

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

Directeur : P. HOVART

**ECOTOXICITEITSSTUDIE OP EEN AFVALPRODUKT AFKOMSTIG VAN
DE TITAANDIOXIDEPRODUKTIE, MET GARNALEN (*Crangon crangon* (L.)),
SCHOL (*Pleuronectes platessa* L.) EN MOSSELEN (*Mytilus edulis* L.)
ALS TESTORGANISMEN.**

Monique BAETEMAN.

Mededelingen van het Rijksstation voor Zeevisserij (CLO Gent)

Publicatie nr. 203, 1984.

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

**ECOTOXICITEITSSTUDIE OP EEN AFVALPRODUKT AFKOMSTIG VAN
DE TITAANDIOXIDEPRODUKTIE, MET GARNALEN (*Crangon crangon* (L)),
SCHOL (*Pleuronectes platessa* L.) EN MOSSELEN (*Mytilus edulis* L.)
ALS TESTORGANISMEN.**

Monique BAETEMAN.

Mededelingen van het Rijksstation voor Zeevisserij (CLO Gent)

Publicatie nr. 203, 1984.

D/1984/0889/16.

1. INLEIDING

Het is algemeen bekend dat het titaandioxide extractieproces uitzonderlijke problemen stelt m.b.t. de aard en de hoeveelheden afvalprodukt die eruit vrijkomen.

Sinds het jaar 1960 worden de afvalstoffen afkomstig van de Belgische titaandioxide-productie in de zuidelijke Noordzee gedumpt.

Titaandioxide is een wit pigment dat in hoofdzaak wordt aangewend voor het opacifiëren van verven, plasticen, papier, textielvezels en andere produkten. Het industrieel proces bestaat uit een inwerking van ijzertitanaat met sterk zwavelzuur, gevolgd door een hydrolyse van het titaanhydroxide. Het titaandioxide wordt vervolgens door uitwassen gerecupereerd.

Er kunnen twee soorten afvalstoffen onderscheiden worden, enerzijds het "dunzuur" en anderzijds het "afvalslib". Het "dunzuur" dat hoofdzakelijk bestaat uit verdund zwavelzuur samen met residuele metaalzouten, vormt het effluent dat wordt geloosd. Het "afvalslib" dat 30 à 50 % droge stof bevat, wordt bij de betrokkene firma, sinds november 1979, geneutraliseerd en opgeslagen op een stortterrein.

Uit een studie van het Departement Scheikunde aan de U.I. Antwerpen (1) bleek dat het afvalzuur de volgende chemische samenstelling heeft (gegevens opgegeven in gew/vd %) :

- totaal zwavelzuur	26,2
- tot. Fe	1,87
- Fe (II)	1,83
- Al	0,30
- Mg	0,60
- Ti	0,19
- Na	0,055

- Zn	< 0,001
- Cd	< 0,0002
- Pb	< 0,001
- Cu	< 0,001
- V	0,052
- Mn	0,11
- Cr	0,020
- Ca	0,074
- K	0,044
- La	< 0,005
- Br	0,014
- Ba	0,007

Sc, Nd, Co, Hf, Ni, Th, Sr, Y, As, Ge, Ga, Se, U, Rb, alle < 0,005 %.

De gegevens door de fabriek verstrekt komen vrij goed overeen met de resultaten van bovengenoemde studie.

Het betreft een vloeibaar produkt met soortelijk gewicht schommelend tussen 1,1 en 1,25. De pH is ongeveer 0. De oplosbaarheid in zeewater is totaal, doch bij het storten van het afvalzuur in zee, wordt het tweewaardig ijzer door de opgeloste zuurstof van het zeewater en de overeenkomstige pH-verhoging, omgezet tot de driewaardige vorm. Het driewaardig ijzer precipiteert onder de vorm van ijzerhydroxide, de typische oranje-bruine vlokken die op de bodem terechtkomen. Een dergelijke neerslag heeft, dank zij de hoge oppervlakte-activiteit, hoge adsorberende eigenschappen voor zware metalen en complexvormende elementen die gecoprecipiteerd worden, en kan aanleiding geven tot incorporatie van ijzeroxidehydraat in het sediment.

Conform met de Conventie van Oslo en teneinde een inzicht te verkrijgen in de toxiciteitsgraad van deze afvalstof werd de acute toxiciteit ervan bepaald op een aantal representatieve mariene organismen, nl. garnalen, schol en mosselen.

2. MATERIAAL EN METHODEN (2) tot (8).

Onder acute toxiciteitstesten wordt verstaan deze bij dewelke zowel de duur van blootstelling aan het pollutant, als de observatietijd kort zijn in relatie tot de levenscyclus van het testorganisme in kwestie. Het doel van de biologische observatie gedurende een toxiciteitstest bestaat erin de schadelijke effecten van toxische componenten op test-organismen te bepalen. Het primaire evaluatie criterium bij een acute toxiciteits-test is de dood van het testorganisme. Over het algemeen kan de mortaliteit zonder problemen worden vastgesteld. Effecten van niet-lethale aard, zoals immobiliteit, evenwichtsverlies, verstoord gedrag bij het zwemmen, verkleuring, enz., kunnen tijdens een acute toxiciteitstest eveneens worden geobserveerd. Deze effecten kunnen bij de resultaten gerapporteerd worden met een duidelijk omschrijving ervan, doch een exacte kwantificatie is zeer problematisch. Deze gegevens zijn dan ook louter informatief.

De experimenten werden uitgevoerd in een semi-statisch systeem bestaande uit polyethyleenbakken van 60 l. Semi-statische testen verschillen van statische testen door het feit dat het test-medium, zeewater met een correcte concentratie aan pollutant, op regelmatige tijdstippen worden vernieuwd. Aldus worden concentratiewijzigingen ten gevolge van verdamping, opname door de organismen en chemische degradatie van de te onderzoeken stof, voorkomen. De frequentie van vernieuwing wordt ook bepaald op basis van de zuurstof-vraag van de testorganismen. In dit geval werd om de 24 uren vernieuwd.

Elk van de recipiënten werd met 20 l testmedium gevuld. Het pollutant werd in verschillende verhoudingen in synthetisch zeewater (H.W. Meeressalt, geleverd door H. Wiegandt, Krefeld, West-Duitsland) verdund.

Bij elke hernieuwing van het testmedium werden de fysico-chemische parameters gecontroleerd. Temperatuur ($12,0\text{ }^{\circ}\text{C} + 1,0\text{ }^{\circ}\text{C}$), pH (normale pH van zeewater nl. $8,1 \pm 0,2$), saliniteit ($31,0\text{ }‰$) en zuurstofgehalte (liefs de verzadigingswaarde benaderend, doch niet beneden 70 à 80 % van deze waarde) werden zo constant mogelijk gehouden.

Bij de keuze van de testorganismen werd rekening gehouden met de representativiteit voor het mariene ecosysteem van de Belgische kust, de gevoeligheid voor toxische effecten, het gemakkelijk houdbaar zijn onder laboratoriumomstandigheden en de beschikbaarheid. De proeven werden uitgevoerd op 20 testorganismen per asuarium.

Er werd gebruik gemaakt van 0-jarige schol (Pleuronectes platessa L.), van volwassen garnalen (Crangon crangon (L)) en van mosselen (Mytilus edulis L.), resp. representatieve species voor platvissen, schaaldieren en weekdieren, d.w.z. organismen die in Belgische kustwateren veelvuldig voorkomen.

De eerste twee soorten zijn daarenboven van groot commercieel belang. Mosselen worden niet gekweekt op commerciële schaal langsheen de Belgische kust, doch het zijn uitstekende testdieren, omdat het "filter-feeders" zijn ; zij transporteren namelijk aanzienlijke hoeveelheden water door hun kieuwen, niet alleen uit oogpunt van zuurstofopname, maar ook voor de opname van hun voedsel. Een mossel met een lengte van 5 à 6 cm filtreert 60 tot 120 l water per dag, waardoor dit organisme zeer gevoelig is voor afvalstoffen aanwezig in het water, zelfs bij zeer lage concentraties. Daar de afvalstoffen aldus ook doorheen het spijsverteringsstelsel worden getransporteerd, kunnen bepaalde bestanddelen ervan in de weefsels accumuleren. De hoeveelheden geaccumuleerd materiaal zijn evenredig met de respectievelijke concentraties in het omringende waterige milieu, waardoor mosselen niet alleen geschikt zijn als testorganisme, maar ook als monitoringorganisme.

De organismen werden in het infra-litoraal gerecruteerd met kleine handbediende sleepnetten. Hierbij werd gebruik gemaakt van het feit dat vele benthische soorten, waaronder schol en garnalen, zich bij ebbe terugtrekken vanuit de intertidale strook tot beneden de dieper gelegen laag-laag-waterlijn waar zij zich bij laag tij in grote getale bevinden.

De dieren moesten trapsgewijs aan de laboratoriumomstandigheden worden aangepast. Gedurende deze minstens één week durende adaptatieperiode werden zij met aangepast voedsel gevoederd en dit tot 24 uren vóór het begin van de testen. Tijdens de 96-uren-proeven werd geen voedsel toegevend. Wanneer het langer durende testen betrof, werd elke dag gevoederd. De etensresten werden in dat geval na 1 uur verwijderd.

Voor de hoge concentraties om het uur, voor de lage concentraties om de 24 u, werd het aantal levende organismen genoteerd en werden de dode individuen verwijderd. Bij de garnalen werd hierbij rekening gehouden met het onderling cannibalisme van de dieren tijdens het verschalen.

Bij het uitvoeren van de toxiciteitsproeven werd gestart met een 24-uren durende "screening-test". Aan de hand van deze test werd een grove schatting van de toxiciteit van het pollutant bekomen. In dit licht werd een tiendelig verdunningsreeks aangelegd. Volgende diluties werden gebruikt : 10.000 - 1.000 - 100 - 10 ppm.

Deze testen werden enkel uitgevoerd op schol en garnalen omdat de mosselen zeer frequent minder gevoelig zijn voor toxische componenten en over het algemeen eerder ongevoelig kunnen worden genoemd in toxiciteitstesten van korte duur ; door het dichtknijpen van de valven kunnen zij zichzelf voor verschillende dagen volledig van de buitenwereld afsluiten. Zodoende is een toxiciteitstest van 24 uren hier waardeloos en moet een acute toxiciteitstest met mosselen 2 tot 4 weken duren.

De percentages overlevenden na 24 uren bij de verschillende concentraties van het pollutant werden vervolgens in grafiek uitgezet. Aan de hand van deze grafiek werd de LC_{50}^{24} bekomen (LC_{50} = de concentratie van de testverbinding voor dewelke in een opgegeven tijd 50 % van de organismen dood zijn).

In de volgende fase van het toxiciteitsonderzoek werden de grenzen binnen dewelke zich de LC_{50}^{24} bevindt, opgesplitst in een geometrische reeks met faktor $10^{0,25}$, hetgeen gebruikelijk is voor een routinetoxiciteitstest.

Waar meer accuraatheid vereist was, werd een geometrische reeks met faktor $10^{0,125}$, angewend.

De testen bleven maximaal 28 dagen doorlopen.

Voor elke concentratie werd het percentage overlevenden tegenover de tijd uitgezet. Hieruit kon de ET_{50} worden afgeleid (median Effective Time), d.w.z. de tijd nodig opdat bij een bepaalde concentratie van het pollutant 50 % van de testpopulatie een effect heeft ondergaan. Bij acute toxiciteits testen is het bestudeerde effect de dood.

De bekomen ET_{50} 's werden in functie van de respectievelijke concentraties op logaritmisch papier uitgezet. Op deze manier werd een distributiecure bekomen voor de mortaliteit die typisch is voor de aard van het pollutant en waaruit de TL_m -waarde (median Tolerance Limit of de median Lethal Threshold concentration) kan worden afgeleid, d.w.z. de drempelconcentratie voor 50 % mortaliteit. Deze drempelwaarde is de belangrijkste parameter in toxiciteitsstudies. In de regel moet iedere test, indien mogelijk, verder gezet worden tot deze waarde wordt bekomen.

Een normale ET_{50} -concentratiecure verloopt hyperbolisch. Beneden een bepaalde concentratie loopt ze parallel met de tijd-as en de asymptoot geeft de drempelconcentratie die kan worden beschouwd als een benaderende waarde voor de "no-effect-level"* of de concentratie beneden dewelke zich geen acuut-toxische effecten manifesteren, ook niet bij verder doorvoeren van de test in de tijd.

Wanneer de ET_{50} -concentratiecure een recht is dan zijn verschillende interpretaties mogelijk, nl. :

- de totale observatietijd was te kort om het verloop van de curve te kunnen vastleggen,
- waarnemingen werden te laat gestart,
- waarnemingen werden te vroeg beëindigd.

* De hier gedefinieerde drempelconcentratie heeft betrekking op 50 % mortaliteit en is zodoende geen zuivere "no-effect-level" waarvoor theoretisch 0 % mortaliteit zou vereist zijn.

Een dergelijke "rechte" ET_{50} -concentratiecurve is een goede reden om (sub) chronische studies aan te vatten en/of bioaccumulatie onderzoek te overwegen.

Convexe curven komen zelden voor en wijzen op een complexe situatie. De teststof kan bv. een combinatie zijn van een substantie met lage toxiciteit en snel effect, samen met een substantie met hoge toxiciteit en traag effect. Soms kan de verbinding een substantie bevatten die laag-toxisch is, doch in de loop van de test in een hoog-toxische substantie wordt omgezet. Bij dergelijke convexe curven is interpretatie zeer moeilijk.

De LC_{50}^{96} -waarde, eveneens een belangrijke parameter van het toxiciteitsonderzoek, werd afgeleid uit het overlevings-concentratieverband na 96 uren proeftijd.

3. RESULTATEN

3.1. ET_{50} -proeven op *Crangon crangon* (L).

Aan de hand van een voorafgaandelijke screening test kon worden afgeleid dat de LC_{50}^{24} gelegen was tussen 1.000 en 10.000 ppm (fig. 1).

Voor een routinetoxiciteitstest worden deze grenzen meestal opgesplitst in een geometrische reeks met factor $10^{0,25}$ (= 1,8), zodat aldus 5 concentraties tegelijk worden uitgetest, hier 1.000 - 1.800 - 3.200 - 5.600 - 10.000 ppm. Bij wijze van steekproef werd deze reeks nog met twee concentraties uitgebreid, nl. 320 en 7.500 ppm, zodoende werd volgende serie aan een ET_{50} - 11 dagen-test onderworpen : 0 - 320 - 1.000 - 1.800 - 3.200 - 5.600 - 7.500 - 10.000 ppm (fig. 2 - 3).

De ET_{50} -waarden hieruit afgeleid zijn de volgende :

$$ET_{50}^{3.200} = 0,5 \text{ u}$$

$$ET_{50}^{1.800} = 0,6 \text{ u}$$

$$ET_{50}^{1.300} = 1,5 \text{ u}$$

$$ET_{50}^{1.000} = 192 \text{ u } 00'$$

$$ET_{50}^{320} \quad \text{niet te bepalen na 11 dagen}$$

Deze ET_{50} -waarden, in uren, werden vervolgens op logaritmisch papier in functie van hun resp. concentraties uitgezet. Uit de zogenaamde mortaliteitsdistributiecure (fig. 4) kon een TLm -waarde van 1.000 ppm worden afgeleid.

Het percentage overlevenden uitgezet tegenover de concentratie na een welbepaalde tijd gaf aanleiding tot de volgende LC_{50} -waarden (fig. 5) :

$$LC_{50}^{24} = 3.200 \text{ ppm}$$

$$LC_{50}^{96} = 1.250 \text{ ppm}$$

Als opmerking kan worden vermeld dat de garnalen tijdens de proeven een duidelijke verkleuring van de carapax vertoonden, zelfs bij de niet-lethale concentratie van 320 ppm.

De temperatuur werd tijdens de proeven constant op 12° C gehouden. Tabel 1 geeft de opgeloste zuurstof, het zoutgehalte en de turbiditeit bij de resp. verdunningen.

Tabel 2 geeft het verloop van de zuurtegraad bij de verschillende concentraties in functie van de tijd.

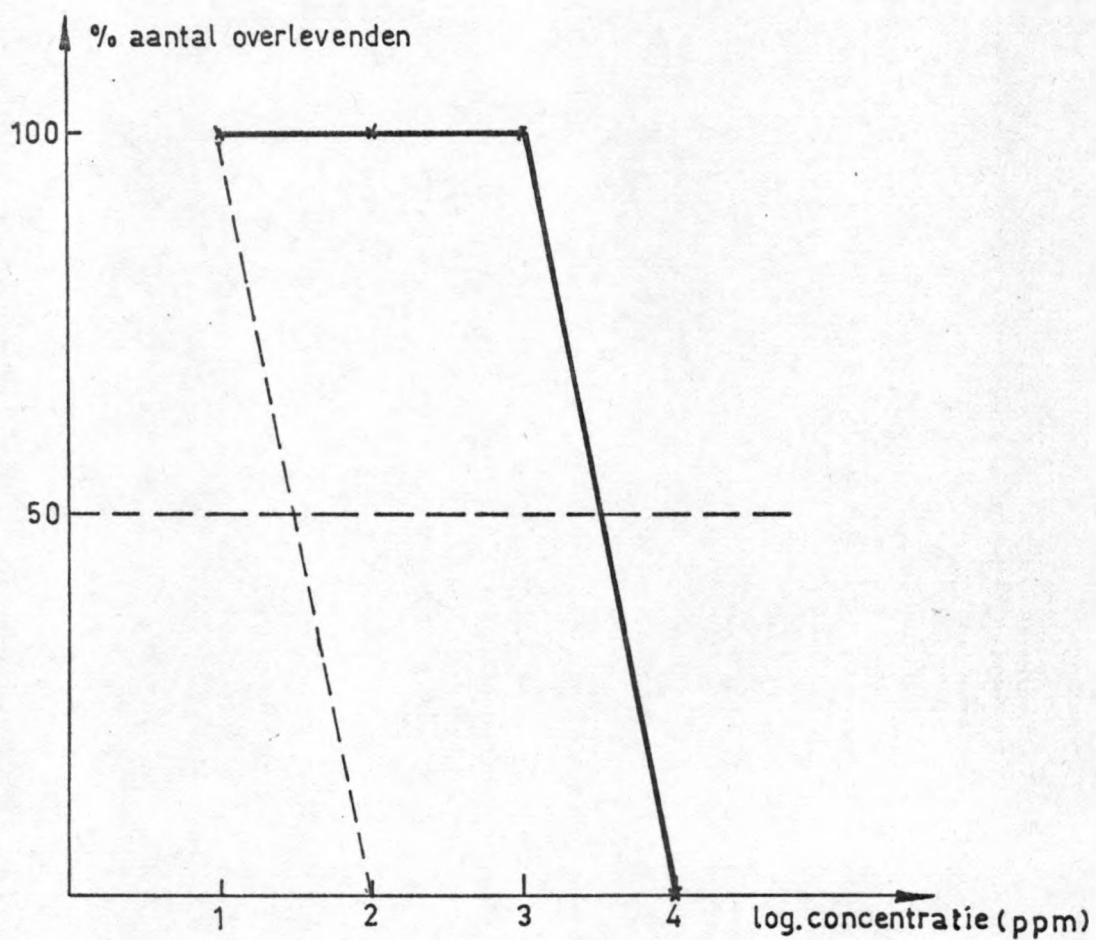


Fig. 1 — Overlevings — concentratiecurve van een LC₅₀²⁴ — test op Crangon crangon (L)

———— afval
----- technisch H₂SO₄

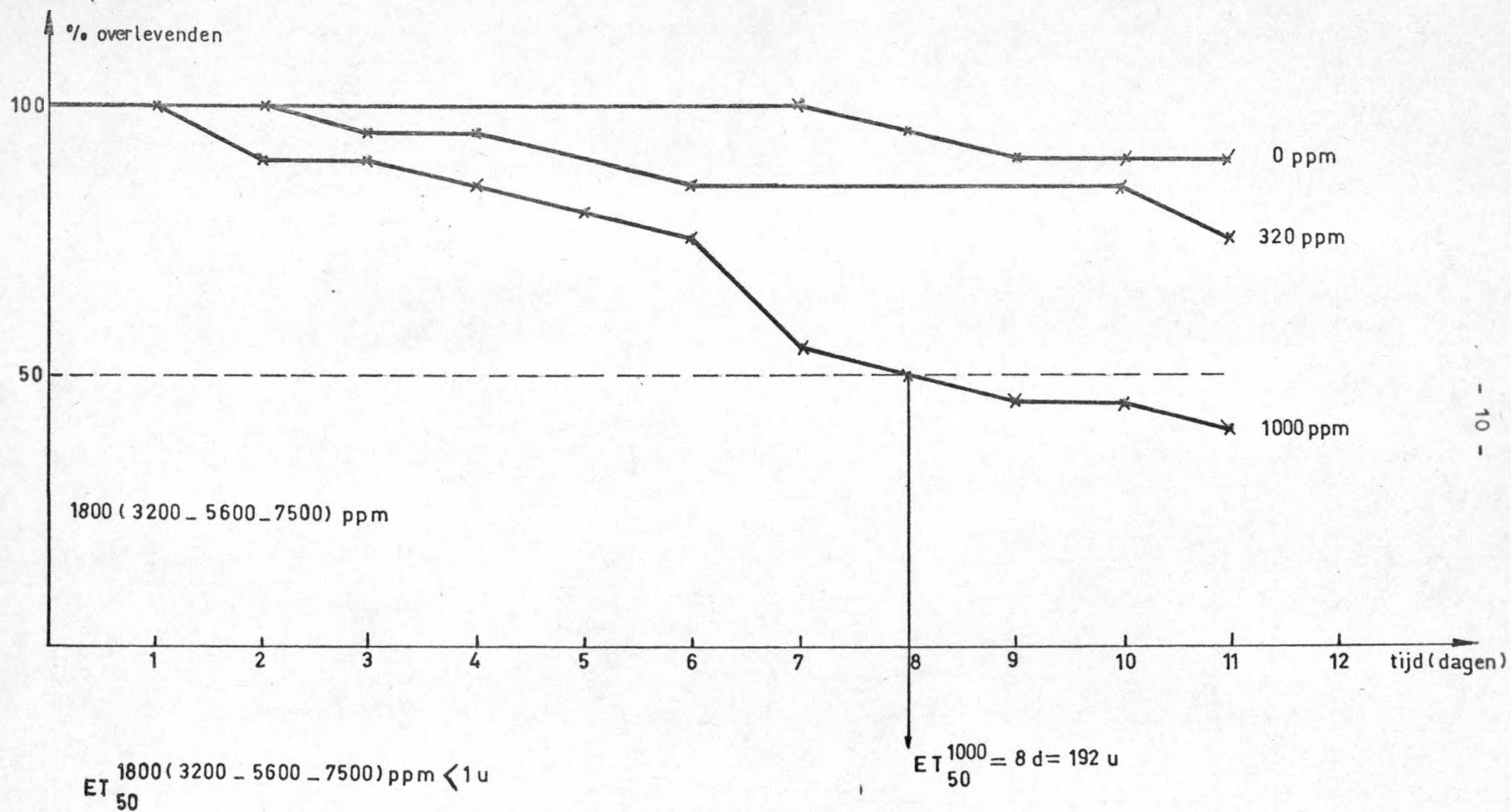


Fig. 2 — Overlevings — tijd curve van een ET_{50} — 11 dagen test op Crangon crangon(L)

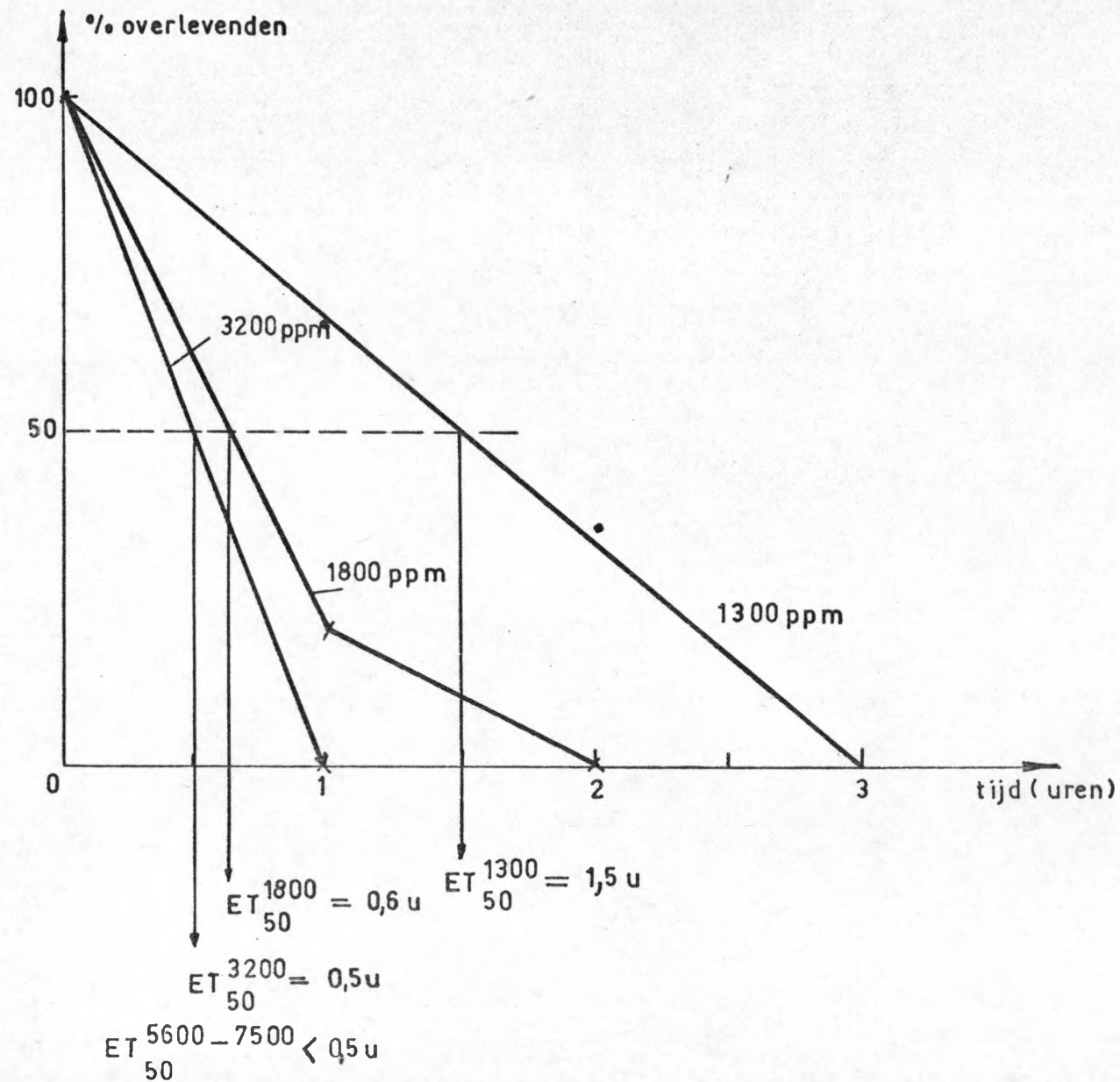


Fig. 3 - Overlevings - tijd - curve van een ET_{50} - 3 uren test op Crangon crangon(L)

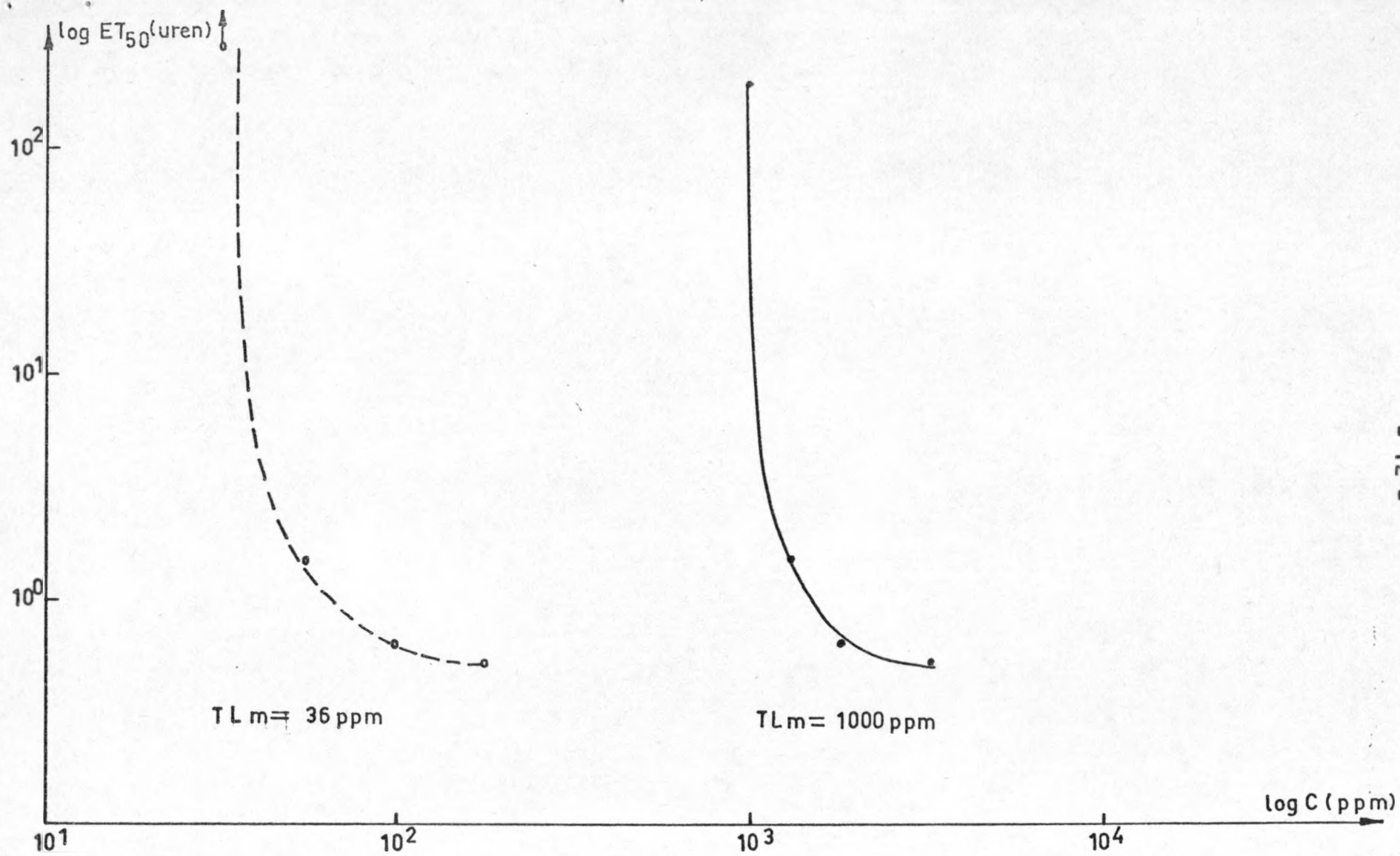


Fig. 4 — Mortaliteitsdistributiecure voor Crangon crangon (L)

- afval
- technisch H_2SO_4

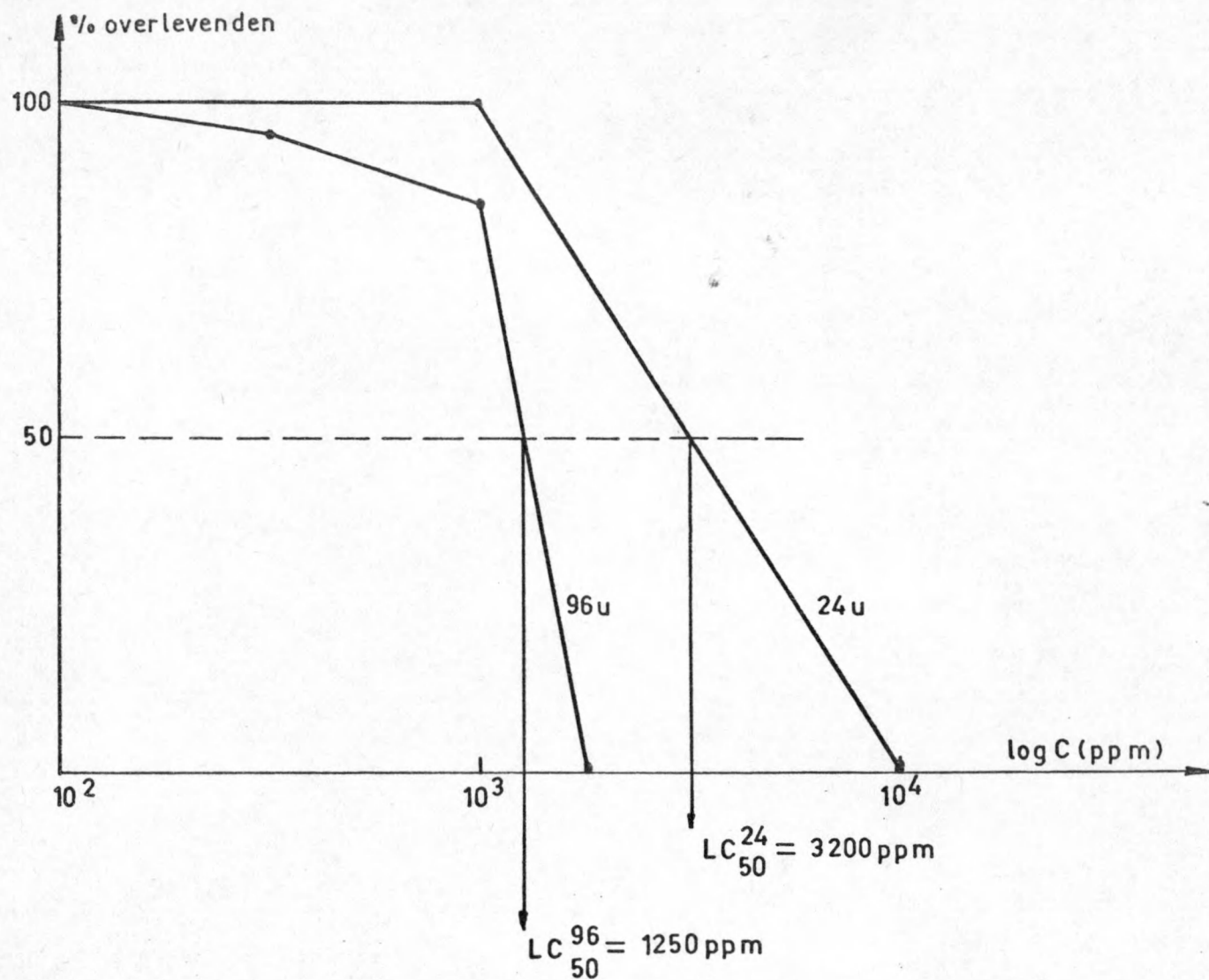


Fig. 5 — Overlevings — concentratiecurve van een LC_{50} test op Crangon crangon (L)

3.2. ET₅₀-proeven op *Pleuronectes platessa* L.

De grenzen van toxiciteit werden vastgelegd bij middel van een screening-test :

$$100 \text{ ppm} < LC_{50}^{24} < 1.000 \text{ ppm (fig. 6)}$$

Rekening houdende met deze screening test enerzijds en met de resultaten van het toxiciteitsonderzoek op garnalen anderzijds waar de mortaliteit bij 320 ppm vergelijkbaar was met die in de blanco na 11 dagen, werd voor de ET₅₀- 28 dagen test gebruik gemaakt van een geometrische concentratiereeks met faktor $10^{0,25}$ gelegen tussen 320 en 1.000 ppm. Het laatste interval werd nogmaals opgesplitst teneinde een accurater beeld van de mortaliteitsdistributiecure te bekomen.

Uit de testreeks 0 - 320 - 560 - 750 - 1.000 ppm konden volgende ET₅₀-waarden worden afgeleid (fig. 7) :

$$ET_{50}^{1.000} = 12 \text{ u}$$

$$ET_{50}^{750} = 30 \text{ u}$$

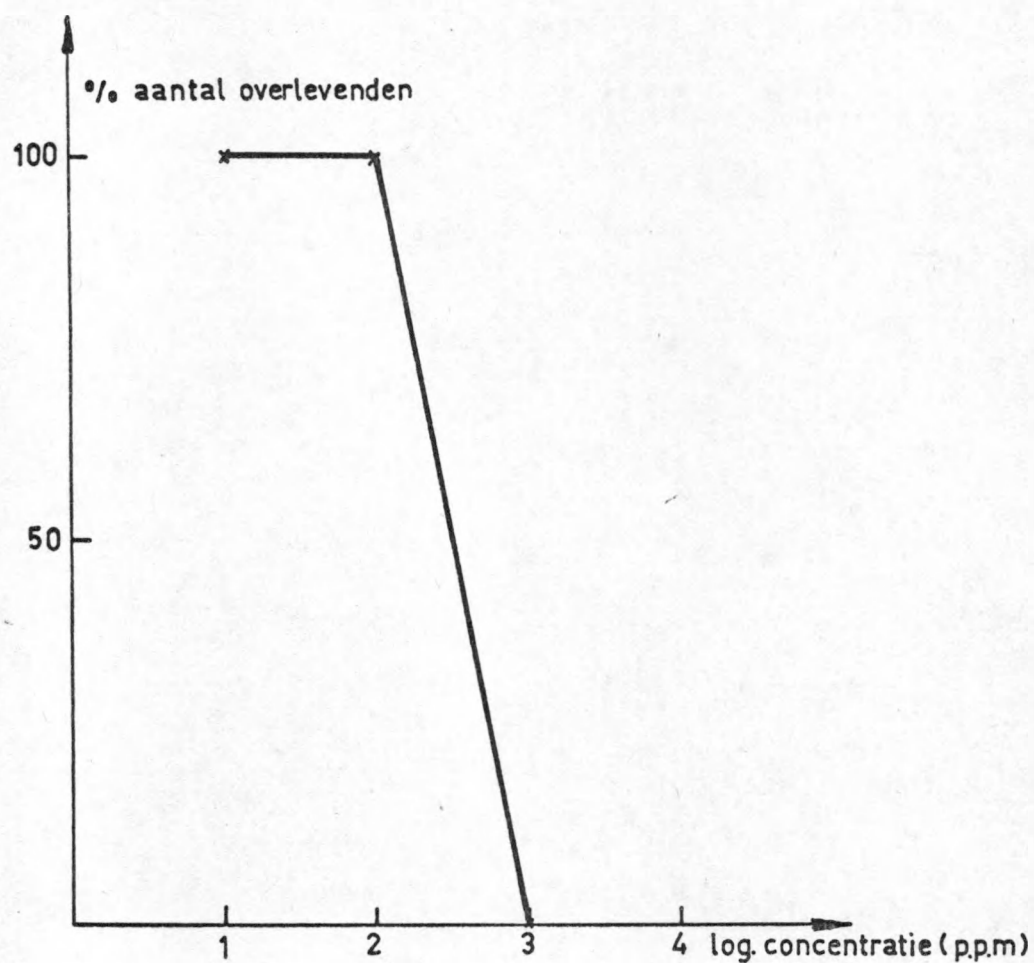
$$ET_{50}^{560} = 192 \text{ u}$$

$$ET_{50}^{320} \quad \text{niet te bepalen na 28 d}$$

De bekomen ET₅₀-waarden, in uren op logaritmisch papier uitgezet in functie van de respectievelijke concentraties leidden tot een TLM-waarde van 400 ppm (fig. 8).

De overlevings-concentratiecure bleef in dit geval ongewijzigd na 24 en na 96 uren en leidde tot :

$$LC_{50}^{24} = LC_{50}^{96} = 740 \text{ ppm (fig. 9)}$$



$$100 \text{ ppm} < LC_{50}^{24} < 1000 \text{ ppm}$$

Fig. 6 — Overlevings- concentratie curve van een LC_{50}^{24} - test
op *Pleuronectes platessa* L.

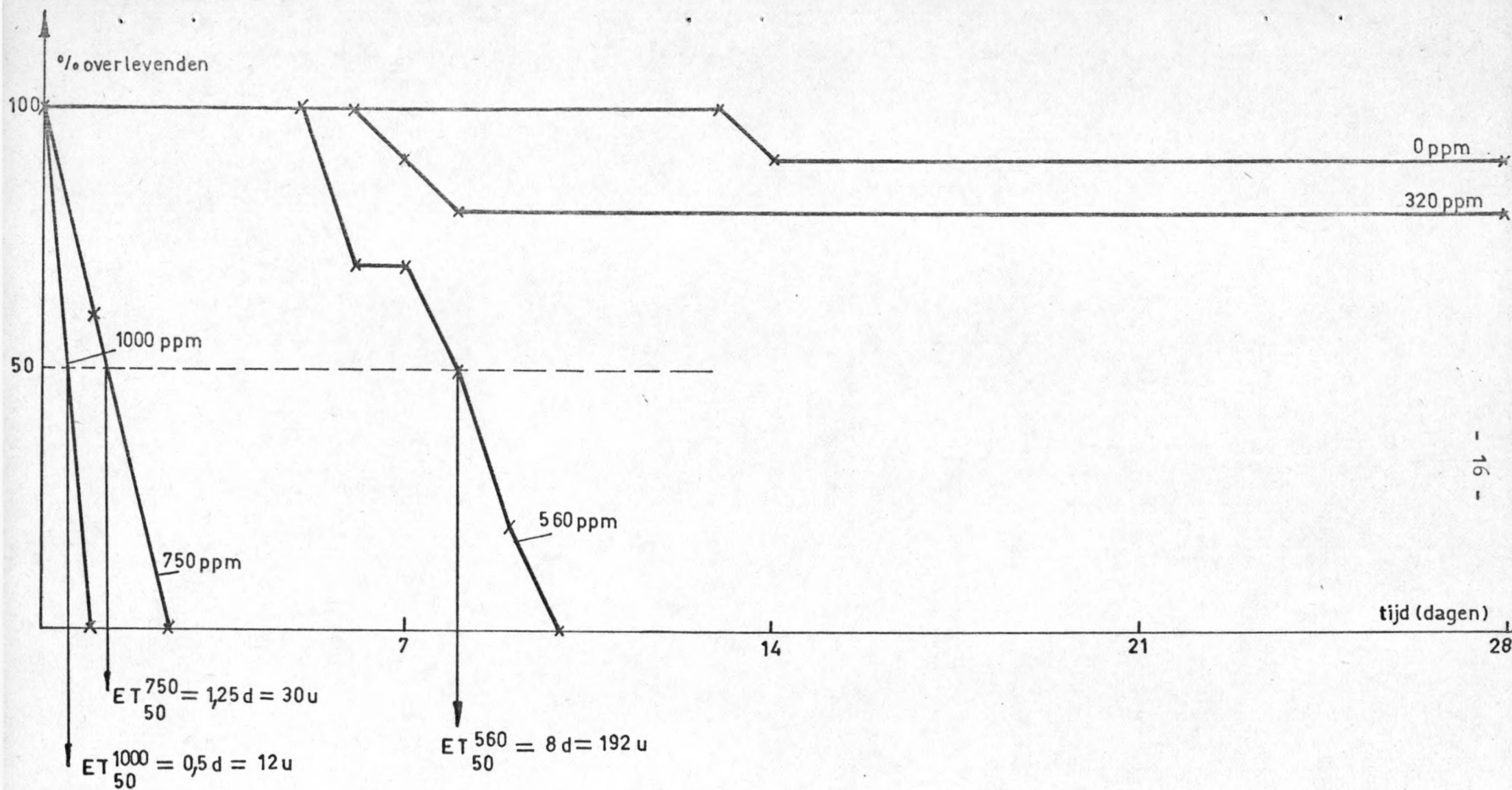


Fig. 7 - Overlevings- tijd- curve van een 28 d - test op Pleuronectes platessa L.

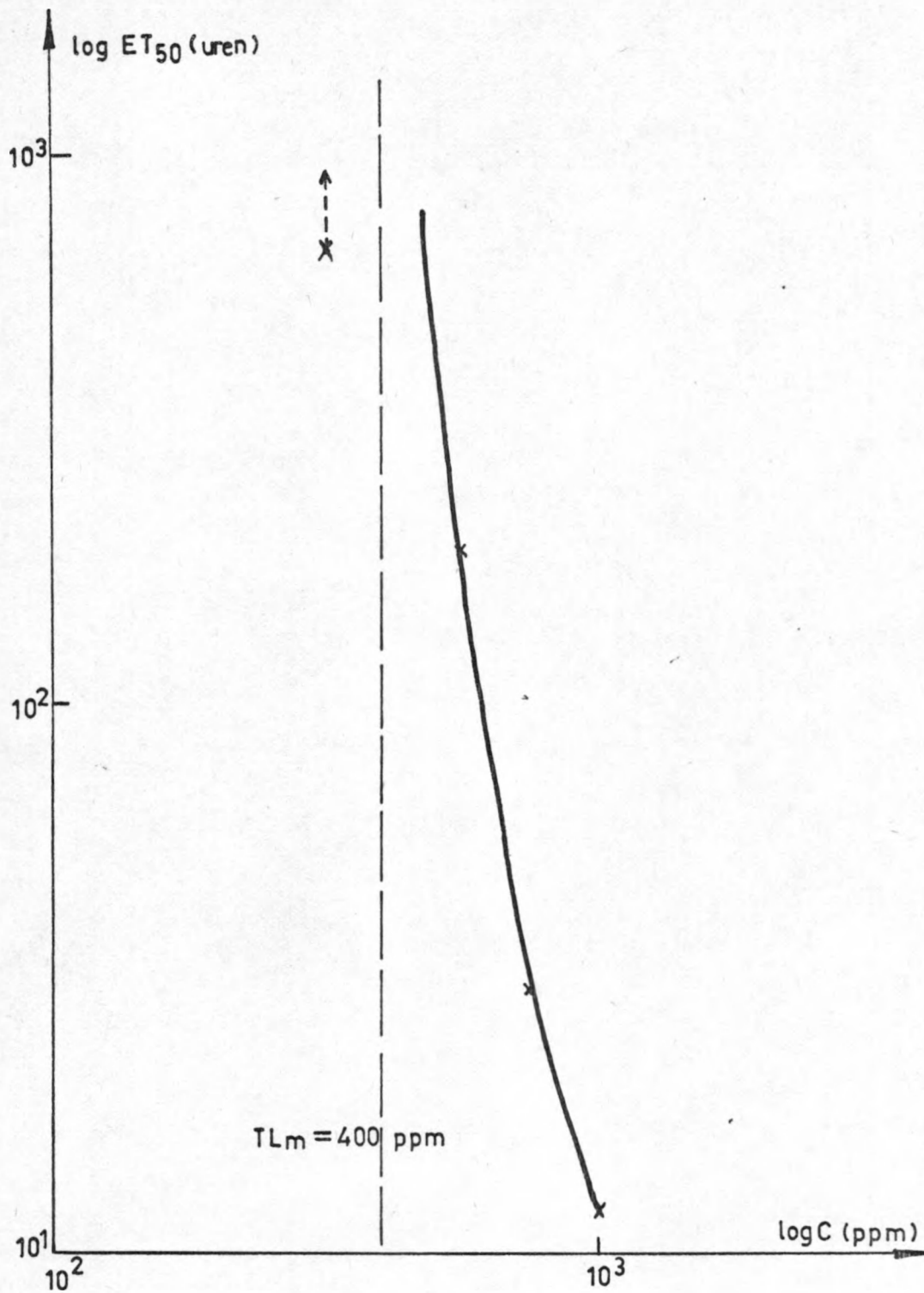


Fig. 8 — Mortaliteitsdistributiecurve voor Pleuronectes platessa L.

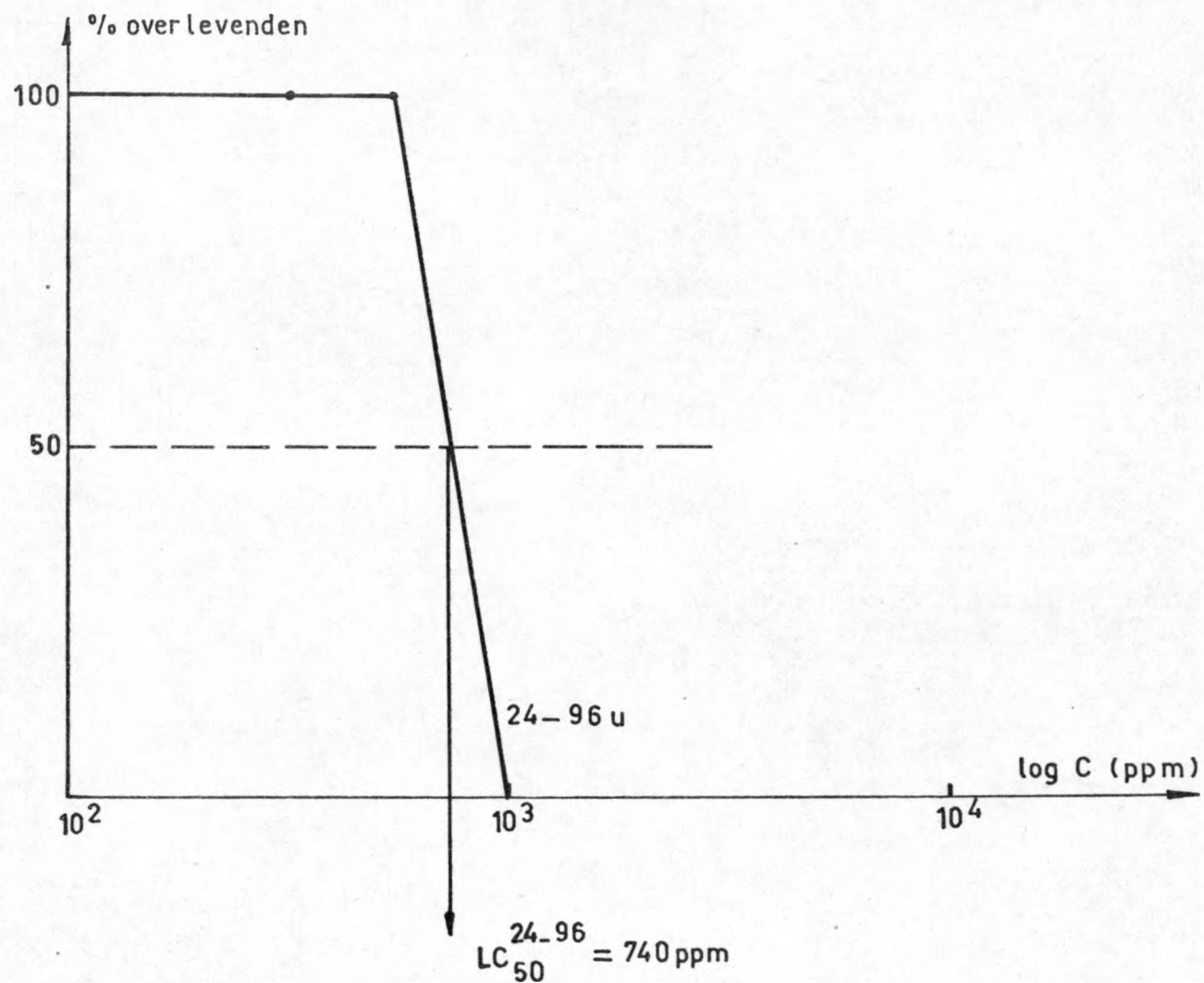


Fig. 9 – Overlevings – concentratie curven van een LC₅₀-test op Pleuronectes platessa L

3.3. ET₅₀-proeven op *Mytilus edulis* L.

Voor mosselen is het enerzijds minder aangewezen om toxiciteitstesten van korte duur uit te voeren en anderzijds kan een lagere gevoeligheid worden verondersteld. Daarom werd besloten om onmiddellijk over te gaan tot een test van 28 dagen met volgende concentratiereeks :

0 - 320 - 1.000 - 1.800 - 3.200 ppm

Daar mag aangenomen worden dat de dieren door het dichtknijpen van hun schelpen gedurende ongeveer 6 dagen zeer weinig invloed van het hen omringende water ondergaan, werd de tijds klok voor het bepalen van de ET₅₀-waarden hier slechts ingezet op de 6e dag. Dit leverde de volgende ET₅₀-waarden op (fig. 10) :

$$\text{ET}_{50}^{3.200} = 6 \text{ u}$$

$$\text{ET}_{50}^{1.800} = 36 \text{ u}$$

$$\text{ET}_{50}^{1.000} = 528 \text{ u}$$

$$\text{ET}_{50}^{320} \quad \text{niet te bepalen na 28 dagen}$$

De mortaliteitsdistributiecure (fig. 11) die hieruit kon worden afgeleid, had ook in dit geval een duidelijk hyperbolisch verloop met een asymptotische TL_m-waarde van 1.000 ppm.

Naast het lethale effect van dit pollutant kon ook hier een duidelijke schaalverkleuring worden vastgesteld. Naarmate de toegediende concentratie hoger was kon na verloop van tijd, zelfs gesproken worden van schaaldissolutie; hetgeen mag worden toegeschreven aan decalcificatie onder invloed van de verlaagde pH (tabel 2).

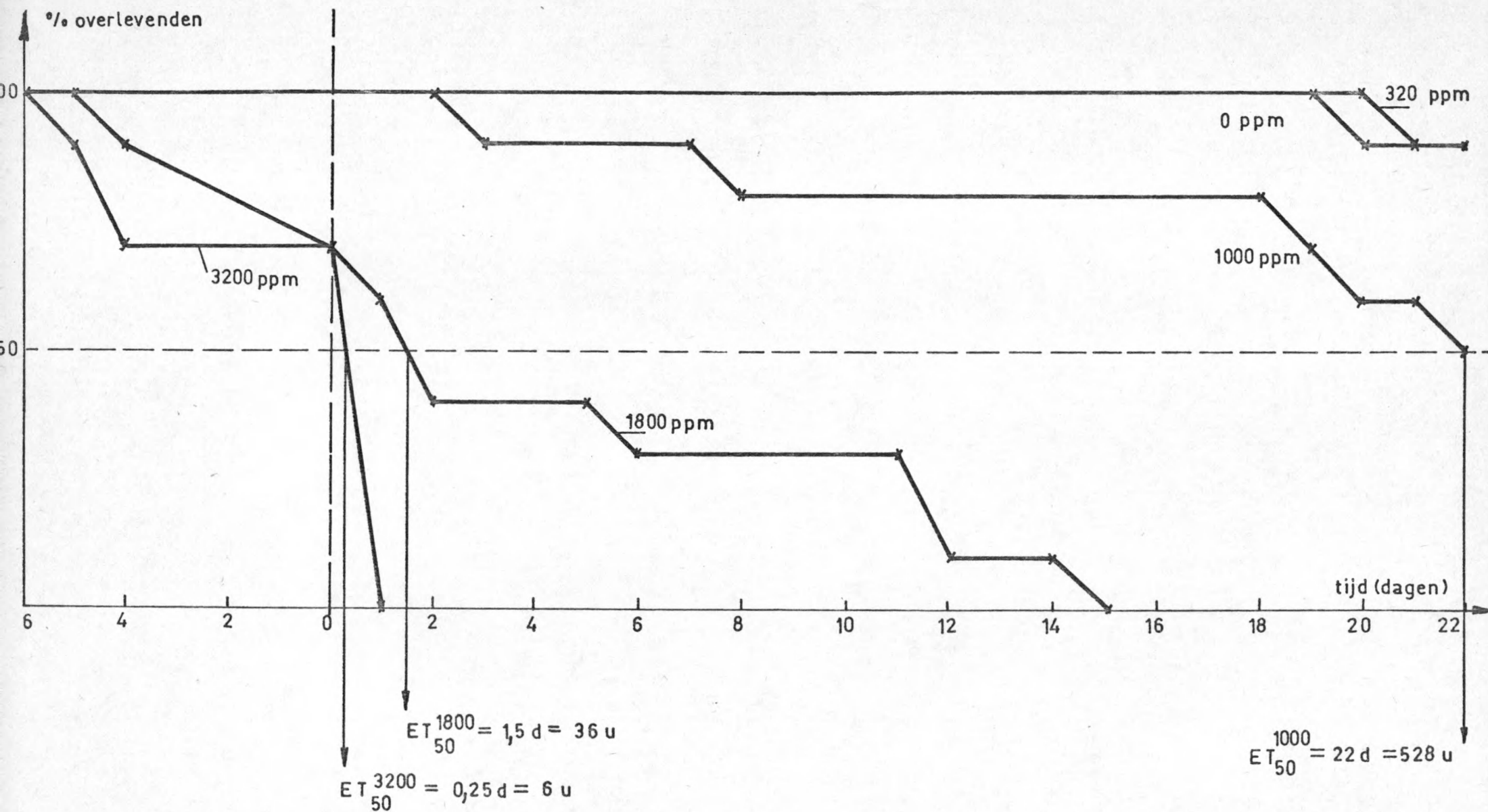


Fig.10-Overlevings - tijd -curve van een ET_{50} -28 dagen test op *Mytilus edulis* L.

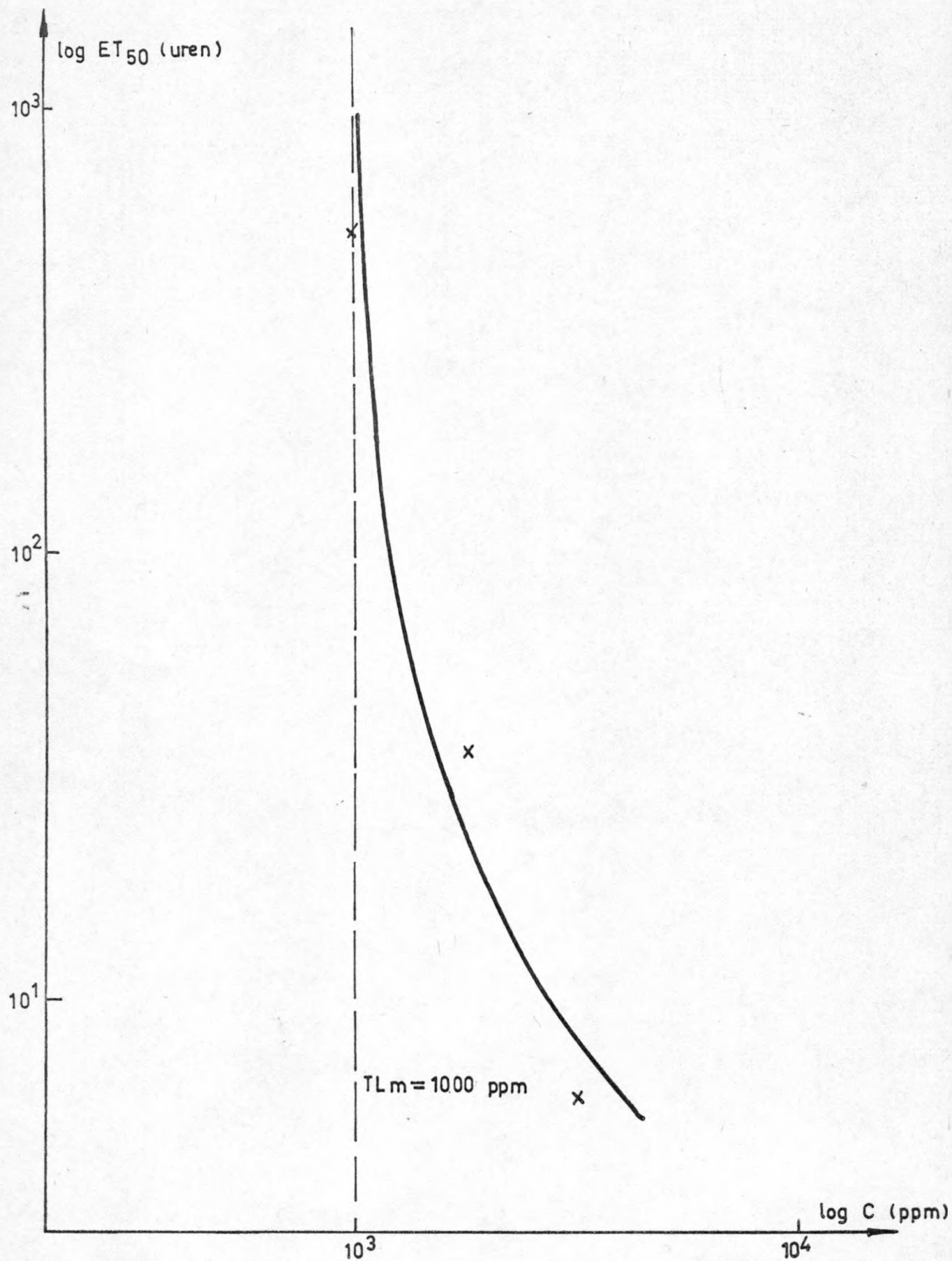


Fig 11— Mortaliteitsdistributiecure voor Mytilus edulis L.

3.4. ET₅₀-proeven op Crangon crangon (L) met technisch zwavelzuur.

De voorafgaandelijke screening test wees uit dat de LC₅₀²⁴ gelegen was tussen 10 en 100 ppm (fig. 1).

Gedurende 12 dagen werden de dieren aan een ET₅₀-test met volgende concentratiereeks onderworpen : 0 - 10 - 32 - 56 - 100 - 180 ppm (fig. 12).

De ET₅₀-waarden hieruit afgeleid zijn :

$$ET_{50}^{180} = 0,5 \text{ u}$$

$$ET_{50}^{100} = 0,6 \text{ u}$$

$$ET_{50}^{56} = 1,5 \text{ u}$$

$$ET_{50}^{32-10} \text{ niet te bepalen na 12 dagen}$$

Uit de overeenkomstige mortaliteitsdistributiecure kon hier een TL_m-waarde van 36 ppm worden afgeleid (fig. 4).

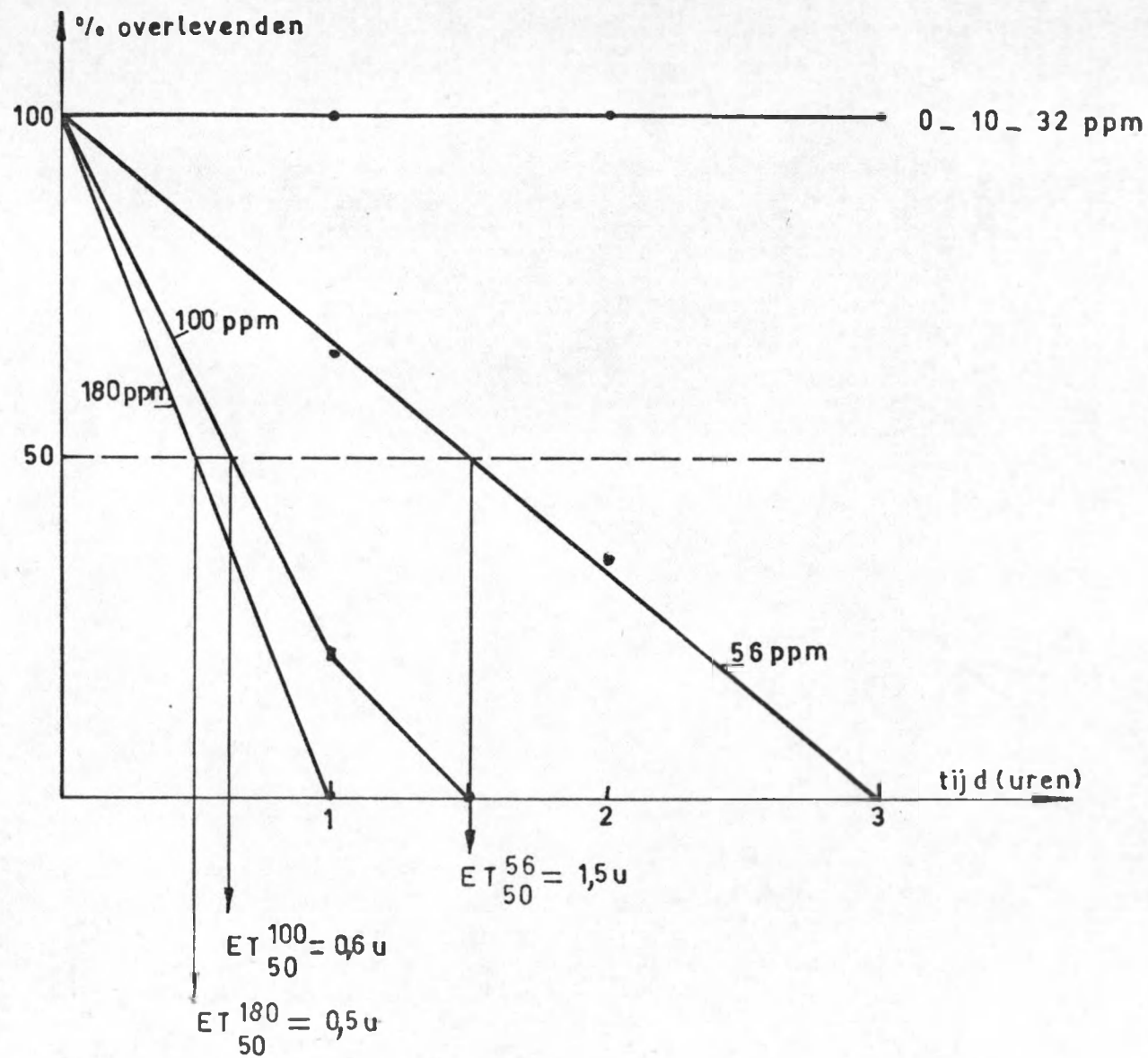


Fig. 12 - Overlevings- tijd curve van een ET_{50} - test op Crangon crangon(L) met technische H_2SO_4

Tabel 1 - Opgeloste zuurstof (OZ), zoutgehalte en turbiditeitswaarden tijdens de proeven.

Toegevoegde hoeveelheden in ppm	OZ (ppm)	S %	Turbiditeit (FTU)
0	8,2 (100 %)	31,0	0
320	7,1	31,0	58 (zeer licht groen - troebel)
560	6,7	31,0	115 (+ neerslag $\text{Fe}(\text{OH})_3$)
750	6,2	31,2	100 "
1.000	5,6	31,5	45 "
1.800	4,1	32,0	15 (helder groene kleur $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)
3.200	1,4	33,0	10
5.600	0,5	34,0	15
7.500	0,3	38,0	25

Tabel 2 - Verloop van de pH bij de verschillende concentraties in functie van de tijd

Toegevoegde hoeveelheden in ppm	Onmiddellijk	na 5 min	na 2u	na 24u
0	8,25	8,25	8,25	8,25
100	7,85	7,92	8,15	8,25
320	6,99	7,04	7,97	8,03
560	6,62	6,67	7,60	7,98
750	6,42	6,50	7,45	7,90
1.000	6,03	6,10	7,19	7,72
1.800	3,27	3,29	3,29	3,30
3.200	2,65	2,62	2,62	2,65
5.600	2,23	2,22	2,22	2,20
7.500	2,13	2,12	2,13	2,12

Opmerking : de pH van het afvalprodukt zelf bedroeg 0,45

4. BESLUIT

Bij vergelijking van de resultaten bekomen met de drie organismen bleek schol het gevoeligst te zijn t.o.v. de afvalstof. De T_{LM}-waarden bedroegen voor Pleuronectes platessa L. : 400 ppm, voor Crangon crangon (L) en voor Mytilus edulis L. : 1.000 ppm.

De grootte-orde van deze T_{LM}-waarden wijzen op een niet te versmaden toxisch effect.

Anderzijds is het verloop van de mortaliteitsdistributie-curve in de drie gevallen duidelijk hyperbolisch hetgeen wijst op het bestaan van een "no-effect-level", waaruit mag worden afgeleid dat de afvalstof niet toxisch zou zijn op lange termijn, dit voor zover er geen componenten zijn die accumuleren.

Voor wat betreft het toxisch effect op korte termijn kan worden verondersteld dat de waterstofionenconcentratie van het afvalprodukt, hierin de voornaamste rol speelt.

De normale pH-variatie in zeewater met een saliniteit van 35 ‰ bedraagt 7,8-8,5 (10). De pH-waarde is van fundamenteel belang voor het chemisch evenwicht van zeewater, voornamelijk voor het koolzuurevenwicht. Bij normale pH is bicarbonaat in dit evenwicht dominant (fig. 13), terwijl onder invloed van pH-verlagende factoren de concentratie van vrij koolstofdioxide wordt verhoogd.

De reductie van de pH heeft ook nog andere invloeden op het chemisch evenwicht van het zeewater : de chemische vorm van metalen en meer bepaald, het evenwicht dat bestaat tussen verschillende complexe ionen en de enkelvoudige metaalionen ; de lading en andere karakteristieken van amfotere bestanddelen de oplosbaarheid van een aantal verbindingen. Meestal is het onmogelijk om al deze reacties kwantitatief vast te leggen, doch principieel zijn zij van groot belang zowel voor wat betreft hun toxiciteit, als hun bioaccumulatie.

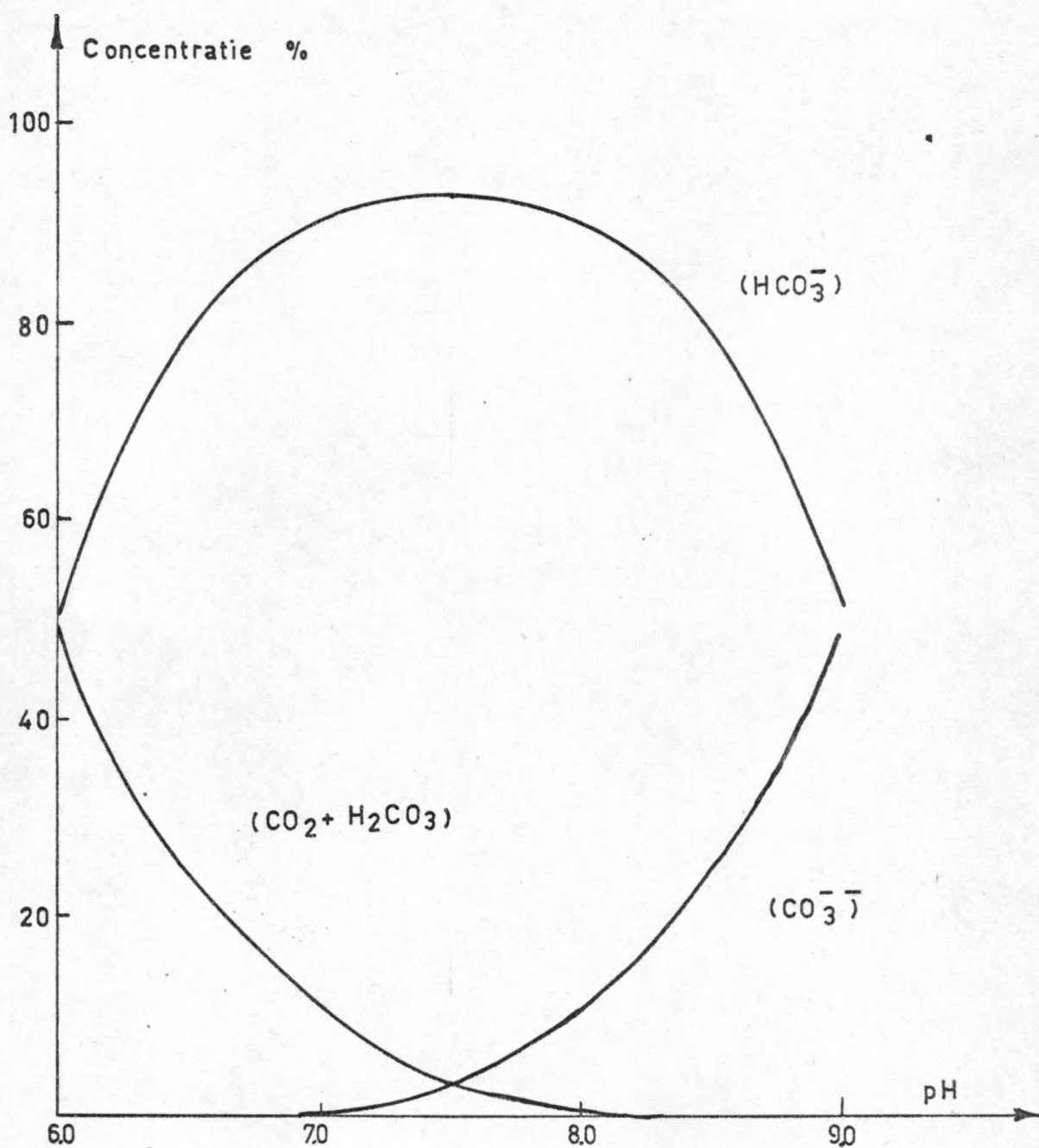


Fig. 13 _ Relatieve hoeveelheden van CO_2 (+ H_2CO_3), HCO_3^- en CO_3^{--} in zeewater ($\text{Cl}^- = 19\text{‰}$, 25°C) in functie van de pH (11).

Naast deze beschouwingen moet ook worden opgemerkt, dat de buffercapaciteit van het zeewater zeer groot is. Deze wordt hoofdzakelijk bepaald door de aanwezigheid van CO_2 , HCO_3^- en CO_3^{2-} .

Hierdoor krijgt het zeewater de capaciteit om zowel waterstofionen, als hydroxylionen te neutraliseren.

Uit het verloop van de pH tijdens de proeven in functie van de tijd (tabel 2) kan men afleiden dat er beneden de 1.000 ppm (TL_m -waarde voor twee van de onderzochte organismen) een pH-herstel optreedt na 24 uren en dit alleen door de buffercapaciteit van het zeewater (dus dispersie in situ niet medegerekend). Deze vaststelling samen met de resultaten van de toxiciteitstesten waarin tot 320 ppm - concentratie bij dewelke in een statisch systeem, volledig pH-herstel optreedt binnen de 2 uren - geen nefaste invloed op de organismen kon worden vastgesteld, laten vermoeden dat de acute toxiciteit van deze afvalstof hoofdzakelijk mag worden toegeschreven aan het zure karakter ervan.

De proeven uitgevoerd met technisch zwavelzuur op Crangon crangon (L) bevestigen dit vermoeden. Uit fig. 4 blijkt namelijk dat de mortaliteitsdistributiecure voor het zure afvalprodukt hetzelfde verloop vertoont als die voor technisch zwavelzuur.

Analoge toxiciteitsstudies uitgevoerd in Engeland (9) en Frankrijk (12) kwamen tot gelijkaardige bevindingen.

Uit een onderzoek uitgevoerd in de Verenigde Staten (13) op het geneutraliseerde afvalprodukt, kon worden vastgesteld dat de acute toxiciteit in dit geval wegvalt wat ook weer tot dezelfde conclusie leidt.

Een studie uitgevoerd in Duitsland (14) over "De invloed van ijzerhydroxidevlokken op het 'filter-feeding-gedrag', de groei, het ijzergehalte en de mortaliteit van Mytilus edulis L.", wees uit dat er benevens het mechanisch effect, geen enkel acuut toxisch effect t.g.v. de ijzerhydroxidevlokken kan worden aangetoond.

Zolang de dumping in zee van zuur-ijzer afvalstoffen op grond van economische en interconcurrentiële overwegingen nodig blijft, is het dus van het grootste belang een aantal voorzorgen zo strict mogelijk na te leven :

- 1° dumping moet gebeuren in gebieden die van weinig betekenis zijn voor de visserij ;
- 2° rekening houdend met de toxiciteit van het geconcentreerde afvalprodukt moet de dilutie zo snel en zo efficiënt mogelijk gebeuren (te bepalen door de lozingsmodaliteiten van het schip) ;
- 3° hoe uitgestrekter het lozingsgebied, hoe kleiner de kans op accumulatie van ijzerhydroxides en metalen op de bodem en in de sedimenten.

Enerzijds omdat de bekomen TL_m -waarden berusten op ET_{50} -waarden waar telkens de helft van de populatie dood is, wat dus een verschuiving betekent t.o.v. een werkelijke "no-effect-level" en anderzijds ook om de meer gevoelige organismen te kunnen vrijwaren, moet op de bekomen drempelconcentratie een veiligheidsfactor worden toegepast.

Studies uitgevoerd in de Verenigde Staten (15) hebben aangetoond dat, om het zooplankton blootgesteld aan ijzer-zuur lozingen tegen sublethale effecten te kunnen beschermen, er een applicatiefactor moet worden toegepast van de orde 75-100 %. Toegepast op de laagst vastgestelde TL_m -waarde van 400 ppm voor Pleuronectes platessa L., resulteert dit in een EPC (Environmentally Protective Concentration) of Milieu Veilige Concentratie van 200 à 300 ppm afval.

Een maximaal toelaatbare concentratie tijdens het lozen van 200 ppm betekent een initiële dilutie van 5.000. Deze vooropgestelde minimum dilutie, in het schroefwater van het schip, moet volgens de E.E.G.-normen worden bereikt binnen de 5 minuten (16).

Om aan deze voorwaarde te kunnen voldoen, kunnen de aanvaardbare dumpingsvoorwaarden als volgt worden berekend :

$$C_D Q_D = 0,003 V^{1,4} \cdot L^{1,6} \cdot t^{0,4} C_P \quad *$$

* Formule afkomstig van de "Commission for the Protection of the Environment of IMCO" (9).

waarin C_D = concentratie van de afval op het ogenblik van de lozing ;
 Q_D = hoeveelheid die per tijdseenheid mag worden geloosd ;
 V = snelheid van het schip ;
 t = tijd binnen dewelke de initiële dilutie moet bereikt zijn
(hier 300 sec.) ;
 C_P = concentratie van de afval in het schroefwater op tijdstip
"t" na de lozing ;
 L = lengte van het schip.

In dit voorbeeld bedraagt de dilutie C_D/C_P 5.000.

Uit bovenstaande formule kan de toelaatbare hoeveelheid te lozen afvalwater per tijdseenheid (Q_D) voor elk schip worden berekend, teneinde de dilutie van 5.000 binnen 5 minuten te kunnen bereiken.

Tenslotte dient te worden opgemerkt dat deze in vitro proeven moeten worden aangevuld met een continu monitoringsprogramma in situ, met het doel de effecten op lange termijn tengevolge van mogelijke accumulatie te kunnen controleren.

REFERENTIES

1. Van Grieken R., Roekens E., Chakravorti R. (1980) - Invloed van "ijzer-zuur" lozingen op de chemie van zeewater. Departement Scheikunde U.I.A. 2610 Wilrijk.
2. Gesamp-Report (1973-IV/b) : Bio-assays and other techniques for evaluation of lethal and sub-lethal effects of pollutants on marine organisms.
3. Portmann, J.E. (1968) : Helgolander wiss. Meeresunters. 17, 247-256 (1968).
4. Sprague, J.B. (1969) : Water Research Pergamon Press 1969, vol. 3, pp. 793-821.
5. Sprague, J.B. (1970) : Water Research Pergamon Press 1970, vol. 4, pp. 3-32.
6. Wilson, K.W. (1972) : ICES - Fisheries Improvement Committee - C.M. 1972/E:15.
7. Wilson, K.W. ; Cornor, P.M. en Neale, P. (1974) : Oslo Convention - Preparatory Committee Report.
8. The determination of the possible effects of chemicals and wastes on the aquatic environment. Degradability, Ecotoxicity and Bio-accumulation (TNO, Delft, The Netherlands, 1977).
9. Wilson, K.W. en White I.C. (1974) : ICES-Fisheries Improvement Committee - C.M. 1974/E:40.
10. Knutzen, J. : Marine Pollution Bulletin, vol. 12 (1), p. 25-29 (1981).
11. Borowitzka, M.A. en Larkum, W.D. (1976) - J. Exp. Bot. 27, 879-893.
12. Maggi, P. en Lassus P. (1974) ICES - Fisheries Improvement Committee - C.M. 1974/E:50.
13. Rese, C.D. en Ward, T.J. (1981) - ASTM p. 138-158.
14. Winter, J.E. (1972 in Ruivo M., ed. Marine Pollution and Sea Life. Fishing News (Books) Ltd, Surrey, England.
15. Energy Resources Co. Inc. and Eco-Research, Ltd (1979) 96 blz.
16. Code of practice for the dumping of acid waste from the TiO_2 -industry at sea. OSCOM VI (80) Info 2.

