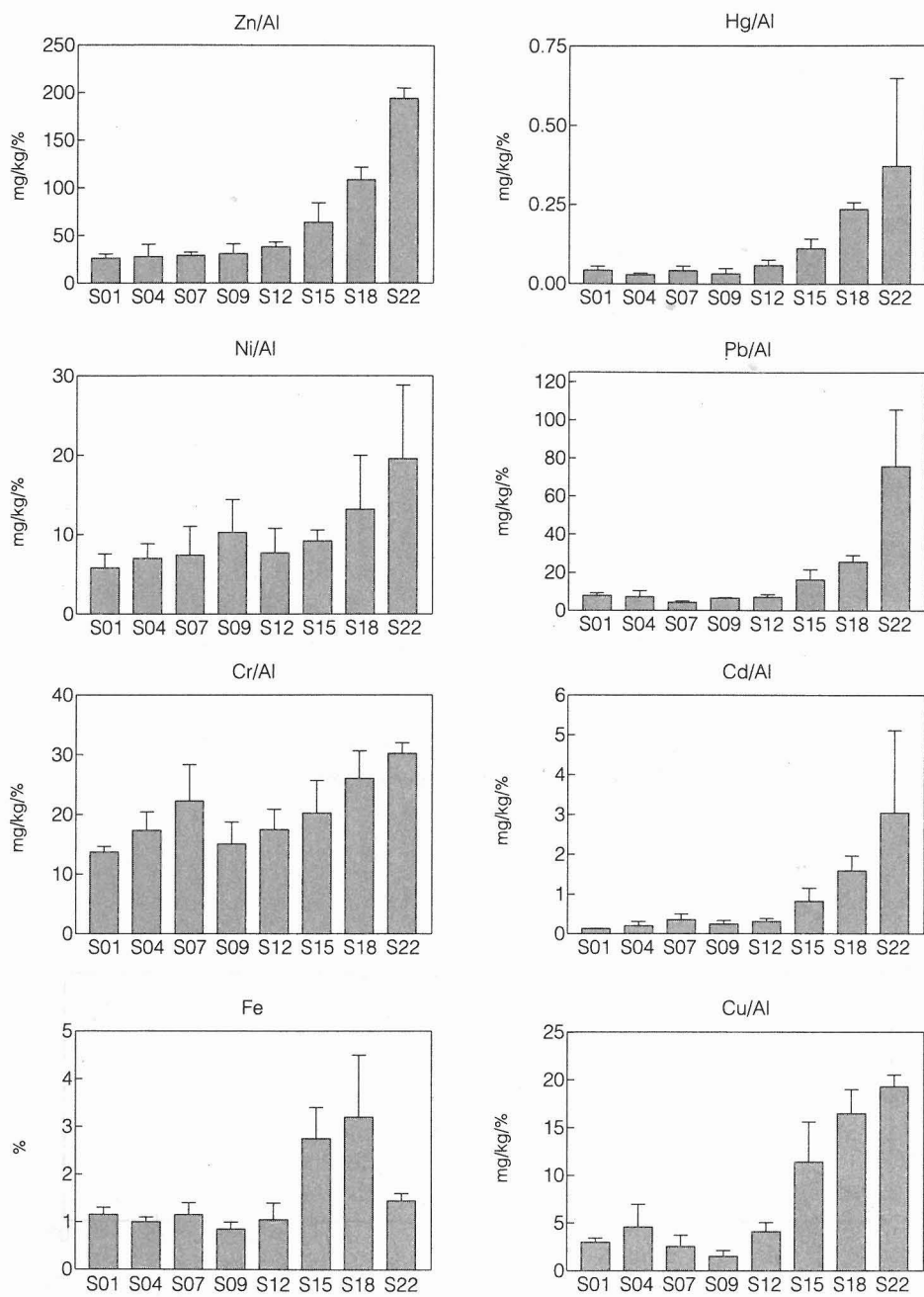


Fig. 3. Genormaliseerde concentraties (uitgenomen ijzer) op de diverse stations (gemiddelden 1993-95 en standaardafwijkingen)

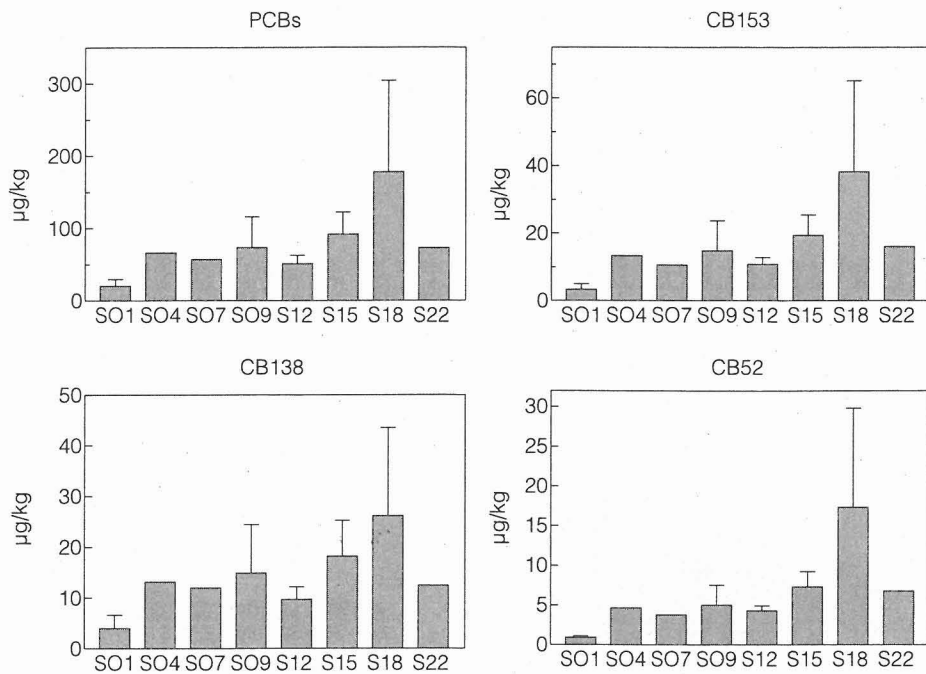


Fig. 5. Concentraties aan CBs in Scheldesedimenten (gemiddelden 1993-95 en standaardafwijkingen)

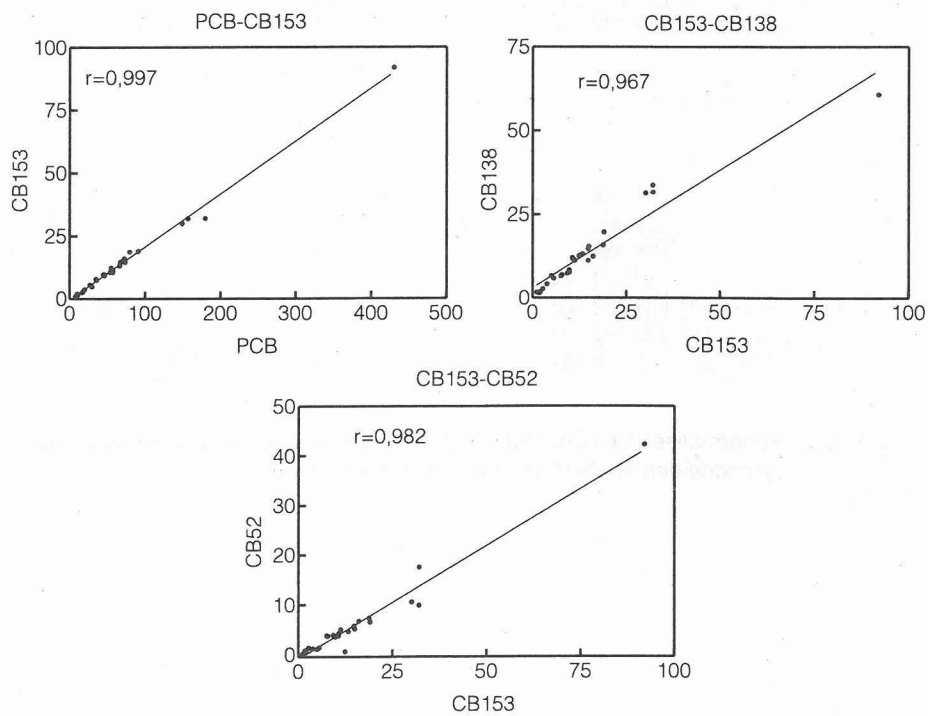


Fig. 6. Correlaties tussen PCB's, CB 153, CB 138 en CB 52 (1991-95)

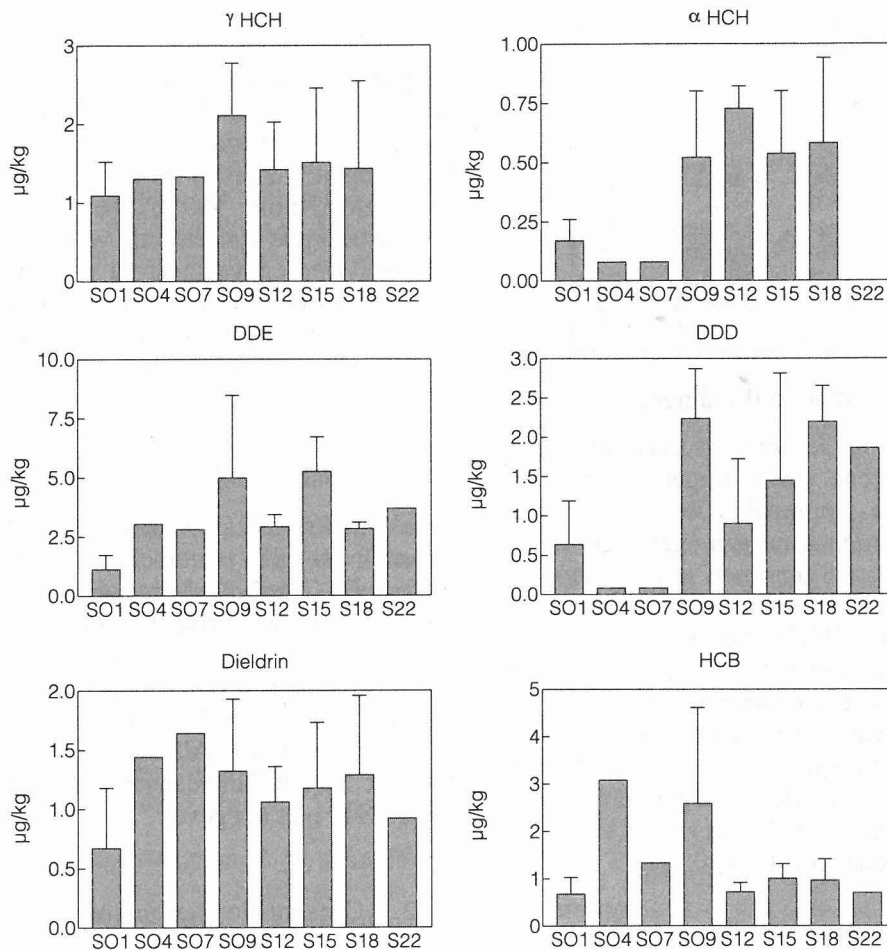


Fig. 7. Concentraties aan organochloorverbindingen (uigenomen CBs) in Scheldesedimenten (gemiddelden 1993-95 en standaardafwijkingen)

Voor de andere onderzochte organochloorverbindingen waren, met uitzondering van α -HCH en TDE, geen duidelijke gradiënten waar te nemen (fig. 7).

3.3. Verrijkingfactoren

In opdracht van de Commissie van het Verdrag van Parijs ter voorkoming van de verontreiniging van de zee werden door een werkgroep een reeks voorlopige achtergrond- of referentieconcentraties voor diverse gebieden voorgesteld (Anon., 1997). Dit zijn concentraties van de pre-industriële periode en worden meestal uit sediment afkomstig van boringen bekomen. Door de actuele concentraties te delen door de achtergrondconcentraties worden verrijkingfactoren ("enrichment factors") bekomen.

3.3.1. Zware metalen

Voor zware metalen worden de t.o.v. aluminium genormaliseerde waarden vergeleken. In tabel 8 worden de referentiewaarden voor de Noordzee en de berekende verrijkingfactoren vermeld. Deze gegevens dienen met de nodige voorzichtigheid te worden geïnterpreteerd, daar zandige bodems afwijkingen kunnen geven (Anon., 1997). Zij geven evenwel een algemeen beeld van de toename in concentraties van zware metalen. Vooral de verrijking met kwik en cadmium bleek zeer sterk te zijn (tot 191 maal), gevolgd door lood en zink. Opmerkenswaardig is dat de laagste waarden, die alle in de monding van de Schelde werden vastgesteld, goed overeenkomen met de medianen voor het Belgisch Continentaal Plat (Guns *et al.*, 1997).

Tabel 8, Verrijkingfactoren voor spoormetalen in sediment

Metaal/Al	Achtergrond Concentratie (ppm/%)	Min.-max.	Mediaan
Kwik	0.004	2.08-29.93	7.33
Cadmium	0.016	-	-
Lood	3.12	0.49-3.03	1.87
Zink	14.5	0.98-3.24	1.94
Chroom	10.18	0.61-1.59	1.23
Nikkel	4.79	0.87-1.56	1.03
Koper	3.61	0.33-0.88	0.59

3.3.2. Organochloorverbindingen

Theoretisch zou de achtergrondwaarde van deze antropogene verbindingen nul moeten zijn. In de praktijk worden echter referentiewaarden van zgn. gawe gebieden ("pristine areas") genomen m.n. de Noorse Zee, de Barentszee, Groenland, Spitzbergen en IJsland (Anon., 1997). Tabel 9 vermeldt de gemiddelde waarden voor deze gebieden en de in de Scheldesedimenten vastgestelde verhogingen van concentratie voor CB 153, HCB en DDE-pp. Hieruit blijkt dat de concentratie van deze organochloorverbindingen hoog te noemen is en dat vooral de CBs zeer sterk aangerijkt zijn.

Tabel 9. Vergelijking van de concentraties organochloorverbindingen met referentiewaarden.

	Referentiewaarde (µg/kg dr. gew.)	Scheldesediment (verhoging)
CB 153	0,06	55 - 630x
HCB	0,14	5 - 21x
DDE-pp	0,10	11 - 52 x

3.4. Ecotoxicologische beoordeling

In opdracht van de Commissie van Parijs heeft een werkgroep een reeks ecotoxicologische beoordelingscriteria (EAC-Ecotoxicological Assessment Criteria) o.m. voor sediment opgesteld (Anon., 1997b). Hierbij wordt de laagste bekende concentratie waarbij nadelige effecten werden vastgesteld ("NOEC - No observed effect concentration") als maatstaf genomen (bovenste grens) en wordt een veiligheidscoëfficiënt van 10 toegepast (onderste grens).

3.4.1. Zware metalen

Tabel 10 vermeldt de stations waar de EAC-waarden werden overschreden. Voor de hoogste EAC was dit slechts op punten S18 en S22 het geval, er nogmaals op wijzend dat dit gedeelte van de Schelde dat in een industriegebied gelegen is, het sterkst verontreinigd is. De laagste EAC werd bijna overal overschreden. Alleen voor kwik en zink was dit in het benedenstrooms gebied tot station S09 niet het geval.

3.4.2. Organochloorverbindingen

Voor ΣCBs₇ (28, 52, 101, 118, 138, 153, 180) bedragen de EAC-waarden 1 en 10 µg/kg, overeenkomend met respectievelijk 1,2 en 12 µg/kg voor de hier gebruikte ΣCBs₁₀. Deze grenzen werden overal duidelijk door de gemiddelde concentraties overschreden (fig. 5). Voor DDE-pp en dieldrin zijn de EAC-waarden 0,5 en 5 µg/kg. De laagste grens werd overal overschreden maar de hoogste waarde niet (fig. 7). Vooral CBs blijken hier opnieuw de grootste problemen te scheppen.

Tabel 10. Overschrijding van het EAC ⁽¹⁾

	EAC	Laagste EAC								Hoogste EAC							
		S01	S04	S07	S09	S12	S15	S18	S22	S01	S04	S07	S09	S12	S15	S18	S22
Kwik	0.05-0.5					+	+	+								+	
Zink	50-500							+	+	+						+	+
Koper	5-50		+			+	+	+	+							+	+
Lood	5-50	+	+			+	+	+	+								
Chroom	10-100	+	+	+		+	+	+	+								+
Nikkel	5-50	+	+	+	+	+	+	+	+							+	+

⁽¹⁾EAC: "Ecotoxicological assessment criterium" (mg/kg droog gewicht)

Bibliografie

- Anon. (1997): Report of the OSPAR/ICES Workshop on the overall evaluation and update of background/reference concentrations for nutrients and for contaminants in sea water, biota and sediment. Presented at the Environmental Assessment and Monitoring Committee of the Oslo and Paris Conventions, April 1997.
- Anon. (1997b): Report of the third OSPAR Workshop on ecotoxicological assessment criteria. Presented at the Environmental Assessment and Monitoring Committee of the Oslo and Paris Conventions, April 1997.
- Attrill, M. en Thomes, R. (1995). Heavy metal concentrations in sediment from the Thames estuary, UK. *Marine Pollution Bulletin* **30**, 742-744.
- D'Hondt, P. en Baeteman, M. (1987). Evaluatie van de toestand van de Noordzee. Ministerie van Volksgezondheid en Leefmilieu, Beheerseenheid van het Mathematisch Model van de Noordzee, Brussel, 55 pp.
- Guns, M., Van Hoeyweghen, P., Vyncke, W. en Hillewaert, H. (1997). Evolutie van de gehalten aan zware metalen in sedimenten van het Belgisch Continentaal Plat (1979 - 1995). Mededelingen van het Rijksstation voor Zeevisserij, Oostende (Nr. 242).
- Heesen, P. en van Zeijl, W. (1995). National evaluation report of the joint monitoring programme of the Netherlands 1993 and 1994. Directorate-General of Public Works and Water Management. National Institute for Coastal and Marine Management, The Hague. Report RIKZ-95.060, 64 pp.
- ICES (1994): Guidelines for the use of sediments in marine monitoring in the context of Oslo and Paris Commissions programmes. In: Report of the ICES Advisory Committee on the Marine Environment, 1993. ICES Cooperative Research Report N° 198, International Council for the Exploration of the Sea, Copenhagen, p. 45-57.
- NSTF (1993a): North Sea Task Force: North Sea Quality Status Report 1993. Oslo and Paris Commissions, Londen, 132 pp.
- NSTF (1993b): North Sea Task Force: North Sea Quality Status Report 1993, Subregion 4 - North Sea. Oslo and Paris Commissions, Londen. 193 pp.
- Panutrakul, S. en Baeyens, W. (1991). Behaviour of heavy metals in a mud flat of the Scheldt estuary, Belgium. *Marine Pollution Bulletin* **22**, 128-134.
- Paris Commission (1995): Data report on riverine and direct inputs of contaminants to the waters of the Paris Convention in 1993. Monitoring and Assessment, Paris Commission, Londen.
- Rowlatt, S. en Davies, I. (Ed.) (1995): Results of the 1990/1991 baseline study of contaminants in North Sea sediments. ICES Cooperative Research Report N° 208. International Council for the Exploration of the Sea, Copenhagen. 193 pp.
- Skei, J. (1992): A review of assessment and remediation strategies for hot spot sediments. *Hydrobiologia* **235/236**, 629-938.
- Van Alsenoy, V., Bernard, P. en Van Grieken, R. (1993): Elemental concentrations and heavy metal pollution in sediments and suspended matter from the Belgian North Sea and the Scheldt estuary. *The Science of the Total Environment* **133**, 153-181.

