

MINISTERIE VAN LANDBOUW
Bestuur voor Landbouwkundig Onderzoek

Instituut voor Scheikundig Onderzoek
Tervuren

Rijksstation voor Zeevisserij
(CLO Gent)
Oostende

Vorderingsverslag 5/76/BI

Kwikgehalten in tong (Solea solea L.) uit de
Noordzee, de Ierse Zee en het Kanaal van
Bristol

door

R. DE CLERCK (RZV)
R. VANDERSTAPPEN (ISO)
W. VYNCKE (RZV)
R. MOERMANS (CLO)

Oktober 1976

Dit vorderingsverslag is een werkdokument met beperkte verspreiding. Het is in deze vorm niet voor publikatie bestemd.

1. Inleiding.

Tong (Solea solea L.) is wat betreft de totale aanvoerwaarde de belangrijkste Belgische vissoort. Meer dan 95 % van de aanvoer komt van drie gebieden, nl. de Noordzee, de Ierse Zee en het Kanaal van Bristol.

In het kader van de onderzoeken over de eventuele kontaminatie van visserijprodukten door zware metalen werd bijzondere aandacht aan het kwikgehalte van tong in deze drie gebieden besteed.

Onderhavig rapport geeft vooreerst de resultaten van de proefnemingen van 1973 weer. Het doel was (a) na te gaan of er een regressie bestaat tussen de kwikgehalten en de biologische parameters (geslacht, ouderdom, lengte en gewicht), (b) een inzicht te verkrijgen in de spreiding van de kwikgehalten per gebied, (c) te onderzoeken of er significante verschillen tussen deze gebieden zijn.

In 1974 en 1975 werd het onderzoek dan in het kader van de algemene monitoring van zware metalen in vis verdergezet.

2. Onderzoeken van 1973.

2.1. Experimentele gegevens.

2.1.1. Monsters.

Van ieder gebied werden 125 monsters genomen. De monsters waren afkomstig van ca 850 vissen die per gebied in de vismijnen van Oostende en Zeebrugge uit de 7 commerciële categorieën voor de populatiestudies worden genomen. Bij de monsterneming werd zoveel mogelijk de werkelijke samenstelling van de vangst benaderd en werd tevens ca 50 % van ieder geslacht genomen.

Figuur 1 geeft de verdeling van de tongvangsten weer en de visvakken waaruit de monsters afkomstig waren. In tabel 1 is de verdeling van de monsters volgens ouderdom en samenstelling van de vangsten vermeld.

2.1.2. Kwikbepalingen.

De kwikbepalingen werden uitgevoerd met een Coleman MAS-50 kwik-analysator volgens de vroeger beschreven techniek (1).

2.2. Resultaten.

2.2.1. Gemiddelde waarden, minima, maxima en frekwentieverdelingen.

Een enkelvoudige variantieanalyse wees uit dat er geen significant verschil tussen de wijfjes en mannetjes was. De monsters van beide geslachten werden dan verder als één geheel beschouwd.

In tabel 1 zijn de gemiddelde kwikgehalten, de minima en maxima vermeld. Figuur 2 geeft de relatieve frekwentieverdelingen van de gehalten. Hieruit blijkt dat het bekomen beeld voor de drie gebieden duidelijk verschillend was, hetgeen door de variantie-analyse verder zal geïllustreerd worden. Bij alle gebieden vertoonden de distributies evenwel een staartvorming naar de hoge gehalten toe.

2.2.2. Regressie tussen de kwikgehalten en de biologische parameters.

Tabel 2 geeft de regressievergelijkingen tussen de kwikgehalten en de lengte, ouderdom en gewicht van de tongen. Alleen voor de ouderdom bleken de korrelatiecoëfficiënten voor de drie gebieden significant te zijn. Figuren 3, 4 en 5 geven dit verband weer. Alhoewel er een significante positieve regressie tussen de ouderdom in het kwikgehalte was, was het verband zwak te noemen zodat kon worden besloten voor de verdere statistische analyses geen rekening met de ouderdom te houden.

Tabel 1 - Kwikgehalten en verdeling van de monsters (1973).

Gebied	Ouderdom (jaar)	Samenstelling vangst (%)	Aantal monsters n	Hg (ppm)			
				%	Gemiddeld	max	min
Noordzee	1	1,0	1	0,8	0,06	-	-
	2	7,7	8	6,4	0,08	0,21	0,04
	3	19,5	29	23,2	0,16	0,72	0,05
	4	25,0	26	20,8	0,24	0,69	0,07
	5	7,2	8	6,4	0,32	0,61	0,09
	6	5,2	9	7,2	0,18	0,43	0,08
	7	3,3	2	1,6	0,14	0,20	0,09
	8	3,1	2	1,6	0,18	0,24	0,13
	9	5,7	7	5,6	0,28	0,36	0,15
	10	8,7	7	5,6	0,32	0,74	0,14
	11	1,0	3	2,4	0,24	0,27	0,21
	12	2,2	2	1,6	0,15	0,18	0,13
	13	2,1	4	3,2	0,34	0,77	0,12
	14	1,6	6	4,8	0,35	0,67	0,17
	15	2,9	5	4,0	0,19	0,23	0,15
	$\bar{x}$ 16	3,8	6	4,8	0,42	0,69	0,24
Kanaal van Bristol	2	8,0	3	2,4	0,08	0,09	0,05
	3	40,6	37	29,6	0,11	0,54	0,04
	4	16,1	18	14,4	0,14	0,17	0,03
	5	6,5	14	11,2	0,12	0,24	0,06
	6	7,5	14	11,2	0,13	0,29	0,07
	7	2,6	4	3,2	0,15	0,24	0,10
	8	2,4	2	1,6	0,09	0,19	0,09
	9	2,5	2	1,6	0,16	0,18	0,15
	10	4,7	6	4,8	0,25	0,46	0,15
	11	1,4	2	1,6	0,21	0,31	0,12
	12	1,0	5	4,0	0,24	0,39	0,20
	13	0,9	2	1,6	0,25	0,33	0,18
	14	2,0	2	1,6	0,42	0,59	0,25
	15	1,2	3	2,4	0,38	0,46	0,22
	16	1,0	5	4,0	0,24	0,35	0,20
	$\bar{x}$ 17	1,6	6	4,8	0,31	0,41	0,22
Ierse Zee	2	9,4	5	4,0	0,18	0,25	0,15
	3	5,8	6	4,8	0,21	0,34	0,10
	4	35,2	36	28,8	0,31	0,73	0,07
	5	10,5	14	11,2	0,37	0,80	0,11
	6	12,7	15	12,0	0,39	0,70	0,14
	7	4,9	7	5,6	0,39	0,81	0,16
	8	2,6	4	3,2	0,60	0,69	0,47
	9	6,1	6	4,8	0,58	0,80	0,40
	10	1,0	1	0,8	0,36	-	-
	11	1,9	1	0,8	0,28	-	-
	12	3,2	9	7,2	0,52	0,95	0,19
	13	2,5	7	5,6	0,57	1,05	0,22
	14	1,5	2	1,6	1,06	1,96	0,17
	15	1,0	2	1,6	0,35	0,41	0,29
	16	0,6	3	2,4	0,45	0,63	0,18
	17	0,5	2	1,6	0,57	0,88	0,26
	18	0,2	2	1,6	0,34	0,39	0,29
	$\bar{x}$ 19	0,4	3	2,4	0,76	1,31	0,48

Tabel 2 - Regressievergelijkingen tussen kwikgehalte (ppm), lengte (cm), ouderdom (jaar) of gewicht (g) van tong (*).

Gebied	Lengte		Ouderdom		Gewicht	
	Vergelijking	r	Vergelijking	r	Vergelijking	
Noordzee	-		$y = 12,2 \cdot 10^{-3} x + 148 \cdot 10^{-3}$	0,349	$y = 26,58 x$	$0,339 \cdot 10^{-3}$
Kanaal van Bristol	$y = 10,6 \cdot 10^{-3} x - 174 \cdot 10^{-3}$	0,405	$y = 14,3 \cdot 10^{-3} x + 66 \cdot 10^{-3}$	0,527	$y = 1,85 x$	$0,755 \cdot 10^{-3}$
Ierse Zee	-		$y = 23,5 \cdot 10^{-3} x + 233 \cdot 10^{-3}$	0,421	-	

(*) r = korrelatiekoefficient ; significantie 99,9 %

Fig. 1 - Verdeling van de tongvangst (1973) met aanduiding van de visvakken waaruit de monsters afkomstig waren.

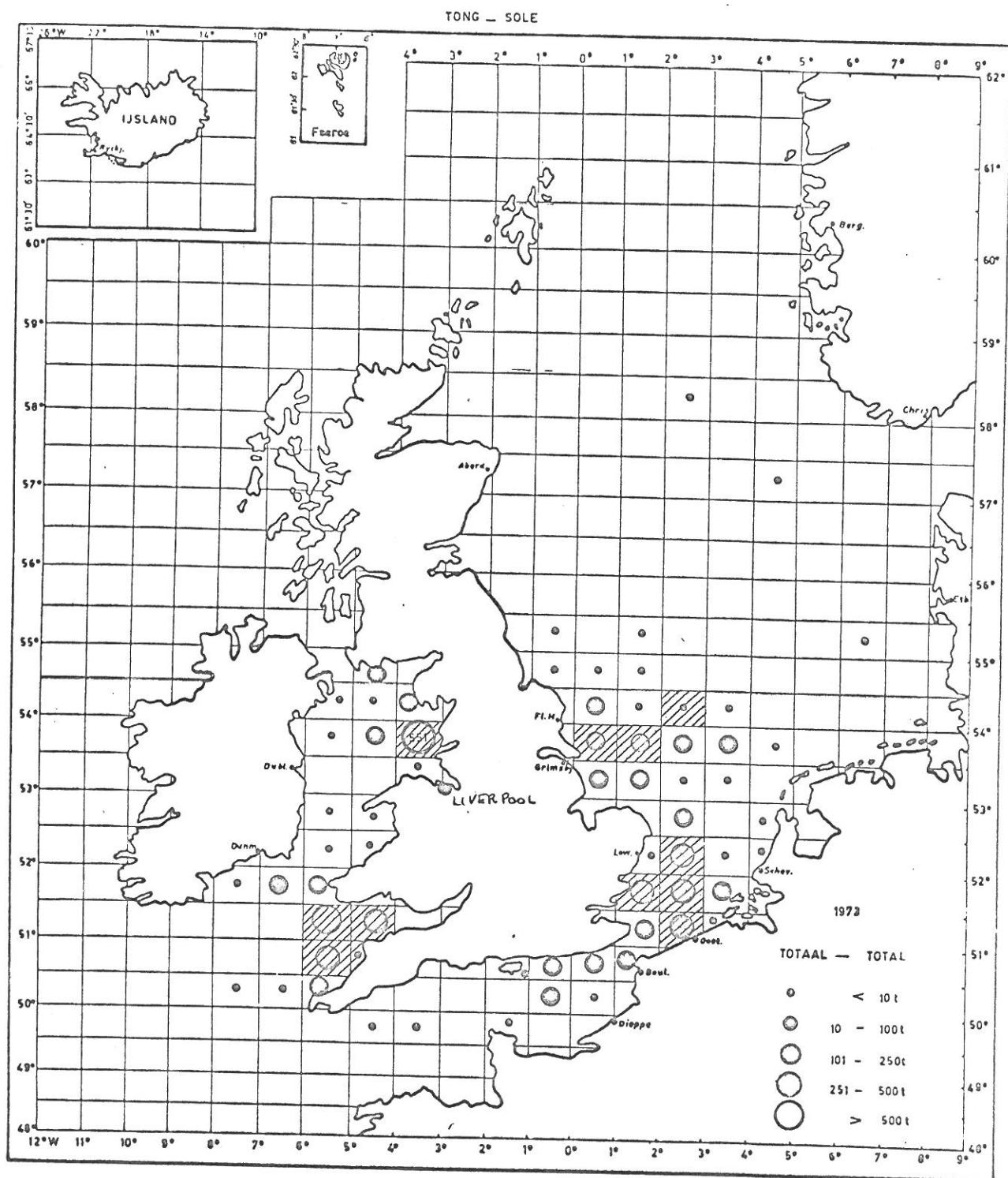
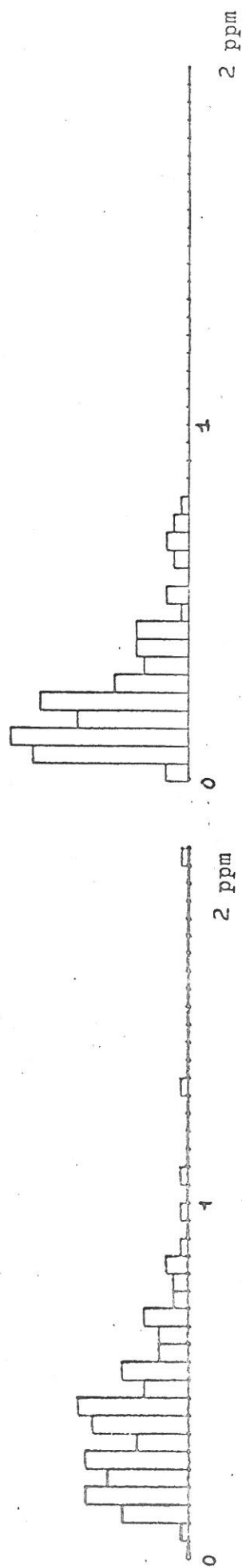


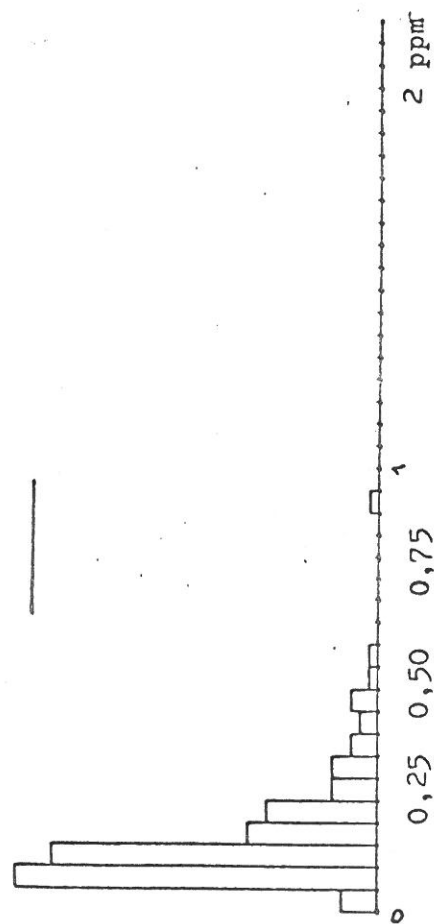
Fig. 2 - Relatieve frequentie-verdelingen van de kwikgehalten in drie gebieden.

Ierse Zee

Noordzee

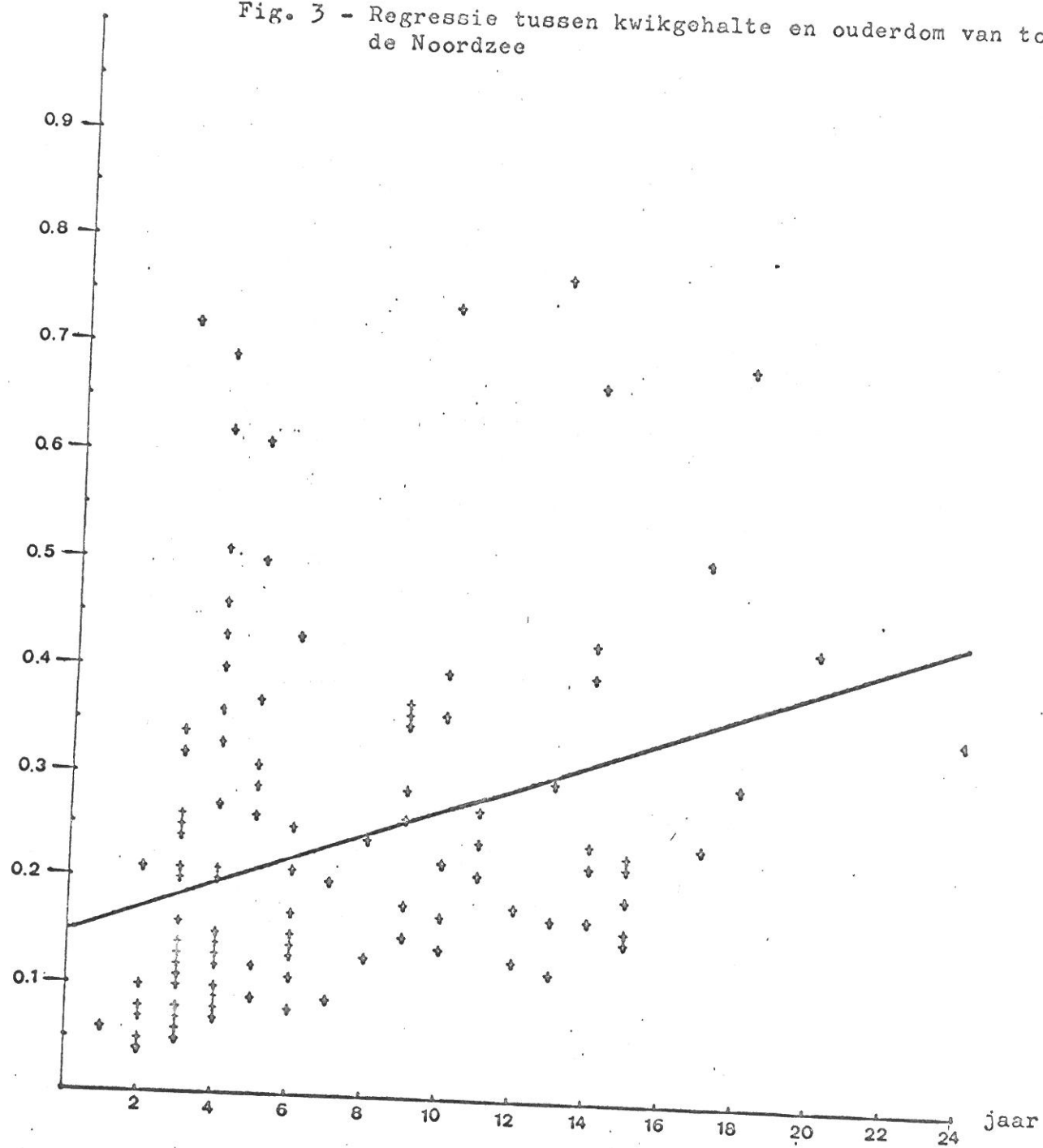


Bristol



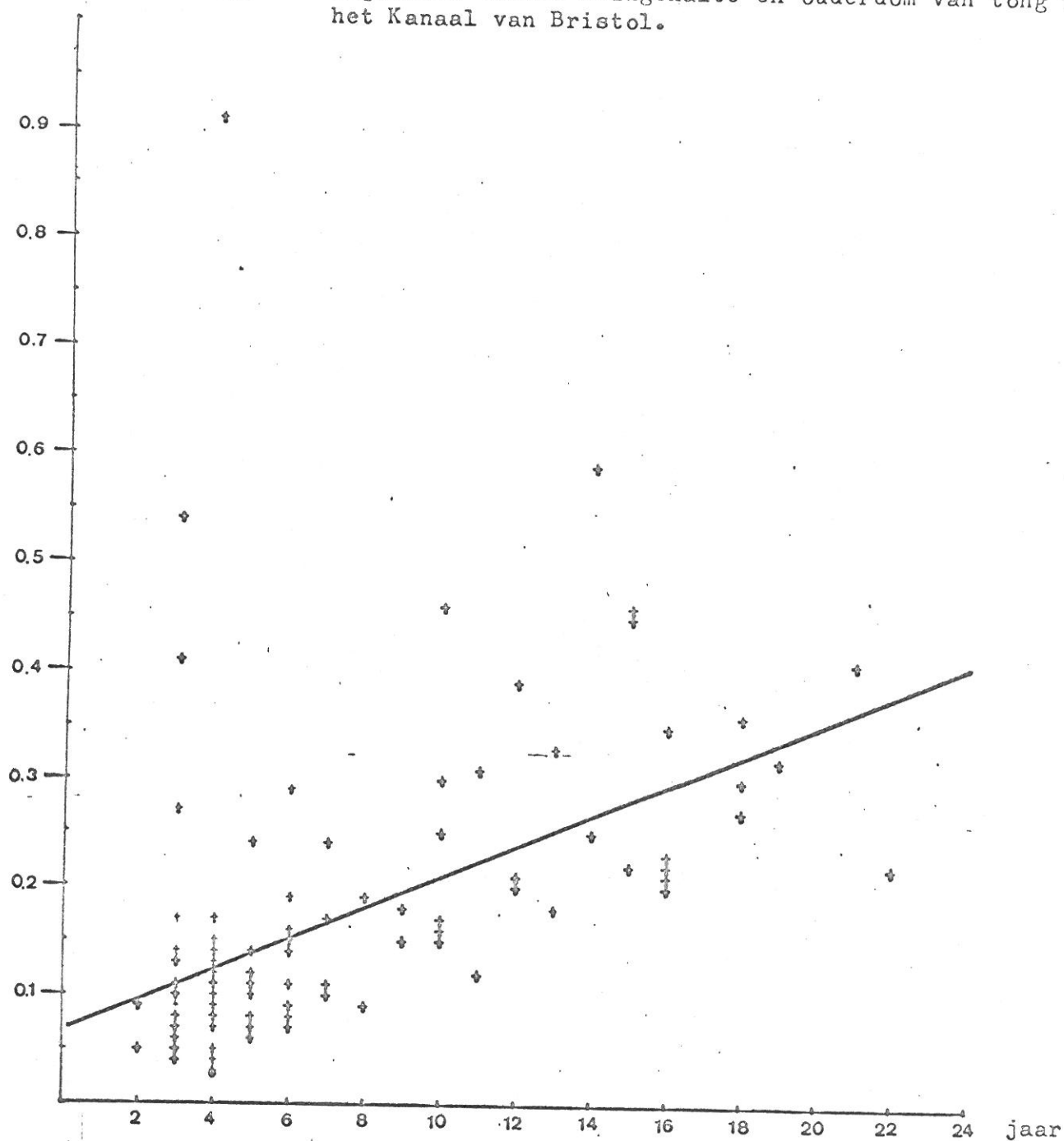
ppm Hg

Fig. 3 - Regressie tussen kwikgehalte en ouderdom van tong uit de Noordzee



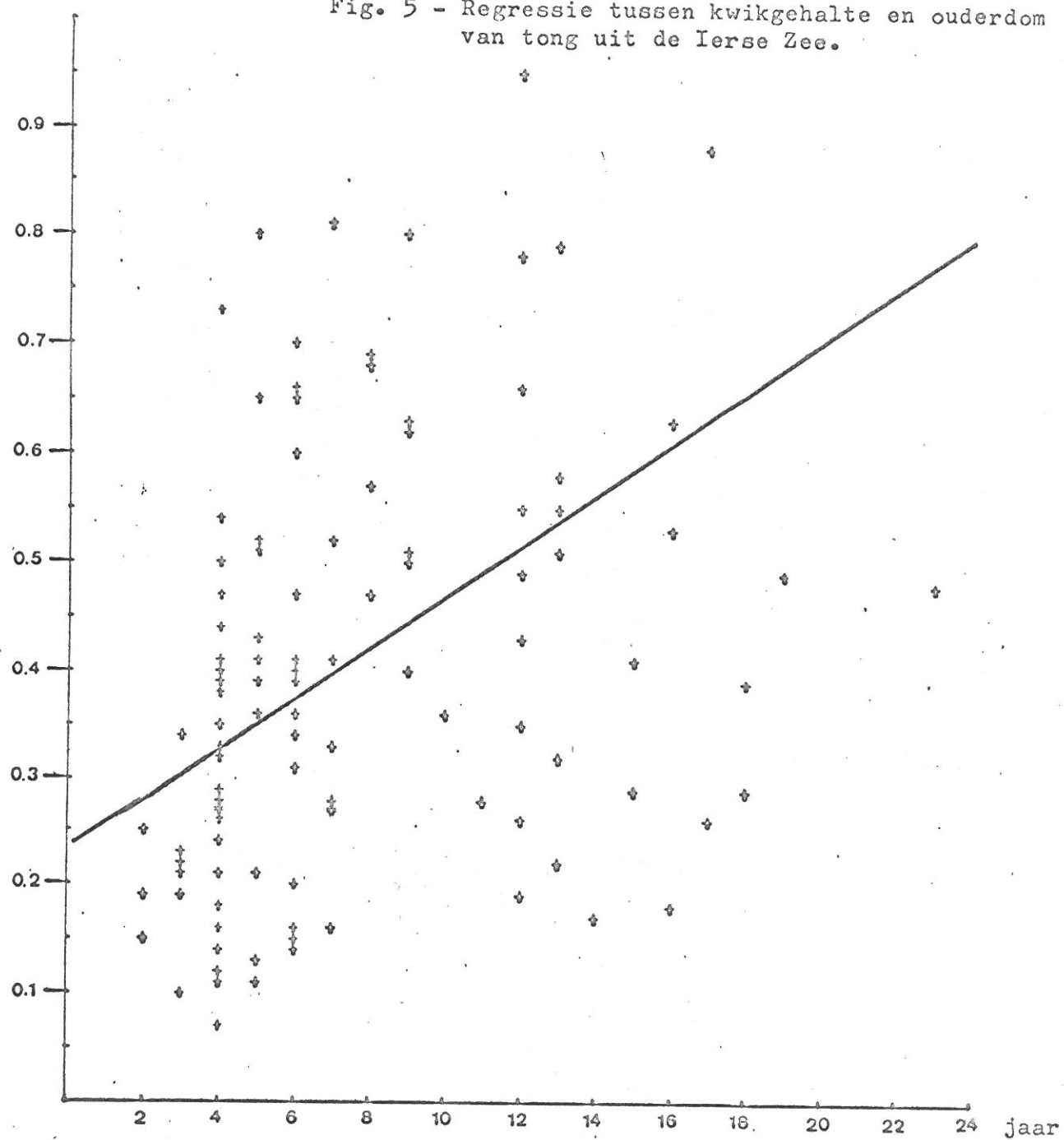
5

11



ppm Hg

Fig. 5 - Regressie tussen kwikgehalte en ouderdom van tong uit de Ierse Zee.



2.2.3. Invloed van de visgrond op het kwikgehalte.

Om na te gaan of er tussen de drie gebieden een significant verschil in kwikgehalte was, werd een variantie-analyse uitgevoerd.

Vooraf werd echter de homogeniteit van de varianties met behulp van de Hartley-toets (2) onderzocht. Dit liet toe de hypothese van homogeniteit van de varianties te verwerpen.

Door logaritmeren van de oorspronkelijke waarnemingen bleek de homogeniteitshypothese **wel** **weerhouden te kunnen** worden, zodat een gemeenschappelijke variantie voor de drie gebieden kon worden berekend. Een tweede gevolg van deze transformatie was dat de scheve verdelingen meer een normale verdeling benaderden.

De variantie-analyse op de getransformeerde waarnemingen wordt in tabel 3 weergegeven.

Tabel 3 - Variantie-analyse op de getransformeerde waarnemingen.

Oorsprong	Vrijheidsgraden	Som kwadr.	Gem. kwad.	F
Gebieden	2	11,65888	5,82944	73,111
Fout	372	29,66092	0,07973	
Totaal	374	41,31980		

Gezien de waarschijnlijkheid van de berekende F-waarde - onder de nulhypothese - kleiner was dan 10^{-10} , werd de hypothese van gelijkheid van gemiddelden niet weerhouden.

Daar het aantal gemiddelden dat verder diende vergeleken te worden slechts drie bedroeg, werd de methode van het kleinste wezenlijk verschil toegepast, gezien de α -fout voor de vergelijking van de gemiddelden bij

zulk laag aantal, konstant is voor de verschillende methoden van meer-
voudige vergelijking.

De toetsingsresultaten bij een waarschijnlijkheid van 99 % wezen uit dat de gemiddelden alle drie van elkaar verschilden.

Tabel 4 geeft voor de onderscheiden visgebieden de respektievelijke gemiddelden van de oorspronkelijke waarnemingen, de getransformeerde, de inverse en de inverse met korrektie volgens Thöni (4). Door immers het antilog te nemen van het gemiddelde van de oorspronkelijke waarnemingen wordt een ongetrouwe schatting verkregen. Door het invoeren van de korrektie wordt niet alleen een getrouwe schatting verkregen van dit gemiddelde, maar daarenboven is deze schatting meer efficiënt (4).

Tabel 4 - Gemiddelde kwikgehalten van de 3 visgebieden (1.000 ppm).

Gebied	Oorspronkelijke waarnemingen	Logarithmische transformatie	Inverse transformatie	Inverse transfor- matie met korrektie
Noordzee	230	2,25838	181	223
Kanaal van Bristol	161	2,11096	129	159
Ierse Zee	407	2,53625	344	424

Wanneer de aanvoercijfers 1973 (aantal vissen) van de drie gebieden in rekening worden gebracht, nl. 3.793, 3.387 en 2.723 (x 1.000) voor respektievelijk de Noordzee, de Ierse Zee en het Kanaal van Bristol wordt een algemeen gemiddelde van 0,27 ppm bekomen (*)

(*) Het aantal vissen per gebied kan berekend worden aan de hand van het gemiddeld gewicht van de tongen en de aangevoerde hoeveelheid. Dit gemiddelde bedroeg voor de jongste vier jaar 318, 245 en 320 g voor respektievelijk de Noordzee, de Ierse Zee en het Kanaal van Bristol.

2.3. Diskussie en besluiten.

De onderzoeken ~~wezen~~ uit dat het kwikgehalte sterk van de visgrond afhankelijk was en het hoogst in de Ierse Zee was. Dit bevestigt Britse onderzoeken (5) die uitwezen dat het kwikgehalte in dit gebied duidelijk hoger was dan in meer zeewaarts gelegen visgronden. Een gemiddelde van 0,45 ppm met een spreiding van 0,03 tot 1,5 ppm ($n = 276$) werd hierbij gevonden. Ook Nederlandse onderzoeken (6) wijzen op een hoger gehalte in de Ierse Zee. Zo bevatte bot (Pleuronectes flesus L.) gemiddeld $1,0 \pm 0,6$ ppm kwik t.o.v. $0,45 \pm 0,14$ ppm in de Waddenzee.

Het hoger kwikgehalte in vissen afkomstig van de Oostelijke Ierse Zee (baai van Liverpool) staat ongetwijfeld in verband met het hoger gehalte aan kwik en andere zware metalen in het zeewater en in de sedimenten van deze relatief gesloten wateren waar de lozingen van industriële afvalwateren belangrijk zijn. Verschillende auteurs hebben deze hogere gehalten gemeld (7)(8)(9) maar wijzen erop dat deze hogere concentraties gelokaliseerd blijven in estuaria zoals bv. de baai van Liverpool en in een relatief nauw gebied langs de kust.

In open zee, zelfs in de Ierse Zee, blijken de concentraties aan zware metalen niet wezenlijk van deze van de Atlantische Oceaan te verschillen (10). Dit legt wellicht uit waarom de monsters van de Z.W. Ierse Zee (bij de zone "Kanaal van Bristol" gerekend) een duidelijk lager kwikgehalte hebben.

Ook in de Middellandse Zee werden in bepaalde kustwateren duidelijk hogere kwikgehalten in tong (en andere vissen) genoteerd. Gemiddelde waarden van 0,78 tot 0,86 ppm in bepaalde gebieden van de Adriatische Zee waar de industriële verontreiniging groot is, t.o.v. 0,14 à 0,40 ppm in niet-verontreinigde gebieden werden gemeld (11)(12)(13).

In dit verband kan erop gewezen worden dat de accumulatie van kwik toeneemt bij stijgende concentraties aan organische stoffen in het water

en de sedimenten daar de mobiliteit en de oplosbaarheid van het kwik hierdoor sterk worden verhoogd (14)(15).

Niet alleen industriële afvalprodukten, maar ook huishoudelijke afvalwateren zijn aldus verantwoordelijk voor verhoogde kwikopnamen. Dit is ongetwijfeld het geval voor de baai van Liverpool, die bij een dichtbevolkte streek ligt en is dan ook een tweede verklaring voor de hogere kwikgehalten.

Zeer uitgesneden kusten bevorderen hierbij de akumulatie van organische sedimenten, daar de waterbewegingen kleiner zijn (15).

Voor de twee overige gebieden komen in de literatuur alleen gegevens voor tong uit de Noordzee voor. Het tijdens deze proeven in dit gebied gevonden gemiddelde (0,22 ppm) komt goed overeen met het gemiddelde voor tong gevangen in de monding van de Thames, nl. 0,24 ppm ($n = 7$, spreidingsbreedte 0,13 - 0,42 ppm)(5). Het ligt evenwel hoger dan Nederlandse waarnemingen voor tong uit de Noordzee, waar gehalten van 0,10 tot 0,16 ppm werden gemeld (16).

In diverse landen zijn maximale kwikkoncentraties vastgesteld. Deze variëren meestal tussen 0,5 en 1 ppm met een tendens naar deze laatste norm. Zo werd onlangs in W-Duitsland het maximum toegelaten gehalte tot 1 ppm opgevoerd (17). Voor de totale aanvoer 1973 bedroeg de overschrijdingskans 12 % voor 0,5 ppm en 1 % voor 1 ppm.

Om deze toestand te volgen bleek een verdere monitoring van het kwikgehalte in tong noodzakelijk.

3. Onderzoekingen van 1974 en 1975.

De monitoring werd tot de Ierse Zee en de Noordzee beperkt, daar het Kanaal van Bristol geen problemen bleek op te leveren.

De monsters waren afkomstig van dezelfde gebieden (fig. 1).

Tabel 5 geeft de gemiddelde resultaten en vermeldt tevens de minimale en maximale waarden.

Tabel 5 - Kwikgehalten in tong (ppm).

Jaar	Noordzee				Ierse Zee			
	n	Gem.	Min.	Max.	n	Gem.	Min.	Max.
1974	29	0,21	0,05	0,94	39	0,38	0,15	1,05
1975	64	0,23	0,05	0,70	63	0,24	0,04	1,03

Uit deze gegevens blijkt dat het kwikgehalte van de Noordzeetong in 1974 en 1975 ongeveer op hetzelfde peil gebleven is. Voor de Ierse Zee daarentegen werd een relatief gevoelige daling genoteerd. De resultaten van 1976 dienen evenwel afgewacht te worden om na te gaan of deze tendens zich verder manifesteert en niet toevallig van natuur is. Wanneer de resultaten van 1976 beschikbaar zijn zullen de diverse gegevens trouwens aan een nieuwe statistische analyse worden onderworpen.

Literatuur.

- (1) De Clerck, R., Vanderstappen, R. en Vyncke, W. : Mercury content of fish and shrimps caught off the Belgian coast, Ocean Management 2, 117-126 (1974).
- (2) Hartley, H. : The maximum F-ratio as a short cut test for heterogeneity of variance, Biometrika 37, 308-312 (1950).
- (3) Boardman, T. en Moffitt, D. : Graphical Monte Carlo type error rates for multiple comparison procedures, Biometrics, 738-744 (1971).
- (4) Thöni, H. : A table for estimating the mean of a lognormal distribution, Journal of the American Statistical Association 64, 632-636 (1969).

- (5) Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, Working Party on the Monitoring of Foodstuffs for Heavy Metals. Third report - Survey of Mercury in Food : A Supplementary Report, Her Majesty's Stationery Office, London (1973).
- (6) Instituut voor Visserijprodukten TNO IJmuiden : Jaarverslag 1972, p. 7.
- (7) Abdullah, M., Royle, L. en Morris, A. : Heavy metal concentration in coastal waters, *Nature* 235, 158-160 (1972).
- (8) Bellamy, D. : *New Scientist* 54, 76 (1972).
- (9) Baseline studies of Pollutants in the Marine Environment and Research Recommendations : The IDOE Baseline Conference, New York, Mei 1972.
- (10) Preston, A. : Heavy metals in British waters, *Nature* 242, 95-97 (1973).
- (11) Ciusa, W. en Giaccio, M. : Il contenuto in oligoelementi di alcune specie ittiche pescate nell Adriatico, in relazione alla situazione degli scarichi industriali, *Bollettino dei Laboratori chimici provinciali* 23, 137-145 (1972).
- (12) Ciusa, W., Giaccio, M., Di Donato, F. en Lucianetti L. : Il contenuto in rame, zinco, cadmio, mercurio e piombo di alcune specie ittiche del mar Tirreno, *Quaderni di Merceologia* 12, 33-48 (1973).
- (13) Pennachioni, A. en Marchetti, R. : Mercury contamination in some Italian waters, organisms and sediments, in : Problems of the contamination of man and his environment by mercury and cadmium, Commission of the European Communities, Luxembourg, p. 655 (1974).
- (14) Klein, D. : Mercury in the environment, Office of Research and Monitoring, U.S. Environmental Protection Agency, Washington (1973).
- (15) Aubert, M. en Donnier, B. : Pollution du milieu marin par le mercure et le cadmium en Méditerranée, in : Problèmes posés par la contamination de l'homme et de son milieu par le mercure et le cadmium, Commission des Communautés Européennes. Luxembourg p. 261 (1974).
- (16) Anon. : Lage kwikwaarden, *Visserij* (3) 102 (1973).
- (17) Deutsche Bundesrepublik, *Bundesgesetzblatt* (17), 485 (1975).