

MINISTERIE VAN LANDBOUW
Bestuur voor Landbouwkundig Onderzoek
Rijkscentrum voor Landbouwkundig Onderzoek
RIJKSSTATION VOOR ZEEVISSERIJ
Oostende
Directeur : P. HOVART

ONDERZOEK NAAR DE TOXICITEIT VAN AFVALSTOFFEN
AFKOMSTIG VAN DE FOSFORZUURBEREIDING OP SCHOL
(PLEURONECTES PLATESSA L.), GARNALEN (CRANGON
CRANGON (L)) EN MOSSELEN (MYTILUS EDULIS L.).

M. BAETEMAN

MINISTERIE VAN LANDBOUW
Bestuur voor Landbouwkundig Onderzoek
Rijkscentrum voor Landbouwkundig Onderzoek
RIJKSSTATION VOOR ZEEVISSERIJ
Oostende
Directeur : P. HOVART

ONDERZOEK NAAR DE TOXICITEIT VAN AFVALSTOFFEN
AFKOMSTIG VAN DE FOSFORZUURBEREIDING OP SCHOL
(PLEURONECTES PLATESSA L.), GARNALEN (CRANGON
CRANGON (L)) EN MOSSELEN (MYTILUS EDULIS L.).

M. BAETEMAN

Mededelingen van het Rijksstation voor Zeevisserij (C.L.O. Gent)

Publicatie nr. 148/1978

D/1978/0889/4

1. Inleiding.

De evacuatie van de gipsafval die vrijkomt bij de fosforzuurbereiding stelt ecologisch belangrijke problemen. Depositie van deze afvalprodukten aan land geeft aanleiding tot ware "gipsbergen" die het landschap gevoelig kunnen verstoren. Als mogelijk alternatief wordt aldus door de betrokken industrieën overwogen de afval in zee te storten. Daarom is het wenselijk dat de concentraties die door de levende organismen uit het mariene milieu kunnen verdragen worden ,gekend zijn. Aangezien de tolerantie t.o.v. een pollutant sterk afhankelijk is van soort tot soort werd besloten de acute toxiciteit van de afvalprodukten op een aantal mariene soorten te bepalen.

De testen werden uitgevoerd op een monster afvalprodukten afkomstig van de fosforzuurbereiding met volgende samenstelling (gegevens door de fabriek verstrekt) :

- H_2O	25 à 30 %
- $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	65 à 70 %
- fosfaten - tricalcium	0,07 %
- bicalcium	1,8 %
- H_3PO_4	0,5 à 0,6 %
- fluosilicaten uitgedrukt in Na_2SiF_6	0,4 %
- CaF_2	1,7 à 1,8 %
- organische stoffen	0,1 %

Het betreft aldus een vast produkt dat hoofdzakelijk uit gips bestaat, waarvan de oplosbaarheid laag ligt (2.000 ppm voor zuiver $CaSO_4$).

Daar het anderzijds welbekend is dat langdurig contact van verschillende honderden ppm aan chemisch inerte, niet-toxische, gesuspenderde vaste

stof schadelijk is voor mariene organismen, werd besloten te werken met een reeks concentraties aan afvalstoffen zowel in suspensie als in oplossing.

Vooraf werd de oplosbaarheid van de afvalstof in zeewater bepaald.

2. Materiaal en methoden.

Hiervoor kan worden verwezen naar een vorig rapport (1).

De afvalstof werd zowel in opgeloste als in gesuspendeerde vorm toegevoegd. Ten einde de toegevoegde hoeveelheden vaste stof zoveel mogelijk in suspensie te houden, werd een sproeier geplaatst juist boven het bodemoppervlak van elk aquarium. Door middel van een pomp veroorzaakte dit voldoende circulatie in de recipiënten zonder evenwel de organismen in hun beweging te storen. De suspensies werden gedurende 24 uren geroerd, vooraleer de testorganismen er in overgebracht werden, dit om de maximale hoeveelheid vaste stof in oplossing te brengen (3)(4)(5).

Bij de keuze van de testorganismen werd rekening gehouden met het representatief zijn voor het mariene ecosysteem, de gevoeligheid voor toxische effecten, het gemakkelijk houdbaar zijn onder laboratoriumomstandigheden en de beschikbaarheid gedurende gans het jaar.

Er werd gebruik gemaakt van 0- en éénjarige schol (Pleuronectes platessa L.), garnalen (Crangon crangon (L)) en mosselen (Mytilus edulis L.) respektievelijk representatief voor platvissen, schaaldieren en weekdieren, organismen die in onze Belgische kustwateren veel voorkomen. Daarenboven zijn de eerste twee soorten van groot commercieel belang. In dit verband dient gewezen op het belang van mosselen als testorganismen. Zij zijn nl. "filter-feeders" die aanzienlijke hoeveelheden water door hun kieuwen transporteren, 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. Om die reden is dat organisme zeer gevoelig voor afvalstoffen aanwezig in het water, zelfs bij zeer kleine concentraties. Inderdaad, mosselen kunnen meestal geen onderscheid maken tussen voedseldeeltjes en ander gesuspendeerd materiaal, zodanig dat zij de in de natuur voorkomende voedselparticulen samen opnemen met industriële afvalstoffen die dan ook doorheen

het spijsverteringsstelsel getransporteerd worden en ingeschakeld kunnen worden in de metabolische processen. Deze bestanddelen in suspensie kunnen aldus in de weefsels accumuleren. Daar de hoeveelheden geaccumuleerd materiaal evenredig zijn met de respectievelijke concentraties in het omringende waterige milieu, zijn mosselen niet alleen geschikt als testorganismen maar ook als monitoring-organismen.

De testorganismen werden zowel in het sublittoraal, als in volle zee gerecruteerd (watertemperatuur gemiddeld 8° C) en moesten trapsgewijze aan laboratoriumomstandigheden worden aangepast.

Gedurende de minstens twee weken durende adaptatieperiode werden garnalen en platvissen met visvlees gevoederd en mosselen met plankton ; tijdens de 120-uren-proeven (zie verder) werd geen voedsel toegediend.

Gedurende de 28-dagen-testen werd om de 2 dagen gevoederd ; de etensresten werden in dat geval na 1 uur verwijderd, terzelfdertijd werden de excretieprodukten onderzocht. Aangezien hier van concentratiewijziging geen sprake kon zijn, werd het testmedium tijdens de proeven niet vernieuwd.

Bij het uitvoeren van de toxiciteitsproeven werd gestart met een 96-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 tiendelige verdunningsreeks aangelegd ; in dit onderzoek werden de volgende concentraties (*) gebruikt : 25.000 - 2.500 - 250 - 25 ppm.

De percentages overlevenden, na 24 uren en na 96 uren, bij de verschillende concentraties van het pollutant, werden vervolgens in grafiek uitgezet. Aan de hand van deze grafieken werd een grove benadering van de mortaliteit bij de verschillende concentraties bekomen.

(*) Onder "concentratie" wordt hier bedoeld de hoeveelheid toegevoegde stof.

In de volgende fase van het toxiciteitsonderzoek werd een logaritmische concentratiereeks aangewend : 100.000 - 32.000 - 10.000 - 0 ppm. Van elk van deze hoeveelheden ging een deel in oplossing, een deel in suspensie en bleef een deel op de bodem liggen. In ieder aquarium werd het gedeelte aan gesuspendeerde vaste stof onder de gegeven proefomstandigheden spectrofotometrisch bepaald.

Voor iedere toegevoegde hoeveelheid werd het percentage overlevenden tegenover de tijd uitgezet. Hieruit kon de ET_{50} worden afgeleid.

Daar de toegevoegde hoeveelheden in deze test, hoofdzakelijk in overmaat, nog te laag waren om ET_{50} -waarden bij verschillende concentraties te kunnen bepalen, bleek het dat er hier geen sprake kon zijn van een acuut-toxische stof.

Om dit te bevestigen, werd overgegaan op een 28-dagen test, gedurende dewelke de overleving van de organismen bij de oplosbaarheidsconcentratie werd nagegaan.

3. Resultaten.

3.1. Oplosbaarheid van de afvalstof in zeewater.

Bij constante temperatuur van 10° C kon worden vastgesteld dat 2,5 g/liter zeewater oplost (2.900 ppm).

3.2. Screening test.

Uit de screening-test (25.000 - 2.500 - 250 - 25 ppm) op mosselen en garnalen bleek dat bij 2.500 ppm, hoeveelheid binnen het bereik van de oplosbaarheid, de mortaliteit de 10 % niet te boven ging, hetgeen als te verwaarlozen mag beschouwd worden. Daar ook bij 25.000 ppm nog steeds geen LC_{50}^{24} -waarde (concentratie waarbij na 24 u 50 % van de organismen overleven) kon worden bepaald, werd besloten de proef gedurende 120 uren te laten doorgaan (fig. 1 en fig. 2). Na afloop van dit experiment bleek echter dat de LC_{50}^{96} veel groter moest zijn dan 25.000 ppm.

3.3. 120-uren toxiciteitstesten.

In de daaropvolgende 120-uren-testen werden achtereenvolgens garnalen, schollen en mosselen aan een logaritmische concentratiereeks onderworpen (100.000 - 32.000 - 10.000 - 0 ppm). Voor elk van de toegevoegde hoeveelheden werd het gehalte aan materie in suspensie spectrofotometrisch bepaald (tabel 1).

Tabel 1 - Bepaling van de hoeveelheid materie in suspensie.

Concentratie pollutant (ppm)	
Toegevoegd	Gesuspendeerd
100.000	170
32.000	50
10.000	15

Onder de gegeven proefomstandigheden bleken de hoeveelheden in suspensie rechtevenredig met de toegevoegde hoeveelheden te zijn (fig. 3).

Figuren 4, 5 en 6 geven de percentages overlevenden voor de respectievelijke organismen bij de verschillende concentraties. Slechts enkele ET_{50} -waarden konden worden bepaald :

Garnalen	ET_{50}	(170 ppm in suspensie)	: 114 h	(fig. 4)
Schol	ET_{50}	(50 ppm in suspensie)	: 115 h	(fig. 5)
	ET_{50}	(170 ppm in suspensie)	: 81 h	(fig. 5)
Mosselen	ET_{50}	(170 ppm in suspensie)	: 96½ h	(fig. 6)

Tabellen 2 en 3 vermelden de temperatuur, de pH, de opgeloste zuurstof en het zoutgehalte die tijdens de proeven werden genoteerd.

3.4. 28-dagen-test op Crangon crangon (L), Pleuronectes platessa L. en

Mytilus edulis L. bij de oplosbaarheidsconcentratie.

Uit voorgaande testen kon worden verondersteld dat de afvalstof geen acuut toxisch effect heeft op mariene organismen. Om deze hypothese nogmaals te toetsen, werd de overleving van de dieren nagegaan bij een hoeveelheid aan pollutant welke praktisch volledig oplost nl. 2.900 ppm. In fig. 7 wordt het percentage overlevenden uitgezet in functie van de tijd voor de drie organismen.

Hieruit bleek dat, bij de maximale hoeveelheid in oplossing, voor de drie organismen nagenoeg geen mortaliteit vast te stellen was.

Tabel 2 - Temperatuur, zuurtegraad, opgeloste zuurstof (OZ) en saliniteitswaarden van de screeningtesten op Crangon crangon (L) en Mytilus edulis L. (25.000 - 2.500 - 250 - 25 ppm)

Tijd in uren	25 ppm				250 ppm				2.500 ppm				25.000 ppm			
	°C	pH	O.Z.	S ‰	°C	pH	O.Z.	S ‰	°C	pH	O.Z.	S ‰	°C	pH	O.Z.	S ‰
24	11,0	8,4	8,0	34	10,0	8,3	7,9	34	9,5	8,1	8,2	35	9,5	7,9	8,1	36
96	11,0	8,2	8,1	34	10,0	8,2	7,9	34	9,5	8,0	8,2	35	9,5	7,8	8,0	36

Tabel 3 - Temperatuur, zuurtegraad, opgeloste zuurstof (O.Z.) en saliniteitswaarden voor de logaritmische concentratiereeks (100.000 - 32.000 - 10.000 en 0 ppm) op Crangon crangon (L), Pleuronectes platessa L. en Mytilus edulis L.

Toegevoegde hoeveelheden in ppm	24 u				48 u				72 u				96 u				120 u			
	°C	pH	S‰	OZ	°C	pH	S‰	OZ	°C	pH	S‰	OZ	°C	pH	S‰	OZ	°C	pH	S‰	OZ
0	8,0	8,1	34	8,1	8,0	8,0	34	8,2	8,0	8,0	34	8,2	8,0	8,0	34	8,3	8,1	8,3	34	8,2
	8,0	8,0	34	8,6	8,0	8,0	34	8,2	8,0	8,0	34	8,3	8,0	8,0	34	8,4	8,0	8,2	34	8,3
1.000	8,5	7,8	35	8,4	8,5	7,7	35	8,4	8,5	7,4	35	8,4	8,5	7,8	35	8,4	8,2	8,1	35	8,4
	8,5	7,7	35	8,3	8,5	7,6	35	8,4	8,5	7,6	35	8,4	8,5	7,6	35	8,4	8,1	8,1	35	8,3
32.000	8,0	7,4	35	8,0	8,0	7,4	35	8,0	8,0	7,5	35	8,1	8,0	7,4	35	8,2	8,5	8,0	35	8,2
	8,0	7,5	35	7,9	8,0	7,3	35	8,0	8,0	7,4	35	8,1	8,0	7,5	35	8,2	8,4	8,3	35	8,1
100.000	9,0	7,2	35	8,0	9,0	7,0	35	8,2	9,0	7,0	35	8,2	9,0	7,0	35	8,1	8,6	8,2	35	8,1
	9,0	7,2	35	8,1	9,0	7,0	35	8,2	9,0	7,0	35	8,2	9,0	7,1	35	8,2	8,7	8,0	35	8,2

Tabel 4 - Temperatuur, zuurtegraad, opgeloste zuurstof (OZ) en saliniteitswaarden voor de 28-dagen-test (2.900 ppm) op Crangon crangon (L), Pleuronectes platessa L. en Mytilus edulis L.

Tijd in dagen	0 ppm				2.900 ppm			
	°C	pH	OZ	S‰	°C	pH	OZ	S‰
4	9,5	8,2	8,5	32	9,6	8,1	8,4	33
8	9,7	8,1	8,3	32	9,6	8,0	8,4	33
12	9,5	8,1	8,4	32	9,5	8,1	8,5	33
16	9,5	8,0	8,3	32	9,6	7,9	8,4	33
20	10,0	8,2	8,6	32	9,9	8,0	8,5	33
24	9,8	8,0	8,5	32	9,8	7,9	8,4	33
28	9,7	7,9	8,5	32	9,8	7,9	8,4	33

4. Discussie en besluiten.

Uit de bekomen resultaten blijkt duidelijk dat de mortaliteit praktisch alleen toe te schrijven was aan de hoeveelheden gesuspendeerd materiaal. De grote hoeveelheden anorganische bestanddelen die in het spijsverteringsstelsel terecht komen, zijn oorzaak van deze verhoogde mortaliteit te wijten aan :

- (1) verhoogde produktie van pseudo-faeces wat aanleiding geeft tot grotere slijmafzetting en een groter verlies aan organische bestanddelen ;
- (2) insluiting van de planktondeeltjes door de pseudo-faeces, waardoor de hoeveelheid voedsel vermindert ;
- (3) verstopping van de ademhalingswegen (2).

Algemeen mag worden vooropgesteld dat substanties die turbiditeit veroorzaken, zelfs deze zonder inherente toxiciteit, schadelijk kunnen zijn wanneer zij in zee geloosd worden.

Het besluit van deze proeven is dat de afvalstof op zichzelf geen acute toxiciteit vertoont. Mortaliteit treedt evenwel op door de in suspensie aanwezige bestanddelen. Om deze reden moeten de dumpingsmodaliteiten van die aard zijn dat een maximale initiële oplossing wordt bekomen.

Daarenboven moet eventueel voldoende tijd gelaten worden tussen twee opeenvolgende stortingen opdat het milieu door de natuurlijke stroombewegingen de kans zou krijgen het pollutant volledig op te lossen. Door sedimentatie bestaat immers de kans dat het afvalprodukt zich op de zeebodem accumuleert hetgeen het ecologisch evenwicht van het milieu kan verstoren.

Tenslotte dient erop gewezen te worden dat het hier in vitro proeven betrof die door onderzoek in zee dienen te worden bevestigd. In dit verband mag niet uit het oog worden verloren dat synergisme niet uitgesloten is. Bovendien moet de aandacht gevestigd worden op het feit dat de afvalstof belangrijke hoeveelheden fosfaten bevat, hetgeen zijn weerslag kan hebben op het fenomeen van de eutroficatie.

Om al deze redenen is verdere monitoring in-situ volstrekt noodzakelijk

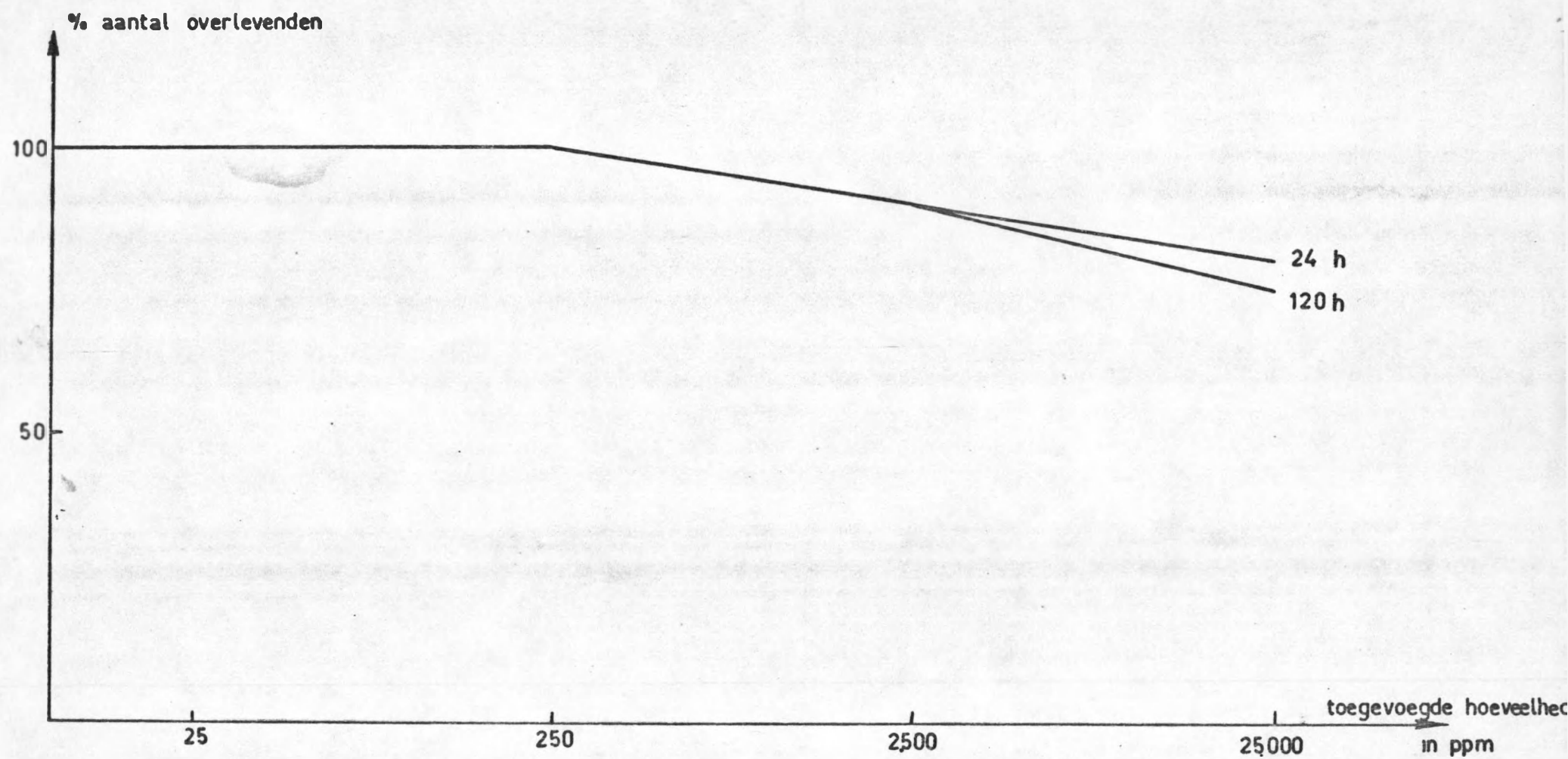


Fig. 1 - Overlevings- concentratie kurve van LC_{50} -testen voor het pollutant op Crangon crangon (L)

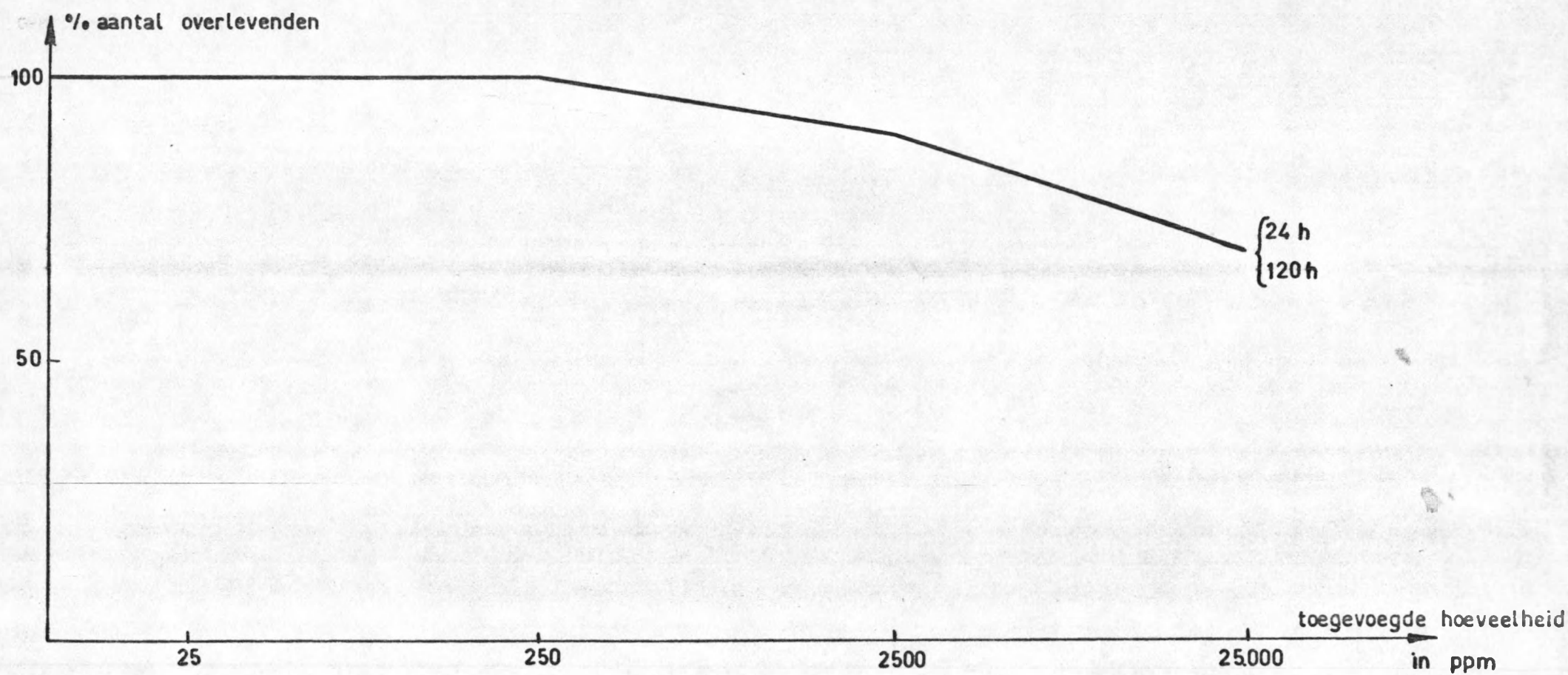


Fig. 2 - Overlevings- concentratie kurve van LC_{50} -testen voor het pollutant op *Mytilus edulis* L.

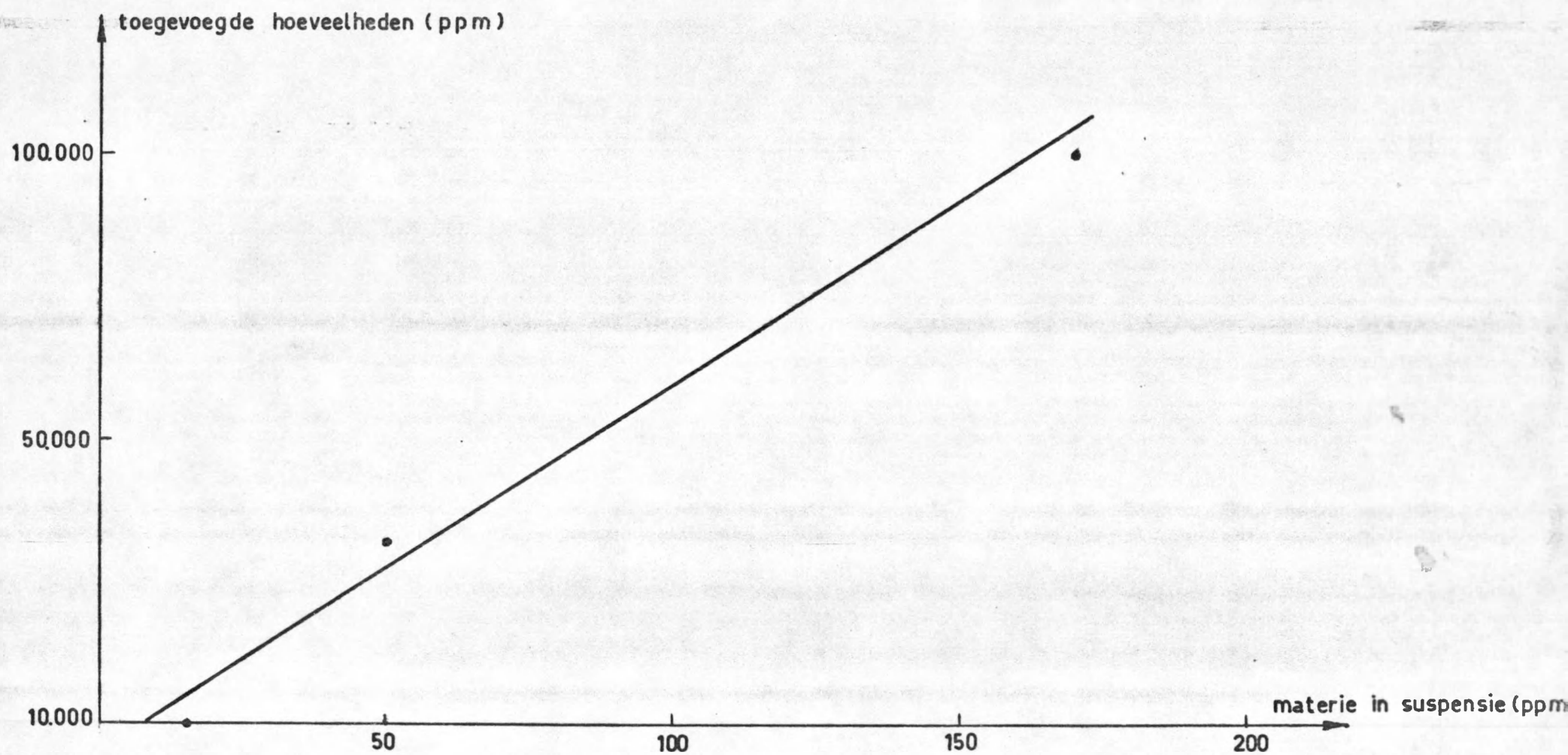


Fig. 3 - Relatieve pollutant concentraties, toegevoegd en in suspensie

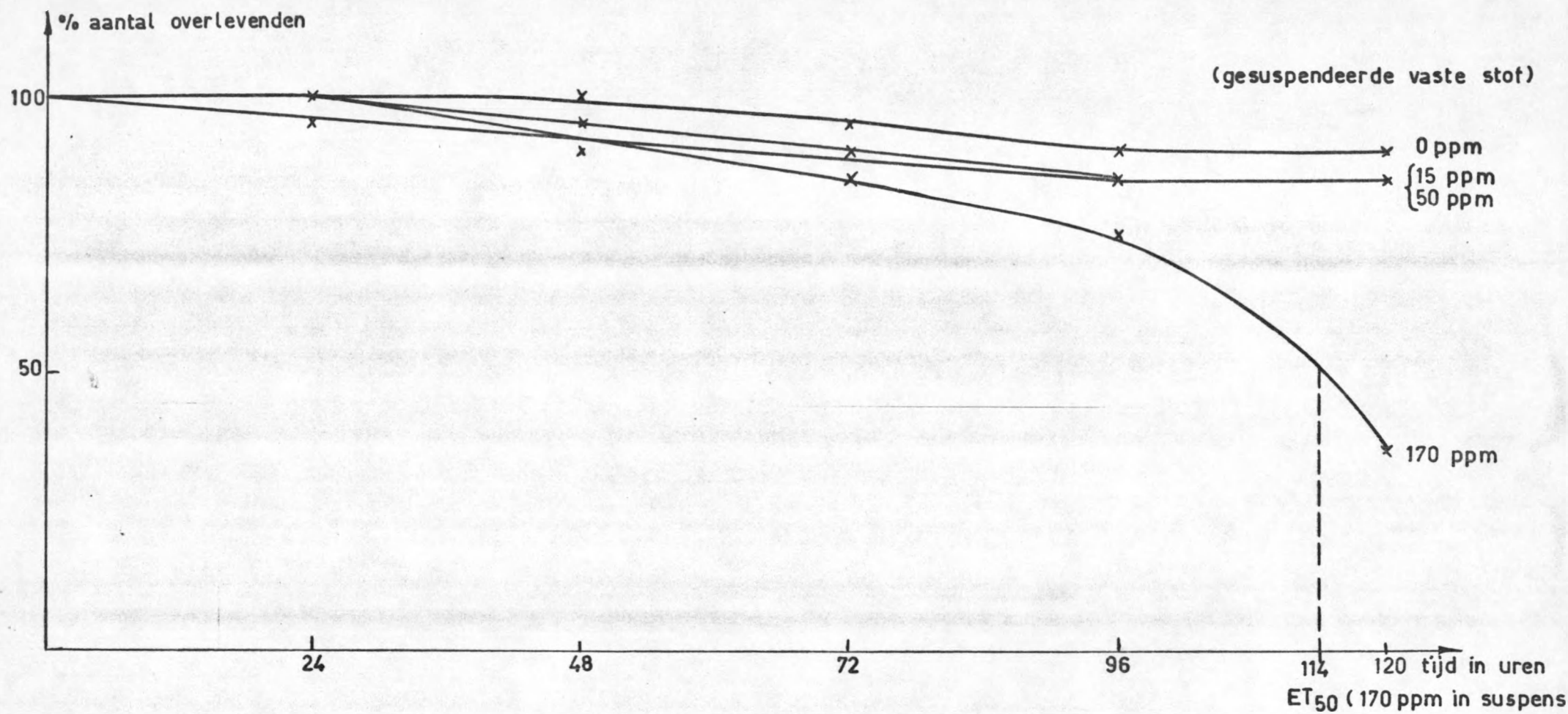


Fig. 4 - Overlevings-tijd kurve van een LC₅₀⁹⁶-test met het pollutant op Crangon crangon (L.)

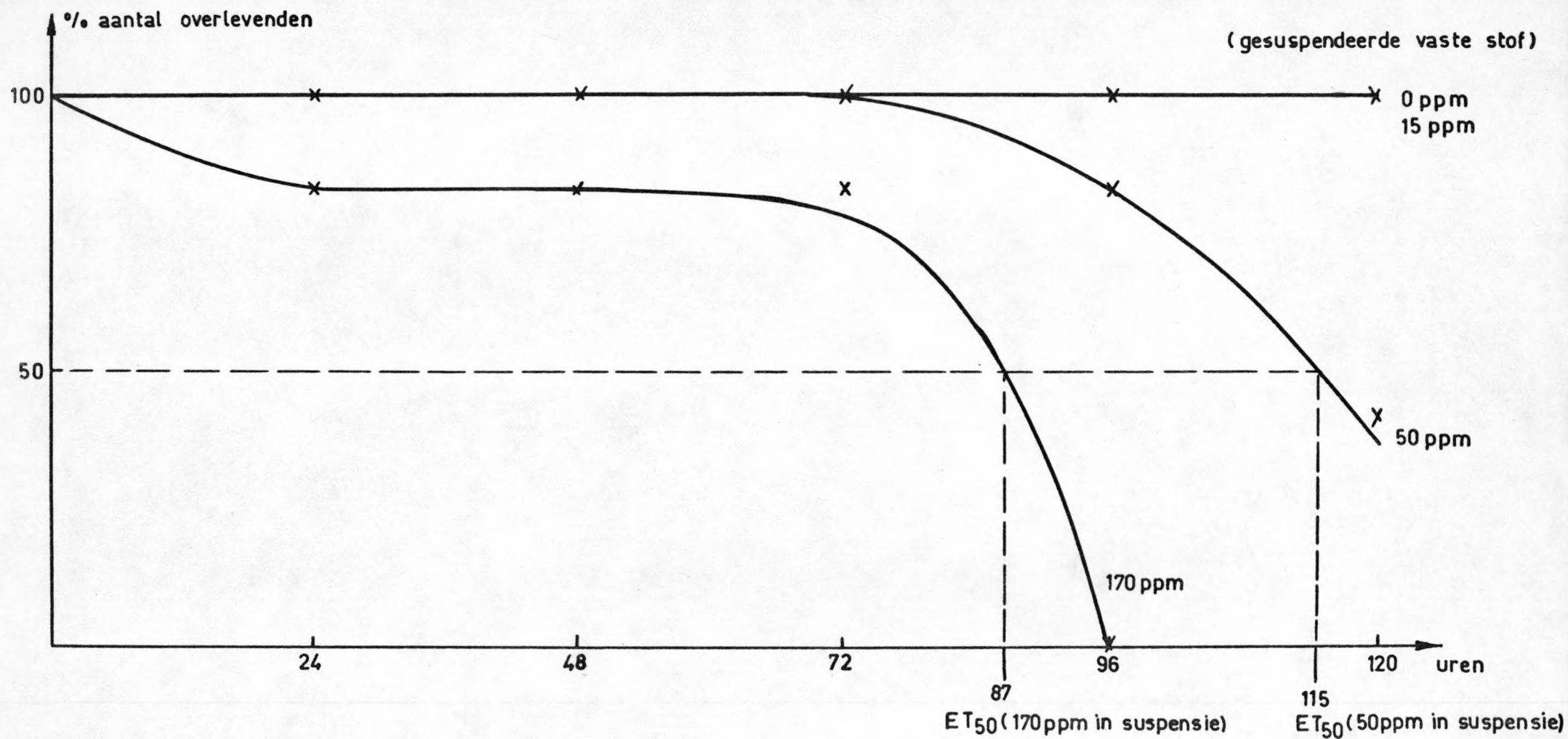


Fig. 5 - Overlevings-tijd kurve van een LC₅₀⁹⁶-test met het pollutant op Pleuronectes platessa L.

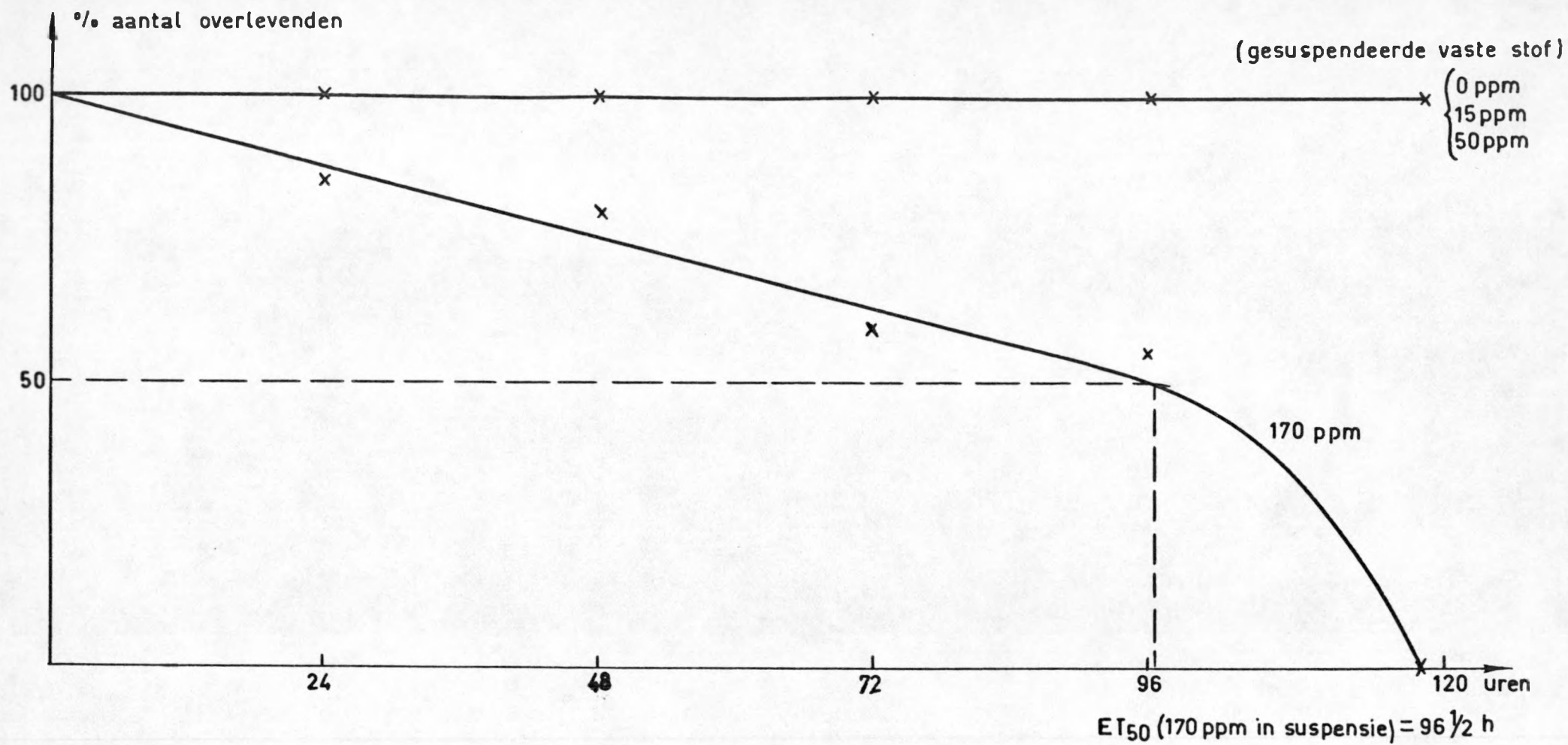


Fig. 6 - Overlevings-tijd kurve van een LC_{50}^{96} -test met het pollutant op Mytilus edulis L.

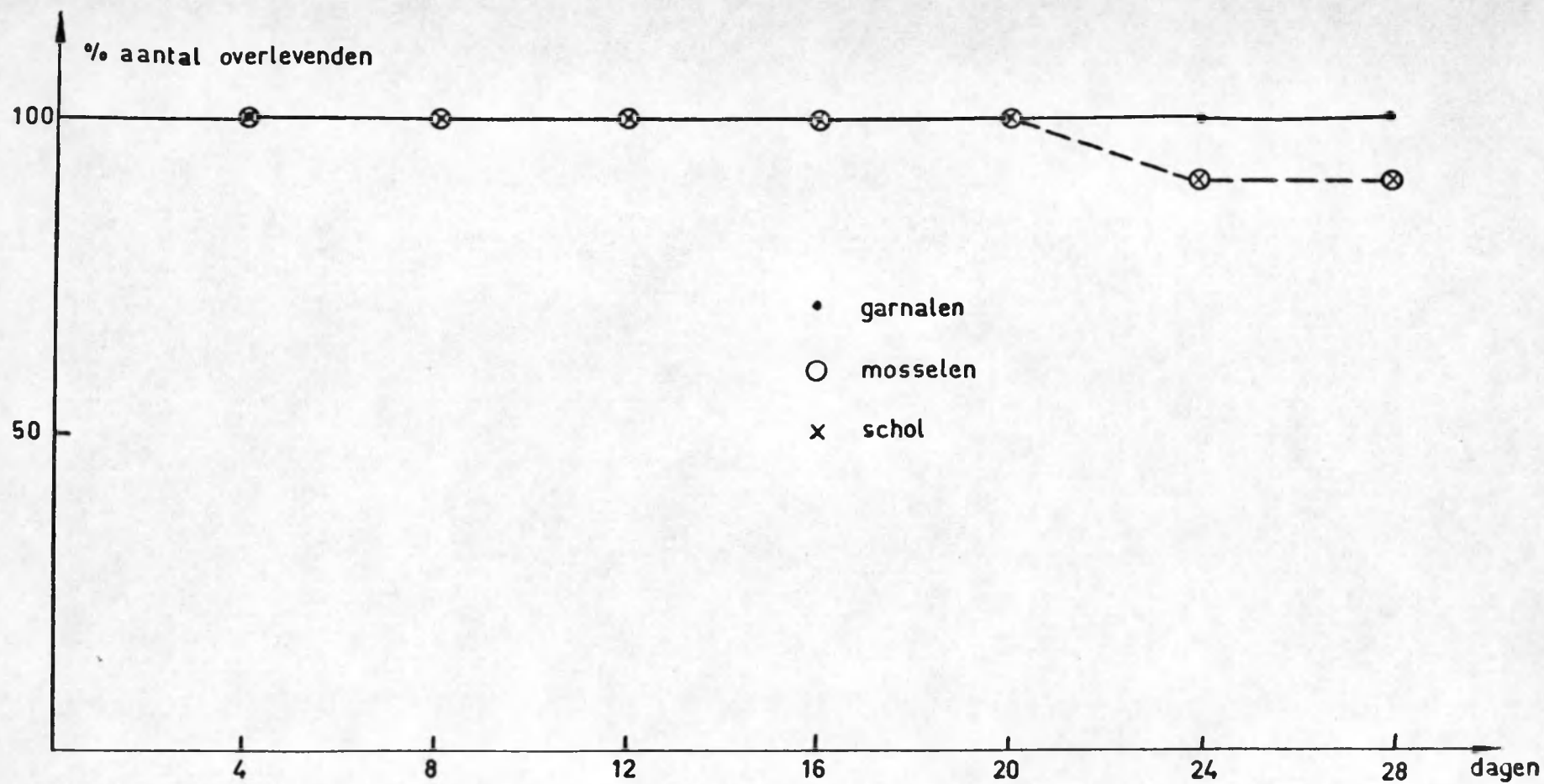


Fig. 7 - Overlevings-tijd curven voor 2900 ppm op

Crangon crangon (L)

Pleuronectes platessa L.

Mytilus edulis L.

Referenties.

1. Baeteman, M. (1978) : Mededelingen van het Rijksstation voor Zeevisserij (C.L.O. Gent), nr. 147/1978.
2. Caspers, H. (1975) : Deutsche Forschungsgemeinschaft - Pollution in coastal waters.
3. Herbert, D.W.M. en Merkens, J.C. (1961) : Int. J. Air Wat. Poll. Pergamon Press 1961. Vol. 5, no. 1, pp. 46-55.
4. Herbert, D.W.M. en Richards, J.M. (1963) : Int. J. Air Wat. Poll. Pergamon Press 1963. Vol. 7, pp. 297-302.
5. Herbert, D.W.M. en Wakeford A.C. (1962) : Water Pollution Research Laboratory, Stevenage (Reprinted from Water and Waste Treatment March/April 1962).

