

MINISTERIE VAN LANDBOUW
BESTUUR VOOR LANDBOUWKUNDIG ONDERZOEK
RIJKSCENTRUM VOOR LANDBOUWKUNDIG ONDERZOEK - GENT
RIJKSSTATION VOOR ZEEVISSERIJ - OOSTENDE
Directeur : P. HOVART.

**VERGELIJKING VAN DRIE EXTRAKTIE-TECHNIEKEN VOOR DE
BEPALING VAN METALEN IN MARIENE SEDIMENTEN.**

K. VANDAMME
R. GABRIELS

Mededelingen van het Rijksstation voor Zeevisserij

Publikatie nr. 205

MINISTERIE VAN LANDBOUW
BESTUUR VOOR LANDBOUWKUNDIG ONDERZOEK
RIJKSCENTRUM VOOR LANDBOUWKUNDIG ONDERZOEK - GENT
RIJKSSTATION VOOR ZEEVISSERIJ - OOSTENDE

Directeur : P. HOVART.

223121

VERGELIJKING VAN DRIE EXTRAKTIE-TECHNIEKEN VOOR DE
BEPALING VAN METALEN IN MARIENE SEDIMENTEN.

K. VANDAMME

R. GABRIELS



Vlaams Instituut voor de Zee
Flanders Marine Institute

Mededelingen van het Rijksstation voor Zeevisserij

Publikatie nr. 205

D/1984/0889/18.

1. Inleiding.

Het mariene sediment wordt algemeen beschouwd als een belangrijke potentiële bron aan metalen. De metalen van de antropogene input zijn oorspronkelijk voornamelijk geassocieerd met gesuspendeerd materiaal. Na sedimentatie akkumulieren zij in het mariene sediment. Deze metalen zijn relatief zwak gebonden en zijn dus minstens op lange termijn biologisch beschikbaar. Ook door verwerking van mineralen worden langzaam metalen vrijgesteld. Het is belangrijk om informatie te verkrijgen over de verschillende metaalfrakties in het sediment (zwak- en sterk gebonden, totaal). In de literatuur zijn daartoe reeds veel verschillende extraktieprocedures beschreven. In dit rapport worden drie procedures vergeleken, nl. een totaal destructie (HF + koningswater), een sterk zuur extraktie (koningwater) en een zwak zuur extraktie (azijnzuur).

2. Materiaal en methoden.

Bij de totaal destructie (Loring et al, 1977) wordt 100 mg sediment in een teflon bom gedestruëerd met 6 ml HF en 1 ml koningswater ($\text{HNO}_3:\text{HCl}/1:3$) gedurende 2 uur bij 100°C . Het sediment lost hierdoor volledig op. Na afkoelen wordt de inhoud van de teflonbom in een 50 ml-polypropyleen maatkolf overgebracht, die reeds 2,3 g boorzuur en 10 ml water bevat, en aangelengd tot 50 ml.

De sterk zuur extraktie is afgeleid van de methode van Förstner et al. (1974). In een teflon bom wordt 300 mg sediment en 5 ml koningswater ($\text{HNO}_3:\text{HCl}/1:3$) gebracht. Na 4 uur destrueren bij 100°C wordt de inhoud in een centrifugebuis overgebracht. Centrifugeren tot het supernatant helder is en dit overgieten in een 50 ml maatkolf. Het resterend residu in de centrifugebuis wassen met 10 ml bi-dist en centrifugeren. Het supernatant terug in de maatkolf brengen en aanlengen tot 50 ml.

Bij de zwak zuur extraktie (Loring et al, 1977) wordt 2 g sediment geëxtraheerd met 25 ml 25 % azijnzuur gedurende 24 uur bij kamertemperatuur. Daarna wordt de suspensie gecentrifugeerd. Het supernatant overbrengen in een

50 ml-maatkolf. Het residu wassen met 10 ml bi-dest, centrifugeren, het supernatant in dezelfde maatkolf brengen en aanlengen tot 50 ml.

De metaalanalyses werden in viervoud uitgevoerd door atoomabsorptiespectrometrie (Gabriels, 1973). Voor elk van de extraktietechnieken werd het gemiddelde ($\bar{X}$), de standaardafwijking (s. a.) en de variatiecoëfficiënt (v. c.) ($\% \text{ v. c.} = \frac{s. a.}{\bar{X}} \times 100$) berekend. Deze laatste wordt in dit rapport gebruikt als maat voor de variabiliteit van de methode.

De extraktie-metoden werden op drie sedimentstalen van verschillende pollutieniveau getest, aangeduid door de letters A, B en C. De stalen werden bij 40°C gedroogd en op een 2 mm zeef gezeefd. Het organisch koolstofgehalte bedroeg respectievelijk 1,64, 4,98 en 3,72 % voor de stalen A, B en C.

3. Resultaten en bespreking.

3.1. Extraktie met HF en koningswater.

Met deze procedure wordt het totaal metaalgehalte bepaald doordat het sediment volledig oplost en bijgevolg alle metalen in oplossing worden gebracht.

Tabellen 1a, 1b en 1c geven respectievelijk de resultaten van het totaal metaalgehalte voor de sedimenten A, B en C.

De gehalten aan Cd, Cr en Ni zijn gelijkaardig voor de drie sedimenten. Voor Zn, Cu en Pb treden er grote verschillen op. Sediment A lijkt het meest gepollueerd, gevolgd door B en C.

Er lijkt geen verband te bestaan tussen de gehalten en de variatiecoëfficiënt. Dit is in tegenstelling met gegevens van Joanny et al. (1980) die bij hogere metaalgehalten lagere variatiecoëfficiënten vaststelden.

3.2. Extraktie met koningswater.

Deze sterk zuur extraktie brengt alle metalen uit het sediment in oplossing, behalve degene die in de silikaatstructuur gebonden zijn. De resultaten zijn vermeld in de tabellen 1a, 1b en 1c voor respectievelijk sediment A, B en C. Tevens wordt procentueel het aandeel weergegeven van de met sterk zuur extraheerbare metalen op het totaal. De variabiliteit van deze methode lijkt iets hoger dan bij de "totaal" destructie. Ook hier is er geen duidelijk verband merkbaar tussen het gehalte en de variatiecoëfficiënt.

Het aandeel van de metalen extraheerbaar met koningswater op het totaal wordt door het oorspronkelijk gehalte beïnvloed. Algemeen kan worden gesteld dat het procentueel aandeel van de metalen extraheerbaar met sterk zuur op het totaal vermindert bij dalende concentraties. Zo daalde dit aandeel voor lood van 90,5 over 81,0 naar 49,7 voor totaal loodgehalten van respectievelijk 419, 284 en 147 ppm.

3.3. Extraktie met 25 % azijnzuur.

Deze zwak zuur extraktie brengt enkel die metalen in oplossing die o.a. aanwezig zijn onder de vorm van karbonaten, in ionenuitwisselingsplaatsen en in gemakkelijk oplosbare Fe- en Mg-komponenten. Deze extraktie wordt gebruikt voor de schatting van de zgn. biologisch beschikbare fraktie (Loring et al, 1977). De resultaten van de in viervoud geanalyseerde sedimentstalen A, B en C zijn samengevat in respectievelijk de tabellen 2a, 2b en 2c. In elke tabel wordt ook het procentueel aandeel van de zwak zuur extraktie op het totaal weergegeven. De variabiliteit lijkt vergelijkbaar met die van de totaal extraktie en is iets lager dan bij de sterk zuur extraktie.

Zoals bij de extraktie met koningswater kan worden gesteld dat het procentueel aandeel, extraheerbaar met azijnzuur, stijgt met stijgende metaalkoncentraties. Dit kan misschien verklaard worden door het feit dat de door pollutie aangevoerde metalen grotendeels in een "gemakkelijk" extraheerbare vorm voorkomen. Vandaar ook het belang metalen te bepalen door middel van een zwakke extraktie omdat niet zo zeer het totaal metaalgehalte interessant is, maar vooral de "uitwisselbare" fraktie. Het is immers deze laatste die op korte termijn in het ecosysteem kan worden vrijgesteld.

Ongetwijfeld is de aard van het sediment ook bepalend voor het metaalgehalte die met de verschillende extrakties wordt bekomen. Hierbij is zowel de korrelgrootteverdeling, als de mineraalsamenstelling belangrijk. Om de invloed van de korrelgrootteverdeling te beperken, kan de slibfraktie (gedeelte fijner dan 63 mikron) worden geanalyseerd (Vandamme et al, 1983).

Uit hetgeen vooraangaat zou moeten blijken dat er nog een andere benadering mogelijk is, namelijk het procentueel uitdrukken van het metaalgehalte, bekomen met een "zachte" extraktie, op het totaal metaalgehalte. Voor sedimenten van dezelfde oorsprong stijgt dit percentage naarmate de pollutiegraad stijgt.

Van ekologisch standpunt of om het effect van dumpingsactiviteiten te registreren, bestaat er vooral aandacht voor de biologisch beschikbare metaalgehalten. Daartoe is een extraktiemethode aangewezen die zo zwak mogelijk is. De azijnzuurmethode lijkt daartoe goed geschikt.

4. Besluit.

De drie toegepaste methoden zijn allen goed reproduceerbaar. Voor geen van de drie bleek er een verband te bestaan tussen de variatiecoëfficiënt en de concentratie.

Zowel voor de extraktie met koningswater, als voor die met azijnzuur was er een relatie tussen de metaalkoncentratie en het procentueel aandeel van de extraheerbare metalen op de totaalconcentratie. Voor eenzelfde type sediment zou dit laatste toegepast kunnen worden om de pollutiegraad vast te stellen.

Zachte extraktiemethoden zoals de azijnzuurextraktie, zijn te verkiezen om het pollutieniveau te volgen gezien de extra metaal input veroorzaakt door pollutie voornamelijk aanwezig is in een relatief zwak gebonden vorm en de gedetekteerde gehalten dus relatief vlugger stijgen dan de totaal gehalten.

5. Literatuur.

- FORSTNER, U., REINECK, H. 1974. Die Anreicherung von Spurenelementen in den rezenten Sedimenten eines Profilkerns aus der Deutschen Bucht Senckenbergiana marit., 6 : 175-184.
- GABRIELS, R. 1973. Analysis of horticultural crops, soil mixes and irrigation waters by flame emission and atomic absorption spectrometry. 4th Int. Conf. on Atomic Spectroscopy and 20th Canadian Spectroscopy Symposium. Toronto.
- JOANNY, M., CHAUSSEPIED, M., CORRE, F. 1980. Métaux-traces dans les sédiments marins. Présentation des résultats d'une intercalibration internationale.

- LORING, D.H., RANTALA, R.T.T. 1977. Geochemical Analyses of Marine Sediments and Suspended Particulate Matter.
Canadian Technical Report of Fisheries and Aquatic Sciences. Nr. 700.
- VANDAMME, K., GABRIELS, R. 1983. Fysico-chemisch onderzoek van sedimenten in de dumpingsgebieden voor industriële afval voor de Belgische kust.
Landbouwtijdschrift 36, nr 5 : 1497-1507.

Tabel 1a - Vergelijking tussen het totaal metaalgehalte (HF) en het gehalte extraheerbaar met koningswater in sediment A. Telkens worden het gemiddelde van vier herhalingen (in mg/kg), standaardafwijking en de variatiecoëfficiënt gegeven.

		Totaal	Extraheerbaar	% Extraheerbaar met koningswater
Zn	$\bar{X}$	613	57	93,0
	s. a.	10,7	31,5	6,5
	v. c.	1,7	5,5	7,0
Cu	$\bar{X}$	34	21,6	63,5
	s. a.	1,8	2,1	9,5
	v. c.	5,3	9,6	15,0
Pb	$\bar{X}$	419	379	90,5
	s. a.	10,2	11,7	2,0
	v. c.	2,4	3,1	2,2
Cd	$\bar{X}$	9,8	4,2	42,9
	s. a.	0,9	0,4	7,9
	v. c.	9,2	9,6	18,4
Cr	$\bar{X}$	90	42	46,7
	s. a.	0,9	7,6	9,3
	v. c.	1,0	18,1	19,9
Ni	$\bar{X}$	30	44	55,0
	s. a.	6,6	3,1	4,4
	v. c.	8,3	7,1	8,0

Tabel 1b - Vergelijking tussen het totaal metaalgehalte (HF) en het gehalte extraheerbaar met koningswater in sediment B. Telkens wordt het gemiddelde van vier herhalingen (in mg/kg) alsook de standaardafwijking en de variatiecoëfficiënt gegeven.

		Totaal	Extraheerbaar	% Extraheerbaar met koningswater
Zn	$\bar{X}$	322	237	89,1
	s. a.	21,3	7,7	4,9
	v. c.	6,6	2,7	5,6
Cu	$\bar{X}$	167	135	80,8
	s. a.	13,9	4,4	5,3
	v. c.	8,3	3,3	6,6
Pb	$\bar{X}$	284	230	81,0
	s. a.	5,7	14,2	4,6
	v. c.	2,0	6,2	5,7
Cd	$\bar{X}$	11	3,0	27,8
	s. a.	0,9	0,2	1,5
	v. c.	8,2	6,9	5,5
Cr	$\bar{X}$	61	42	68,4
	s. a.	1,7	1,9	4,7
	v. c.	2,8	4,6	6,8
Ni	$\bar{X}$	68	44	64,3
	s. a.	4,3	2,6	7,6
	v. c.	6,3	6,0	11,3

Tabel 1c - Vergelijking tussen het totaal metaalgehalte (HF) en het gehalte extraheerbaar met koningswater in sediment C. Telkens worde het gemiddelde van vier herhalingen (in mg/kg) alsook de standaardafwijking en de variatiecoëfficiënt gegeven.

		Totaal	Extraheerbaar	% Extraheerbaar met koningswater
Zn	$\bar{X}$	171	149	87,3
	s. a.	3,7	3,4	3,0
	v. c.	2,2	2,3	3,5
Cu	$\bar{X}$	44	31	70,8
	s. a.	3,2	0,8	6,0
	v. c.	7,3	2,6	8,5
Pb	$\bar{X}$	147	73	49,7
	s. a.	3,2	3,4	3,1
	v. c.	2,2	4,6	6,3
Cd	$\bar{X}$	8,1	2,0	24,4
	s. a.	0,4	0,2	3,0
	v. c.	4,9	11,1	12,5
Cr	$\bar{X}$	80	45	56,6
	s. a.	3,4	2,2	3,1
	v. c.	4,3	4,9	5,4
Ni	$\bar{X}$	79	46	58,7
	s. a.	2,8	2,4	4,1
	v. c.	3,5	5,1	7,0

Tabel 2a - Vergelijking tussen het totaal metaalgehalte (HF) en het gehalte extraheerbaar met 25 % azijnzuur in sediment A. Het gehalte van vier herhalingen (in mg/kg) alsook de standaardafwijking en de variatiecoëfficiënt worden gegeven.

		Totaal	Extraheerbaar	% Extraheerbaar met 25 % azijnzuur
Zn	$\bar{X}$	613	340	55,5
	s. a.	10,7	4,3	1,5
	v. c.	1,7	1,3	2,7
Cu	$\bar{X}$	34	1,7	5,0
	s. a.	1,8	0,1	0,4
	v. c.	5,3	0,6	8,0
Pb	$\bar{X}$	419	215	51,3
	s. a.	10,2	9,8	2,0
	v. c.	2,4	4,6	3,9
Cd	$\bar{X}$	9,8	1,8	18,4
	s. a.	0,9	0,1	1,7
	v. c.	9,2	5,6	9,2
Cr	$\bar{X}$	90	10,0	11,1
	s. a.	0,9	0,7	0,7
	v. c.	1,0	7,0	6,3

Tabel 2b - Vergelijking tussen het totaal metaalgehalte (HF) en het gehalte extraheerbaar met 25 % azijnzuur in sediment B. Het gemiddelde van vier herhalingen (in mg/kg) alsook de standaardafwijking en de variatiecoëfficiënt worden gegeven.

		Totaal	Extraheerbaar	% Extraheerbaar met 25 % azijnzuur
Zn	$\bar{X}$	322	133	41,3
	s. a.	21,3	2,6	2,9
	v. c.	6,6	2,0	7,0
Cu	$\bar{X}$	167	0,91	0,6
	s. a.	13,9	0,04	0,04
	v. c.	8,3	4,8	6,7
Pb	$\bar{X}$	284	52	18,3
	s. a.	5,7	2,6	1,2
	v. c.	2,0	5,1	6,6
Cd	$\bar{X}$	11	0,91	8,3
	s. a.	0,9	0,03	0,5
	v. c.	8,2	4,8	6,0
Cr	$\bar{X}$	61	5,2	8,5
	s. a.	1,7	0,2	0,4
	v. c.	2,8	3,3	4,7

Tabel 2c - Vergelijking tussen het totaal metaalgehalte (HF) en het gehalte extraheerbaar met 25 % azijnzuur in sediment C. Het gemiddelde van vier herhalingen (in mg/kg) alsook de standaardafwijking en de variatiecoëfficiënt worden gegeven.

		Totaal	Extraheerbaar	% Extraheerbaar met 25 % azijnzuur
Zn	$\bar{X}$	171	70	40,9
	s. a.	3,7	5,2	3,1
	v. c.	2,2	7,4	7,6
Cu	$\bar{X}$	44	1,3	3,0
	s. a.	3,2	0,06	0,2
	v. c.	7,3	4,4	6,7
Pb	$\bar{X}$	147	14,5	9,9
	s. a.	3,2	0,9	0,7
	v. c.	2,2	6,4	7,1
Cd	$\bar{X}$	8,1	0,55	6,8
	s. a.	0,4	0,02	0,6
	v. c.	4,9	4,3	8,8
Cr	$\bar{X}$	80	2,6	3,3
	s. a.	3,4	0,2	0,4
	v. c.	4,3	7,9	12,1

